LISTE DES ABBREVIATIONS

BHT	2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol	*2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol*
D-MDR	Rhéomètre dynamique à cavité oscillante	*Dynamical moving die rheometer*
DMM	Distribution des masses molaires	*Molar masses distribution*
DMM_0	DMM native	*Native* DMM
DRC	Teneur en caoutchouc sec	*Dry rubber content*
DRI	Détecteur d'indice de réfraction	*Refractive index detector*
Eq.	Equation	*Equation*
ISO	Organisation Internationale pour la Normalisation	*International Organization for Standardization*
LS	Diffusion de la lumière	*Light scattering*
MALS	Détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire	*Multi-angle light scattering detector*
ML(1+4)100	Viscosité Mooney standard	*Standard Mooney viscosity*
MMD	Distribution des masses molaires	*Molar masses distribution*
MMD_0	MMD native	*Native* MMD
RMN	Résonance magnétique nucléaire	*Nuclear magnetic resonance*
NR	Caoutchouc naturel	*Natural rubber*
PI	Poly(*cis*-1,4-isoprène)	*Poly(cis-1,4-isoprene)*
PS	Polystyrène	*Polystyrene*
RI	Indice de réfraction	*Refractive index*
SEC	Chromatographie d'exclusion de taille (ou stérique)	*Size-exclusion chromatography*
SEC-MALS	SEC couplée avec un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire en ligne	*SEC coupled with online multi-angle light scattering*
SMR	Caoutchouc Standard Malais	*Standard Malaysian Rubber*
SR	Caoutchouc synthétique	*Synthetic rubber*
TBABr	Bromure de tétrabutylammonium	*Tetrabutylammonium bromide*
TFA	Acide trifluoroacétique	*Trifluoroacetic acid*
THF	Tétrahydrofurane	*Tetrahydrofuran*
ThFFF	Fractionnement par couplage flux-force thermique	*Thermal field-flow fractionation*
TMG	1,1,3,3-tétraméthylguanidine	*1,1,3,3-tetramethylguanidine*
TMGTFA	Trifluoroacétate de 1,1,3,3-tétraméthylguanidinium	*1,1,3,3-tetramethylguanidinium trifluoroacetate*
TSR	Caoutchouc techniquement spécifié	*Technically Specified Rubber*
TSR5CV	TSR à viscosité stabilisée	TSR *with constant viscosity*
uM	Unité Mooney	Mooney *unit*

A_2	Second coefficient du viriel	Second virial coefficient
c	Concentration	*Concentration*
dn/dc	Incrément d'indice de réfraction	*Refractive index increment*
f	Fonctionnalité de ramifications	*Functionality of chain branching*
$F(n)$	Fonction de correction	*Corrective function*
g	Facteur de contraction (R_g)	*Contraction factor (R_g)*
g'	Facteur de contraction (viscosité intrinsèque)	*Contraction factor (intrinsic viscosity)*
G'	Module élastique	*Storage modulus*
G''	Module visqueux	*Loss modulus*
G^*	Module complexe	*Complex modulus*
I_p	Indice de polymolécularité (M_w/M_n)	*Polydispersity index* (M_w/M_n)
K	Constante de normation	*Optical constant*
m	Nombre de branches par chaîne	*Number of branching points per chain*
M_i	Masse molaire de la tranche i du chromatogramme	*Molar mass of the ith chromatogram's elution slice*
M_n	Masse molaire moyenne en nombre	*Number-average molar mass*
M_w	Masse molaire moyenne en poids	*Weight-average molar mass*
M_z	Masse molaire moyenne en z	*z-average molar mass*
n	Indice de fluidité	*Fluidity index*
P_0	Plasticité initiale	*Initial plasticity*
R_g ou $\langle s^2 \rangle^{1/2}$	Rayon de giration moyenne en z	*z-average radius of gyration*
R_{gi}	Rayon de giration moyenne en z de la tranche i du chromatogramme	*z-average radius of gyration of the ith chromatogram's elution slice*
R_h	Rayon hydrodynamique	*Hydrodynamic radius*
R_θ	Rapport de Rayleigh pour l'angle θ	Rayleigh *ratio at angle* θ
V_e	Volume d'élution	*Elution volume*
V_h	Volume hydrodynamique	*Hydrodynamic volume*
V_R	Viscosité Mooney	Mooney *viscosity*
V_{RX}	V_R obtenue à une vitesse du rotor tournant à x tours par minute	V_R *measured at a rotor speed of* x *rpm*
Γ	Couple Mooney	*Mooney torque*
Γ_{cyl}	Couple de torsion entre cylindres coaxiaux	*Torque between co-axial cylinders*
Γ_{dis}	Couple de torsion entre disques parallèles en rotation	*Torque between rotating parallel discs*
Ω	Vitesse angulaire du rotor du viscosimètre Mooney	*Angular speed of rotor of* Mooney *viscometer*
γ	Taux de cisaillement	*Shear strain*

$\dot{\gamma}$	Vitesse de cisaillement	*Shear rate*
δ	Angle de perte	*Loss angle*
η	Viscosité de cisaillement	*Shear viscosity*
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque	*Intrinsic viscosity*
η_0	Viscosité limite	*Zero-shear viscosity*
θ	Angle de diffusion	*Scattered light detection angle*
λ	Longueur d'onde de la lumière	*Light wavelength*
λ_0	Longueur d'onde de la lumière incidente	*Incidental light wavelength*
ν	Exposant de Flory	Flory *exponent*
τ	Contrainte de cisaillement	*Shear stress*
ω	Fréquence d'oscillation	*Oscillation frequency*

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE 5
1.1 Introduction 6
1.2 Constitution chimique des macromolécules du caoutchouc naturel 6
1.3 Distribution des masses molaires du caoutchouc naturel 7
1.3.1 Les différents types de distribution des masses molaires du caoutchouc naturel 7
1.3.2 Effets des paramètres agronomiques, de l'usinage et de la transformation sur la distribution des masses molaires du caoutchouc naturel 9
1.4 Ramification des chaînes du caoutchouc naturel 10
1.4.1 Généralité sur la ramification des polymères 10
1.4.2 Ramification des macromolécules du caoutchouc naturel 12
1.4.3 Principe et théorie de la SEC-MALS 14
1.5 Gel du caoutchouc naturel 17
1.5.1 Définitions 17
1.5.2 Formation du gel dans le caoutchouc naturel 17
1.5.3 Effet de l'usinage et de la transformation du caoutchouc naturel sur le taux de gel 18
1.6 Viscosité Mooney du caoutchouc naturel 19
1.6.1 Introduction 19
1.6.2 Principe du viscosimètre Mooney 20
1.6.3 Viscosité Mooney : un test normalisé mais un critère insuffisant 21
1.6.4 Viscosité Mooney à vitesse variable 22
1.6.5 Transformation de la viscosité Mooney en viscosité de cisaillement 22
1.6.6 Relaxation Mooney du caoutchouc naturel 24
1.7 Relation entre la viscosité Mooney du caoutchouc naturel et sa mésostructure 25
1.8 Méthodologie de la recherche 26

CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES 28
2.1 Echantillons 29
2.1.1 Caoutchouc naturel 29
2.1.2 Polymères synthétiques 31
2.2 Homogénéisation des échantillons de caoutchouc naturel 35
2.2.1 Principe 35
2.2.2 Procédure 35
2.3 Réduction du taux de gel dans des solutions de caoutchouc naturel 35
2.3.1 Traitement au bromure de tétrabutylammonium 36
2.3.2 Trifluoroacétate de 1,1,3,3-tétraméthylguanidinium 36

2.4 Détermination de l'incrément d'indice de réfraction 36
2.4.1 Principe 36
2.4.2 Procédure 37
2.5 Chromatographie d'exclusion stérique couplée avec un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (SEC-MALS) 38
2.5.1 Matériels 38
2.5.2 Procédure 40
2.6 Viscosité Mooney à vitesse variable 43
2.6.1 Principe 43
2.6.2 Matériels 43
2.6.3 Procédure 43
2.7 Mesure du module complexe 44
2.7.1 Théorie 44
2.7.2 Matériels 45
2.7.3 Procédure 45

CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DE LA MESOSTRUCTURE DU CAOUTCHOUC NATUREL PAR SEC-MALS 47
3.1 Introduction 48
3.2 Détermination de l'incrément d'indice de réfraction de solutions de caoutchouc naturel et de poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse 49
3.2.1 Introduction 49
3.2.2 Résultats obtenus 51
3.2.3 Conclusion 54
3.3 Characterization of natural rubber using size-exclusion chromatography with online multi-angle light scattering: Study of the phenomenon behind the abnormal elution profile* 56
3.3.1 Introduction 57
3.3.2 Experimental 58
3.3.3 Results and discussion 60
3.3.4 Conclusion 75
3.4 La quantité variable de gel dans le caoutchouc naturel a-t-il un impact sur les paramètres de la structure macromoléculaire obtenus par SEC-MALS ? 76
3.4.1 Introduction 76
3.4.2 Résultats obtenus 76
3.4.3 Conclusion 80
3.5 Influence de l'élution anormale sur les paramètres de structure macromoléculaire obtenus par SEC-MALS 81
3.5.1 Introduction 81
3.5.2 Résultats obtenus 81
3.5.3 Conclusion 84

3.6 Study of chain branching in natural rubber using size-exclusion chromatography coupled with a multi-angle light scattering detector (SEC-MALS)* 85
3.6.1 Introduction *86*
3.6.2 Experimental *87*
3.6.3 Results and discussion *90*
3.6.4 Conclusion *102*
3.7 Discussion 103

CHAPITRE 4 : CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DU CAOUTCHOUC NATUREL PAR VISCOSIMETRE MOONEY A VITESSE VARIABLE, ETUDE DES RELATIONS AVEC LA MESOSTRUCTURE 104
4.1 Introduction 105
4.2 Influence de la méthode d'homogénéisation sur la caractérisation du caoutchouc naturel par viscosimètre Mooney à vitesse variable 106
4.2.1 Introduction *106*
4.2.2 Résultats obtenus *106*
4.2.3 Conclusion *109*
4.3 Better characterization of raw natural rubber by decreasing the rotor speed of Mooney viscometer* 110
4.3.1 Introduction *111*
4.3.2 Experimental *112*
4.3.3 Results and discussion *114*
4.3.4 Conclusion *126*
4.4 Universalité de la relation entre la viscosité Mooney obtenue à 0,05 tr/min et la M_w : influence du taux de gel 127
4.4.1 Introduction *127*
4.4.2 Résultats obtenus *127*
4.4.3 Conclusion *136*
4.5 Discussion 137

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 138

BIBLIOGRAPHIE 141

ANNEXE 150

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Structure théorique du poly(*cis*-1,4-isoprène) dans le NR de l'*Hevea brasiliensis* (Tarachiwin *et al.*, 2005) ; m et n sont les nombres de motifs *trans* et *cis* par chaîne..... 7

Figure 2 : Différents types de distributions des masses molaires natives obtenus pour différents types de NR ; type 1 : bimodale avec deux pics égaux, type 2 : bimodale avec deux pics, type 3 : quasi-unimodale (Subramaniam, 1972)..... 8

Figure 3 : Effet de la mastication sur la DMM de NR, (a) TSR5CV du clone PR107, (b) TSR10 du clone PR107 (Ehabe *et al.*, 2006b)..... 10

Figure 4 : Représentation schématique de différentes architectures des polymères ramifiés : (a) en étoile avec f = 3, 4 et 8 branches, (b) en peigne et (c) dendrimère (Burchard, 1999)..... 11

Figure 5 : Représentation schématique de la ramification des chaînes de NR proposée par l'équipe de Tanaka (Tanaka *et al.*, 1997 ; Tangpakdee et Tanaka, 1997)..... 14

Figure 6 : Représentation schématique de la diffusion de la lumière par une macromolécule et la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion (θ) ; λ_0 longueur d'onde de la lumière incidente, I_0 et I_θ intensités de la lumière incidente et de la lumière diffusée..... 15

Figure 7 : Caractéristique du rotor et de la chambre du viscosimètre Mooney ; R : rayon du rotor (19,05 mm), R_e : rayon de la chambre (25,4 mm), L : distance entre la surface horizontale du rotor et la chambre supérieure ou inférieure (2,54 mm) et h : épaisseur du rotor (5,54 mm)..... 20

Figure 8 : Courbes de viscosité Mooney d'un échantillon de NR obtenues avec différentes vitesses du rotor (Cantaloube et Cocard, 2004). 21

Figure 9 : Schéma montrant les étapes de préparation des échantillons : (a) TSR5, (b) TSR5CV ou TSR5CV60 (le latex d'un seul clone ou mélange de latex de deux clones), (c) TSR5CV60 par peptisation avec le Struktol LP152, (d) TSR10..... 30

Figure 10 : Chromatogramme (signal réfractométrique ou RI) présentant les distributions des masses molaires des échantillons modèles de NR en fonction du volume d'élution..... 32

Figure 11 : Chromatogramme (signal réfractométrique ou RI) présentant les distributions des masses molaires des échantillons de polyisoprène de synthèse (SR) en fonction du volume d'élution..... 32

Rapport-Gratuit.com

Figure 12 : Formule chimique du 1,1,3,3-tétraméthylguanidine (TMG). 36

Figure 13 : Représentation schématique de la SEC-MALS utilisée : (1) réservoir de la phase mobile, (2) dégazeur (Elite^{TM}, Alltech), (3) pompe HPLC Waters 515 et filtre en ligne, (4) injecteur Waters 717 plus Autosampler, (5) 2 colonnes Waters Styragel HMW 6E, 4,6 × 300 nm (20 µm) ou 3 colonnes PLGEL MIXED-A, 7,8 mm × 30 cm (20 µm), thermostatées à 45°C, (6) détecteur à diffusion de la lumière DAWN DSP (Wyatt Technology Corporation), avec 18 angles de détection, longueur d'onde du laser 633 nm, (7) détecteur d'indice de réfraction Waters 2414, (8) poubelle. 39

Figure 14 : Schéma de la cellule de mesure du détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (Wyatt Technology). 39

Figure 15 : Extrapolation selon la méthode de Zimm aux pieds (a) et au milieu (b) du pic de chromatogramme d'un échantillon de SR (Natsyn2200)..... 42

Figure 16 : Système de matrice du rhéomètre D-MDR3000. 45

Figure 17 : Le module *G** en fonction de la déformation (fréquence d'oscillation de 1,66 Hz) pour un échantillon de NR (1SAP21) à 130°C. 46

Figure 18 : Ratios de la concentration et de la masse molaire moyenne en poids (M_w) (valeurs théoriques divisées par valeurs calculées par SEC-MALS) en fonction du d*n*/d*c* pour l'étalon PI7 (M_w = 270 kg/mol). 53

Figure 19: Chromatograms showing the refractometer (RI) and light scattering (LS, 90°) signals; (a) the molar masses (M_{wi}) and (b) the radius of gyration (R_{gi}) as a function of elution volume of Natsyn2200 (▫) and AJ (▪) samples. 62

Figure 20: Plots of weight-average molar masses (M_{wi}) versus elution volume for three NR samples and a synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) (Natsyn2200). 63

Figure 21: Structure proposed for poly(*cis*-1,4-isoprene) chains in natural rubber from *Hevea brasiliensis* (see Tarachiwin *et al*. (2005)), links between protein and poly(*cis*-1,4-isoprene) are assumed to be physical bonds, as for links between phospholipids and poly(*cis*-1,4-isoprene) chains. 64

Figure 22: Influence of TBABr concentration on oxidation for (a) a synthetic PI (IR305, same behaviour as for Natsyn2200, results not shown) and (b) a NR sample (1SAP21, same behaviour as for AM, results not shown) (always same concentration of TBABr in THF used in solvent and mobile phase). 65

Figure 23: Logarithmic plots of molar masses (M_{wi}) as a function of elution volume for a synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) (Natsyn2200) and NR sample 1SAP21 analyzed with different concentrations of TBABr in THF. 66

Figure 24: Chromatograms showing the light scattering (LS, 90°) signal for the NR sample 1SAP21 (no TBABr means the columns were never treated with TBABr)..... 66

Figure 25: The effect of TBABr concentration in THF on gel rate for the two NR samples (AM, 1SAP21) and a synthetic sample (Natsyn2200) (curves on the graph are just guides for the eyes used to approximate tendencies)..... 67

Figure 26: Log–log plots of R_{gi} versus M_{wi} for the synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) Natsyn2200 (▪) and NR sample 1SAP21 (▫) before TBABr treatment of the columns and NR sample 1SAP21 with 100 mg/mL of TBABr in the mobile phase (•). 68

Figure 27: Chromatograms showing the refractometer (RI) and light scattering (LS, 90°) signals, the molar masses (M_{wi}) and the radius of gyration (R_{gi}) as a function of elution volume for NR sample 1SAP21 injected in pure THF (solvent and mobile phase) after treatment of the columns with THF plus TBABr (3 g/L) 24 h before injection. 71

Figure 28: Example of the structure of an end group for zwitterionic end group ω-functionalized polyisoprene (PI) studied by Hadjichristidis *et al*. (1999)..... 71

Figure 29: Chromatograms showing the light scattering (LS, 90°) signals as a function of elution volume for NR sample 1SAP21 injected in pure THF (solvent and mobile phase) 3, 15 and 60 days after treatment of the columns with THF plus TBABr (3 g/L). 72

Figure 30: Chromatograms showing the refractometer signal (RI) as a function of elution volume of a NR solution (AN) after filtrations through 0.45 µm, 1 µm and double filtration through 1 µm then 0.45 µm. 73

Figure 31 : Indice de réfraction du chromatogramme indiquant la distribution des masses molaires du NR après les traitements avec 200 mg/L ou 0,62 mM de TBABr et avec 140 mg/L ou 0,3 mM de TMGTFA. 78

Figure 32 : Evolution du taux de gel en fonction de la concentration du TBABr et du TMGTFA (échantillon 1SAP21). 79

Figure 33 : Représentations schématiques (a) des chaînes de NR associées par des interactions physiques dans le gel et (b) des chaînes du NR en pelote statistique en solution diluée. 79

Figure 34 : Evolution du taux de gel des échantillons 1SAP21 (résultats obtenus à 0 et 6 mois de stockage après homogénéisation) et AM en fonction de la concentration du TBABr. 80

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Figure 35 : Evolution de la masse molaire des échantillons de NR et des étalons de polyisoprène (PI) en fonction du volume d'élution. 82

Figure 36 : Relations entre les valeurs des paramètres de la structure macromoléculaires obtenus par SEC-MALS et par les modèles linéaires. 83

Figure 37: Conformation plots of industrial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) samples obtained with SEC-MALS (the straight line is the conformation plot of the standard linear PI). 95

Figure 38: Distributions of the contraction factor, *g*, of industrial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) samples as a function of molar mass using standard linear PI as a reference. 95

Figure 39: Distributions of the number of branching per chain (m_4) of industrial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) samples as a function of molar mass using standard linear PI as a reference..... 96

Figure 40: Conformation plots of NR samples obtained with SEC-MALS (the straight line is the conformation plot of the standard linear PI). 97

Figure 41: Distributions of the contraction factor, *g*, for NR samples as a function of molar mass using standard linear PI as a reference. 98

Figure 42: Distributions of the number of branching per chain (m_4) for NR samples as a function of molar mass using standard linear PI as a reference..... 98

Figure 43: Distributions of the number of branching per chain (m_4) for samples (a) 1SAP21 and (b) AW as a function of molar mass using linear standard linear PI as a reference (with 95% confidence intervals). 99

Figure 44: Conformation plots of samples (a) 1SAP21 and (b) AW obtained with SEC-MALS using columns untreated and treated with TBABr (the straight line is the conformation plot of the standard linear PI)..... 101

Figure 45: Distributions of the contraction factor, *g*, for sample 1SAP21 obtained with SEC-MALS using columns untreated and treated with TBABr as a function of molar mass using linear standard PI as a reference. 102

Figure 46 : Viscosité Mooney (V_R) en fonction de la vitesse du rotor pour des échantillons homogénéisés selon les méthodes ISO et SMR ; (a) 1SAP121 (TSR10, clone PR107), (b) AN (TSR5, clone PR107), (c) AM (TSR5CV, clone PR107) et (d) AE (TSR5CV, clone RRIC101). 107

Figure 47 : Corrélation entre les $V_{R\ ISO}$ et $V_{R\ SMR}$ pour 5 échantillons différents pour différentes vitesses du rotor, insert : pente de la corrélation V_{RISO} vs. V_{RSMR} en fonction de la vitesse du rotor. 108

Figure 48: Refractive index chromatograms obtained with SEC-MALS analyses showing the molar mass distributions for the monoclonal model samples. 115

Figure 49: Variable speed Mooney viscosity for the monoclonal model samples (the lines are only guides for the eye). 116

Figure 50: Double-logarithmic plots of complex modulus, *G**, versus frequency for monoclonal model samples (0.3° arc strain (4.2%) at 130°C) (the lines are only guides for the eye). 116

Figure 51: Refractive index chromatograms obtained with SEC-MALS analyses showing molar mass distributions for the model samples prepared from blended latex of clones GT1 and PB217. 119

Figure 52: Variable speed Mooney viscosity for the model samples prepared from blended latex of clones GT1 and PB217. 119

Figure 53: Plots of V_R, (▲) 2 rpm, (●) 0.2 rpm and (■) 0.05 rpm, versus M_n for the monoclonal and blended samples (see Table 18). 120

Figure 54: Correlations between *G** of monoclonal and blended samples measured at different frequencies: (●) 8 Hz, (■) 2 Hz and (▲) 0.12 Hz, and (a) V_{R2}, (b) $V_{R0.05}$ and (c) $V_{R0.2}$. 121

Figure 55: Refractive index chromatograms obtained with SEC-MALS analyses showing the influence of peptization on MMD. 124

Figure 56: Refractive index chromatograms obtained with SEC-MALS analyses showing MMD for the industrial samples. 124

Figure 57: Variable speed Mooney viscosity of industrial samples (IA, IB and IC). 125

Figure 58: Graphs of V_R versus M_w for rotor speeds (a) 2 rpm and (b) 0.05 rpm for: (●) family 1 model samples, (■) model samples prepared from blend latex, (×) family 2 peptized samples and (∗) industrial samples with V_{R2} = 60±5 uM (TSR5CV60). 125

Figure 59: Graphs of V_R versus $M_w\ I_p^{-1/2}$ for rotor speed 0.05 rpm for: (●) family 1 model samples, (■) model samples prepared from blend latex, (×) family 2 peptized samples and (∗) industrial samples with V_{R2} = 60±5 uM (TSR5CV60). 126

Figure 60 : Relations (a) entre la V_{R2} et M_n, (b) entre la $V_{R0.05}$ et M_w, et entre (c) $V_{R0.05}$ et M_w $I_p^{-1/2}$, pour les échantillons (●) TSR5CV60, (◇) AI (TSR5CV60), (×) TSR5CV60 peptisé, (✳) TSR5CV60 industriel, (■) TSR5CV mélange des clones, (□) TSR5CV monoclonal et (○) polyisoprène de synthèse. 129

Figure 61 : Courbes de V_R des échantillons de SR industriels en fonction de la vitesse du rotor (les courbes sont les guides pour les yeux). 130

Figure 62 : Relations entre (a) la V_{R2} et M_n, entre (c) $V_{R0.05}$ et M_w et entre (c) $V_{R0.05}$ et M_w $I_p^{-1/2}$, pour les échantillons (+) TSR10 et (△) TSR5, les droites de corrélations ont été obtenues avec des échantillons TSR5CV (voir Figure 60). 131

Figure 63 : Corrélation entre la $V_{R0.05}$ et leurs modèles linéaires multivariable (a) $V_{R0.05} = \alpha + \beta_1 M_w + \beta_2 Gel$ (b) $V_{R0.05} = \alpha + \beta_1 M_w I_p^{-1/2} + \beta_2 Gel$ pour les échantillons (●) TSR5CV60, (◇) AI (TSR5CV60) (×) TSR5CV60 peptisé, (✳) TSR5CV60 industriel, (■) TSR5CV mélange des clones, (□) TSR5CV monoclonal, (+) TSR10, (△) TSR5 et (○) polyisoprène de synthèse. 133

Figure 64 : Evolution de la viscosité de cisaillement (η) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et des modèles de Cross obtenus (Eq. (32)) pour (a) des échantillons de NR et (b) des échantillons de SR. 135

Figure 65 : Corrélation entre la viscosité de cisaillement correspondant à la vitesse du rotor de 0,05 tr/min ($\eta_{0.05}$) et la $V_{R0.05}$ pour les échantillons de NR et de SR. 136

Figure 66 : Plantation d'hévéa et saignée d'un hévéa. 151

Figure 67 : Répartition de la production de caoutchouc naturel dans le monde. 152

Figure 68 : Utilisation du caoutchouc naturel en industrie. 152

Figure 69 : Présentation schématique des principales étapes de l'usinage du caoutchouc naturel. 153

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des paramètres de mésostructure (taux de gel, masses molaires moyennes en nombre (M_n) en poids (M_w) et en z (M_z), et indice de polymolécularité (I_p)) obtenus par SEC-MALS (extrapolation par la méthode de Berry d'ordre 2), plasticité initiale (P_0), augmentation de plasticité après durcissement au stockage accéléré (ΔP) et viscosités Mooney obtenues à 2 et 0,05 tr/min (V_{R2} et $V_{R0.05}$) des échantillons de NR homogénéisés selon la méthode SMR et de SR. 33

Tableau 2 : Dilution des solutions de NaCl par pesée. 38

Tableau 3 : Emplacements des 18 détecteurs par rapport au sens du laser incident. 40

Tableau 4 : Conditions de mesure de viscosité Mooney à vitesse variable. 44

Tableau 5 : Valeurs des dn/dc trouvées dans la littérature pour des solutions du NR et du SR dans le THF. 51

Tableau 6 : Valeurs du dn/dc à 633 nm des solutions des étalons de poly(*cis*-1,4-isoprène) monodisperses (PI) et du NR dans le THF déterminées en utilisant un réfractomètre Optilab DSP [(a)]. 52

Tableau 7 : Comparaison des M_w et concentrations théoriques des étalons de PI avec les valeurs obtenues par SEC-MALS avec un dn/dc = 0,13 mL/g. 54

Table 8: Gel rate, number-average molar mass (M_n), weight-average molar mass (M_w), z-average molar mass (M_z) and the z-average radii of gyration (R_{gz}) calculated integrating the all distribution, before treatment of the columns with TBABr [(a)] (3 replicates/sample). 61

Table 9: Nano-aggregates of three NR samples characterized by SEC-MALS (solvent: pure THF) (3 replicates/sample). 70

Table 10: Effect of filtration on apparent gel rates and average molar masses of natural and synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) samples after filtrations through filters of different porosities [(a)]. 74

Tableau 11 : Effets des traitements au TBABr et au TMGTFA sur les paramètres de la mésostructure d'un échantillon de NR (1SAP21). 78

Table 12: SEC-MALS analyses of standard linear PS using the Zimm and Berry fit methods (mean values of 2 replicates). 91

Table 13: SEC-MALS analyses of standard linear PI using the Zimm and Berry fit methods (mean values of 3 replicates). 92

Table 14: SEC-MALS analyses of industrial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) and natural rubber samples using the Zimm and Berry fit methods. 93

Table 15: Contraction factor (g) and number of branched points per chain (m_4) of industrial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) and natural rubber samples at M_{wi} 6,000 kg/mol obtained with SEC-MALS using Berry fit method. 99

Tableau 16 : Viscosité Mooney à 2 tr/min (V_{R2}) et la différence en V_{RX} [(a)] entre les méthodes d'homogénéisation SMR et ISO pour les 5 échantillons étudiés. 108

Tableau 17 : Paramètres de mésostructure des échantillons après homogénéisations selon les méthodes ISO et SMR. 109

Table 18: Structural parameters and Mooney viscosities of TSR5CV monoclonal and blended samples. 117

Table 19: Relationships between rotor speed, frequency and shear rate. 120

Tableau 20 : Viscosité Mooney (V_R), viscosité de cisaillement à 2 et 0,05 tr/min (η_2 et $\eta_{0.05}$), viscosité limite (η_0) des échantillons TSR5CV60. 134

Tableau 21 : Caractéristiques types du caoutchouc granulé spécifié techniquement (ISO 2000:2003). 154

INTRODUCTION GENERALE

Le caoutchouc naturel (NR, *natural rubber*) est un biopolymère obtenu par la coagulation du latex de plusieurs plantes, mais l'hévéa (*Hevea brasiliensis*) est la seule source commerciale de ce biopolymère. Actuellement, le NR est le seul élastomère d'origine biologique utilisé dans des applications industrielles. Ses bonnes propriétés viscoélastiques et dynamiques le distinguent des élastomères synthétiques et lui permettent d'être utilisé comme matière première irremplaçable pour la fabrication de matériaux spécifiques tels que les pneus des camions, les supports moteurs des véhicules, les joints antisismiques, etc. Par ailleurs, grâce à sa souplesse, le NR est également employé pour les fabrications des gants et des préservatifs. Sa consommation annuelle mondiale, en 2007, a été de près de 10 millions de tonnes, contre environ 13 millions de tonnes de caoutchoucs synthétiques, et a rapporté environ 16 milliards d'euros aux producteurs des pays du Sud.

Le NR est constitué de poly(*cis*-1,4-isoprène) de hautes masses molaires avec certaines irrégularités de la structure chimique dues à la présence sur les chaînes de groupements fonctionnels dits « anormaux » tels que des aldéhydes, des époxydes, des lactones et des esters. Il renferme également 3-5% de composés non-isoprènes tels que des glucides, des lipides, des protéines et des minéraux, qui rendent sa structure très complexe et variable car certains de ces composés réagissent avec les groupements anormaux pour former des ramifications sur les chaînes et des agrégats ou gel. Pour minimiser cette variabilité et rendre les propriétés du NR aussi stables que les caoutchoucs synthétiques, les producteurs ont employé certaines méthodes de production, telles que l'utilisation des latex provenant de clones spécifiques, le traitement du latex aux produits chimiques, etc. C'est notamment le cas du grade TSR5CV (*constant viscosity technically specified rubber*[1]), auquel notre travail sera essentiellement consacré. Ce grade, fabriqué par le traitement du latex à l'hydroxylamine, contient un faible taux de gel et a une viscosité Mooney stabilisée. Malgré tout, le NR de ce grade TSR5CV reste plus variable que les caoutchoucs synthétiques. Notamment, les pièces de NR extrudées présentent plus de non-conformités dimensionnelles que celles réalisées avec des caoutchoucs synthétiques. Ce

[1] TSR : *Technically Specified Rubber*, le caoutchouc techniquement spécifié sous forme de balle compacte de 33,33 kg ou 35 kg est obtenu par coagulation contrôlée du latex suivie d'une granulation, d'un séchage et d'un compactage (norme ISO 2000, cf. Annexe 1).

problème engendre un coût plus élevé pour la transformation du NR en raison de pertes de matières premières et d'énergie.

Pouvoir discriminer les échantillons de NR ayant des structures différentes permettrait de prévoir leurs comportements lors de la transformation et par conséquent d'éviter des incidents. Or, les connaissances actuelles concernant la mésostructure du NR sont encore insuffisantes, en particulier le taux de ramifications des chaînes et le gel. Dans la littérature, le taux de ramifications a été étudié après fractionnement par précipitations successives. Les différentes fractions obtenues ont été ensuite caractérisées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à un détecteur viscosimétrique en ligne ou combinée avec une analyse par résonance magnétique nucléaire (RMN) ou par osmométrie. Pour éviter les étapes de fractionnement et les modifications éventuelles de la structure au cours de ce procédé, la SEC couplée à un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (SEC-MALS) apparaît comme la technique idéale pour étudier les ramifications des chaînes du NR brut.

Actuellement, pour prévoir les comportements rhéologiques des mélanges d'élastomères, les manufacturiers mesurent la viscosité Mooney de la gomme brute selon la norme ISO 289. Cette norme précise la vitesse du rotor (2 tr/min), la température du test (100°C), la durée de préchauffage de l'échantillon avant démarrage du cisaillement (1 min) et la durée de cisaillement (4 min). La viscosité Mooney est un critère normalisé nécessaire mais pas suffisant. Deux lots de NR peuvent avoir des valeurs de viscosité Mooney très proches, alors que leurs mélanges seront très différents. Selon la littérature, la viscosité Mooney n'est pas corrélée aux masses molaires moyennes en nombre (M_n) et en poids (M_w) du NR mais plutôt à leur moyenne géométrique ($(M_w \times M_n)^{1/2}$). Certains ont associé ce problème de non corrélation à la fracture du matériau, qui est due à une vitesse du rotor trop élevée (2 tr/min). L'utilisation d'une vitesse du rotor plus faible (0,1 tr/min) pour mesurer la viscosité Mooney permet d'éviter ce problème de fracture. En effet, mesurer la viscosité Mooney en utilisant une vitesse du rotor plus faible (0,1 tr/min) permet de mieux discriminer différents types d'échantillons. Toutefois, les relations entre la viscosité Mooney à faible vitesse et la mésostructure du NR n'ont pas été étudiées.

Cette thèse a pour objectif d'apporter les connaissances adéquates sur la mésostructure du NR et étudier sa relation avec des propriétés rhéologiques obtenues par des mesures de viscosités Mooney à vitesse variable. Par une approche relation structure-

propriété rhéologique, nous essaierons de trouver des critères rhéologiques pertinents qui permettront de mieux discriminer des échantillons de NR. Notre étude portera sur des échantillons modèles de NR, essentiellement du grade de TSR5CV, qui ont été préparés à partir de divers clones d'hévéa en utilisant des procédés différents. Les mésostructures des échantillons seront caractérisées par SEC-MALS, alors que leurs comportements rhéologiques seront étudiés par les mesures de viscosités Mooney à différentes vitesses du rotor.

Ce travail s'articule autour de quatre principaux chapitres accompagnés de trois publications. Tout le contenu de la thèse est rédigé en français à l'exception des publications qui le sont en anglais.

- Tout d'abord, pour bien cerner notre problématique, le **chapitre 1** sera axé sur une synthèse bibliographique concernant la complexité et la variabilité de la mésostructure du NR, telles que la distribution des masses molaires, les ramifications des chaînes et le gel, ainsi que la viscosité Mooney qui est un critère pour décrire le comportement rhéologique du NR.

- Le **chapitre 2** décrira les matériels et méthodes utilisés pour réaliser ces travaux.

- Le **chapitre 3** exposera les résultats obtenus et la discussion concernant la mésostructure du NR caractérisée par SEC-MALS. L'incrément d'indice de réfraction à 633 nm des solutions de NR et de poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse dans le THF sera déterminé, et la valeur obtenue sera validée par des étalons de poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse. Par l'ajout de bromure de tétrabutylammonium ou de trifluoroacétate de 1,1,3,3-tétraméthylguanidinium dans le THF, on montrera qu'un taux variable de gel dans un même échantillon ne modifie pas la structure macromoléculaire du NR déterminée par SEC-MALS. Le phénomène d'élution anormale des chaînes du NR dans les colonnes SEC sera étudié par un traitement des colonnes au bromure de tétrabutylammonium, et les mécanismes associés à ce phénomène seront suggérés (publication n°1). Ce chapitre se terminera par une étude du taux de ramifications des chaînes du NR par SEC-MALS (publication n°2).

- Nous poursuivrons, dans le **chapitre 4**, par les résultats et la discussion relatifs à la caractérisation des propriétés rhéologiques du NR par le viscosimètre Mooney à vitesse variable et leurs relations avec des paramètres de la mésostructure. La caractérisation

Rapport-Gratuit.com

des échantillons de NR par la viscosité Mooney (V_R) à vitesse variable montre l'intérêt d'utiliser une vitesse faible du rotor pour mieux discriminer des échantillons de TSR5CV60 (publication n°3). Pour finir, l'étude sur les relations entre les paramètres rhéologiques obtenus par la mesure de la V_R à vitesse variable et les paramètres de la mésostructure permet d'expliquer la meilleure discrimination des échantillons de NR à 0,05 tr/min par rapport à la vitesse normalisée de 2 tr/min.

CHAPITRE 1

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

1.1 Introduction

Ce chapitre consiste en une synthèse bibliographique pour cerner notre problématique et pour définir une méthodologie pour notre étude. Il est axé sur la complexité et la variabilité de la mésostructure (la structure macromoléculaire et les agrégats ou gel) du caoutchouc naturel (NR), sa viscosité Mooney et les relations entre la mésostructure et la viscosité Mooney.

Tout d'abord, nous allons aborder la constitution chimique des macromolécules du NR, ainsi que les irrégularités de la structure chimique. Nous ferons ensuite un état concernant la structure macromoléculaire (la distribution des masses molaires et les ramifications des chaînes) et le gel du NR. Nous présenterons également la viscosité Mooney du NR et sa relation avec les paramètres de la mésostructure. Pour finir, les objectifs de la thèse et les méthodologies à retenir seront débattus.

1.2 Constitution chimique des macromolécules du caoutchouc naturel

Il y a bien souvent des confusions entre le NR et le latex. En effet, ils désignent deux produits différents, l'un étant issu de l'autre. Le latex est : « une dispersion colloïdale stable d'une substance polymère dans un milieu aqueux » (Blackley *et al.*, 1979). Ainsi, le latex produit par l'hévéa (*Hevea brasiliensis*), et d'autres plantes, est une dispersion colloïdale stable de poly(*cis*-1,4-isoprène) dans un milieu aqueux contenant aussi d'autres particules diverses telles que les lutoïdes et les particules de Frey-Wyssling (Moir, 1959). Les macromolécules de poly(*cis*-1,4-isoprène) du NR sont obtenus par une réaction de biosynthèse *in-vivo* dans le cytosol de la cellule des plantes. Les monomères sont des isopentényl pyrophosphate (IPP) issus des acétyles CoA sous l'action de diverses enzymes en plusieurs étapes (Lynen, 1963). Puskas *et al*. (2006b) ont suggéré que cette réaction de biosynthèse est une polymérisation carbocationique vivante.

Les analyses par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du ^{1}H et ^{13}C ont révélé que la macromolécule du NR est constituée de près de 100% d'unités *cis*-1,4-isoprène, de deux ou trois motifs *trans*-1,4-isoprène et de deux groupements fonctionnels ω et α aux extrémités de chaque chaîne. Le groupement ω serait une protéine liée à la chaîne de façon covalente, tandis que le groupement α serait un lipide voire un

phospholipide (Figure 1) (Tanaka, 1991 ; Eng *et al.*, 1993). A ce jour, la structure exacte du groupement ω n'est pas encore bien élucidée (Sakdapipanich, 2007).

Il y a un certain nombre d'irrégularités de la structure chimique due à la présence de groupements fonctionnels dits « anormaux » sur les chaînes de poly(*cis*-1,4-isoprènes) tels que des aldéhydes (Sekhar, 1960 ; Gregory et Tan, 1975), des époxydes (Burfield, 1974 ; Burfield et Law, 1979), des lactones (Gregg et Macey, 1972) et des esters (Shiibashi *et al.*, 1989 ; Eng *et al.*, 1993). Avec des structures chimiques quasi-identiques, les propriétés physiques et mécaniques du NR sont meilleures que celles du guayule (GR) et du poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse (SR) (Ramos de Valle et Montelongo, 1978 ; Montès et White, 1982). Cette supériorité en termes de propriété est en partie grâce à la présence de quelques pourcents de certains composés non isoprène (Gregg et Macey, 1972), tels que des protéines, des lipides (Liengprayoon, 2008), des glucides et des minéraux.

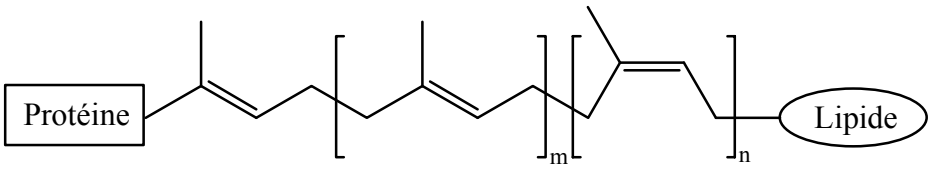


Figure 1 : Structure théorique du poly(*cis*-1,4-isoprène) dans le NR de l'*Hevea brasiliensis* (Tarachiwin *et al.*, 2005) ; m et n sont les nombres de motifs *trans* et *cis* par chaîne.

1.3 Distribution des masses molaires du caoutchouc naturel

1.3.1 Les différents types de distribution des masses molaires du caoutchouc naturel

La distribution des masses molaires (DMM) et les masses molaires moyennes ont une influence sur les propriétés physiques et rhéologiques des polymères. En générale, les DMM des polymères synthétiques sont gaussiennes et leurs largeurs sont définies par un indice de polymolécularité (I_p) qui est le rapport entre la masse molaire moyenne en poids (M_w) et la masse molaire moyenne en nombre (M_n). Pour le NR, la DMM native (DMM_0) est bimodale (deux pics) (Bristow et Westall, 1967). Westall (1968) a montré que la DMM_0 du NR issu de latex frais est bimodale. La technique utilisée a été de fractionner le NR en différentes fractions monodisperses, puis les M_n de ces fractions ont été déterminées par osmométrie. Subramaniam (1972) a utilisé la chromatographie d'exclusion stérique

(SEC) pour étudier le NR. Il a distingué trois différents types de DMM_0 pour le NR (Figure 2). Les types 1 et 3 sont les distributions bimodale et quasi-unimodale, alors que le type 2 est l'intermédiaire entre les types 1 et 3. Les différents types de distributions des masses molaires vont donner différents comportements rhéologiques du NR (Subramaniam, 1975 ; Fuller et Fulton, 1990). Un échantillon de NR du grade TSR5CV[2] ayant une DMM bimodale a une viscosité Mooney plus faible que celle d'un autre échantillon du même grade ayant une DMM quasi-unimodal (Subramaniam, 1993 ; Bonfils *et al.*, 2000).

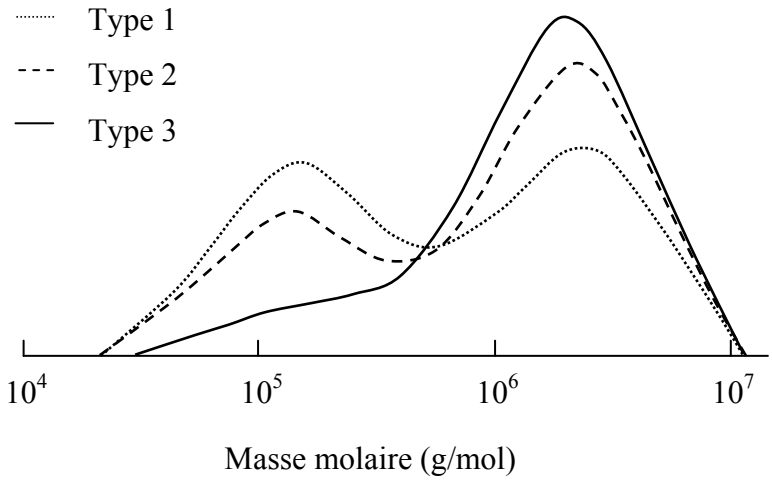


Figure 2 : Différents types de distributions des masses molaires natives obtenus pour différents types de NR ; type 1 : bimodale avec deux pics égaux, type 2 : bimodale avec deux pics, type 3 : quasi-unimodale (Subramaniam, 1972).

Malgré les différents types de DMM, Subramaniam (1972) a montré que les NR ont des masses molaires comprises entre 30 et 10 000 kg/mol avec l'indice de polymolécularité entre 4 et 10, et la M_w entre 1 600 et 2 300 kg/mol (équivalent polystyrène). Toutefois, Parth *et al*. (2002) ont trouvé une masse molaire maximale jusqu'à 50 000 kg/mol et une M_w de 3 750 kg/mol pour un NR provenant d'un clone RRIM600. Bonfils et Char (2005) ont montré que les DMM_0 de plusieurs clones différents sont constituées de deux populations de chaînes : les chaînes courtes et les chaînes longues. Les proportions de ces

[2] TSR5CV : un grade spécial ayant une viscosité Mooney stabilisée, obtenu par un traitement du latex à l'hydroxylamine avant coagulation.

populations varient en fonction du clone, mais pour tous les clones leurs masses molaires des chaînes courtes varient entre 10 – 350 kg/mol, alors que celles des chaînes longues varient entre 350 – 10 000 kg/mol. La M_w du NR varie entre 500 et 1000 kg/mol (équivalent polyisoprène). La détermination des masses molaires du NR par la SEC a été mise en doute car une quantité variable de la fraction insoluble, le gel est enlevé de la solution par filtration avant son injection. Dans une tentative d'analyser l'intégralité de la solution du NR sans filtration, Fulton et Groves (1997) ont utilisé le fractionnement par couplage flux-force thermique (ThFFF). Avec ce système, le gel peut passer dans le canal sans l'obstruer. Malheureusement, les gels de tailles supérieures à 1 µm éluent en même temps que les chaînes ayant les masses molaires de moins de 1000 kg/mol.

1.3.2 Effets des paramètres agronomiques, de l'usinage[3] et de la transformation[4] sur la distribution des masses molaires du caoutchouc naturel

Les déterminants agronomiques, en particulier le clone (Bonfils *et al.*, 2000) et l'âge des arbres (Subramaniam, 1993 ; Parth *et al.*, 2002), ont une influence sur la DMM du NR. Les jeunes hévéas donnent du NR à DMM bimodales avec la proportion des chaînes courtes plus grande que celle des chaînes longues (Subramaniam, 1993).

La DMM du NR évolue lors des opérations d'usinage sous l'effet de la thermo-oxydation lors du séchage (Subramaniam, 1993). La distribution native (DMM_0) bimodale est transformée en une DMM quasi-unimodal après l'usinage du latex d'un clone PR107 en TSR10. Pourtant, la DMM_0 est préservée après la transformation en TSR5CV, pour laquelle le latex est traité à l'hydroxylamine (Bonfils et Char, 2005). En mastiquant le NR en mélangeur interne, sa distribution est modifiée progressivement en une distribution plus étroite avec une M_w plus réduite (Bartels *et al.*, 1990). L'évolution de la DMM dépend de sa forme d'origine et du grade de NR. Pour le NR du grade de TSR5CV, la DMM bimodale évolue moins sous l'effet de la mastication que la DMM unimodale (Figure 3) (Ehabe *et al.*, 2006b).

---

[3] Usinage : ensemble des opérations de transformation du latex en NR brut commercial. Les principales étapes sont la coagulation, la granulation, le crêpage et le séchage (cf. Annexe 1).

[4] Transformation : ensemble des opérations de fabrication des produits finis à partir du NR brut. Les principales étapes sont le mélangeage, la mise en forme et la vulcanisation.

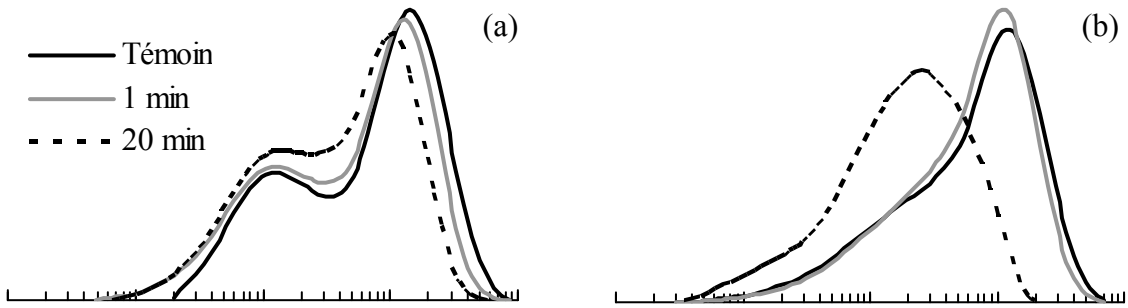


Figure 3 : Effet de la mastication sur la DMM de NR, (a) TSR5CV du clone PR107, (b) TSR10 du clone PR107 (Ehabe *et al.*, 2006b).

1.4 Ramification des chaînes du caoutchouc naturel

1.4.1 Généralité sur la ramification des polymères

L'étude sur la ramification des polymères présente un grand intérêt car il y a une différence considérable de comportement rhéologique entre un polymère ramifié et un polymère linéaire (Munstedt et Auhl, 2005). Il existe plusieurs types de polymères ramifiés : polymère en étoile, polymère en peigne, dendrimère et polymère ramifié statistique (Figure 4) (Burchard, 1999). Le polymère en étoile possède un seul nœud de ramification qui relie plusieurs branches, alors que pour le polymère en peigne plusieurs branches sont liées à une seule chaîne principale. La fonctionnalité de la ramification (f) est égale au nombre de branches attachés au nœud de ramification. Dans le cas d'un dendrimère, les nœuds de ramification se trouvent aux extrémités de chaque chaîne.

On distingue également entre les chaînes ramifiées courtes et les chaînes ramifiées longues. Si la masse molaire de la ramification attachée à la chaîne principale est inférieure à la masse molaire d'enchevêtrements, la ramification est définie comme « courte », et dans le cas contraire elle est définie comme « longue ».

La relation entre le rayon de giration et la masse molaire moyenne en poids est décrite selon l'Eq. (1) (Laguna *et al.*, 2001 ; Teraoka, 2002). L'exposant de Flory (ν) renseigne sur l'interaction polymère-solvant et la conformation de la chaîne. Il varie de 0,33 pour une sphère compacte à 1 pour un bâtonnet rigide. Pour un pelote statistique, ν varie de 0,5 (solvant Θ) à 0,59 (bon solvant) (Burchard, 1999). Pour le même type de polymère, les macromolécules ramifiées ont une valeur de ν plus petite que celle des macromolécules linéaires.

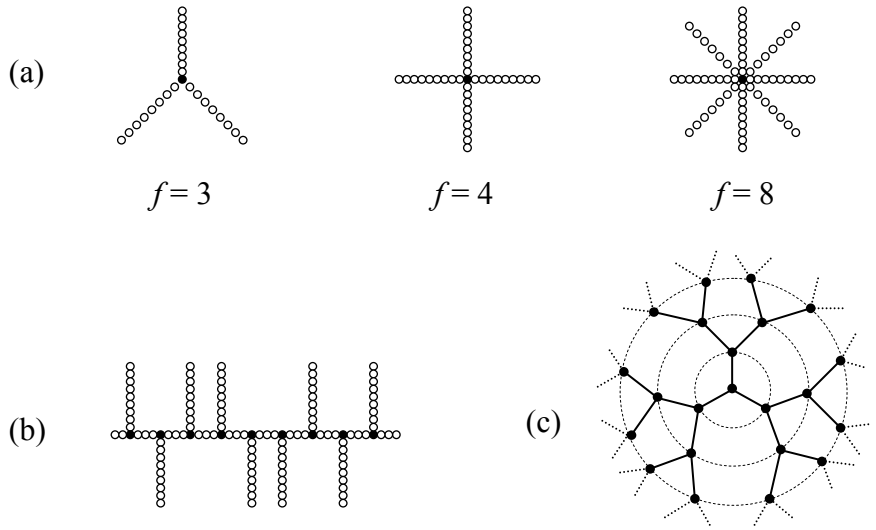


Figure 4 : Représentation schématique de différentes architectures des polymères ramifiés : (a) en étoile avec $f = 3$, 4 et 8 branches, (b) en peigne et (c) dendrimère (Burchard, 1999).

$$R_g \propto M_w{}^{\nu} \tag{1}$$

où R_g, M_w et ν sont respectivement le rayon de giration, la masse molaire moyenne en poids et l'exposant de Flory.

Une macromolécule ramifiée en solution a un rayon de giration (R_g) plus petit que celui de son homologue linéaire, de même masse molaire, en raison des ramifications. Pour évaluer le degré de compacité, ou indice de ramification (g), des polymères ramifiés, on peut recourir à la comparaison de leur rayon à celui de l'équivalent linéaire de même masse molaire. Par définition, g est égal au rapport au carré entre les rayons de giration de la chaîne ramifiée et de la chaîne linéaire ayant la même masse molaire (Eq. (2)). Le degré de compacité viscosimétrique (g') est aussi utilisé, il est calculé comme le rapport des viscosités intrinsèques du polymère ramifié et du polymère linéaire ayant la même masse molaire (Eq. (3)). Les degrés de compacité g et g' sont reliés par l'Eq. (4) (Yu *et al.*, 2005). Le nombre de nœuds de ramifications par chaîne, m_3 (trifonctionnel) et m_4 (tétra-fonctionnel), est déterminé par la relation de Zimm et Stockmayer (1949) (Eq. (5) et (6)).

$$g = \frac{R_{g,b}^2}{R_{g,l}^2} \tag{2}$$

où $R_{g,b}$ et $R_{g,l}$ sont respectivement les rayons de giration des chaînes ramifié et linéaire.

$$g' = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l} \tag{3}$$

où $[\eta]_b$ et $[\eta]_l$ sont respectivement les viscosités intrinsèques d'un polymère ramifié et d'un polymère linéaire.

$$g' = g^{\varepsilon} \tag{4}$$

où ε est le facteur de drainage qui dépend principalement du type de chaîne ramifiée et de la qualité du solvant.

$$g = \left[(1 + m_3 / 7)^{1/2} + 4m_3 / 9\pi\right]^{-1/2} \tag{5}$$

$$g = \left[(1 + m_4 / 6)^{1/2} + 4m_4 / 3\pi\right]^{-1/2} \tag{6}$$

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est la méthode de référence, la plus utilisée, pour caractériser la ramification des chaînes des polymères. Elle peut être couplée soit à un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (SEC-MALS) (Yu *et al.*, 2005), soit à un viscosimètre en ligne (SEC-VIS) pour caractériser des polymères polydisperses (Barth *et al.*, 1998). Elle peut être également combinée avec d'autres méthodes comme l'osmométrie et la RMN pour caractériser les polymères monodisperses (Sakdapipanich *et al.*, 1999). Une méthode alternative à la SEC-MALS est le fractionnement par couplage flux-force asymétrique couplé au détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (A4F-MALS) (Podzimek *et al.*, 2001).

Des méthodes rhéologiques sont également utilisées pour étudier la ramification des chaînes des polymères, telles que la mesure du cisaillement en grande amplitude d'oscillation (LAOS) (Burhin, 2005) et la mesure de viscosité limite (Eq. (7)) (Munstedt et Auhl, 2005).

$$\eta_0 \propto \exp(M_a/M_e) \tag{7}$$

avec η_0 la viscosité limite, M_e la masse molaire moyenne d'enchevêtrement et M_a la masse molaire moyenne des branches.

1.4.2 Ramification des macromolécules du caoutchouc naturel

Le NR est composé de chaînes de poly(*cis*-1,4-isoprène) ramifiées (Subramaniam, 1975 ; Montès et White, 1982 ; Yunyongwattanakorn *et al.*, 2003), probablement de

chaînes ramifiées longues (Tarachiwin *et al.*, 2003). Ces chaînes ramifiées peuvent s'enchevêtrer et par conséquent augmentent le temps de relaxation du NR plus long que ceux du caoutchouc de guayule et du poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse (Montès et White, 1982). Selon la littérature, les études sur la ramification dans le NR ont été faites par fractionnement par précipitations successives pour obtenir des fractions monodisperses. Ensuite, les fractions ont été caractérisées par la SEC couplée avec un détecteur de viscosité en ligne (Angulo-Sanchez et Caballero-Mata, 1981 ; Parth *et al.*, 2002) ou, en combinant l'osmométrie et la spectroscopie RMN du ^{13}C (Subramaniam, 1975 ; Sakdapipanich *et al.*, 1999). Par ailleurs, Fulton et Groves (1997), en caractérisant un TSRL[5] de NR par ThFFF couplé avec un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire, ont trouvé un exposant de Flory de 0,3. Ils ont suggéré que les chaînes macromoléculaires de l'échantillon étaient ramifiées en étoile.

Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer la nature et l'origine des ramifications des chaînes dans le NR. Selon Subramaniam (1975), les groupements anormaux présents sur les chaînes du NR tels que des lactones, des aldéhydes et des époxydes sont des sites de réticulation à l'origine des ramifications. Ce type de ramification ne peut pas être décomposé par la purification (Tangpakdee et Tanaka, 1998a ; Parth *et al.*, 2002). L'équipe de Tanaka (Tanaka *et al.*, 1997 ; Tangpakdee et Tanaka, 1997) a proposé que la ramification des chaînes du NR se réalisait via des protéines et des phospholipides liés aux extrémités des chaînes (Figure 5). Des liaisons esters probablement celles des phospholipides, aux extrémités des chaînes, peuvent être des sites de réticulation. La transestérification au méthanolate de sodium supprime les nœuds de ramifications en laissant des chaînes linéaires (Tangpakdee et Tanaka, 1998a) et la M_w de l'échantillon devient plus petite (Yunyongwattanakorn *et al.*, 2003). Tarachiwin *et al.* (2005) ont suggéré que les ramifications sont formées par une micelle d'acides gras à longues chaînes des phospholipides liés aux bouts des chaînes.

Le taux de ramification augmente avec la masse molaire et l'âge des arbres (Parth *et al.*, 2002). Un nombre moyen de deux nœuds par chaîne, quelque soit sa masse molaire, a été calculé par la spectroscopie RMN du ^{13}C pour le NR issu d'un latex frais (Tangpakdee et Tanaka, 1998a). Cependant, on a montré ensuite que ce nombre variait

[5] TSRL : Un grade de NR techniquement spécifié obtenu par coagulation contrôlée du latex à l'acide ayant un aspect clair (voir la norme ISO 2000, cf. Annexe 1).

Rapport-Gratuit.com

proportionnellement à la masse molaire du NR (Sakdapipanich *et al.*, 1999). Le nombre de nœuds par chaîne varie de 2,4 (M_w = 361 kg/mol) à 4,9 (M_w = 2 450 kg/mol) en supposant que la ramification soit tétra-fonctionnelle (f = 4) (Angulo-Sanchez et Caballero-Mata, 1981). Fuller et Fulton (1990) ont trouvé m_4 (f = 4) entre 0,6 (M_w = 420 kg/mol) et 6,4 (M_w = 2 240 kg/mol).

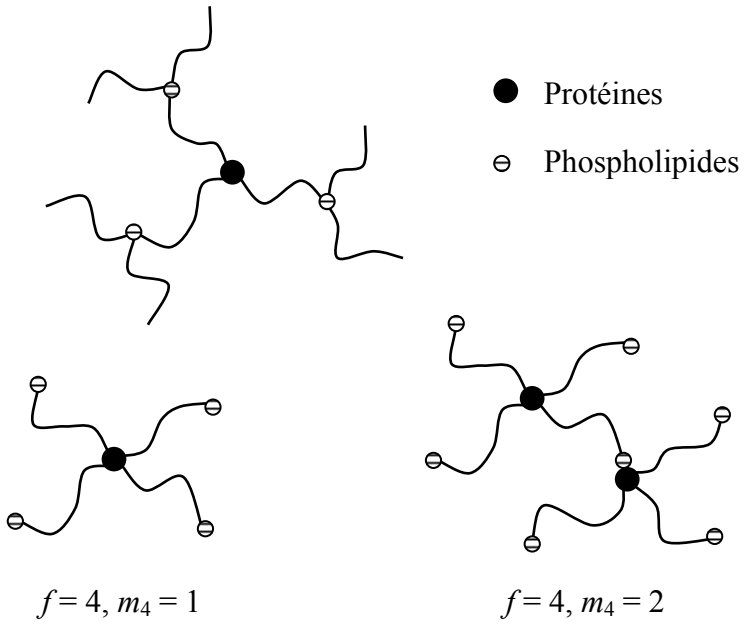


Figure 5 : Représentation schématique de la ramification des chaînes de NR proposée par l'équipe de Tanaka (Tanaka *et al.*, 1997 ; Tangpakdee et Tanaka, 1997).

1.4.3 Principe et théorie de la SEC-MALS

1.4.3.1 Phénomène de la diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière ou diffusion de Rayleigh, à l'origine des bases fondamentales de la technique, permet de déterminer la masse molaire moyenne en poids (M_w), une caractéristique interactionnelle polymère-solvant, le second coefficient du viriel (A_2), et un critère dimensionnel, le rayon de giration ($\langle s^2 \rangle^{1/2}$ ou R_g). Lors de l'interaction de la lumière avec de la matière, le champ électrique associé à la lumière incidente induit des dipôles électriques oscillants sur les particules (molécules) constituant la matière. Ces dipôles oscillants deviennent des sources secondaires de lumière en donnant naissance à des radiations électromagnétiques. On parle de diffusion élastique ou statique de la lumière (DSL), car la diffusion se réalise sans variation d'énergie des photons (l'onde diffusée conserve la même longueur d'onde que l'onde incidente).

Lorsqu'un faisceau de lumière intense illumine un volume de matière on voit, si l'on se place dans l'obscurité, de la lumière diffusée par ce volume dans toutes les directions et particulièrement à l'avant (aux faibles angles) (Figure 6). On peut considérer la théorie de la diffusion de la lumière, soit par une approche moléculaire c'est à dire qu'elle est liée à l'interaction entre la molécule et le rayonnement incident, soit par une approche initiée par Einstein liée à des fluctuations locales de densité dans un liquide. Lorsque la taille des objets diffusants n'est plus négligeable devant la longueur d'onde ($R_g > \lambda/20$), il se produit des interférences qui modifient l'intensité diffusée en fonction de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. La limite de détection dépend de la longueur d'onde utilisée. La dimension minimale d'une molécule détectable est de l'ordre de $\lambda/20$.

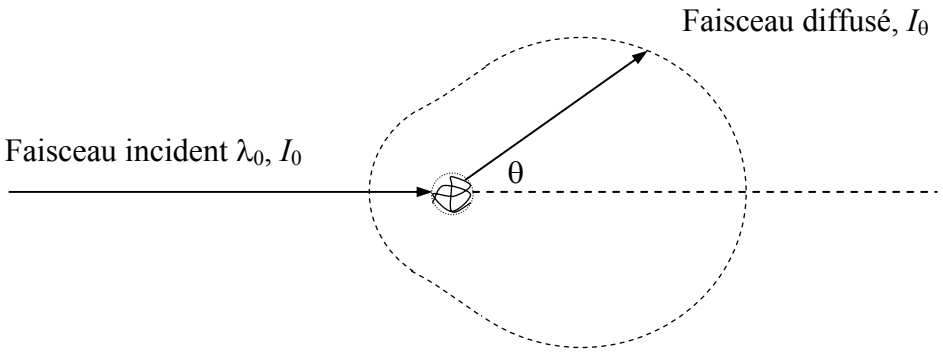


Figure 6 : Représentation schématique de la diffusion de la lumière par une macromolécule et la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion (θ) ; λ_0 longueur d'onde de la lumière incidente, I_0 et I_θ intensités de la lumière incidente et de la lumière diffusée.

1.4.3.2 Chromatographie d'exclusion stérique

Le principe de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est la séparation de macromolécules par une colonne poreuse en fonction de leurs volumes hydrodynamiques (V_h) ou tailles. Le volume hydrodynamique est directement lié à la masse molaire et à la viscosité intrinsèque du polymère selon l'Eq. (8). Les macromolécules trop grosses pour pénétrer dans les pores sont exclues de la phase stationnaire et sont élués les premières. Les macromolécules de plus petites tailles ont des temps de séjour plus longs car elles entrent dans les pores. La concentration du polymère à la sortie de la colonne est détectée par un

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

réfractomètre ou un détecteur à ultraviolet. Pour être plus performant, on peut coupler la SEC avec un ou plusieurs détecteurs comme par exemple un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (SEC-MALS : *size-exclusion chromatography coupled with multi-angle light scattering*).

$$V_h = 5/2 N_A M[\eta] \tag{8}$$

avec N_A le nombre d'Avogadro, M la masse molaire de la macromolécule et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque dans un solvant donné.

1.4.3.3 Détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire

La cellule de détection est entourée de photodiodes placées à différents angles pour détecter la lumière diffusée. La relation entre l'intensité de la lumière diffusée (I_θ) et la masse molaire moyenne en poids (M_w) du système diffusant est donnée par l'Eq. (9).

$$\frac{Kc}{\Delta R_\theta} = \frac{1}{M_w}\left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\left\langle R_g^2\right\rangle_z\right] + 2A_2c \tag{9}$$

avec K : la constante de normation (Eq. (10)), c : concentration du soluté, ΔR_θ : excès du rapport de Rayleigh ($\Delta R_\theta \propto I_\theta/I_0$), M_w : masse molaire moyenne en poids, n_0 : indice de réfraction du solvant, λ_0 : longueur d'onde de la lumière incidente, θ : angle diffusé, $\left\langle R_g^2\right\rangle_z$ rayon de giration moyen, N_A : nombre d'Avogadro, dn/dc : l'incrément d'indice de réfraction.

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_A \lambda_0^4}\left(dn/dc\right)^2 \tag{10}$$

Pour la SEC-MALS, on suppose que la distribution des macromolécules éluées à une tranche i est monodisperse ou très étroite et la concentration est quasi-nulle, l'Eq. (9) peut être écrite selon l'Eq. (11).

$$\frac{Kc}{\Delta R_{\theta\ i}} = \frac{1}{M_{wi}}\left[1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2}\sin^2\frac{\theta}{2}\left\langle R_g^2\right\rangle_{zi}\right] \tag{11}$$

1.5 Gel du caoutchouc naturel

1.5.1 Définitions

Un gel est un réseau de macromolécules réticulées insoluble dans les solvants. Pour de nombreux polymères de synthèse, le gel a une structure réticulée qui est formée pendant la réaction de polymérisation. Dans le cas du NR, le gel a une structure complexe car il existe certaines irrégularités structurales (les groupements fonctionnels anormaux sur les chaînes de poly(*cis*-1,4-isoprène)) et des composés non-isoprènes (Sekhar, 1960 ; Burfield, 1974 ; Rippel *et al.*, 2002). Selon leurs différentes tailles, on distingue entre le macrogel et le microgel. Le macrogel est insoluble dans un solvant du poly(*cis*-1,4-isoprène) et visible comme un fragment de NR gonflé en suspension. Le macrogel reste au fond du tube après une centrifugation à 16 000 tr/min, alors que le microgel reste dans la solution et peut être enlevé par filtration (porosité ≤ 1 µm) (Bonfils et Char, 2005). L'ensemble macrogel et microgel est appelé le gel total. Ehabe *et al*. (2006a) ont montré que le gel total a une meilleure relation avec le comportement rhéologique que les macrogel et microgel seuls.

1.5.2 Formation du gel dans le caoutchouc naturel

La fraction gel dans une solution de NR varie selon le type de solvant. Elle diminue avec l'augmentation de la polarité du solvant, par exemple en ajoutant de l'éthanol, mais dans tous les cas n'est jamais égale à zéro (Allen et Bristow, 1963). Ce phénomène a permis de suggérer qu'une partie du gel est formée par des interactions physiques (des liaisons hydrogènes, des liaisons Van der Waals, des interactions dipôle-dipôle, etc.) (« gel physique ») et une autre partie formée par des liaisons covalentes inter-chaînes par l'intermédiaire des composés non-isoprènes (« gel chimique »).

Le gel physique se forme de manière réversible et sa teneur dépend du solvant utilisé (Allen et Bristow, 1963). Pour certains auteurs, ce sont des liaisons hydrogènes qui forment des interactions entre protéines liées aux extrémités des chaînes du NR (Voznyakovskii *et al.*, 1996 ; Tangpakdee et Tanaka, 1997). Les nœuds seraient constitués par des liaisons hydrogènes établies entre des groupements esters, présents sur les chaînes du NR, et des protéines (Shiibashi *et al.*, 1989). Rippel *et al*. (2002) ont caractérisé des films de NR par spectroscopie d'électron à perte d'énergie, et ont mis en évidence des interactions entre des ions inorganiques tels que des ions Ca^{2+} et des groupements anormaux carboxylates présents sur des chaînes de NR. Selon Tarachiwin *et al*. (2003), des

ions Mg^{2+} peuvent se lier aux macromolécules du NR via des groupements phospholipides et participer à la formation du gel.

Le gel chimique se forme de manière irréversible par des réticulations de chaînes de poly(*cis*-1,4-isoprène) en présence de composés non-isoprènes. Le groupement anormal présent sur la chaîne du NR tel que le carbonyle peut réagir avec des substances dérivées de protéines (Sekhar, 1962), formant un réseau insoluble quelque soit le solvant utilisé. Tangpakdee et Tanaka (1998b) ont suggéré que des réticulations de chaînes sont formées par les réactions similaires à celle de la vulcanisation en présence de peroxyde.

Ehabe *et al*. (2006a) ont fait une synthèse des différents types de réactions de réticulation qui amènent à la formation de gel : la réaction radicalaire au cours de l'oxydation, les réactions entre des aldéhydes présents sur les chaînes de poly(*cis*-1,4-isoprène) et des diamines dans le latex et/ou acides aminés, la réaction entre les groupements époxydes présents sur les chaînes de poly(*cis*-1,4-isoprène) et des acides aminés ou protéines, et la condensation aldolique entre des groupements aldéhydes.

1.5.3 Effet de l'usinage et de la transformation du caoutchouc naturel sur le taux de gel

Dans la littérature, le taux de gel, en particulier du macrogel, est utilisé comme un paramètre pour étudier l'effet du macrogel sur des propriétés rhéologiques du NR. Selon Bonfils *et al*. (2000), le taux de macrogel dans le NR est variable en fonction de la méthode de coagulation du latex plutôt que la variation clonale. Le taux de macrogel du latex frais est très faible (< 10%). Il peut varier de quelques pourcents dans le TSR5CV, un grade dont le latex est traité à l'hydroxylamine, à plus de 50% pour le TSR10, un grade fabriqué à partir de coagulum maturé. Le gel peut être généré au cours du durcissement au stockage du NR et influe sur son comportement rhéologique (Gan, 1996). Il augmente la viscosité Mooney du NR mais il n'existe pas de relation pertinente entre eux {Grechanovskii, 1974 #8}.

La mastication a un effet sur le taux de gel. L'augmentation du nombre de cycles de mastication à basse température (50°C) induit une baisse importante du taux de microgel (de 45% à 10% après 15 passes) et une baisse modérée du taux de macrogel (de 9% à 8% après 15 passes). La mastication à basse température semble décomposer le gel en chaînes linéaires par des coupures, par une action mécanique, des ponts de sa structure réticulée

(Shiibashi *et al.*, 1989). Ehabe *et al*. (2006b) ont étudié l'effet de la mastication à haute température (115°C) sur les taux de macrogel et microgel du NR. Leurs études, par SEC dans le cyclohexane, avaient pour but de connaître l'évolution de la mésostructure de deux grades différents (TSR10 et TSR5CV) provenant de deux clones d'hévéa différents (PR107 et PB217). Pour les TSR10, leur taux de macrogel baissent rapidement au minimum de 4% après 4 min de mastication et restent stable après 20 min de mastication, alors que leur taux de microgel baissent linéairement en fonction du temps de mastication, de 50% à 15% après 20 min de mastication. Dans le cas des TSR5CV, il n'y a pas de variation significative du taux de macrogel, ces échantillons renferment peu de macrogel (5-10%). Le microgel du TSR5CV provenant du clone PB217 est totalement éliminé après 8 min de mastication, alors que le taux de microgel du TSR5CV provenant du clone PR107 baisse de 47% à 15% après 8 min et reste stable après 20 min de mastication. Ces études ont amené Ehabe *et al*. (2006b) à conclure que le taux de gel total (macrogel + microgel) n'apparaît pas comme un facteur limitant du processus de dégradation observé au cours de la mastication.

1.6 Viscosité Mooney du caoutchouc naturel

1.6.1 Introduction

Le NR est un matériau viscoélastique, son comportement est l'intermédiaire d'un fluide visqueux et d'un solide parfaitement élastique. Il répond à la fois à loi de Hooke pour sa partie élastique et à la loi de Newton pour sa partie visqueuse. En générale, les modules élastique (G') et visqueux (G'') et la tangente de perte (tgδ) sont des paramètres qui décrivent les comportements rhéologiques des élastomères. Ces paramètres, obtenus par les mesures en utilisant des outils dynamiques, par exemple la D-MDR (*Dynamical Moving Die Rheometer*), sont indispensables pour la prévision des comportements rhéologiques des élastomères lors de leur transformation. Or, dans la pratique, on utilise la viscosité Mooney (V_R), obtenue par un viscosimètre Mooney, comme critère pour le NR et les élastomères industriels. Le choix pour le viscosimètre Mooney est basé sur des considérations économiques (coût à l'achat et maintenance) et opérationnelles (facilité et rapidité d'opération, robustesse et étalonnage sur site).

1.6.2 Principe du viscosimètre Mooney

Le viscosimètre Mooney a été introduit en 1934 par Mooney (White et Tokita, 1965), mais la mesure de la viscosité Mooney du NR sera régit par la norme internationale (ISO 289) longtemps plus tard. La viscosité Mooney (V_R) est une mesure du couple de résistance du NR contre la rotation du rotor à une vitesse constante. La norme ISO 289 précise la vitesse du rotor (2 tr/min) (équivalente à une vitesse de cisaillement de 1,6 s^{-1}), la température du test (100°C), la durée de préchauffage de l'échantillon avant démarrage du cisaillement (1 min) et la durée de cisaillement (4 min). Elle est notée de façon conventionnelle « ML (1 + 4) à 100°C », « L » pour grand (*large*) rotor. Cette mesure donne la valeur du couple en unité arbitraire « Mooney » (1 unité Mooney = 0,831 N.m) et non pas la viscosité vraie.

Les principaux éléments sont un rotor de rayon R et d'épaisseur h centré dans une cavité de rayon R_e et d'épaisseur h + 2L. Le rotor est animé d'une vitesse angulaire Ω constante et le couple résistif (Γ) mesuré à l'axe du rotor. Il ne s'agit pas d'un écoulement simple puisque trois régions de flux sont distinguées : la région 1 - écoulement entre disques, la région 2 - écoulement entre cylindres coaxiaux et la région 3 - écoulement composite dans les coins (Figure 7).

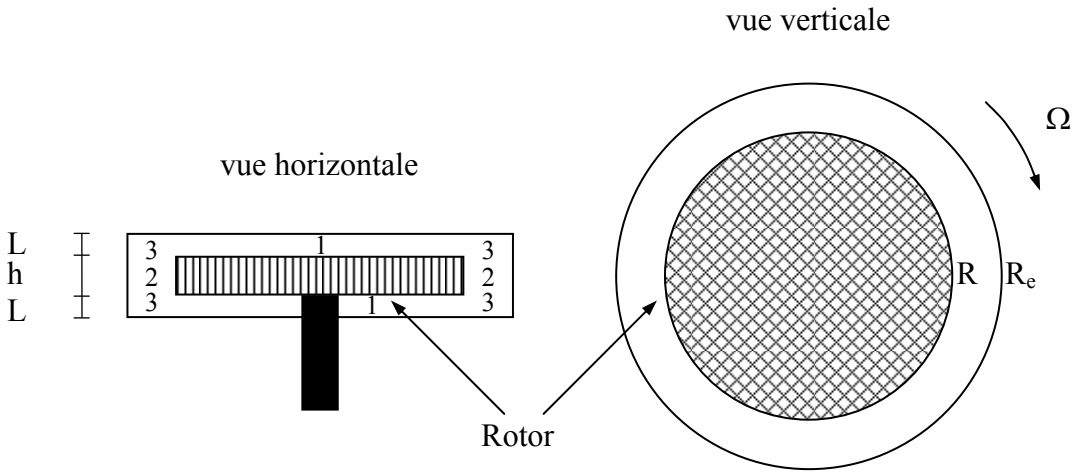


Figure 7 : Caractéristique du rotor et de la chambre du viscosimètre Mooney ; R : rayon du rotor (19,05 mm), R_e : rayon de la chambre (25,4 mm), L : distance entre la surface horizontale du rotor et la chambre supérieure ou inférieure (2,54 mm) et h : épaisseur du rotor (5,54 mm).

1.6.3 Viscosité Mooney : un test normalisé mais un critère insuffisant

De nombreuses études ont été réalisées pour comprendre les relations entre la V_R et la mésostructure du NR et leurs évolutions au cours de la transformation. On sait qu'un échantillon de NR monoclonal qui présente une distribution des masses molaires (DMM) bimodale a une V_R plus faible que celle d'un autre échantillon monoclonal qui présente une DMM quasi-unimodale. Pourtant, d'un point de vue quantitatif, la V_R du NR n'est pas corrélée à sa masse molaire moyenne en poids (M_w). De plus, elle peut être la même pour deux échantillons de NR ayant des DMM et M_w différentes (Subramaniam, 1993). Pour des échantillons de NR ayant des mésostructures différentes, leurs V_R peuvent être très proches mais ne diminuent pas de la même façon en fonction du temps de mastication (Ehabe *et al.*, 2006b). En effet, la V_R est un critère insuffisant pour caractériser le NR. Selon Cantaloube et Cocard (2004), ce problème est dû à une fracture du matériau pendant la mesure causée par une vitesse de cisaillement trop élevée (2 tr/min ou 1,6 s^{-1}), un pic correspondant à une surcharge de contrainte est observé au démarrage du test (Figure 8). Ils ont donc proposés de réduire la vitesse du rotor pour une meilleure caractérisation du caoutchouc naturel.

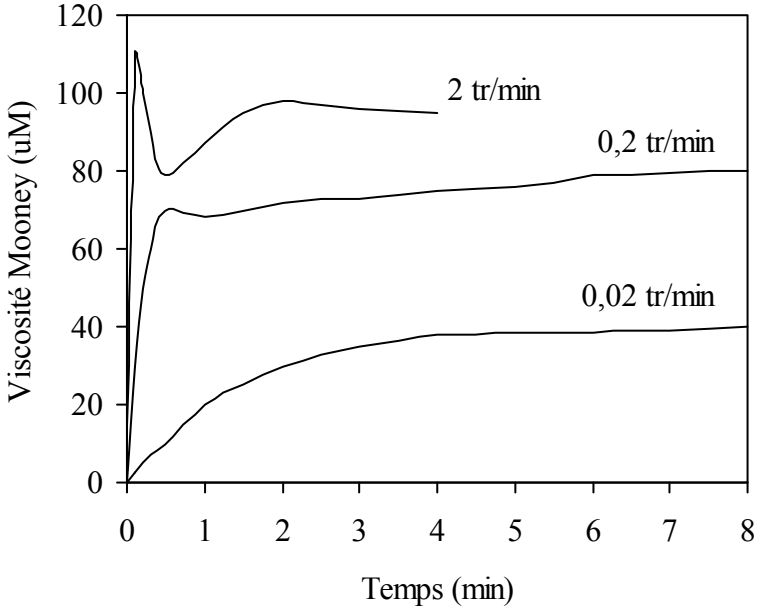


Figure 8 : Courbes de viscosité Mooney d'un échantillon de NR obtenues avec différentes vitesses du rotor (Cantaloube et Cocard, 2004).

1.6.4 Viscosité Mooney à vitesse variable

Plusieurs tentatives ont été faites pour améliorer la mesure de la V_R du NR. Bristow (1990) a montré que la V_R du NR obtenue par une mesure avec une durée de préchauffage de 5 min au lieu de 1 min permet de discriminer entre les échantillons de TSRL et TSR10. Decker et Roth (1953) ont étudié l'effet de la vitesse de rotation sur la mesure de V_R. Les différences de V_R entre les échantillons sont plus importantes à vitesse faible du rotor qu'à une vitesse du rotor élevée. Récemment, Cantaloube et Cocard (2004) ont montré que la mesure de V_R à vitesse faible du rotor permet de mieux discriminer différents types d'échantillon de NR car la surcharge de contrainte est éliminée (Figure 8).

1.6.5 Transformation de la viscosité Mooney en viscosité de cisaillement

White et Tokita (1965) ont développé des équations pour déterminer la viscosité vraie à partir de la mesure de la V_R ou couple « Γ» à différentes vitesses. La méthode présente un inconvénient à cause de l'existence d'effets de bord. Néanmoins, la résistance à la rotation du rotor provient principalement de la région 1 (écoulement entre disques parallèles) et de la région 2 (écoulement entre cylindres coaxiaux) (Figure 7). L'influence de la région 3 sur le couple résistif est considérée comme négligeable et n'est pas prise en compte dans l'analyse rhéologique du système (Leblanc, 1996). Donc, afin de calculer la viscosité en cisaillement il faut déterminer la contrainte en tenant compte des deux géométries d'écoulement dans les régions 1 et 2.

1.6.5.1 Ecoulement entre disques parallèles

Un fluide, placé entre deux disques parallèles, séparés par un entrefer L, dont l'un est fixe et l'autre animé d'un mouvement de rotation à vitesse angulaire Ω, subit un écoulement rotationnel de cisaillement simple avec un couple de torsion entre disques Γ_{dis} mesuré sur le plateau rotatif. Les hypothèses de l'analyse rhéologique développée par Mooney sont les suivantes : cisaillement stationnaire en régions 1 et 2 (Figure 7), isotherme, pas de glissement aux parois, fluide incompressible et indépendant du temps, fluide obéissant à une loi de puissance ($\tau = K\dot{\gamma}^n$, $\Gamma_{dis} \propto \Omega^n$, avec n l'indice de fluidité = $d\ln\Gamma/d\ln\Omega$). Avec ces hypothèses, on peut résumer les équations du couple (Eq. (12)) et de la contrainte (Eq. (13)) entre les disques en considérant la vitesse de cisaillement à la périphérie du disque ($\dot{\gamma} = \Omega R/L$).

$$\Gamma_{\text{dis}} = \frac{2\pi R^3}{(3+n)} K(\Omega R/L)^n \tag{12}$$

$$\tau = \frac{\Gamma_{\text{dis}}}{2\pi R^3}(3+n) \tag{13}$$

1.6.5.2 Ecoulement entre cylindres coaxiaux

Pour un fluide quelconque placé entre deux cylindres coaxiaux d'hauteur h, le couple entre cylindres Γ_{cyl} est mesuré en fonction de la vitesse de rotation (Ω), et on calcule la contrainte de cisaillement (τ) sur le rotor. Dans le cas d'un fluide newtonien ($\tau = \eta\dot{\gamma}$) et d'un entrefer très petit, la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) est calculée selon l'Eq. (14). Dans le cas d'un fluide obéissant à la loi de puissance ($\tau = K\dot{\gamma}^n$), la $\dot{\gamma}$ est calculée selon l'Eq. (15), le couple Γ_{cyl} et la contrainte τ seront calculés selon les Eq. (16) & (17).

$$\dot{\gamma} = 2\Omega R_e^2 / \left(R_e^2 - R^2\right) \tag{14}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{2\Omega}{n\left(1-\left(R_e/R\right)^{-2/n}\right)} \tag{15}$$

$$\Gamma_{\text{cyl}} = 2\pi h K R^2 \left[\frac{2\Omega}{n\left(1-\left(R_e/R\right)^{-2/n}\right)}\right]^n \tag{16}$$

$$\tau = \frac{\Gamma_{\text{cyl}}}{2\pi R^2 h} \tag{17}$$

1.6.5.3 Ecoulement dans le viscosimètre Mooney

Le couple total pour le viscosimètre Mooney (Γ) est la somme de $2\Gamma_{\text{dis}}$ et Γ_{cyl} (Eq. (18)).

$$\Gamma = 2\Gamma_{\text{dis}} + \Gamma_{\text{cyl}} \tag{18}$$

En remplaçant Γ_{dis} et Γ_{cyl} par les Eq. (12) & (16), on obtient l'Eq (19) qui peut être réécrite selon l'Eq. (20).

$$\Gamma = \frac{4\pi R^3}{(3+n)} K(\Omega R/L)^n + 2\pi h K R^2 \left[\frac{2\Omega}{n\left(1-\left(R_e/R\right)^{-2/n}\right)}\right]^n \tag{19}$$

Rapport-Gratuit.com

$$\Gamma = \frac{4\pi R^3}{(3+n)} K(\Omega R/L)^n \left[1 + \frac{(3+n)h}{2R} \left[\frac{2L}{nR\left(1-(R_e/R)^{-2/n}\right)} \right]^n \right] \tag{20}$$

En considérant $\tau = K(\Omega R/L)^n$, l'Eq (21) nous donne la contrainte en fonction du couple et d'une fonction de correction $F(n)$ (Eq. (22)).

$$\tau = \frac{\Gamma}{\pi R^3} F(n) \tag{21}$$

$$F(n) = \frac{(3+n)/4}{1 + ((3+n)h/2R)\left[2L/nR\left(1-(R_e/R)^{-2/n}\right)\right]^n} \tag{22}$$

avec *F(n)* la fonction de correction ou le facteur de forme qui dépend de *n*, l'indice de fluidité du matériau, et de la géométrie du viscosimètre.

Connaissant la contrainte totale du système (Eq. (21)) on peut calculer la viscosité vraie (Eq.(23)). La vitesse de cisaillement n'est pas uniforme sur la surface du rotor. Dans le calcul on considère la vitesse de cisaillement maximale à la périphérie du disque.

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} = \frac{F(n)L}{\Omega \pi R^4} \Gamma \tag{23}$$

1.6.6 Relaxation Mooney du caoutchouc naturel

La relaxation Mooney est une mesure de la V_R après l'arrêt du rotor. Dans certain cas, l'évolution de la V_R respecte la loi de puissance (Eq. (24)).

$$V_R(t) = K\, t^{-\alpha} \tag{24}$$

avec $V_R(t)$ le couple exprimé en unité Mooney, K égal au couple en unité Mooney pour un temps égal à 1 seconde, t le temps exprimé en seconde, et α la pente de la courbe en représentation bi-logarithmique.

Ehabe *et al*. (2005) ont testé plusieurs modèles empiriques pour prédire la relaxation Mooney en fonction du temps. Ils ont trouvé que le modèle dérivé de Maxwell (Eq. (25)) et le modèle de Wu-Abott (Eq. (26)) sont meilleurs que l'équation simple de la loi de puissance. Le temps de relaxation (τ_m) est corrélé au taux de gel total des échantillons de NR.

$$V_R(t) = V_R(\infty) + \sum_{i}^{n} V_R(i)\exp(-t/\tau_i) \quad (25)$$

avec $V_R(t)$ et $V_R(\infty)$ la viscosité Mooney après l'arrêt du rotor à l'instant t et la viscosité Mooney limite à un temps infini, et τ_i le temps de relaxation.

$$V_R(t) = 1 - \ln(1 + t) - bt/(c + t) \quad (26)$$

avec b et c les constantes qui dépendent de l'échantillon.

1.7 Relation entre la viscosité Mooney du caoutchouc naturel et sa mésostructure

Le NR fraichement préparé à partir du latex a une V_R entre 50 et 90 unités Mooney (Subramaniam, 1987). Selon Yip (1990), qui a étudié un grand nombre de clones différents, la V_R du NR peut varier entre 39 et 87 unités Mooney (grade TSR5CV). Bonfils *et al*. (2000) ont montré que cette variation est due aux différents degrés de bimodalité de la DMM de l'échantillon monoclonal.

La V_R varie en fonction de la bimodalité de la DMM (Bonfils *et al.*, 2000), mais n'est pas corrélée à la M_w (Rattanasom et Suchiva, 2005). Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer ce problème. Il a été associé au fait que la DMM du NR est très large et ses formes sont différentes. La relation entre la V_R et la M_w est améliorée après la mastication qui raccourcit la DMM et réduit le taux de gel (Subramaniam, 1980). Rattanasom et Suchiva (Rattanasom et Suchiva, 2005) ont étudié le comportement rhéologique (viscosimètre Mooney, plastomètre Wallace et RPA2000) et à la mise en œuvre (mélangeage) du NR purifié (4 centrifugations successives de latex des champs). Leurs résultats montrent que le comportement des NR purifiés, ou non purifiés, sont indépendant de la viscosité Mooney à 2 tr/min. Certains ont critiqué la mesure de la V_R à vitesse standard (2 tr/min) qui peut provoquer une fracture du matériaux pendant la mesure (Cantaloube et Cocard, 2004).

Pour les polymères linéaires, il existe une relation entre la viscosité limite (η_0) et la masse molaire moyenne en poids (M_w) (Eq. (27)) (Munstedt et Auhl, 2005). Cette relation permet de prévoir la η_0 du polymère en connaissant sa M_w et inversement. Les chaînes ramifiées (Munstedt et Auhl, 2005) et la distribution des masses molaires large

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

(Hatzikiriakos, 2000) influencent cette relation. Nemoto *et al*. (1971) ont montré une relation $\eta_0 \propto M_w^{3,4}$ pour des poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse ayant des chaînes linéaires et ne contenant pas de gel. Abdel-Goad *et al*. (2004) ont trouvé, pour des poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse monodisperses, $\eta_0 \propto M_w^{3,9}$ pour M_w entre 13-153 kg/mol et $\eta_0 \propto M_w^{3,1}$ pour M_w supérieure à 153 kg/mol. Dans le cas du NR, cette relation serait perturbée par des distributions des masses molaires différentes pour différents échantillons, la présence de gel, de ramifications sur les chaînes (Montès et White, 1982) et des composés non-isoprènes (Gregg et Macey, 1972).

$$\eta_0 \propto M_w^{\alpha} \tag{27}$$

ave η_0 la viscosité limite, M_w la masse molaire moyenne en poids et α un indice égal à 1 pour $M_w < M_c$ (masse molaire moyenne critique) et environ 3 pour $M_w > M_c$.

1.8 Méthodologie de la recherche

Une tentative pour maîtriser la variabilité et bien prévoir le comportement rhéologique d'un polymère passe inévitablement par une approche relations structure-propriété rhéologique, qui est de même pour le NR. Notre approche est basée sur l'étude de la mésostructure du NR (la structure macromoléculaire et le gel) et, les relations entre les paramètres mésostructuraux et la viscosité Mooney obtenue en utilisant une vitesse faible du rotor (0,05 tr/min).

Pour notre approche, il est important d'approfondir les connaissances sur la mésostructure, en particulier le taux de ramifications et le gel. Les études précédentes sur la détermination du taux de ramifications du NR ont été faites après fractionnement par précipitations successives. Pour éviter ces étapes de fractionnement et les modifications éventuelles de la structure, nous utiliserons la SEC couplée à un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (SEC-MALS).

L'utilisation de la viscosité Mooney à 2 tr/min comme critère de qualité pour le NR, méthode normalisée, a été critiquée. La viscosité Mooney obtenue à une vitesse du rotor plus faible (par exemple 0,1 tr/min) a permis une meilleure discrimination

d'échantillons de TSR10[6] et de RSS[7] présentant la même V_R à 2 tr/min. Il a été proposé qu'en diminuant la vitesse du rotor, la structure du matériau était caractérisée de façon plus pertinente. Nous utiliserons le viscosimètre Mooney à vitesse variable, 0,02-2 tr/min pour étudier un plus grand nombre d'échantillons modèles et industriels, du grade TSR5CV préférentiellement, ayant des mésostructures connues. Ce grade TSR5CV offre l'avantage de s'affranchir de deux paramètres influant sur la variabilité du NR : la sensibilité à la thermo-oxydation et le durcissement au stockage. De plus, le taux de gel est faible, de l'ordre de 25%, et peu variable pour ce grade. Cette étude permettra de comprendre la relation entre la viscosité Mooney à vitesse variable et les paramètres de mésostructure et de proposer de nouveaux attributs de qualité pour le NR.

[6] TSR5 : Un grade de NR techniquement spécifié obtenu par coagulation contrôlée du latex à l'acide (norme ISO 2000, cf. Annexe 1).

[7] RSS (*Ribbed Smoked Sheet*) : Le caoutchouc de feuille fumée est obtenu par coagulation contrôlée du latex à l'acide sous forme de coagulum en feuille, suivi de laminage et séchage dans un fumoir (cf. Annexe 1).

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2.1 Echantillons

2.1.1 Caoutchouc naturel

2.1.1.1 Préparation des échantillons modèles

Notre étude porte sur des échantillons modèles de caoutchouc naturel (NR), notamment le grade à viscosité constante (TSR5CV[8], *Technically Specified Rubber*), préparés selon des procédés différents (Figure 9). Les latex ont été récoltés sur des arbres plantés en 1996 dans un champ de comparaison de clones à la station expérimentale de l'Institut de Recherches sur le Caoutchouc au Cambodge (IRCC, province de Kampong Cham). Les latex ont été prélevés sur les mêmes arbres pour les différentes répétitions. Le mode de saignée était du « ½ S↓ d/3 7d/7 » (panneau de saignée en demi spirale descendante, saignée tous les 3 jours et 7 jours sur 7). En raison de l'influence de l'origine clonal sur la qualité du NR (Yip, 1990 ; Bonfils *et al.*, 2005), tous les échantillons ont été préparés en utilisant les latex provenant de clones spécifiques. Nous avons choisi des clones dont les NR présentent des distributions de masses molaires (DMM) bimodales (PR107, RRIM600 et GT1) et des DMM quasi-unimodales (PB217, PB235 et RRIC101). L'utilisation du latex de ces clones pour la préparation des échantillons permet d'obtenir des échantillons modèles de NR présentant des mésostructures et viscosités Mooney différentes (Figure 10, Tableau 1).

Selon le mode de préparation des coagulums, on obtiendra des échantillons de grades différents (Figure 9). Les échantillons des grades TSR5 et TSR5CV ont été préparés par coagulation contrôlée du latex à l'acide formique. Le latex fraîchement obtenu par incision de l'écorce de l'arbre a été stabilisé par ajout d'une solution à 5% d'ammoniaque (0,05% p/p latex). Le latex a été filtré sur un tamis (maille 1 mm de diamètre) avant d'être dilué à une teneur en caoutchouc sec ou DRC (*Dry Rubber Content*) de 20%. Il a été coagulé à l'acide formique à un pH de 5,2 suivi de 16 heures de maturation. Les échantillons obtenus selon ce procédé seront de grade TSR5 (5 pour *off-latex*). Pour obtenir des échantillons TSR5CV (CV pour viscosité constante, un grade spécial qui ne subit pas le durcissement au stockage), du sulfate d'hydroxylamine (solution à 10% p/p)

[8] Le grade commercial de TSR5CV doit avoir une viscosité Mooney de 60±5, on l'appelle le TSR5CV60 (cf. Annexe 1).

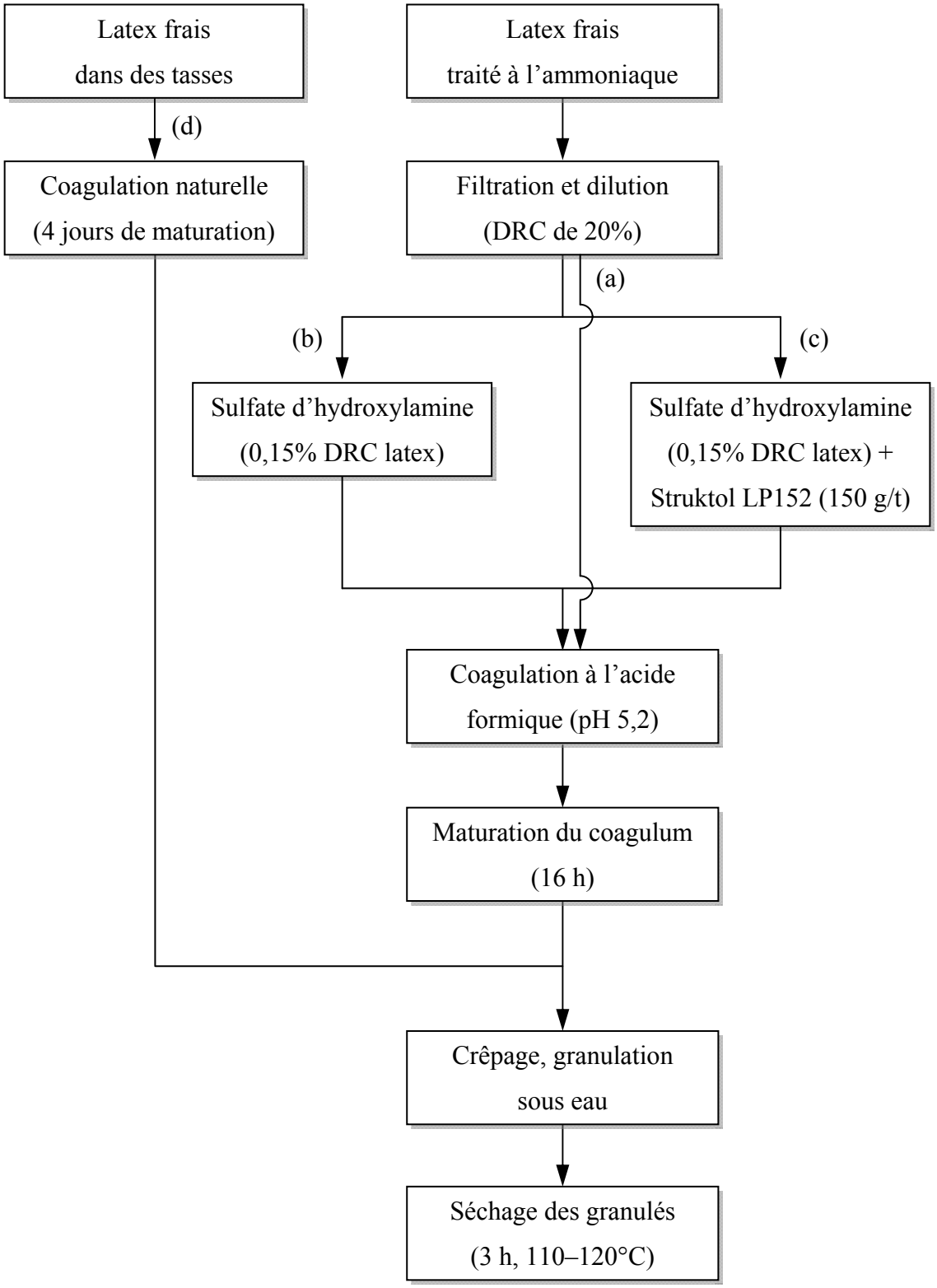


Figure 9 : Schéma montrant les étapes de préparation des échantillons : (a) TSR5, (b) TSR5CV ou TSR5CV60 (le latex d'un seul clone ou mélange de latex de deux clones), (c) TSR5CV60 par peptisation avec le Struktol LP152, (d) TSR10.

a été ajouté au latex avant coagulation (0,15% p/p NR sec) pour obtenir des viscosités Mooney de 60±5 unités (TSR5CV60). Nous avons utilisé soit les latex provenant des clones dont les NR présentent des DMM bimodales, soit le mélange de latex provenant des clones dont les NR présentent des DMM bimodales et DMM quasi-unimodales, soit les latex provenant des clones dont les NR présentent des DMM quasi-unimodales qui étaient traités avec un peptisant, le Struktol LP152 (Shill & Seilacher, Allemagne) (150 g/tonne de NR).

Les échantillons de grade TSR10 ont été préparés à partir des coagulums de fonds de tasses. Les latex ont été laissés coagulés naturellement dans des tasses et stockés 4 jours (maturation) avant l'usinage en NR commercial.

Tous les échantillons, exceptés les deux TSR10, ont été préparés dans l'usine de la plantation d'hévéa de Chup (province de Kampong Cham). Les coagulums ont été laminés (« crusher » ou laminoir cannelé) puis crêpés et ensuite granulés sous eau. Les granulés ont été séchés dans un séchoir à air (Li-Hoe) à 110-120°C pendant 3 heures.

2.1.1.2 Caoutchouc naturel industriel

Trois échantillons de TSR5CV60 industriels ont été fournis par un consommateur de NR en France. Ils présentent des viscosités Mooney standards (2 tr/min) de 60±5 unités, mais leurs mésostructures sont différentes (Tableau 1). Les procédés et les clones utilisés pour leurs préparations sont inconnus.

2.1.2 Polymères synthétiques

Le terme polyisoprène sera utilisé à la place de poly(*cis*-1,4-isoprène) car nous travaillons seulement sur des polyisoprènes de synthèse de configuration *cis*.

2.1.2.1 Polyisoprène de synthèse industriel

Nous avons utilisé quatre échantillons de polyisoprène de synthèse (SR) présentant des mésostructures différentes (Tableau 1 et Figure 11) : IR305 (Kraton polymers), IR309 (Kraton polymers), Natsyn2200 (Goodyear chemical) et Nipol2200 (Zeon corporation).

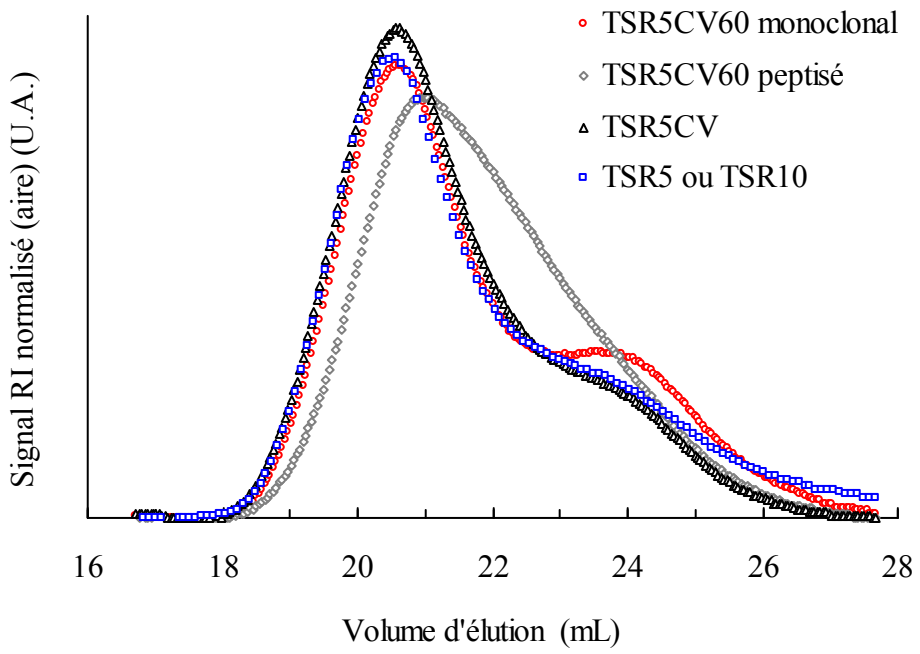


Figure 10 : Chromatogramme (signal réfractométrique ou RI) présentant les distributions des masses molaires des échantillons modèles de NR en fonction du volume d'élution.

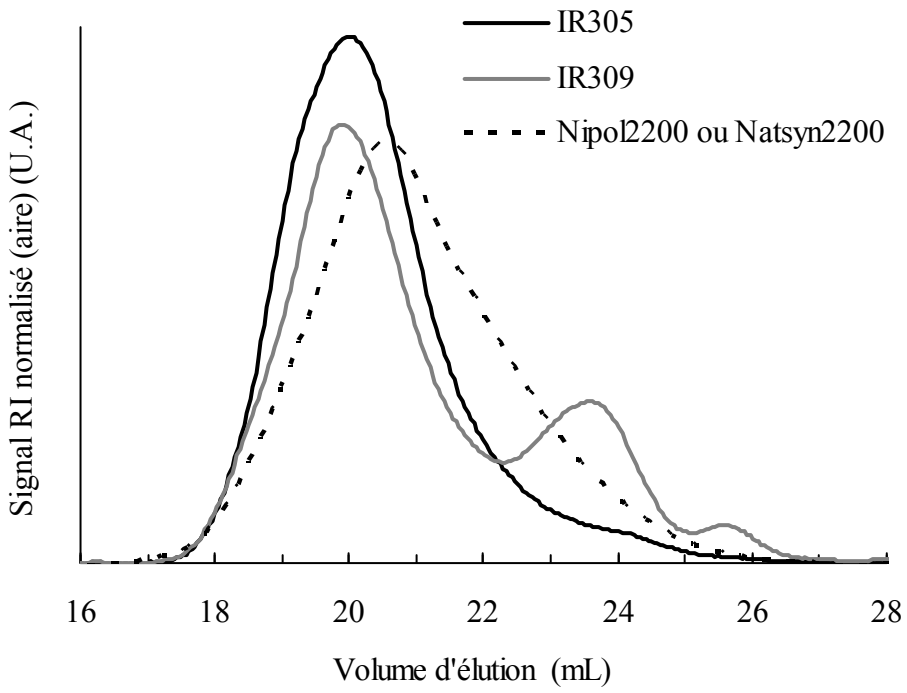


Figure 11 : Chromatogramme (signal réfractométrique ou RI) présentant les distributions des masses molaires des échantillons de polyisoprène de synthèse (SR) en fonction du volume d'élution.

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des paramètres de mésostructure (taux de gel, masses molaires moyennes en nombre (M_n) en poids (M_w) et en z (M_z), et indice de polymolécularité (I_p)) obtenus par SEC-MALS (extrapolation par la méthode de Berry d'ordre 2), plasticité initiale (P_0), augmentation de plasticité après durcissement au stockage accéléré (ΔP) et viscosités Mooney obtenues à 2 et 0,05 tr/min (V_{R2} et $V_{R0.05}$) des échantillons de NR homogénéisés selon la méthode SMR et de SR.

Echantillon	Clone(s)	Gel (%)	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_z (kg/mol)	I_p (M_w/M_n)	P_0	ΔP	V_{R2} (uM)	$V_{R0.05}$ (uM)
TSR5CV monoclonal										
AA	RRIC101	16	710	1 470	2 630	2,07	42	-	79	39
AB	PB217	17	730	1 540	2 720	2,11	42	5	75	40
AE	RRIC101	20	790	1 410	2 400	1,78	42	-	77	40
AF	PB235	15	710	1 340	2 230	1,89	38	-	73	28
BD	PB217	28	810	1 360	2 230	1,68	45	-	81	40
BU	PB217	23	780	1 420	2 390	1,82	46	-	82	40
CF	RRIC101	22	730	1 400	2 380	1,92	-	-	83	43
TSR5CV mélange de clones [(a)]										
AD	RRIC101 (80%)	16	710	1 550	2 800	2,18	40	-	70	36
AK	PB217 (80%)	19	700	1 480	2 630	2,11	42	-	82	41
AL	PB217 (40%)	19	610	1 430	2 600	2,34	38	-	70	37
AO	PB217 (60%)	19	600	1 380	2 590	2,30	39	-	70	35
TSR5CV60 monoclonal										
AG	RRIM600	17	520	1 430	2 820	2,75	34	6	60	30
AH	GT1	17	480	1 450	2 940	3,02	38	5	55	29
AI	PR107	23	720	1 570	2 780	2,18	32	7	64	36
AM	PR107	22	650	1 340	2 440	2,06	34	7	60	30
AW	PR107	22	510	1 280	2 480	2,51	34	5	62	31
AX	PR107	25	540	1 210	2 270	2,24	34	5	61	29
AY	PR107	26	630	1 270	2 310	2,02	33	5	62	29
AZ	PR107	25	570	1 260	2 300	2,21	32	5	60	31
BA	PR107	23	550	1 230	2 290	2,24	32	5	59	29
BB	PR107	26	560	1 200	2 200	2,14	33	5	60	30
BG	PR107	19	500	1 380	2 720	2,76	-	-	60	31
BM	PR107	26	530	1 260	2 380	2,38	-	-	61	31
BO	PR107	29	580	1 290	2 380	2,22	-	-	61	32

Rapport-Gratuit.com

BP	PR107	28	550	1 270	2 350	2,31	-	-	60	30
CB	PR107	26	590	1 320	2 440	2,24	33	7	67	34
TSR5CV60 mélange de clones [(a)]										
AC	PB235 (60%)	13	550	1 280	2 310	2,33	36	-	65	30
AP	PB217 (20%)	19	570	1 410	2 720	2,47	36	-	65	32
AQ	RRIC101 (20%)	19	610	1 430	2 760	2,34	37	-	63	34
TSR5CV60 peptisé										
BE	PB217	22	480	910	1 770	1,89	35	-	60	20
BV	PB217	21	470	930	1 820	1,94	30	2	61	19
BW	PB217	19	380	690	1 330	1,82	24	1	48	13
CH	RRIC101	21	480	840	1 510	1,75	-	-	59	18
TSR5CV60 industriel										
IA	Inconnu(s)	21	500	1 580	3 160	3,16	-	-	57	33
IB	Inconnu(s)	20	450	920	1 810	2,04	-	-	63	22
IC	Inconnu(s)	9	400	870	1 590	2,17	-	-	59	19
TSR5										
AN	PR107	31	810	1 440	2 410	1,78	43	17	75	46
AJ	PR107	22	640	1 600	2 820	2,50	41	27	74	44
BC	PB217	30	740	1 250	2 070	1,69	-	-	85	45
BI	PB217	37	940	1 420	2 230	1,51	-	-	94	55
BT	PB217	30	960	1 530	2 400	1,59	53	-	86	47
TSR10										
AV	PR107	49	450	740	1 280	1,64	37	-	92	39
1SAP21	PR107	50	780	1 270	2 100	1,63	57	-	102	63
Polyisoprène de synthèse										
IR305		0	1 200	2 200	3 140	1,83	-	-	66	56
IR309		6	730	1 870	3 320	2,56	-	-	60	44
Nipol2200		9	690	1 590	3 440	2,30	-	-	95	34
Natsyn2200		24	450	1 140	2 480	2,53	-	-	87	34

[(a)] Les valeurs en parenthèses sont le pourcentage de latex du clone mélangé avec le latex du clone GT1.

2.1.2.2 Etalons

Les étalons de polyisoprène (PI) et de polystyrène (PS) ayant respectivement des masses molaires moyennes en poids (M_w) entre 3,2 et 904 kg/mol et, 30 et 7 100 kg/mol ont été obtenus de PSS (Polymer Standard Service, Allemagne). Les étalons de PI ont servi de références linéaires pour étudier les ramifications sur les chaînes de polyisoprène.

2.2 Homogénéisation des échantillons de caoutchouc naturel

2.2.1 Principe

L'homogénéisation est une étape essentielle avant l'analyse du NR. Le morceau d'échantillon est passé dans un mélangeur à cylindres dont les cylindres tournent en sens inverses l'un de l'autre. Jusqu'en 2007, il existait deux méthodes d'homogénéisation : les méthodes ISO (*International Organisation for Standardisation*) et SMR (*Standard Malaysian Rubber*). Les deux méthodes d'homogénéisations étaient différentes en termes de nombre de passes, d'écartement des cylindres et de température. En 2007, la méthode ISO s'est alignée sur celle de la norme SMR. Pour nos travaux nous avons utilisé l'ancienne méthode ISO.

2.2.2 Procédure

2.2.2.1 Homogénéisation selon la méthode ISO (ancienne)

La méthode d'homogénéisation ISO (ISO 1795, ISO 2393) consiste à passer un morceau d'échantillon de NR (250±5 g) 10 passes dans un mélangeur à cylindres à une température de 70±5°C. Après chaque passe, l'échantillon est plié en deux avant la passe suivante excepté après la dernière passe. L'écartement entre les rouleaux est fixé à 1,3 mm et la friction est de 1/1,4 (vitesse du rouleau avant/vitesse du rouleau arrière), la vitesse du rouleau avant étant de 24 tr/min.

2.2.2.2 Homogénéisation selon la méthode SMR

La méthode d'homogénéisation SMR (SMR Bulletin n°7) diffère de celle de l'ISO par la température (27±3°C), le nombre de passes (6 passes) et l'écartement entre les rouleaux (1,6 mm).

2.3 Réduction du taux de gel dans des solutions de caoutchouc naturel

Le bromure de tétrabutylammonium (TBABr) et le trifluoroacétate de 1,1,3,3-tétraméthylguanidinium (TMGTFA) ont été utilisés pour réduire le taux de gel dans des solutions de NR.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

2.3.1 Traitement au bromure de tétrabutylammonium

Le bromure de tétrabutylammonium (TBABr) a été mis en solution dans le THF stabilisé par du 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphenol (BHT) (100 mg/L). Les concentrations varient selon le traitement de 20 mg/L à 3 g/L. Ces solutions ont été utilisées pour les mises en solution de divers échantillons de NR.

2.3.2 Trifluoroacétate de 1,1,3,3-tétraméthylguanidinium

Le trifluoroacétate de 1,1,3,3-tétraméthylguanidinium (TMGTFA) a été préparé au laboratoire à partir d'acide trifluoroacétique (TFA) et de 1,1,3,3-tétraméthylguanidine (TMG) (Figure 12). La stœchiométrie 3 moles de TFA pour 1 mole de TMG a été respectée pour préparer 1 mole de TMGTFA. La préparation a été faite à l'aide d'une balance de précision placée sous une hotte ventilée. Pour obtenir une bonne précision, la solution a été préparée avec une concentration assez élevée (10 mmol/L). On place, à l'aide d'une micropipette, 342 mg (236 µL) de TFA (M = 114 g/mol et ρ = 1,45 g/mL) dans une fiole jaugée de 100 mL. On ajoute ensuite 115 mg (125 µL) de TMG (M = 115 g/mol et ρ = 0,918 g/mL). La fiole est remplie à 100 mL avec du THF. Une solution de TMGTFA à une concentration de 10 mmol/L (mM) est ainsi obtenue.

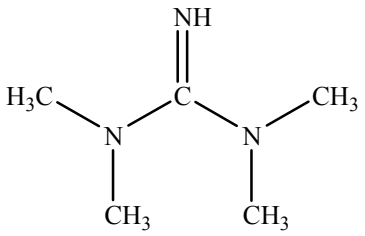


Figure 12 : Formule chimique du 1,1,3,3-tétraméthylguanidine (TMG).

2.4 Détermination de l'incrément d'indice de réfraction

2.4.1 Principe

Pour la chromatographie d'exclusion stérique couplée avec un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (SEC-MALS), il n'y a pas d'étalonnage avec des solutions de masses molaires et de concentrations connues. Toutefois, on doit connaître l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) de la solution à analyser.

2.4.2 Procédure

2.4.2.1 Préparation des solutions

Environ 120 mg d'échantillon de NR ou des étalons de PI ont été dissouts dans 100 mL de THF stabilisé par du BHT (100 mg/L). La solution de NR a été stockée pendant 14 jours à l'abri de la lumière dans un bain-marie thermostaté à une température de 30°C. La solution est agitée pendant 1 heure par jour pour les 7 derniers jours. Pour les étalons de PI, les solutions ont été gardées seulement pendant 7 jours et agitées 1 heure par jour. La solution de NR est filtrée avec plusieurs filtres jetables de 1 µm (Acrodisc 1 µm, fibre de verre, Pall) pour enlever le gel. Le filtre était changé tout les 10 mL environ dès que l'on percevait un bouchage du filtre. A partir de cette solution mère, une série de 5 solutions de différentes concentrations (0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1 mg/mL) ont été préparées par dilution. Puisque le gel a été enlevé par filtration, la concentration initiale de la solution a changé. La nouvelle concentration de la solution après filtration a donc été déterminée. Pour cela, dix millilitres de solution sont placés dans une coupelle en aluminium et laissés évaporer sous une hotte ventilée pendant la nuit. La masse sèche a été obtenue par séchage sous vide à 40°C pendant 4 heures. La coupelle en aluminium avec le NR sec est sortie de l'étuve et placée dans un dessiccateur pendant 1 heure avant d'être pesée.

2.4.2.2 Mesures par le réfractomètre

Tout d'abord, la cellule du détecteur du réfractomètre Optilab DSP (Wyatt Technology Corporation, Santa Barbara, CA), de longueur d'onde de 633 nm, a été étalonnée par une solution de NaCl. L'étalonnage consiste à déterminer « α » le rapport entre l'indice de réfraction et le potentiel de détection pour l'appareil utilisé (Eq. (28)). Selon Ehl *et al*. (1964), le d*n*/d*c* varie de moins de 1% tous les 10°C. C'est la raison pour laquelle nous utilisons la même constante pour 25 et 40°C.

La solution de NaCl ($dn/dc_{633\,nm}$ = 0,174 mL/g) est préparée dans l'eau déminéralisée. On pèse 100 g de NaCl, au préalable séché, dans une fiole jaugée de 50 mL. L'eau déminéralisée est ajoutée et on obtient une solution à 2 mg/mL de concentration. A partir de cette solution, on dilue par pesée pour préparer une série de solutions à des concentrations différentes (Tableau 2). Les solutions de NaCl sont injectées deux fois pour chaque concentration. La quantité de solution doit être suffisante pour que le signal soit stable (plateau) pendant au moins quelques secondes. Si le pic n'est pas bien plat, il suffit

d'augmenter le volume d'injection ou le débit pour réduire la diffusion. Pour des conditions optimales, le volume de la boucle d'injection doit être de 2 mL et le débit de 0,8 mL/min. Les hauteurs des pics sont proportionnelles aux concentrations de NaCl. On a obtenu dV/dc = 1672,1 Volt.mL/g. La constante spécifique de l'appareil, α = 0,174/1672 = 1,0406 × 10^{-4} $Volt^{-1}$, a été déterminée (Eq. (28)).

$$\alpha = dn/dV = (dn/dc)/(dV/dc) \quad (28)$$

avec V : le potentiel de détection (Volt), α : la constante de l'appareil ($Volt^{-1}$).

Tableau 2 : Dilution des solutions de NaCl par pesée.

N° de solution	Facteur de dilution	Masse de la solution mère (2 mg/mL) (g)	Masse de la solution après dilution (g)	Concentration théorique (g/L)
1	1	-	-	2
2	0,875	8,75	10	1,75
3	0,75	7,5	10	1,5
4	0,625	6,25	10	1,25
5	0,5	5	10	1
6	0,375	3,75	10	0,75
7	0,25	2,5	10	0,5
8	0,125	1,25	10	0,25

Inversement, pour déterminer le dn/dc d'une solution de NR ou de PI, on mesure une série de solutions à des concentrations connues qui permet de déterminer la pente dV/dc. Ensuite, on détermine le dn/dc en multipliant le rapport de dV/dc obtenu par la valeur de α. Dans notre expérience, 5 solutions de concentrations différentes ont été injectées à l'aide d'un injecteur manuel avec une boucle de 2 mL à un débit de 0,8 mL/min (pompe HPLC Waters 515). Chaque solution a été injectée deux fois.

2.5 Chromatographie d'exclusion stérique couplée avec un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (SEC-MALS)

2.5.1 Matériels

Le schéma de fonctionnement de la SEC-MALS utilisée dans notre étude est présenté dans la Figure 13. Le détecteur d'indice de réfraction (DRI) est placé après le MALS (Figure 14) car il est sensible à la pression élevée.

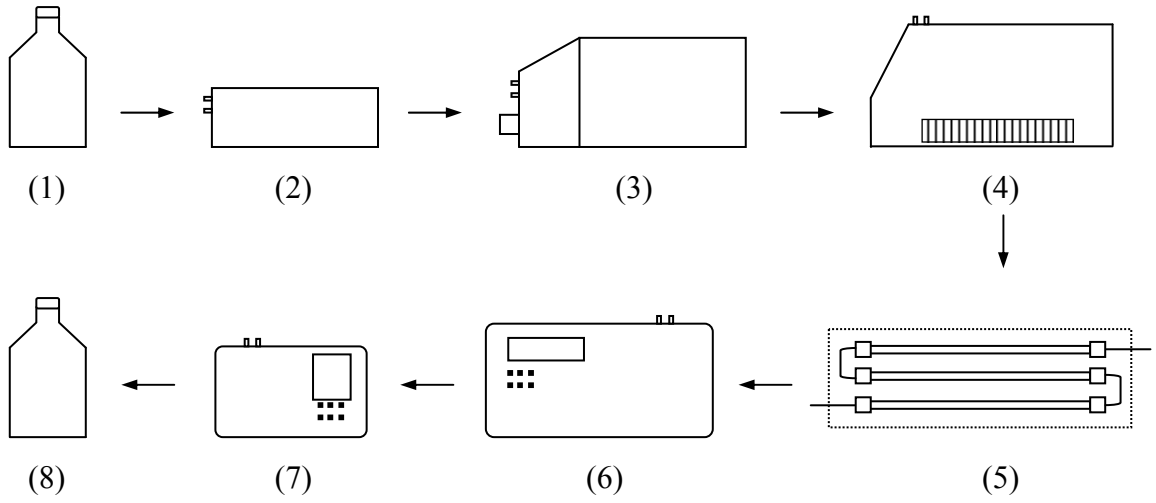


Figure 13 : Représentation schématique de la SEC-MALS utilisée : (1) réservoir de la phase mobile, (2) dégazeur (Elite^{TM}, Alltech), (3) pompe HPLC Waters 515 et filtre en ligne, (4) injecteur Waters 717 plus Autosampler, (5) 2 colonnes Waters Styragel HMW 6E, 4,6 × 300 nm (20 µm) ou 3 colonnes PLGEL MIXED-A, 7,8 mm × 30 cm (20 µm), thermostatées à 45°C, (6) détecteur à diffusion de la lumière DAWN DSP (Wyatt Technology Corporation), avec 18 angles de détection, longueur d'onde du laser 633 nm, (7) détecteur d'indice de réfraction Waters 2414, (8) poubelle.

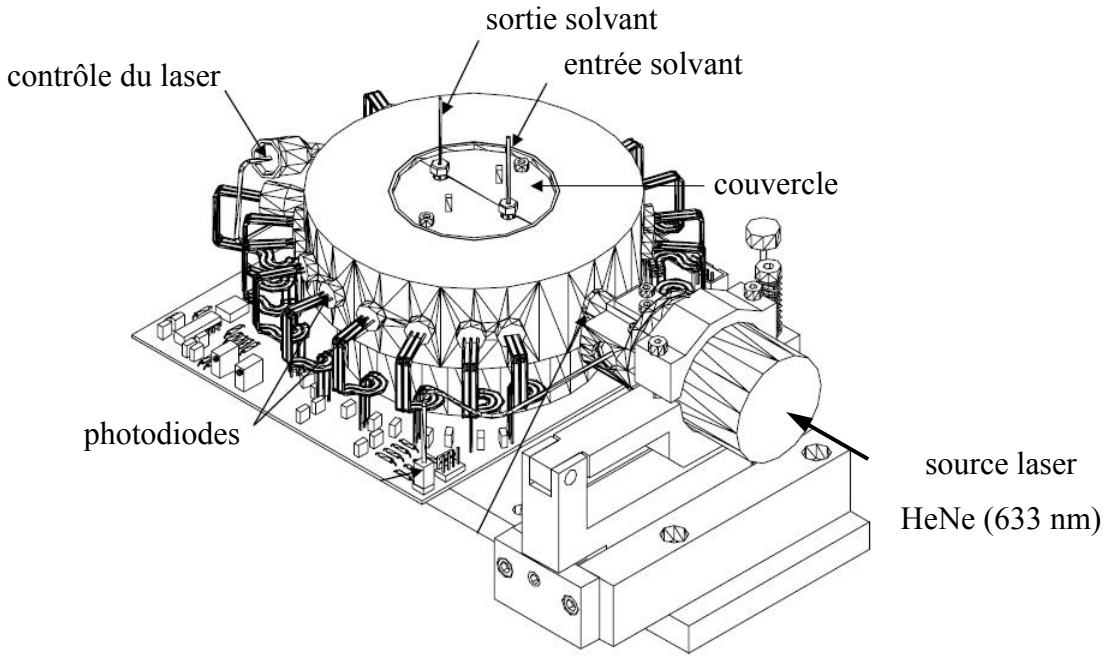


Figure 14 : Schéma de la cellule de mesure du détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (Wyatt Technology).

Tableau 3 : Emplacements des 18 détecteurs par rapport au sens du laser incident.

Canal	θ (Angle « physique ») [(a)]	Canal	θ (Angle « physique ») [(a)]
1	22,5°	10	81°
2	28°	11	90°
3	32°	12	99°
4	38°	13	108°
5	44°	14	117°
6	50°	15	126°
7	57°	16	134°
8	64°	17	141°
9	72°	18	147°

[(a)] Les valeurs réelles changeront en fonction du solvant utilisé.

2.5.2 Procédure

2.5.2.1 Etalonnage et normalisation

L'étalonnage n'est réalisé qu'une fois l'appareil installé pour la première fois ou déplacé. Le détecteur à diffusion de la lumière DAWN DSP devra être étalonné avec du toluène pur et filtré dans la cellule de mesure. Pendant l'étalonnage le logiciel Aastra enregistre la tension arrière du laser (une mesure de l'intensité incidente du laser) et la tension diffusée sur le détecteur à 90° (détecteur 11). Le logiciel Astra arrête également le laser et mesure les tensions de « *black current* » pour ces deux détecteurs. La constante d'étalonnage est alors déterminée basée sur une comparaison du rapport de ces deux tensions (après que les tensions de « *black current* » ont été soustraites) avec le rapport connu (le rapport de Rayleigh pour le toluène).

La normalisation n'est réalisée que lors du changement d'éluant (ou solvant). Pour cela, on injecte un étalon monodisperse de faible masse molaire (étalon polystyrène de M_w = 30 kg/mol à raison de 50 mg dans 20 mL de THF stabilisé au BHT). On détermine ainsi à la fois le volume inter-détecteurs, les paramètres d'élargissement de pics (*band broadening*), et les coefficients de normalisation des photodiodes. Selon le nombre de colonnes, le volume injecté sera de 50, 100 ou 150 µL (50 µL pour une seule colonne et 150 µL pour 3 colonnes).

2.5.2.2 Préparation des solutions de NR

Le solvant après ajout de BHT est filtré à travers une membrane de 0,2 µm (PTFE, Sartorius Stedim Biotech GmbH, Allemagne). Avant mise en solution, les échantillons de NR ont été homogénéisés selon la méthode SMR. Les échantillons synthétiques n'ont pas été homogénéisés. Environ 25 mg (m_e) de l'échantillon sont pesés à l'aide d'une balance de précision. Le flacon vide avec bouchon est pesé sur une balance de précision. On note sa masse m_{f1} (masse du flacon vide avec bouchon). L'échantillon pesé est introduit dans ce flacon puis on ajoute 40 mL de solvant à l'aide d'une éprouvette. On ferme le bouchon hermétiquement pour éviter l'évaporation du solvant. Le flacon est repesé sur une balance de précision. On note sa masse (m_{f2}) (masse du flacon avec l'échantillon et le solvant). La solution est placée à 30°C à l'abri de la lumière dans un bain-marie pendant 14 jours. Pendant les 7 derniers jours, la solution est agitée pendant 1 heure par jour.

La concentration initiale, avant filtration, de la solution de l'échantillon dans le solvant est déterminée selon l'Eq. (29). La solution est ensuite filtrée sur un filtre jetable de 1 µm (Acrodisc, 1 µm, fibre de verre, Pall) avant d'être injectée en SEC-MALS. Le gel total (microgel + macrogel retenus sur le filtre de 1 µm est le pourcentage de la masse retenue sur le filtre par rapport à la masse initiale (Eq. (30)). La concentration de la solution après filtration a été déterminée par SEC-MALS.

$$c = \frac{m_e}{m_{f2} - m_{f1}} \times \mu \qquad (29)$$

avec c la concentration de la solution (mg/mL), m_e la masse de l'échantillon (mg), m_{f1} la masse du flacon vide avec bouchon (g), m_{f2} la masse du flacon avec solution et bouchon (g), μ la masse volumique du solvant (g/mL) ($\mu_{\mathrm{THF}}{}^{25°\mathrm{C}}$ = 0,887 g/mL).

$$\text{Gel (\%)} = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100 \qquad (30)$$

avec c_1 et c_2 les concentrations de la solution avant et après filtration (mg/mL).

2.5.2.3 Injection

La solution est filtrée dans un pilulier à travers un filtre jetable de 1 µm (Acrodisc, 1 µm, fibre de verre, Pall) qui est placé au bout d'une seringue. La filtration doit être faite sans trop forcer pour éviter le bouchage du filtre, ce qui peut créer un taux de gel artificiel. Le pilulier est ensuite placé dans le carrousel de l'injecteur automatique. Les conditions

d'injection sont : un volume d'injection de 50 µL pour les 2 petites colonnes ou 150 µL pour les 3 grandes colonnes, une température des colonnes de 45°C, un débit de 0,35 mL/min pour les 2 petites colonnes ou de 0,65 mL/min pour les 3 grandes colonnes, une température de 35°C pour le réfractomètre.

2.5.2.4 Calculs

Tous les calculs ont été réalisés en utilisant le logiciel Astra. A partir des chromatogrammes de la lumière diffusée multi-angulaire et d'indice de réfraction, il est possible de déterminer la masse molaire moyenne en poids (M_w) et le rayon de giration (R_g) de chaque volume détecté en traçant $Kc/\Delta R_\theta$ en fonction de $\sin^2(\theta/2)$ selon la méthode de Zimm (Figure 15), ou la racine carré de $Kc/\Delta R_\theta$ en fonction de $\sin^2(\theta/2)$ selon la méthode de Berry d'ordre 2.

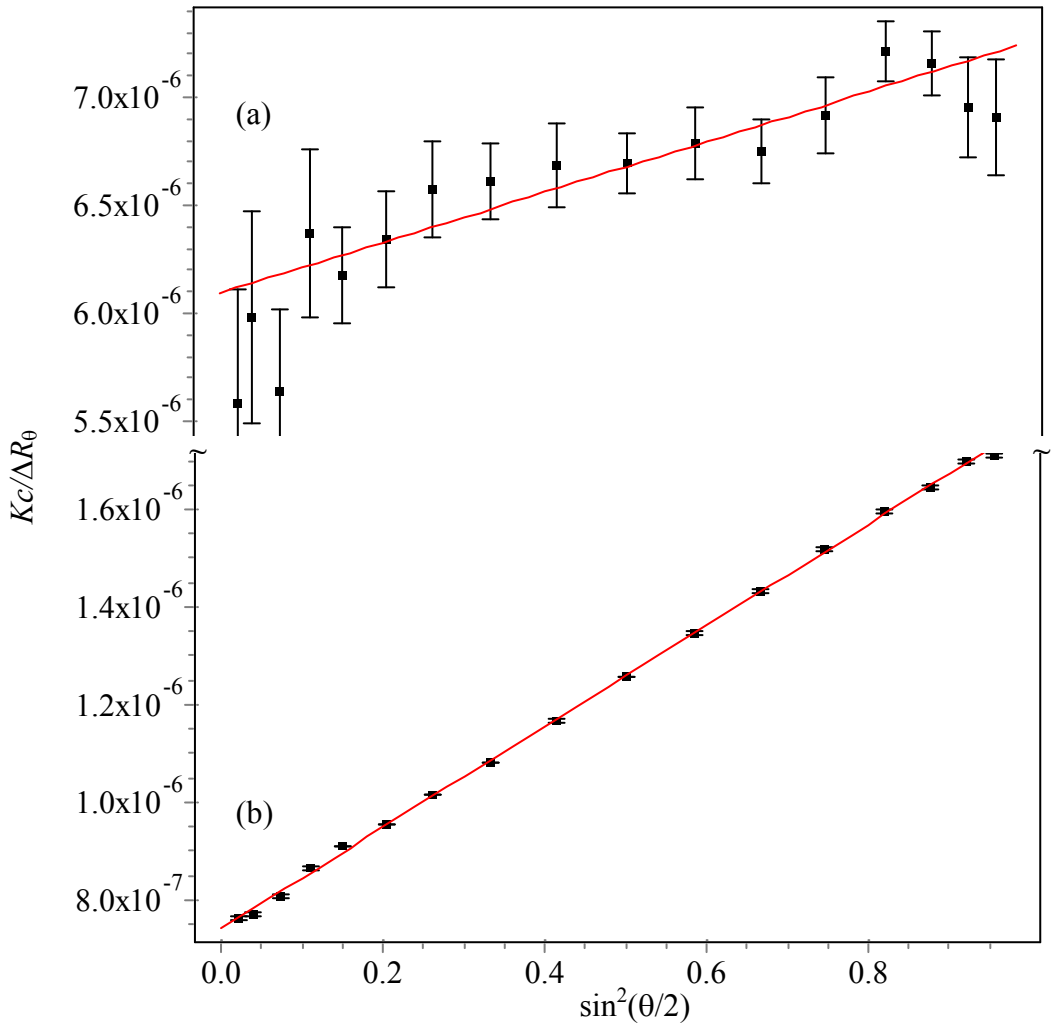


Figure 15 : Extrapolation selon la méthode de Zimm aux pieds (a) et au milieu (b) du pic de chromatogramme d'un échantillon de SR (Natsyn2200).

2.6 Viscosité Mooney à vitesse variable

2.6.1 Principe

La viscosité Mooney (V_R) est une mesure du couple de résistance du NR, chauffé dans une chambre fermée à 100°C (1 min de préchauffage), contre la rotation du rotor à vitesse constante à 2 tr/min (équivalente à une vitesse de cisaillement de 1,6 s^{-1}) pendant 4 min de cisaillement (ISO 289). Cette mesure donne la valeur du couple de contrainte de cisaillement en unité arbitraire et non pas la vraie viscosité. La V_R à vitesse variable consiste à mesurer la V_R à différentes vitesses du rotor.

2.6.2 Matériels

Dans notre étude, nous avons utilisé un viscosimètre Mooney MV3000V (Montech GmbH, Allemagne) qui permet de faire varier la vitesse du rotor entre 0,02 et 5 tr/min.

2.6.3 Procédure

2.6.3.1 Mesure de la viscosité Mooney à vitesse standard

L'échantillon est préchauffé à 100°C pendant 1 min et ensuite le rotor tourne à une vitesse constante de 2 tr/min pendant 4 min. La valeur obtenue au bout de cette durée est prise comme la viscosité Mooney de l'échantillon. La méthode conventionnelle pour écrire la viscosité Mooney est ML (1 + 4) à 100°C, où ML indique la V_R (couple Mooney « Γ ») mesuré en utilisant un grand rotor, « 1 » est le temps de préchauffage et « 4 » est le temps de cisaillement, et « 100 » est la température de la chambre.

2.6.3.2 Mesure de la viscosité Mooney à vitesse variable

Dans cette partie nous introduisons la viscosité Mooney à vitesse variable en montrant sa différence avec la viscosité Mooney simple. Le terme « V_R » est utilisé à la place de ML (1 + 4) à 100°C car le temps de cisaillement varie en fonction de la vitesse du rotor. Pour les vitesses du rotor égale ou supérieure à 0,05 tr/min, la viscosité Mooney est lue après 4 min de cisaillement, pour une vitesse de 0,02 tr/min elle est lue après 8 min (Tableau 4).

Rapport-Gratuit.com

Tableau 4 : Conditions de mesure de viscosité Mooney à vitesse variable.

$V_{R\,X}$ (X : tr/min)	$V_{R0.02}$	$V_{R0.05}$	$V_{R0.1}$	$V_{R0.2}$	$V_{R0.5}$	V_{R1}	V_{R2}	V_{R4}
Vitesse du rotor, Ω (tr/min)	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1	2	4
Vitesse de cisaillement, $\dot{\gamma}$ (s^{-1})	0,016	0,039	0,078	0,157	0,393	0,785	1,571	3,142
Durée de cisaillement (min)	8	4	4	4	4	4	4	4

2.6.3.3 Détermination de la viscosité limite

Pour le calcul de la viscosité limite (η_0) les modèles de Carreau-Yasuda (Eq. (31)) et de Cross (Eq. (32)) ont été testés en utilisant le logiciel « DataFit ». Le modèle de Carreau-Yasuda (Eq. (31)) n'a pas été retenu car les constantes obtenues après modélisation était souvent aberrantes notamment l'indice d'écoulement (n).

$$\eta = \eta_0 \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^a\right)^{(n-1)/a} \tag{31}$$

$$\eta = \eta_0 \left(1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n}\right)^{-1} \tag{32}$$

avec η_0 la viscosité limite, λ un temps caractéristique propre au matériau, n l'indice d'écoulement, a un exposant décrivant la transition entre les régions de viscosité limite et de la loi de puissance.

2.7 Mesure du module complexe

2.7.1 Théorie

Les matériaux viscoélastiques présentent à la fois des comportements visqueux et élastique. Pour la déformation imposée sinusoïdale (fréquence ω) de faible amplitude (Eq. (33)), la réponse en contrainte est également sinusoïdale avec un déphasage δ par rapport à la déformation (Eq. (34)). La contrainte et la déformation sont reliées par un module de cisaillement complexe (G^*) (Eq. (35)). Ce module complexe est une combinaison de module élastique ou stockage (G') et module visqueux ou perte (G'') (partie imaginaire) selon les Eq. (36) & (37).

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t) \tag{33}$$

$$\tau(t) = \tau_0 \exp(i\omega t + \delta) \tag{34}$$

$$\tau(t) = G^*(\omega)\gamma(t) \tag{35}$$

$$G^*(\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \tag{36}$$

$$|G^*(\omega)| = \sqrt{|G'(\omega)|^2 + |G''(\omega)|^2} \tag{37}$$

2.7.2 Matériels

Le module complexe a été mesuré en utilisant un rhéomètre dynamique à cavité oscillante (D-MDR3000, Montech GmbH, Allemagne). Le système est composé d'une chambre biconique sans rotor avec un angle biconique de 7,17° et un diamètre de 41,25 mm (Figure 16). La matrice inférieure connectée au capteur se déplace sinusoïdalement pour déformer l'échantillon à des fréquences spécifiques. L'angle de déformation peut varier entre 0,05 et 90° (taux de déformation en cisaillement de 0,7 à 1255%) et la fréquence de sollicitation peut varier entre 0,0016 et 33,33 Hz (0,1 à 2000 cycles par minute).

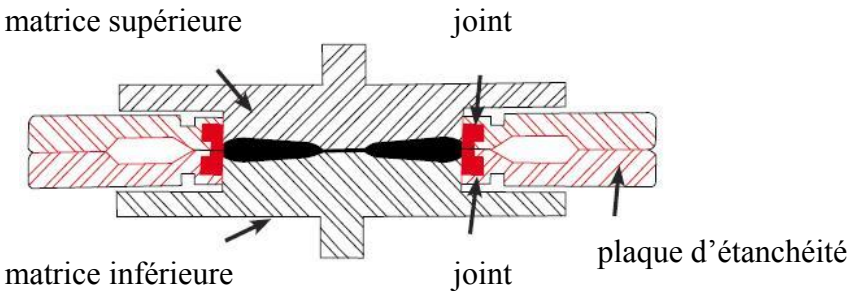


Figure 16 : Système de matrice du rhéomètre D-MDR3000.

2.7.3 Procédure

L'échantillon de NR homogénéisé ou de SR (7±0,2 g) est placé sur la matrice inférieure chauffée à 130°C. Ensuite, la matrice supérieure (chauffée à 130°C) comprime l'échantillon par une pression de 3,5 bars. L'échantillon est préchauffé pendant 3 min. Après cette période de préchauffage, la matrice inférieure oscille à des fréquences

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

comprises entre 0,03 et 16 Hz (balayage de fréquence) avec une déformation de 0,3° (taux de déformation en cisaillement de 4,2%) qui se situe dans le domaine linéaire de déformation (Figure 17). Ces mesures correspondent aux vitesses de cisaillement de 0,008 à 4,2 s^{-1} (Eq. (38)). Pour chaque fréquence utilisée, la matrice inférieure oscille 10 fois (10 répétitions). La durée totale d'une mesure est d'environ 15 minutes.

$$\dot{\gamma} = 2\pi\omega\gamma = 2\pi\omega\ (\theta/\phi) \tag{38}$$

avec $\dot{\gamma}$: la vitesse de cisaillement (s^{-1}), γ: le taux de déformation, θ : angle maximal de déformation de la matrice inférieure (°), ϕ : angle biconique (7,17°), ω : fréquence d'oscillation (Hz).

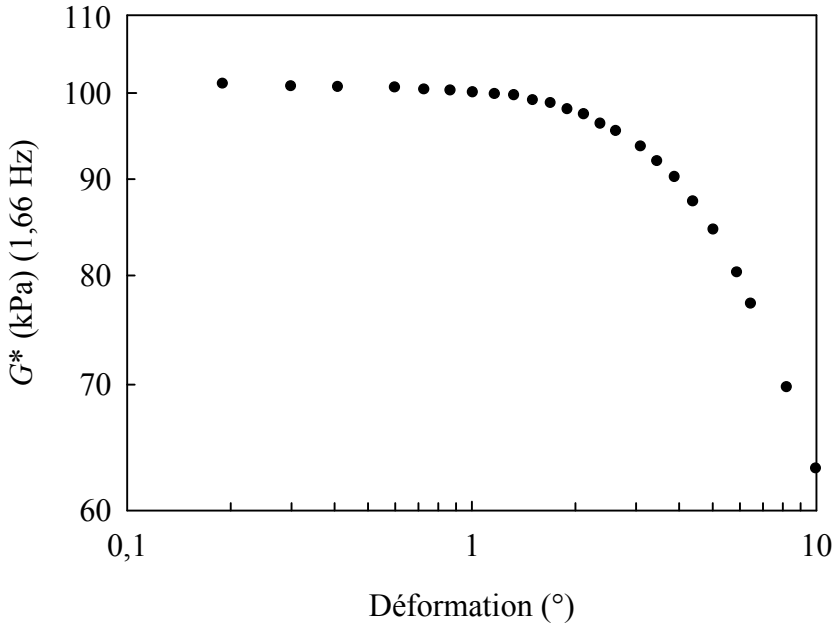


Figure 17 : Le module *G** en fonction de la déformation (fréquence d'oscillation de 1,66 Hz) pour un échantillon de NR (1SAP21) à 130°C.

CHAPITRE 3

CARACTERISATION DE LA MESOSTRUCTURE DU CAOUTCHOUC NATUREL PAR SEC-MALS

3.1 Introduction

La présence de ramifications sur les chaînes et le gel apportent au caoutchouc naturel (NR) ses propriétés rhéologiques particulières, mais complexifient aussi l'étude de sa mésostructure (structure macromoléculaire + gel) et sa variabilité. Actuellement, les connaissances sur la mésostructure du NR sont insuffisantes pour permettre de maîtriser sa variabilité. Notre étude a pour objectif d'apporter plus de connaissances sur la mésostructure du NR par une caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique couplée avec un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (SEC-MALS).

Les premiers travaux présentés dans ce chapitre consistent en une mise au point de la méthode de caractérisation du NR par SEC-MALS. L'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) d'une solution du NR est une constante utilisée en SEC-MALS pour déterminer la concentration et la masse molaire moyenne en poids (M_w). Le dn/dc sera déterminé par un réfractomètre dans des conditions identiques à celles de nos mesures en SEC-MALS. Pour l'analyse du NR en SEC-MALS, la solution est filtrée sur un filtre de porosité de 1 µm pour retenir le gel, qui selon l'échantillon peut être supérieur à 50% de la masse initiale de NR. De ce fait, les M_w obtenues avec ces échantillons sont considérées par certains comme non représentatives du matériau global. Nous allons voir dans la suite de ce manuscrit que ce n'est pas forcément le cas. Nous nous sommes également intéressés au phénomène d'élution anormale observé pour les chaînes de polyisoprène du NR dans les colonnes de la SEC. Il est important d'étudier ce phénomène et son influence sur la détermination des paramètres de la mésostructure. Enfin, nous avons étudié le taux de ramifications des chaînes de polyisoprène du NR. Dans la littérature, les chaînes ramifiées du NR ont été déterminées après fractionnement par précipitations successives. Pour éviter ces étapes de fractionnement successives et les modifications éventuelles de la structure, nous avons donc utilisé la SEC-MALS qui permet de déterminer directement le taux de ramifications.

3.2 Détermination de l'incrément d'indice de réfraction de solutions de caoutchouc naturel et de poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse

3.2.1 Introduction

Pour analyser un polymère par chromatographie d'exclusion stérique couplée à un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (SEC-MALS), l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) de la solution doit être connu. Cette constante indique la variation de l'indice de réfraction de la solution avec sa concentration. Le dn/dc est utilisé pour convertir le signal donné par le détecteur réfractométrique (RI) en concentration. Ensuite, la concentration et le dn/dc sont nécessaires pour le détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire (LS) pour déterminer la mass molaire moyenne en poids (M_w). Etant donné que le dn/dc est un terme au carré dans l'équation de la diffusion de la lumière, une bonne précision de sa valeur est nécessaire pour déterminer la M_w. Pour le caoutchouc naturel, la concentration est également importante pour la détermination de la quantité de gel.

Le dn/dc dépend de la structure chimique du polymère (Chen *et al.*, 1983 ; Puskas *et al.*, 2006a), de la masse molaire moyenne (Margerison *et al.*, 1973 ; Hadjichristidis et Fetters, 1982), du solvant, de la longueur d'onde utilisée et de la température (Ehl *et al.*, 1964). L'effet de la température dépend du couple polymère-solvant. L'augmentation du dn/dc avec la température est relativement faible, et dans certain cas nulle. Pour une augmentation de la température de 10°C, le dn/dc augmente de 2 à 6%. Le dn/dc n'est pas affecté par le taux de ramifications des chaînes du polymère (Ehl *et al.*, 1964), mais il augmente avec la masse molaire moyenne en nombre (M_n) jusqu'à une valeur limite

(Lorimer et Jones, 1972). Hadjichristidis et Fetters (1982) ont montré que le d*n*/d*c* de solutions de poly(*cis*-1,4-isoprène) synthétiques monodisperses dans le cyclohexane à 633 nm atteint sa valeur limite à $M_n \geq 10$ kg/mol. Le d*n*/d*c* augmente avec l'augmentation de l'indice de réfraction du solvant (Eq. (39)) ou la longueur d'onde de la lumière (équation de Cauchy, Eq. (40)).

$$dn/dc = - A\, n + B \tag{39}$$

avec *n* l'indice réfraction du solvant, A et B constantes.

$$dn/dc = A + B / \lambda^2 \tag{40}$$

avec λ la longueur d'onde de la lumière, A et B constantes de Cauchy.

Pour la caractérisation du caoutchouc naturel (NR) et du poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse (SR) par SEC-MALS, en utilisant le détecteur MALS Dawn-DSP de Wyatt Technology, le d*n*/d*c* à 633 nm dans le tétrahydrofurane (THF) est nécessaire. Le THF est le solvant le plus utilisé pour solubiliser les échantillons de NR grâce à sa polarité qui permet de réduire la quantité de gel par rapport à d'autres solvants moins polaires (Allen et Bristow, 1963 ; Ngolemasango *et al.*, 2003). Dans la littérature, les valeurs du d*n*/d*c* des solutions de NR et de SR ont été déterminées aux longueurs d'onde de 436 et 546 nm (Vavra, 1967 ; Reed et Urwin, 1970 ; Angulo-Sanchez *et al.*, 1977) (Tableau 5). Les valeurs varient d'un auteur à l'autre car les échantillons et les conditions utilisées sont différentes, en particulier le solvant. Les valeurs du d*n*/d*c* à 633 nm extrapolées par Angulo-Sanchez *et al*. (1977), à 436 et 546 nm en utilisant l'Eq. (40) sont respectivement 0,154 mL/g et 0,146 mL/g pour des solutions de NR et SR dans le THF. Une valeur plus petite de 0,124 mL/g, à 633 nm, pour le caoutchouc de guayule a été publiée dans le Polymer Handbook (Michielsen, 1999), mais la référence donnée n'est pas la bonne source. On suppose qu'il s'agit de Hadjichristidis et Fetters (1982) qui ont trouvé cette valeur pour des poly(*cis*-1,4-isoprène) synthétiques monodisperses dans le cyclohexane. En utilisant l'Eq. (39), Reed et Urwin (1970) ont montré que le d*n*/d*c* à 546 nm d'une solution de SR dans un solvant peut être déterminé grâce à l'équation d*n*/d*c* = -1,105 *n* + 1,687. A partir de cette équation, le d*n*/d*c* à 546 nm d'une solution de SR dans le THF est de 0,128 mL/g, ce qui est en parfait accord avec Vavra (1967). Les résultats publiés par Reed et Urwin (1970) ne permettent pas de calculer le d*n*/d*c* à 633 nm pour une solution de SR dans le THF, toutefois d'après l'Eq. (40) cette valeur doit être inférieure à celle à 546 nm (0,128 mL/g).

Dans notre étude, les d*n*/d*c* à 633 nm de solutions de poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse (PI) monodisperses et de NR dans le THF à 25 et 40°C ont été déterminés en utilisant un réfractomètre Optilab DSP. La valeur obtenue sera validée en utilisant des étalons de PI monodisperses. L'influence du d*n*/d*c* sur la courbe de conformation sera également étudiée. Les conditions utilisées pour les analyses en SEC-MALS sont celles décrites dans le chapitre « matériels et méthodes ».

Tableau 5 : Valeurs des d*n*/d*c* trouvées dans la littérature pour des solutions du NR et du SR dans le THF.

Référence	Echantillon	Température (°C)	d*n*/d*c* (mL/g)		
			436 nm	546 nm	633 nm
Schulz *et al*. (1956)	NR [(b)]	25	0,149 [(e)]	0,141 [(e)]	0,137 [(f)]
Vavra (1967)	SR [(c)]	25	-	0,128	-
Reed et Uriwin (1970)	SR [(c)]	20	-	0,128 [(e)]	-
Angulo-Sanchez *et al*.	NR [(b)]	25	0,160	0,156	0,154 [(f)]
(1977)	SR [(c)]	25	0,153	0,148	0,146 [(f)]
Michielsen (1999) ? [(a)]	GR ? [(d)]	25	-	-	0,124 ?

[(a)] La valeur publiée dans Polymer Handbook correspond à une référence fausse.

[(b)] NR de feuille fumée.

[(c)] Poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse industriels.

[(d)] Caoutchouc de guayule.

[(e)] Valeurs obtenues par extrapolation à partir d'autres solvants en utilisant l'Eq. (39).

[(f)] Valeurs obtenues par extrapolation à partir d'autres longueurs d'onde en utilisant l'Eq. (40).

3.2.2 Résultats obtenus

3.2.2.1 Détermination du dn/dc

Le Tableau 6 montre les valeurs du d*n*/d*c* à 633 nm des solutions de l'échantillon de NR et des étalons de PI dans le THF obtenues à partir de nos expériences. En général, le d*n*/d*c* augmente avec l'augmentation de la température (Ehl *et al.*, 1964), mais nos résultats montrent aucune différence significative de d*n*/d*c* entre les deux températures de la cellule de 25 et 40°C. Les échantillons de NR contiennent des nanoagrégats même après filtration par un filtre de 1 µm (Kim *et al.*, 2008). Selon Tanaka *et al*. (1997), ces nanoagrégats sont

supposés être composés de chaînes de polyisoprène liées avec des protéines et des phospholipides. Les résultats montrent qu'il n'y a pas de différence significative de d*n*/d*c* entre les échantillons de NR étudiés (échantillons brut et purifié) et des étalons de PI. Ceci signifierait qu'il n'y a pas d'influence des nanoagrégats. Ceci est peut être dû à une faible concentration des protéines résiduelles ou le d*n*/d*c* de ces protéines dans le THF est proche de 0,13 mL/g. Arakawa et Kita (1999) ont montré que le d*n*/d*c* des protéines dans l'eau (0,19 mL/g) diminue avec l'augmentation du pourcentage du solvant organique à 0,11-0,14 mL/g avec 80% de solvant organique.

Tous les échantillons ont des valeurs de d*n*/d*c* entre 0,121 et 0,136 mL/g, avec une valeur moyenne de 0,13 mL/g, qui est plus proche de celle publiée par Vavra (1967) et Reed et Urwin (1970) à 546 nm, que celle de Angulo-Sanchez *et al*. (1977) extrapolée à 633 nm.

Tableau 6 : Valeurs du d*n*/d*c* à 633 nm des solutions des étalons de poly(*cis*-1,4-isoprène) monodisperses (PI) et du NR dans le THF déterminées en utilisant un réfractomètre Optilab DSP [(a)].

Echantillon	Type	Description	d*n*/d*c* (mL/g) [(b)]
Température de la cellule 25°C			
PI7	PI	Etalon de PI, M_w = 270 kg/mol	0,132
PI8	PI	Etalon de PI, M_w = 590 kg/mol	0,129
AB	NR	TSR5CV clone PB217	0,134
AB [(c)]	NR	TSR5CV clone PB217 après extraction des lipides	0,136
Température de la cellule 40°C			
PI8	PI	Etalon de PI, M_w = 590 kg/mol	0,121
AB	NR	TSR5CV clone PB217	0,131
AB [(c)]	NR	TSR5CV clone PB217 après extraction des lipides	0,127

[(a)] Résultats obtenus par nos expériences.

[(b)] L'incertitude des résultats pour les d*n*/d*c* est de ±0,005 mL/g.

[(c)] Les lipides des échantillons du NR ont été extrais par chloroforme/méthanol (1/2).

3.2.2.2 Validation de la valeur du dn/dc

Des étalons de PI avec M_w entre 3,84 et 960 kg/mol ont été utilisés pour valider la valeur du d*n*/d*c* obtenue par nos expériences. La concentration et la M_w ont été utilisées pour vérifier la validité de la valeur du d*n*/d*c* trouvée (0,13 mL/g). La concentration est le paramètre le mieux maîtrisé puisque nous pouvons la contrôler. Pour la M_w, nous devons faire confiance aux valeurs données par le fournisseur. Donc, à notre avis, la concentration est le paramètre le plus important pour vérifier la validité de la valeur du d*n*/d*c*. La Figure 18 montre les ratios de la concentration et de la M_w (les valeurs théoriques divisées par les valeurs obtenues par l'analyse par SEC-MALS) d'un étalon PI7 en fonction du d*n*/d*c*. Les ratios de la concentration et de la M_w sont égales à environ un pour le d*n*/d*c* de 0,13 mL/g. Ceci veut dire que cette dernière est la bonne valeur pour PI7. Pour tous les étalons de PI, les concentrations calculées ne sont pas significativement différentes des valeurs théoriques (Tableau 7). De plus, les M_w calculées de tous les étalons de PI ne sont pas significativement différentes des valeurs théoriques, sauf pour PI2, PI3 et PI4. Pour PI2 et PI3, la différence entre les valeurs calculées et théoriques de la M_w est expliquée par des faibles M_w proche de la valeur limite donnée par Hadjichristidis et Fetters (1982) (10 kg/mol). En tenant compte de leurs résultats, pour PI2 (M_w 3,8 kg/mol), le d*n*/d*c* doit être d'environ de 3% moindre que 0,13 mL/g, donc 0,126 mL/g. Avec cette valeur du d*n*/d*c*, la M_w est égale à 3,5 kg/mol au lieu de 3,2 kg/mol.

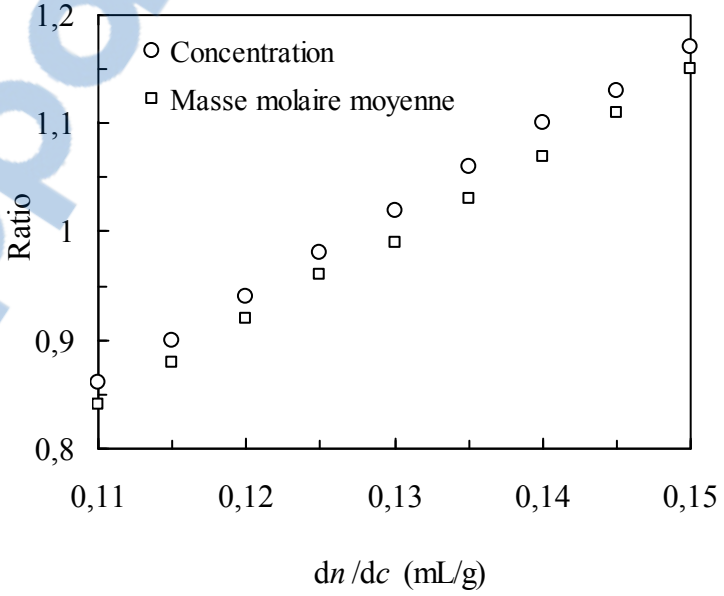


Figure 18 : Ratios de la concentration et de la masse molaire moyenne en poids (M_w) (valeurs théoriques divisées par valeurs calculées par SEC-MALS) en fonction du d*n*/d*c* pour l'étalon PI7 (M_w = 270 kg/mol).

Rapport-Gratuit.com

Tableau 7 : Comparaison des M_w et concentrations théoriques des étalons de PI avec les valeurs obtenues par SEC-MALS avec un d*n*/d*c* = 0,13 mL/g.

Etalon	M_w (kg/mol) [(a)]				Concentration (mg/mL) [(b)]			
	Théorie	Calcul	Différence	[(c)]	Théorie	Calcul	Différence	[(c)]
PI2	3,8	3,2	15,8%	s	2,03	2,03	0%	ns
PI3	7,9	6,3	20,3%	s	2,04	2,05	-0,5%	ns
PI4	22,5	18,9	16%	s	1,54	1,57	-1,9%	ns
PI5	60	55,2	8%	ns	1,54	1,56	-1,3%	ns
PI6	108	109	-0,9%	ns	1,35	1,37	-1,5%	ns
PI7	270	272	-0,7%	ns	1,00	1,02	-2,0%	ns
PI8	590	620	-5,1%	ns	0,82	0,84	-2,4%	ns
PI9	963	904	6,1%	ns	0,78	0,81	-3,8%	ns

[(a)] Les masses molaires moyennes en poids théoriques sont données par le fournisseur.

[(b)] La concentration théorique est celle préparée pour l'injection en SEC-MALS.

[(c)] s ou ns : la différence entre les valeurs théoriques et calculées est significative ($P < 0,01$) ou n'est pas significative.

3.2.2.3 Effet du dn/dc sur la courbe de conformation

La M_w et le rayon de giration (R_g) sont les paramètres utilisés pour déterminer la conformation des chaînes de polymères en solution. L'équation de la courbe de conformation est $R_g = AM_w^{\nu}$, où A est une constante et ν est l'exposant de Flory. Le d*n*/d*c* a une influence sur la M_w, mais pas sur le R_g. Ce dernier est un paramètre dépendant de l'angle de diffusion, et il dépend donc seulement de la pente de la droite $Kc/\Delta R(\theta) = f(\sin^2(\theta/2)$ (Zimm). La variation en d*n*/d*c* n'a aucun effet sur la pente puisque le terme $Kc/\Delta R(\theta)$ pour tous les angles varie proportionnellement avec le d*n*/d*c* (Eq. (9) & (10)). Les équations des courbes de conformation obtenues avec les d*n*/d*c* 0,11 mL/g, 0,13 mL/g et 0,15 mL/g sont respectivement $R_g = 0,0156M_w^{0,592}$, $R_g = 0,0172M_w^{0,592}$ et $R_g = 0,0187M_w^{0,592}$. Le d*n*/d*c* a une influence sur la constante A mais pas sur le ν.

3.2.3 Conclusion

Dans cette étude, nous avons montré qu'il n'y a pas de différence significative de d*n*/d*c* entre différents types d'échantillons de caoutchouc naturel et d'étalons de poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse monodisperses, ni entre les deux températures testées (25 et

40°C). La valeur moyenne du d*n*/d*c* à 633 nm dans le THF est de 0,13 mL/g. Cette valeur a été validée par des étalons de poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse monodisperse dont les M_w variaient entre 3,84 to 960 kg/mol. Le d*n*/d*c* a une influence sur la courbe de conformation, l'origine varie avec le d*n*/d*c*, mais l'exposant de Flory reste inchangé. Les nanoagrégats n'ont à priori pas d'influence significative sur le d*n*/d*c* des solutions de NR car la valeur de d*n*/d*c* est proche de celle des étalons de poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse monodisperse.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

3.3 Characterization of natural rubber using size-exclusion chromatography with online multi-angle light scattering: Study of the phenomenon behind the abnormal elution profile*

* Publication n°1: Kim, C.; Morel, M.H.; Sainte Beuve, J.; Guilbert, S.; Collet, A.; Bonfils, F. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1213, 181-188.

Natural and synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) were characterized by size-exclusion chromatography coupled with an online multi-angle light scattering detector (SEC–MALS). Unlike synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) (SR), natural rubber (NR) samples showed anomalous elution profiles. The beginning of elution was very similar to SR but, after a certain elution volume, the molar masses of the eluting macromolecules increased with elution volume instead of continuing to decrease, which resulted in an upturn curve profile. Adding tetrabutylammonium bromide (TBABr) to THF (solvent and mobile phase) removed this phenomenon. In addition, using different concentrations of TBABr showed that TBABr had two simultaneous actions. TBABr reduced the abnormal elution profiles and the quantity of aggregates (insoluble part or gel). These results mean that the main phenomenon involved in abnormal elution was delayed entities adsorbing on the column packing. Their delayed elution was responsible for the artificial increase in molar masses, especially at high elution volumes. The results obtained suggest that these entities are very compact and have a sphere-like structure.

3.3.1 Introduction

Natural rubber from *Hevea brasiliensis* in a good solvent, for poly(*cis*-1,4-isoprene) (PI), always leads to an insoluble fraction, the gel (associations between PI chains), and a soluble fraction, with more or less branched PI macromolecules. The gel in NR lies behind associations between PI chains due to junctions by non-isoprene compounds (proteins {Grechanovskii, 1974 #8;Karino, 2007 #156} and lipids (Tanaka, 2001)).

Subramaniam (1972) was the first to characterize the macromolecular structure of NR by size-exclusion chromatography (SEC). Subramaniam (1972) highlighted the clonal variability of the inherent macromolecular structure of NR, just after tapping. The inherent molar mass distributions (MMD_0) differed from one clone to another, as did the properties of raw NR once processed (Yip, 1990 ; Bonfils et Char, 2005). NR from *Hevea brasiliensis* has a very high weight-average molar mass (M_w) ranging from 500 kg/mol to more than 1,000 kg/mol depending on the samples studied (Bonfils et Char, 2005 ; Tarachiwin *et al.*, 2005). Today, for a more complete characterization of NR macromolecular structure, SEC–MALS is a very versatile technique since the multi-angle light scattering (MALS) detector provides absolute M_w, along with the radius of gyration ($\langle s^2 \rangle^{1/2}$ or R_g) throughout the chromatogram. This combination of M_w and a size parameter (R_g), in the case of polydisperse polymers, can be used to obtain information about the shape of polymer chains (Flory exponent, ν, Eq. (41), also known as the scaling parameter (Marcelo *et al.*, 2005)) and the distribution of branching (Teraoka, 2002).

$$R_g = \mathrm{A} M_w^{\nu} \tag{41}$$

No studies by SEC–MALS on the structure of NR from *Hevea brasiliensis* have been reported to date, unlike many other polymers, be they synthetic (Gerle *et al.*, 1999 ; Laguna *et al.*, 2001 ; Yu *et al.*, 2005) or natural (Wittgren et Porsch, 2002 ; Bushman *et al.*, 2006 ; Rolland-Sabaté *et al.*, 2007). Only Bushman *et al.* (2006) mentioned characterization by SEC–MALS on natural rubber from two lettuce species giving no chromatogram but only M_w (1,270–1,382 kg/mol), radius of gyration (69–80 nm) and Flory exponent values (0.36–0.43). The method used for extrapolation at zero angle was not given.

This work presents the study of the structure of samples of natural and synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) using SEC–MALS. Three different model samples of natural rubber (NR) and two commercial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprenes) (SR) (Natsyn2200, IR305) were analyzed. The study was focused on understanding the abnormal elution observed for raw NR without any purification, and to identify the phenomenon behind it. Indeed, our main objective is to develop a SEC–MALS characterization of raw industrial NR to link structure parameters to rheological behaviour. Finally, an additional study on influence of filters porosity, used to filter solutions before injection in SEC, is presented.

3.3.2 Experimental

3.3.2.1 Material

The NR samples used for this study were all TSRs (Technically Specified Rubber) (Table 8). They were prepared in a rubber processing factory in Cambodia. All the grades were prepared from fresh latex, except for TSR10 grade. The latex was coagulated at pH 5.2 with formic acid and allowed to coagulate for 16 h. The coagulum was fed into a crusher, then to three roll crepers and finally into a shredder to obtain crumbs. The crumbs were dried in an air-dryer (Li-Hoe) at 110–120°C for 3 h. Because of the importance of clonal origin on the quality of NR (Yip, 1990 ; Bonfils *et al.*, 2005), NR samples were prepared from the latex of a single clone (PR107). Sample 1SAP21 (Table 8) was a TSR10 grade prepared by natural coagulation of latex followed by 4 days of coagulum maturation before processing. Samples AJ and AN (Table 8) were prepared by acid coagulation (formic acid) of fresh field latex, it was a TSR5 grade. Samples AM and CB (Table 8) were prepared like the latter, but neutral hydroxylamine sulphate (NHS) was added to the latex prior to coagulation with formic acid. The sample was therefore TSR5CV grade (CV for constant viscosity), a special grade not prone to storage hardening. NHS inhibits the storage hardening of rubber as described by Sekhar (1962).

Two synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) were Natsyn2200 (Goodyear chemical) and IR305 (Kraton polymers) and were used directly as received.

3.3.2.2 SEC-MALS analysis

The samples (25±5 mg) were dissolved in tetrahydrofuran (THF, 40 mL, HPLC grade) stabilized with 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT), with or without

tetrabutylammonium bromide (TBABr, Section 3.3.3). For a better repeatability, three solutions were prepared for every sample and each solution was injected once. The values of gel rates and average molar masses are the mean of the three injections for every sample. After 14 days, the solutions were filtered (Acrodisc 1 µm, glass fibre, Pall) and injected in SEC, excepted for Section 3.3.3.4 of results and discussion. In this last section, the influence of filter porosity was tested with filters of 1 µm porosity (Acrodisc 1 µm, glass fibre, Pall) and 0.45 µm porosity (Acrodisc PSF, PTFE membrane, Pall). Knowing the exact initial concentration of the sample solutions and determining the injected quantity, after filtration and elution, made it possible to determine the insoluble or gel rate.

The SEC equipment consisted of an online degasser (Elite^{TM}, Alltech), a Waters 515 pump, a refractive index detector (Waters 2410) and a multi-angle light scattering detector (Dawn DSP, Wyatt Technology). The columns were two Styragel HMW 6E mixed bed columns (20 µm, 300 mm × 4.6 mm I.D.) (Waters) with a guard column. The columns were maintained at 45°C. The mobile phase was THF, with or without TBABr (Section 3.3.3) at a flow rate of 0.35 mL/min; the injected volume was 50 µL.

All diode detectors at all 18 angles in the MALS instrument were normalized using a THF solution of low polydisperse polystyrene standard (M_w = 30.3 kg/mol, Wyatt Technology). The same solution was used to determine the interconnection volume between the two detectors (0.235 mL). The basic theory of determining the weight-average molar mass and radius of gyration for a dilute solution of a macromolecule is well known and was already described numerous times in the literature (Andersson *et al.*, 2003 ; Yu *et al.*, 2005). The weight-average molar masses and radius of gyration at each slice of the chromatogram were calculated using Berry method for extrapolation in Astra software version 5.3.1 (Wyatt Technology). The order of polynomial fit used with Berry method was two. Fourteen angles, from angle 3 (32°) to angle 16 (134°), were used for calculation.

For a synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) in THF, the Polymer Handbook gives a differential refractive index increment (d*n*/d*c*) value equal to 0.124 mL/g at 633 nm (Michielsen, 1999). The value we obtained with the differential refractometer Optilab DSP (Wyatt Technology) was 0.130 mL/g for natural rubber; that value was used in this study for all natural and synthetic polyisoprene samples.

3.3.3 Results and discussion

For this study (Sections 3.3.3.1–3.3.3.3), three chromatographic conditions were used chronologically (1) columns never treated with TBABr, using pure THF as solvent, to solubilize samples, and as mobile phase (Section 3.3.3.1), (2) THF with various concentrations of TBABr used as solvent and mobile phase (the same lot of solvent prepared to solubilize samples and to use as mobile phase) (Section 3.3.3.2) and (3) columns were flushed overnight with THF containing TBABr then used with pure THF as mobile phase (samples were solubilized in pure THF before injection) (Section 3.3.3.3). In summary, the samples were always injected in SEC with the same solvent for solubilization and mobile phase, as usual.

3.3.3.1 Qualitative description of SEC elution curves

Figure 19a shows the weight-average molar masses (M_{wi}) as a function of elution volume for a synthetic and a natural poly(*cis*-1,4-isoprene). For the synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) (Natsyn2200), as expected, M_{wi} decreased linearly as the elution volume increased, up to a point around 5.8 mL. From this elution volume a slight deviation from linearity can be observed. At this elution volume, the signal-to-noise ratio still sufficient cannot be incriminated for the deviation. From an elution volume around 6.2 mL, the signal of the LS detector was too weak and large data fluctuations were found because of a poor signal-to-noise ratio. For the NR sample (1SAP21), M_{wi} as a function of elution volume (V_e) did not follow the same trend as the synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) (SR). The beginning of the elution was similar to SR, decrease of M_{wi} with V_e, but with a lower slope. At a V_e of about 5.5 mL the slope changed and from a V_e in the region of 6.1 mL M_{wi} increased. It appears from these results that fractions of NR with an identical M_{wi} eluted at different elution volumes. The same behaviour was observed for the root mean square radius ($\langle s^2 \rangle^{1/2}$), also known as the radius of gyration (R_{gi}), as a function of elution volume (Figure 19). If we observe the baselines of the chromatograms (SR and NR, insert Figure 19b), the NR baseline from the LS detector did not come back to the initial point, compared to the SR sample. This phenomenon shows that some macromolecules, most probably large entities, were delayed and eluted at a large elution volume where, according to the size-exclusion theory, only small molecules are expected. Figure 20 shows the plots of molar masses (M_{wi}) versus the elution volume for the three NR samples analyzed (1SAP21 or TSR10, AJ or TSR5 and AM or TSR5CV60, see Section 3.3.2 and Table 8 for

the difference between types of NR). In fact, the tail varied depending on the NR grade (Figure 20), particularly depending on the gel rate (Table 8). The less gel there was in the sample (Table 8) involved, the less abnormality there was in the elution profile and, as a result, a lower number-average molar mass (M_n) (Table 8). For the synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene), containing about 20% of gel (Table 8), a slight abnormal elution was observed. This anomalous elution behaviour for NR, especially for samples 1SAP21 and AJ, may be due to the fact that large entities are delayed during the elution process. This type of abnormal elution has already been observed mainly for several special polymers (polymacromonomer (Gerle *et al.*, 1999), poly(diphenoxyphosphazene (Laguna *et al.*, 2001), dendrimer (Percec *et al.*, 1998), or partly crosslink alkyd resins (Vareckova *et al.*, 2006)). All these polymers are hyperbranched and/or rigid polymers. Because of the polarity of THF, there is general agreement that the phenomenon is not linked to adsorption between the column packing and part of the polymer, but due to physical interactions (entanglements) between microgel or hyperbranched macromolecules and the column packing according to Podzimek *et al*. (2001) works. Recently, Gaborieau *et al*. {, 2008 #161} assigned the abnormal elution observed for many polymers to artefacts during data treatment because of a poor signal-to-noise ratio, but not due to branching. It can be seen on Figure 19 that this reason cannot explain our results because abnormality started for high signal-to-noise ratio.

Table 8: Gel rate, number-average molar mass (M_n), weight-average molar mass (M_w), *z*-average molar mass (M_z) and the *z*-average radii of gyration (R_{gz}) calculated integrating the all distribution, before treatment of the columns with TBABr [(a)] (3 replicates/sample).

Sample [(b)]	Type [(c)]	Gel rate [(d)] (%)	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)	M_z (kg/mol)	R_{gz} (nm)
Natsyn2200	Synthetic PI	24 (2)	550 (10)	1,400 (10)	3,440 (10)	110 (0.5)
IR305	Synthetic PI	1.5 (0.5)	1,070 (20)	2,140 (20)	3,140 (20)	118 (0.4)
AM	TSR5CV	11.4 (2.5)	570 (50)	1,500 (70)	2,900 (140)	109 (2.2)
AJ	TSR5	16 (2.9)	810 (30)	1,670 (70)	2,900 (140)	109 (3.1)
1SAP21	TSR10	35.3 (1.5)	1,150 (20)	1,640 (20)	2,630 (150)	104 (0.4)

[(a)] TBABr: tetrabutylammonium bromide. [(b)] All samples were analyzed as described in Section 3.3.2 (two Styragel HMW 6E mixed bed columns, 20 µm, 300 mm × 4.6 mm I.D., flow rate 0.35 mL/min) before TBABr treatment. [(c)] PI: poly(*cis*-1,4-isoprene); see Section 3.3.2 for specification of NR types. [(d)] The value in brackets is the standard deviation.

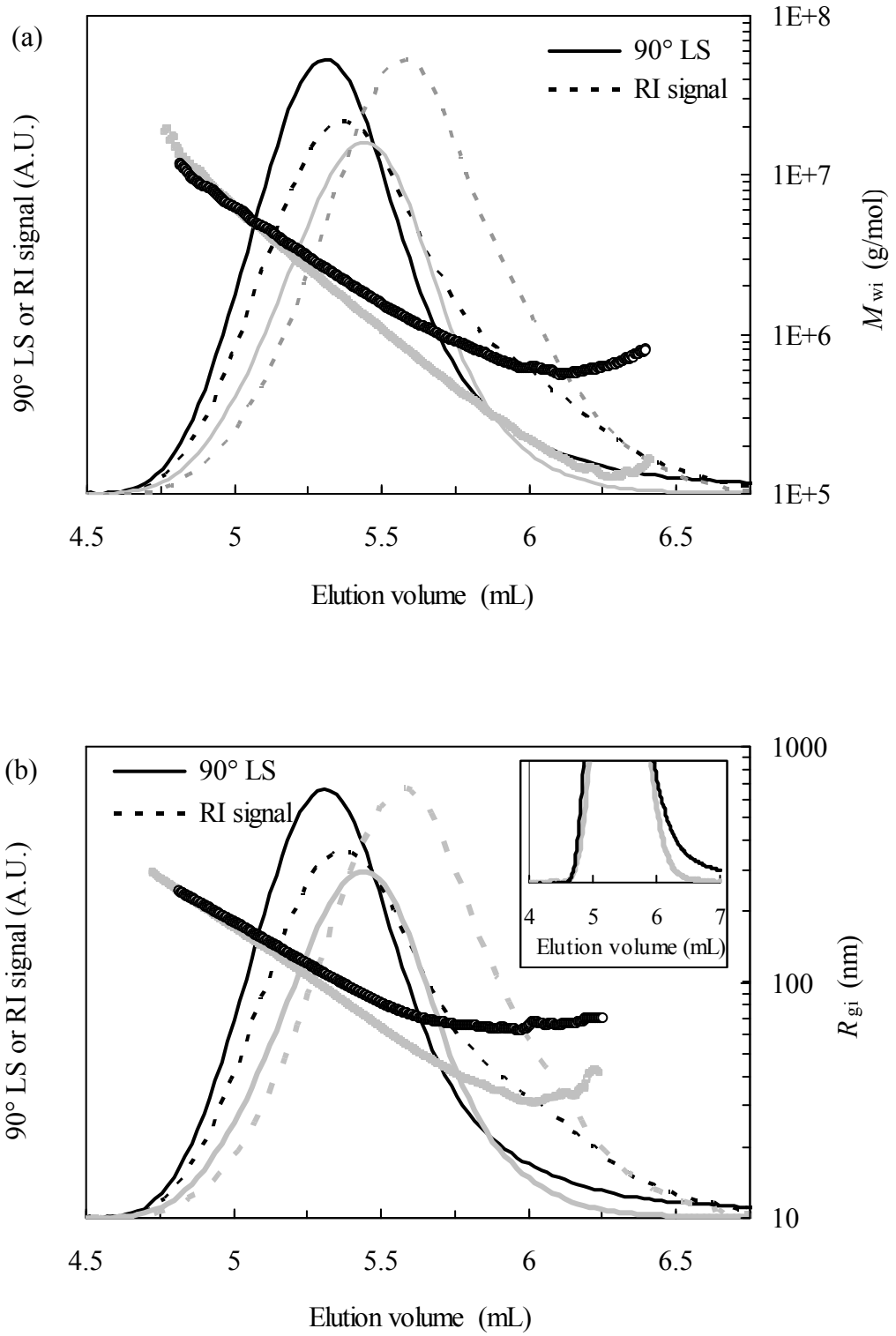


Figure 19: Chromatograms showing the refractometer (RI) and light scattering (LS, 90°) signals; (a) the molar masses (M_{wi}) and (b) the radius of gyration (R_{gi}) as a function of elution volume of Natsyn2200 (▫) and AJ (▪) samples.

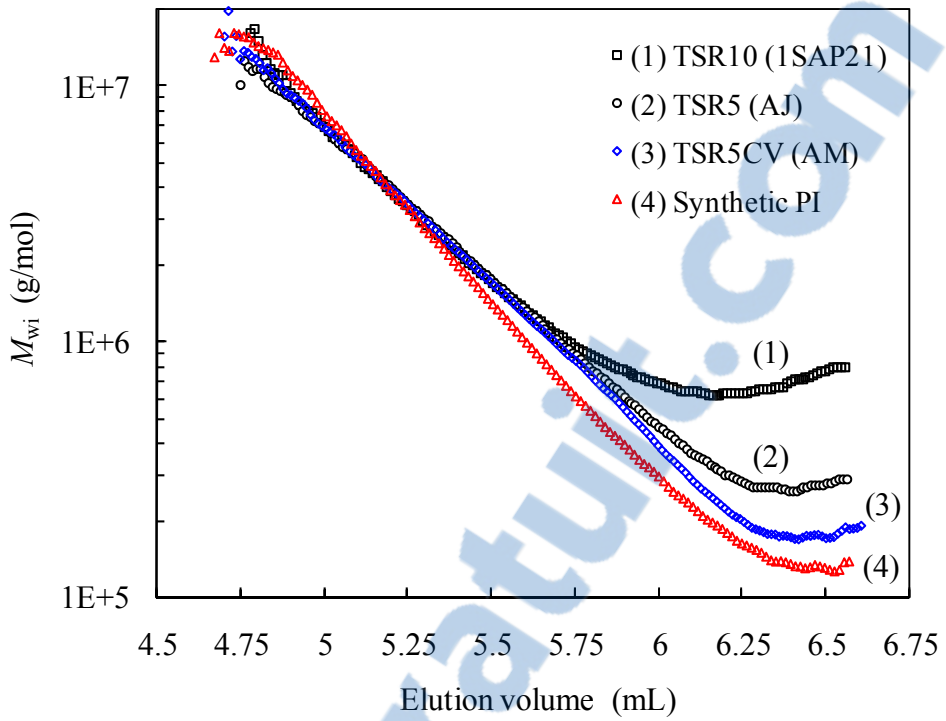


Figure 20: Plots of weight-average molar masses (M_{wi}) versus elution volume for three NR samples and a synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) (Natsyn2200).

3.3.3.2 Effect of tetrabutylammonium bromide on the elution profile

Despite the existence of microgel in NR, which might explain the behaviour of NR samples on the basis of Podzimek's (2001) hypothesis, adsorption cannot be excluded totally for NR. According to the structure of poly(*cis*-1,4-isoprene) chains in NR proposed by Tanaka's team (Tanaka, 2001 ; Tarachiwin *et al.*, 2005) (Figure 21), it cannot be excluded that the delayed entities for NR was due to adsorption of the polar ends of the chains (protein and phospholipid) on the column packing. Non-size exclusion effects are often mentioned with polar polymers analyzed in the aqueous phase (Volet et Lesec, 1994 ; Wittgren et Porsch, 2002). Salts have to be used to avoid delaying some of the macromolecules by adsorption on the column packing (Volet et Lesec, 1994 ; Marcelo *et al.*, 2005). To test this hypothesis for NR, tetrabutylammonium bromide was added to THF to solubilize the NR samples and to the THF used as the mobile phase for their analysis by SEC–MALS. TBABr in THF (0.1% or ≈ 1 g/L) was used by Laguna *et al.* (2001) to analyze poly(diphenoxyphosphazene) by SEC–MALS, but no explanation was given for its use. In our experiments, several concentrations of TBABr (25–1,000 mg/L, 0.078–3.1 mM) were tested. Ammonium surfactants can act as catalysts for the oxidation of

unsaturated hydrocarbons (Orlinska *et al.*, 2005). Consequently, oxidation of the analyzed natural and synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) was checked before going any further. Figure 22a shows that the M_w for the synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) samples stayed constant up to a TBABr concentration of 200 mg/L and M_w decreased drastically with more TBABr in the solution. The NR samples did not show any significant oxidation up to a TBABr concentration of 500 mg/L (Figure 22b). NR sample exhibited more resistance to oxidation compared to SR because of the presence of natural antioxidants in this polymer (Hasma et Othman, 1990).

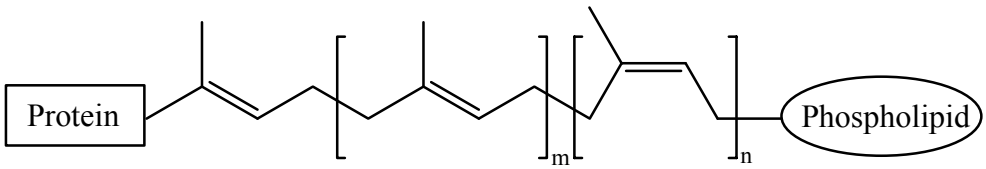


Figure 21: Structure proposed for poly(*cis*-1,4-isoprene) chains in natural rubber from *Hevea brasiliensis* (see Tarachiwin *et al*. (2005)), links between protein and poly(*cis*-1,4-isoprene) are assumed to be physical bonds, as for links between phospholipids and poly(*cis*-1,4-isoprene) chains.

For NR sample 1SAP21, the tail quickly reduced under the effect of TBABr, which appeared qualitatively optimum at a concentration of 50 mg/L (Figure 23). At the optimum concentration of TBABr in the mobile phase (50 mg/L), and for higher concentrations, it was found that the LS signal returned sooner to the initial baseline, in comparison with the NR sample injected without TBABr in the mobile phase (Figure 24). For the TSR5CV sample (AM), the NR sample with the lower tail (Figure 20) and gel rate (Table 8), TBABr had no significant action and consequently M_n remained constant, as for synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) (results not shown). In addition, Figure 25 shows that increasing the concentration of TBABr in THF led to a decrease in gel rate for the two NR samples 1SAP21 and AM, though TBABr had no effect on the gel rate for the synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) Natsyn2200. Adding TBABr to THF made it possible to break down part of the interaction involved in gel formation, but not all, because a plateau was seen from a TBABr concentration of around 50 mg/mL (Figure 25). As gel in synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) is essentially covalent gel, it is logical that TBABr had no effect on gel rate of Natsyn2200. In NR, it can be imagined that two types of interaction, or links, lie behind gel

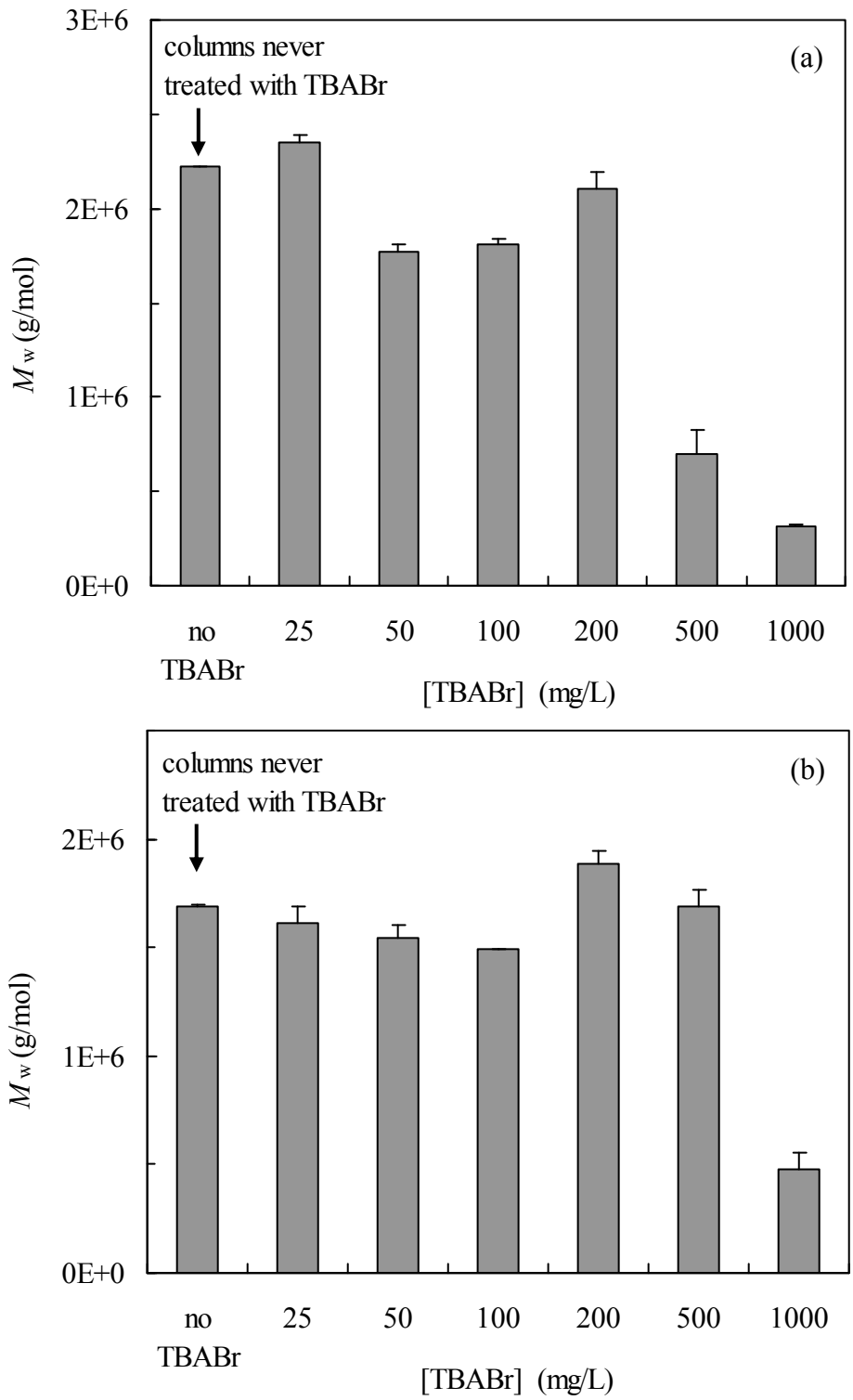


Figure 22: Influence of TBABr concentration on oxidation for (a) a synthetic PI (IR305, same behaviour as for Natsyn2200, results not shown) and (b) a NR sample (1SAP21, same behaviour as for AM, results not shown) (always same concentration of TBABr in THF used in solvent and mobile phase).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

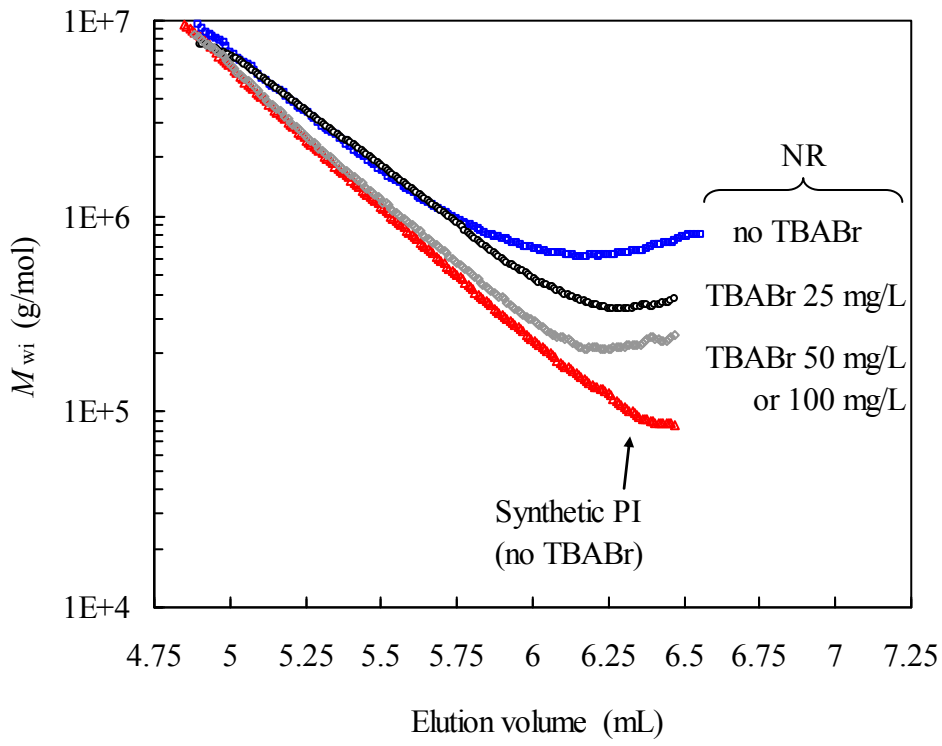


Figure 23: Logarithmic plots of molar masses (M_{wi}) as a function of elution volume for a synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) (Natsyn2200) and NR sample 1SAP21 analyzed with different concentrations of TBABr in THF.

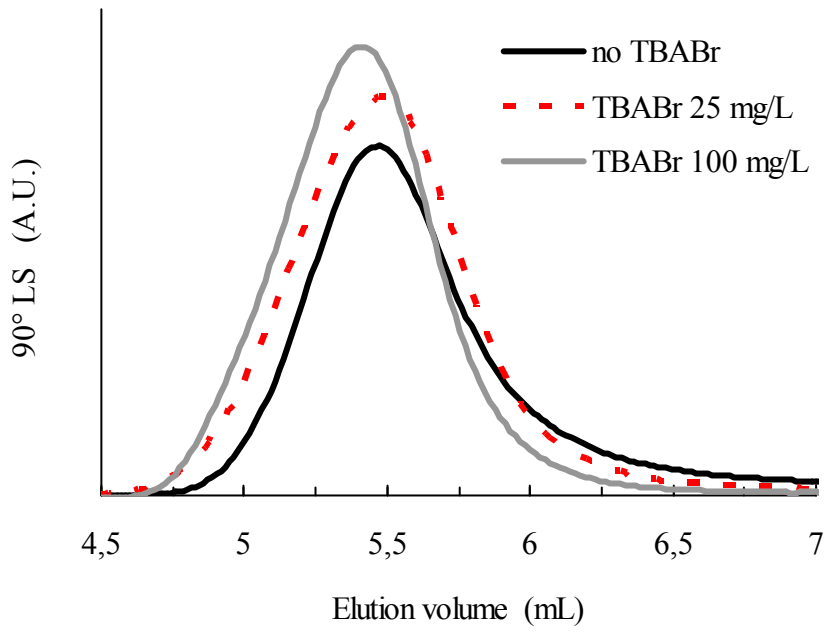


Figure 24: Chromatograms showing the light scattering (LS, 90°) signal for the NR sample 1SAP21 (no TBABr means the columns were never treated with TBABr).

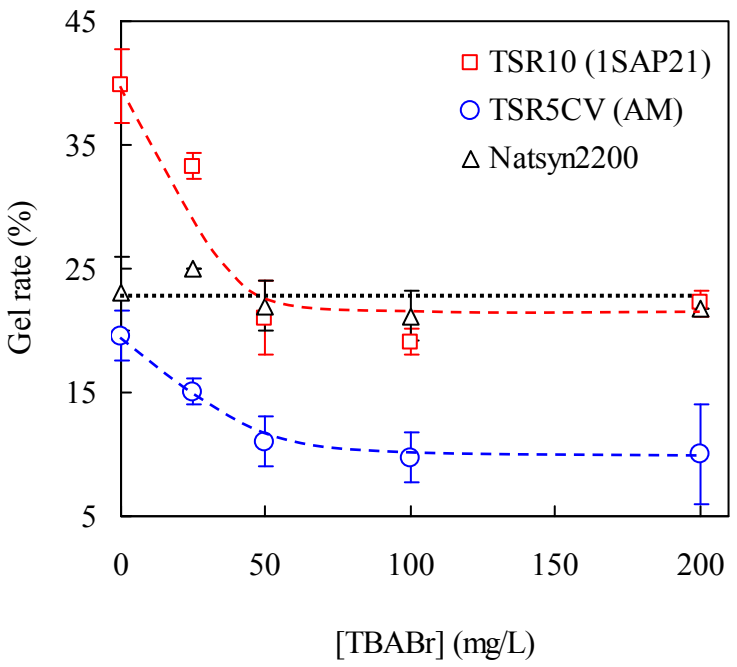


Figure 25: The effect of TBABr concentration in THF on gel rate for the two NR samples (AM, 1SAP21) and a synthetic sample (Natsyn2200) (curves on the graph are just guides for the eyes used to approximate tendencies).

formation for the samples analyzed. One type of interaction, broken by an ionic surfactant, is probably physical interaction, which tallies with the proposal of Tanaka's team (Tarachiwin *et al.*, 2005). They suggested the gel was a network which junctions are physical crosslinks between the end-chains (proteins and lipids, Figure 21). The other type of interaction can be covalent links formed during processing of NR and its storage after processing. Indeed, NR is known to be prone to the so-called storage hardening which generates crosslinks, and gel, by reaction of so-called abnormal groups (carbonyls, amines, epoxy) (Sekhar, 1962 ; Burfield et Gan, 1977). At this point, it can be noted that the more gel in the NR sample, the more abnormality in SEC elution (tail) and therefore a greater TBABr effect on the elution profile and consequently on M_n.

Plotting R_{gi} versus M_{wi} (conformation plot) for the NR samples treated with 100 mg/L of TBABr (Figure 26) revealed that both the synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) and the NR sample (1SAP21) analyzed with columns never treated with TBABr (solvent and mobile phase being THF) had a Flory exponent (ν) of 0.52. For the NR sample, the upturn for M_{wi} less than 1 million g/mol, corresponding to the abnormality of the elution profile

for the higher elution volumes, was not taken into account for calculation of ν. The NR sample (1SAP21) analyzed with 100 mg/L of TBABr in THF no longer had an upturn for 1 million g/mol because of TBABr action as described earlier (Figure 23). On the other hand, for the higher M_{wi} (2×10^6 to 10^7 g/mol), the Flory (ν) exponent decreased drastically to 0.38 (Figure 26). Two reasons can explain the decrease in ν: either a reduction in the thermodynamic quality of the solvent through TBABr addition, or the presence of branched macromolecules, or compact nano-aggregates (sphere-like). At this stage of the study it can be imagined that the two reasons were involved. Indeed, while this concentration of TBABr (100 mg/L) had no effect on the Flory exponent for both the synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) analyzed (results not shown), large entities such as nano-aggregates can be more sensitive to solvent quality.

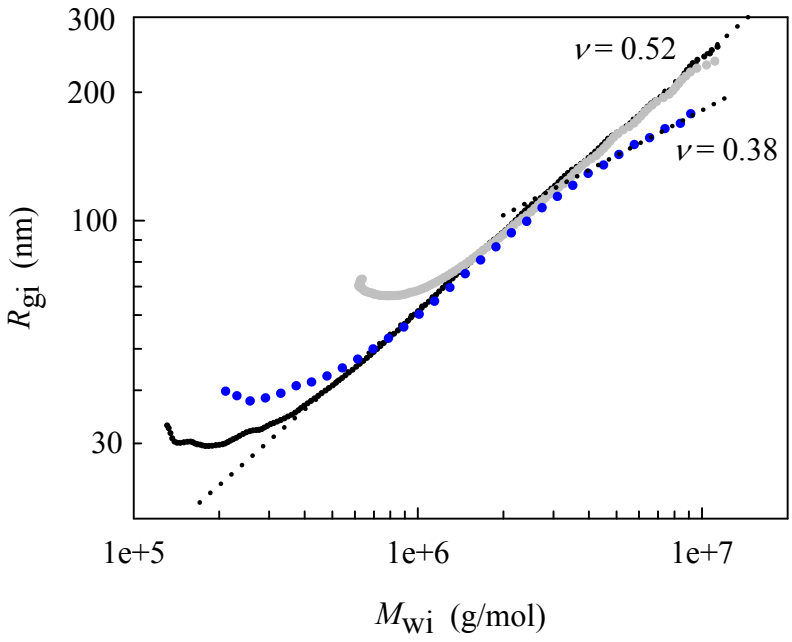


Figure 26: Log–log plots of R_{gi} versus M_{wi} for the synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) Natsyn2200 (▪) and NR sample 1SAP21 (▫) before TBABr treatment of the columns and NR sample 1SAP21 with 100 mg/mL of TBABr in the mobile phase (•).

3.3.3.3 Characterization of assumed nano-aggregates

The NR samples were injected in SEC in pure THF (solvent and mobile phase), after the treatment of the columns with TBABr. This treatment consisted to flow through the columns a TBABr solution in THF (3 g/L) during 24 h, to be sure to neutralize all polar sites on columns packing. After 24 h, the mobile phase was replaced by pure THF and the

system allowed stabilizing for 4 h. Figure 27 shows injection of the NR sample 1SAP21 in pure THF (solvent and mobile phase), after treatment of the columns with TBABr. Large entities (assumed nano-aggregates) appeared on the chromatogram very early before the elution volume corresponding to normal macromolecules ($V_e \approx 4.7$ mL). The R_g and average molar masses for the assumed nano-aggregate population were calculated from the region defined by the two vertical bars in Figure 27. These nano-aggregates, eluting between 3.5 and 4.7 mL, amounted to about 10% to 15% of the total material injected in SEC (Table 9), assuming the same d*n*/d*c* as poly(*cis*-1,4-isoprene). For the following discussion, the first peak was not considered because of very low RI signal and high variability in the data obtained (Table 9). Considering only the second peak of nano-aggregates (Figure 27), they appeared to be very compact entities with very large molar masses ($3.6\times10^6 < M_n < 4.4\times10^6$ g/mol), low polydispersity ($1.02 < I_p < 1.1$) and a rather low R_g (116–125 nm) given the high M_n (Table 9). Depending on the R_g calculated, it was quite low for the entities eluting so early ($3.5 < V_e < 4.7$ mL). Indeed, poly(*cis*-1,4-isoprene) chains with a R_g value of about 115 nm eluted at 5.3 mL. The hydrodynamic volume of those entities was therefore rather higher than the poly(*cis*-1,4-isoprene) chains. These results, a low R_g and a high apparent hydrodynamic volume, suggest that these entities were not random coil polymers but more probably sphere-like entities. Indeed, micelles (Kai Wu *et al.*, 2005) or microgels (Boyko *et al.*, 2007) are characterized by ratios R_h/R_g (R_h for hydrodynamic radius) higher than for real random coil ($R_h/R_g = 0.64$ (Teraoka, 2002)). Kai Wu *et al*. (2005) found this ratio for nano-micelles ($15 < R_g < 25$ nm) varying between 1.6 and 1.8. Quite the same values were given by Boyko *et al*. (2007) for microgels whose R_g were about 150–225 nm. As previously mentioned, Tarachiwin *et al*. (2005) suggested polyisoprene chains in NR had the two end chains linked one to a peptide (or protein) and the other one to a phospholipid (or a fatty acid) (Figure 21). This structure has a certain homology with the zwitterionic end ω-functionalized monodisperse polyisoprenes studied by Hadjichristidis *et al*. (1999). These types of polymers, terminated at one end by a dipolar group (Figure 28) had the property to form micelles especially in cyclohexane. This property was very dependant of the molar mass of the zwitterionic homopolymer: the lower the molar mass the higher the degree of association to form micelles. The degree of association depends also on the polarity of the end groups and the solvent. In addition, Davidson *et al*. (1988) showed that the addition of 1–5% of *n*-heptanol in cyclohexane reduced greatly aggregation rate of zwitterionic polyisoprene. The same phenomenon was observed for natural rubber, adding 10% of ethanol in cyclohexane

decreased significantly the gel rate (from 46% to 15%) (Allen et Bristow, 1963). On the basis of these results and assuming more polar end groups for NR, it can be postulated that in the case of NR, the short chains are involved in the formation of nano-micelles. One other possibility would be the presence of hydrophobic protein aggregates in the nano-aggregates. Additional experiments are necessary to go further for elucidation of the structure and composition of these nano-aggregates.

It was very important to treat the columns with THF plus TBABr just before the analysis. Indeed, over time the peaks corresponding to the nano-aggregates tended to decrease and to elute at a higher elution volume (Figure 29). This phenomenon means that TBABr was washed out of the columns over time when using pure THF and adsorption on the column packing increased. This result confirms that, for NR samples, the main factor delaying nano-aggregates is most probably adsorption on the column packing.

Table 9: Nano-aggregates of three NR samples characterized by SEC-MALS (solvent: pure THF) (3 replicates/sample).

Sample [(a)]	Type [(a)]	Quantity [(b, c)] (% w/w)	$M_n \times 10^{-3}$ (kg/mol)	$M_w \times 10^{-3}$ (kg/mol)	$M_z \times 10^{-3}$ (kg/mol)	I_p	R_g (nm)
Both peaks calculated together (see Figure 27)							
AM	TSR5CV	9.9 (0.1)	4.0 (0.2)	4.8 (0.3)	7.0 (0.9)	1.20	114 (1)
AJ	TSR5	14.7 (0.4)	4.5 (0.1)	5.4 (0.2)	7.4 (0.4)	1.18	124 (1)
1SAP21	TSR10	14.9 (1)	4.7 (0.7)	5.6 (0.1)	7.5 (1.3)	1.20	125 (7)
First peak calculated alone (see Figure 27)							
AM	TSR5CV	1.4 (0.1)	10.3 (0.7)	11.6 (1.1)	13.3 (1.8)	1.13	110 (2)
AJ	TSR5	1.5 (0.4)	12.0 (0.7)	13.1 (0.7)	14.4 (0.8)	1.09	124 (2)
1SAP21	TSR10	1.3 (0.1)	12.4 (1.6)	13.4 (1.6)	14.6 (1.5)	1.08	128 (5)
Second peak calculated alone (see Figure 27)							
AM	TSR5CV	8.5 (0.2)	3.6 (0.2)	3.7 (0.2)	3.73 (0.2)	1.02	116 (1)
AJ	TSR5	13.2 (0.4)	4.2 (0.1)	4.3 (0.1)	4.45 (0.1)	1.03	123 (1)
1SAP21	TSR10	13.6 (1)	4.4 (0.6)	4.8 (0.1)	5.55 (1.6)	1.10	125 (9)

[(a)] See Section 3.3.2 for specification of NR types. [(b)] %, w/w of material injected in SEC, based on d*n*/d*c* = 0.130 mL/g. [(c)] The value in brackets is the standard deviation.

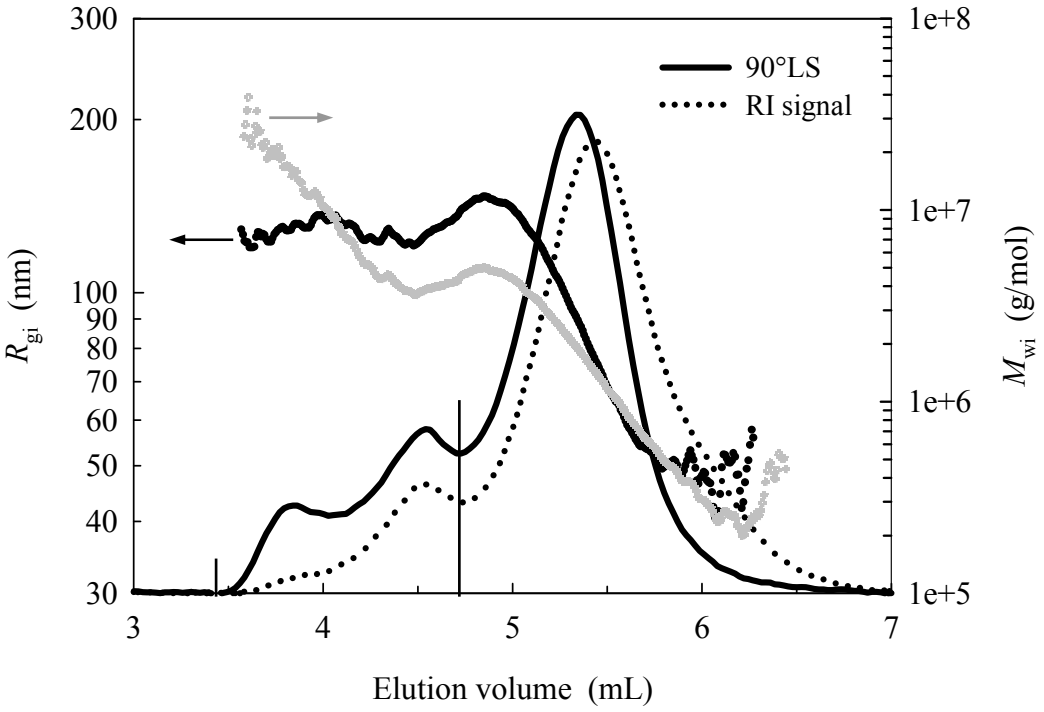


Figure 27: Chromatograms showing the refractometer (RI) and light scattering (LS, 90°) signals, the molar masses (M_{wi}) and the radius of gyration (R_{gi}) as a function of elution volume for NR sample 1SAP21 injected in pure THF (solvent and mobile phase) after treatment of the columns with THF plus TBABr (3 g/L) 24 h before injection.

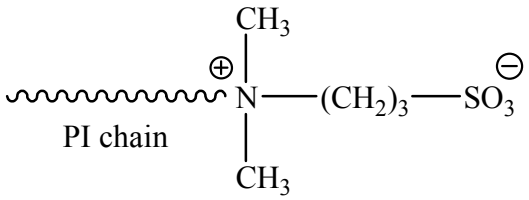


Figure 28: Example of the structure of an end group for zwitterionic end group ω-functionalized polyisoprene (PI) studied by Hadjichristidis *et al*. (1999).

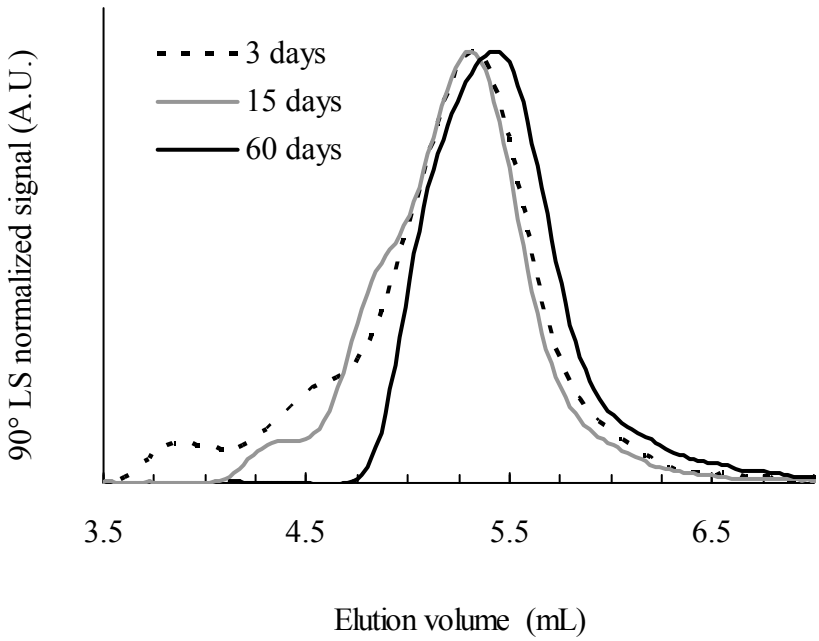


Figure 29: Chromatograms showing the light scattering (LS, 90°) signals as a function of elution volume for NR sample 1SAP21 injected in pure THF (solvent and mobile phase) 3, 15 and 60 days after treatment of the columns with THF plus TBABr (3 g/L).

3.3.3.4 Influence of filter porosity

Filtering NR solutions through 0.45 µm filters (PTFE membrane) gave chromatograms changed, lower average molar masses and higher apparent gel rates compared to results obtained after filtration through 1 µm filters (glass fibre membrane) (Figure 30) (Table 10). Three NR samples of different grades were tested. The sample BC (TSR5CV) had a gel rate increasing from 28% (1 µm) to 47% (0.45 µm). The sample AN (TSR5) had a gel rate increasing from 32% (1 µm) to 54% (0.45 µm). And the sample 1SAP21 (TSR10) had a gel rate increasing from 54% (1 µm) to 73% (0.45 µm). As in the case of NR samples, the gel rate of Natsyn2200 also increased, from 24% to 79%, and the average molar masses decreased after filtration through 0.45 µm compared to 1 µm. IR035 had a negligible gel rate at 1 µm. Filtering IR305 solution either through 1 µm or 0.45 µm gave the same results for gel rates and average molar masses. For all samples (Table 10), filtering first through 1 µm then 0.45 µm (double filtration) gave the same results as filtration through 1 µm only. Absent of gel for the sample IR305, there was no blockage and hence no retention of macromolecules when the 0.45 µm was used. Higher increase of apparent gel rate of Natsyn2200 compared to NR samples explains the blocking of the pore by gels was more or less rapid depending on the nature of gels. For NR samples and

Natsyn2200, the gels progressively reduced the porosity of the 0.45 µm filter, resulted in an artefact increasing of apparent gel rates and decreasing of average molar masses due to retention of macromolecules, especially high molar masses. Bonfils and Char (2005) in a previous study on this subject misinterpreted this phenomenon by proposing an over-shearing of the polyisoprene chains on the membrane of the filter. Filtering solutions through 1 µm filter could remove only gel and did not cause the retention of macromolecules. It is therefore important to filter solutions of natural rubber through filters of porosity of 1 µm instead of, or before to filter through 0.45 µm porosity.

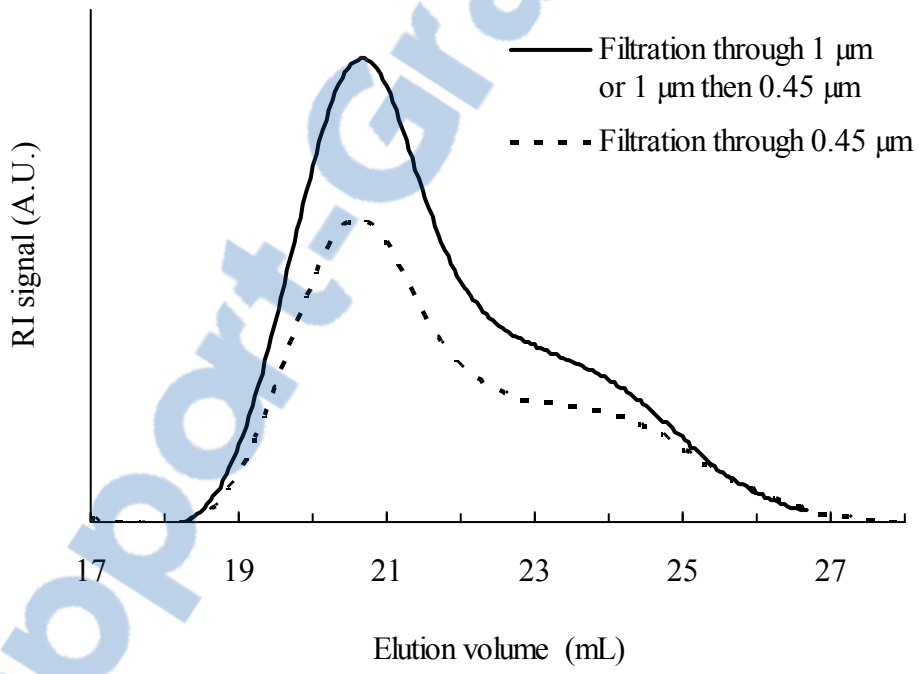


Figure 30: Chromatograms showing the refractometer signal (RI) as a function of elution volume of a NR solution (AN) after filtrations through 0.45 µm, 1 µm and double filtration through 1 µm then 0.45 µm.

Rapport-Gratuit.com

Table 10: Effect of filtration on apparent gel rates and average molar masses of natural and synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) samples after filtrations through filters of different porosities [(a)].

		Gel [(c, d)] (% w/w)			M_n (kg/mol)			M_w (kg/mol)		
		Filters			Filters			Filters		
Sample [(b)]	Type [(b)]	0.45 µm	1 µm	1 µm + 0.45 µm	0.45 µm	1 µm	1 µm + 0.45 µm	0.45 µm	1 µm	1 µm + 0.45 µm
CB	TSR5CV	47 (4)	28 (1)	29 (1)	540 (40)	620 (10)	630 (3)	1,250 (50)	1,360 (20)	1,340 (20)
AN	TSR5	54 (3)	32 (1)	34 (3)	600 (50)	850 (40)	810 (30)	1,260 (50)	1,490 (50)	1,460 (50)
1SAP21	TSR10	73 (3)	54 (2)	54 (2)	520 (50)	810 (70)	880 (20)	1,010 (50)	1,250 (60)	1,310 (90)
Natsyn2200	PI	79 (6)	24 (2)	26 (1)	300 (20)	460 (50)	450 (10)	860 (100)	1,000 (120)	1,090 (10)
IR305	PI	3 (2)	1 (1)	2 (2)	1,050 (20)	1,080 (70)	1,050 (60)	2,220 (30)	2,180 (30)	2,150 (20)

[(a)] PLgel mixed-A 300 mm × 7.5 mm I.D., 20 µm, Polymer Laboratories, Amherst, MA, USA, at a flow rate of 0.65 mL/min in THF.

[(b)] See Section 3.3.2 for specification of NR types.

[(c)] %, w/w of material injected in SEC.

[(d)] The value in brackets is the standard deviation.

3.3.4 Conclusion

The study of the filter porosity revealed the importance of filtering the solutions of rubber either on 1 µm porosity or on 1 µm then 0.45 µm to avoid blocking of the 0.45 µm filters and artefacts. The gel rate will be overestimated and the average molar masses underestimated.

SEC–MALS characterization of NR samples showed an abnormal elution profile at high elution volumes, with the phenomenon depending on the gel rate in the NR sample. Compared to a synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene), after regular elution at small elution volumes, the molar mass of the eluting natural polyisoprene increased with an increasing elution volume. By this phenomenon, molar masses of NR measured by SEC–MALS must be used with caution.

The addition of different concentrations of TBABr in THF led to a reduction in elution volume of large entities responsible for abnormal elution; and a decrease in gel rate probably by breaking up interactions between the poly(*cis*-1,4-isoprene) chains. An analysis of NR samples in pure THF (solvent and mobile phase) after treatment of the columns with a solution of TBABr in THF (3 g/L) made it possible to separate the large entities from the poly(*cis*-1,4-isoprene) chains, with the former eluting earlier. These results argue in favour of adsorption of the large entities on the column packing.

These large entities are assumed to be nano-aggregates having a very compact structure comparable to a sphere, probably nano-gels or nano-micelles. At this stage of our research, it is not very clear why the nano-aggregates are visible, with columns treated with TBABr, in pure THF as mobile phase but not if the mobile phase contains TBABr. Knowing composition of NR, it can be thought that proteins are involved in the nano-aggregates. Studies are in progress in our laboratory to understand these phenomena and for a more complete characterization of these nano-aggregates.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

3.4 La quantité variable de gel dans le caoutchouc naturel a-t-elle un impact sur les paramètres de la structure macromoléculaire obtenus par SEC-MALS ?

3.4.1 Introduction

Le caoutchouc naturel (NR) en solution contient du gel qui peut varier, selon l'échantillon et le solvant utilisé, d'environ 10% à plus de 50%. Ce gel en quantité variable est éliminé par filtration avant la caractérisation en chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Par conséquent, on peut se poser des questions sur la représentativité des paramètres de la structure macromoléculaire du NR déterminés par SEC vis-à-vis du matériau initial, du moins pour des taux de gels importants. Cette étude avait donc pour objectif principal de connaître l'impact de la quantité de gel du NR sur les paramètres de la structure macromoléculaire obtenus par SEC-MALS. Le gel dans la solution est dissocié par ajout dans le THF soit de bromure de tétrabutylammonium (TBABr), soit de trifluoroacétate de 1,1,3,3-tétraméthylguanidinium (TMGTFA) à différentes concentrations. Les solutions de NR avant et après ces traitements ont été analysées par SEC-MALS pour comparer leurs paramètres mésostructuraux.

3.4.2 Résultats obtenus

Selon l'analyse en SEC-MALS, l'échantillon 1SAP21, mis en solution dans le THF pur (témoin), a une masse molaire moyenne en nombre (M_n) de 810 kg/mol, une masse molaire moyenne en poids (M_w) de 1 280 kg/mol, une masse molaire moyenne en *z* (M_z) de 2 170 kg/mol et un taux de gel de 54% (Tableau 11). Après traitements avec le TBABr et

le TMGTFA, quelque soit la concentration utilisée, les masses molaires moyennes et les DMM ne sont pas significativement différentes de celles du témoin (Tableau 11, Figure 31). Toutefois, on observe une baisse significative du taux de gel après les traitements. Le taux de gel diminue avec l'augmentation des concentrations du TMGTFA et du TBABr utilisées (Figure 32), de 54% à 46% après un traitement avec 140 mg/L ou 0,3 mM (mmol/L) de TMGTFA, et à 30% après un traitement avec 200 mg/L ou 0,62 mM de TBABr (Tableau 11).

Le taux de gel a diminué à cause de la dissociation des chaînes du NR dans le gel formé par des interactions physiques, notamment celles des protéines (Voznyakovskii *et al.*, 1996). Pour une bonne illustration, la Figure 33 présente schématiquement les chaînes associées dans le gel et les chaînes libres en pelotes statistiques. Après les traitements, les chaînes libérées passent ainsi dans la fraction soluble. Malgré tout, les masses molaires moyennes et les DMM de la fraction soluble restent inchangées (Tableau 11, Figure 31). Ceci signifie qu'une partie non négligeable du gel est statistiquement composé de chaînes de NR ayant une DMM identique à celle des chaînes dans la fraction soluble. Toutefois, tout le gel ne peut pas être totalement dissocié par les traitements utilisés. En effet, une partie du gel, appelé le gel chimique, formé par des liaisons covalentes (Sekhar, 1962), ne peut pas être désagrégée par ces traitements.

Dans la littérature, la guanidine est une base forte qui est utilisée pour catalyser la transestérification des lipides par le méthanol ou l'éthanol (Ulf *et al.*, 1996). Les électrons appariés sur les atomes d'azote assurent la fonction catalytique. Toutefois, dans notre étude, la guanidine se trouve sous forme de sel TMGTFA. Les électrons appariés sont donc occupés par des protons provenant du TFA. Le TMGTFA peut jouer un rôle de sel chaotropique qui casse les interactions entre les protéines (Tseng *et al.*, 2004). Ce mécanisme favoriserait la désagrégation d'une partie du gel formé par des interactions physiques entre des protéines se trouvant aux bouts des chaînes (Voznyakovskii *et al.*, 1996 ; Tanaka *et al.*, 1997). Par ailleurs, la polarité du solvant pourrait être aussi une hypothèse probable car l'augmentation de la polarité du solvant favorise la dissociation de gel formé par des interactions physiques (Allen et Bristow, 1963).

Tableau 11 : Effets des traitements au TBABr et au TMGTFA sur les paramètres de la mésostructure d'un échantillon de NR (1SAP21).

Traitement	Concentration [a]		M_n	M_w	M_z	Taux de gel
	(mg/L)	(mM)	(kg/mol)	(kg/mol)	(kg/mol)	(%) [b]
Témoin			810 (80)	1 280 (70)	2 170 (40)	54 (4)^{A}
TMGTFA	35	0,076	770 (40)	1 230 (40)	2 010 (70)	49 (3)^{AB}
	140	0,3	810 (80)	1 280 (90)	2 150 (120)	46 (3)^{BC}
TBABr	25	0,077	820 (40)	1 300 (40)	2 170 (20)	41 (4)^{C}
	200	0,62	760 (70)	1 230 (80)	2 090 (110)	30 (4)^{D}

[a] La concentration du TBABr ou TMGTFA dans la solution du NR dans le THF.

[b] Les lettres indiquent des groupes de moyennes sans différence significative (t-test, $P < 0,05$).

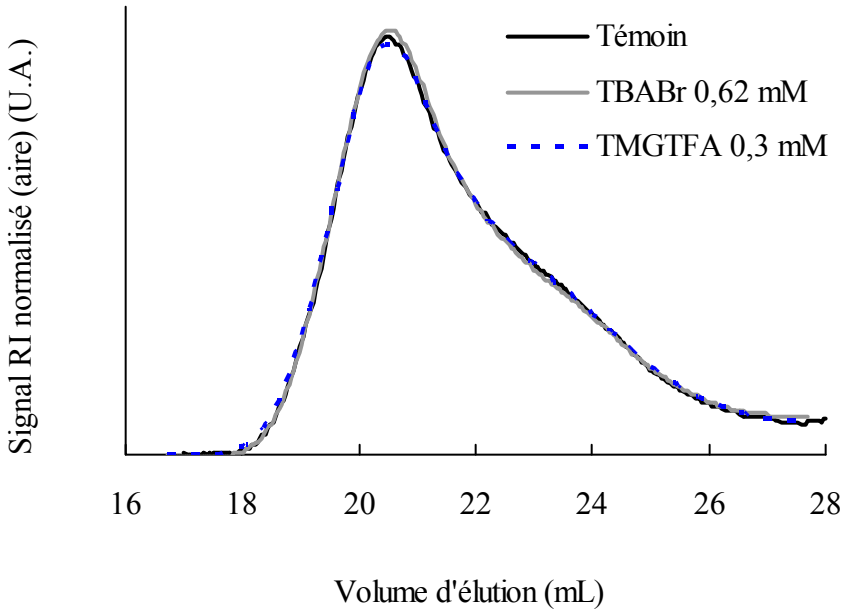


Figure 31 : Indice de réfraction du chromatogramme indiquant la distribution des masses molaires du NR après les traitements avec 200 mg/L ou 0,62 mM de TBABr et avec 140 mg/L ou 0,3 mM de TMGTFA.

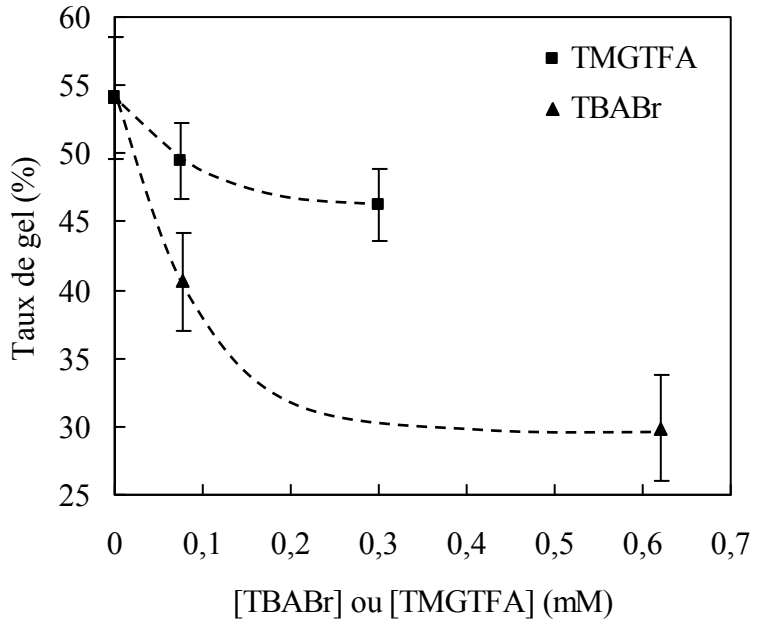


Figure 32 : Evolution du taux de gel en fonction de la concentration du TBABr et du TMGTFA (échantillon 1SAP21).

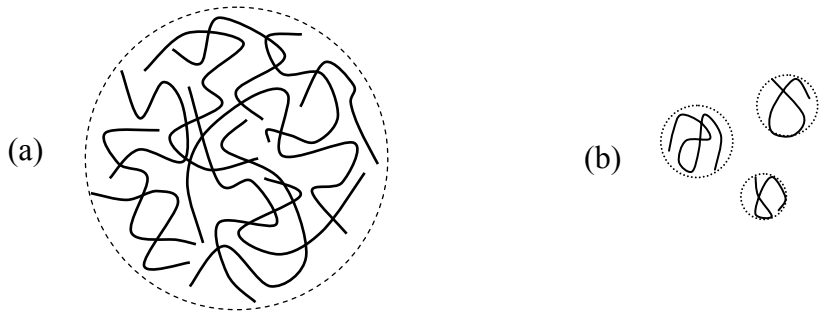


Figure 33 : Représentations schématiques (a) des chaînes de NR associées par des interactions physiques dans le gel et (b) des chaînes du NR en pelote statistique en solution diluée.

Nous nous sommes également intéressés à l'étude de l'influence du TBABr dans le cas d'un échantillon qui subit un durcissement au stockage (TSR10, 1SAP21) et d'un échantillon qui présente un faible taux de gel (TSR5CV, AM). La Figure 34 montre l'évolution des taux de gel des échantillons 1SAP21 (0 et 6 mois de stockage après homogénéisation) et AM après traitements avec le TBABr. Le taux de gel de l'échantillon 1SAP21 a augmenté de 40% à 54% après 6 mois de stockage à cause du phénomène de durcissement au stockage (Sekhar, 1962). Cet écart reste inchangé après traitements avec le

TBABr (Figure 34). Ceci signifie que le durcissement au stockage serait essentiellement dû à la formation du gel chimique qui ne peut pas être décomposé par le TBABr. L'échantillon AM présente un faible taux de gel par rapport à l'échantillon 1SAP21. Son taux de gel a diminué de 20% (témoin non-traité, THF pur) à un plateau minimal de 10% après traitement avec 0,31 mM (ou 100 mg/L) de TBABr (Figure 34). Le plateau minimal correspond au taux de gel chimique insensible au traitement avec le TBABr. Le taux de gel chimique de l'échantillon AM est inférieur à celui de l'échantillon 1SAP21 car le traitement avec le sulfate d'hydroxylamine empêche la formation de gel par des réticulations chimiques des chaînes (Sekhar, 1962).

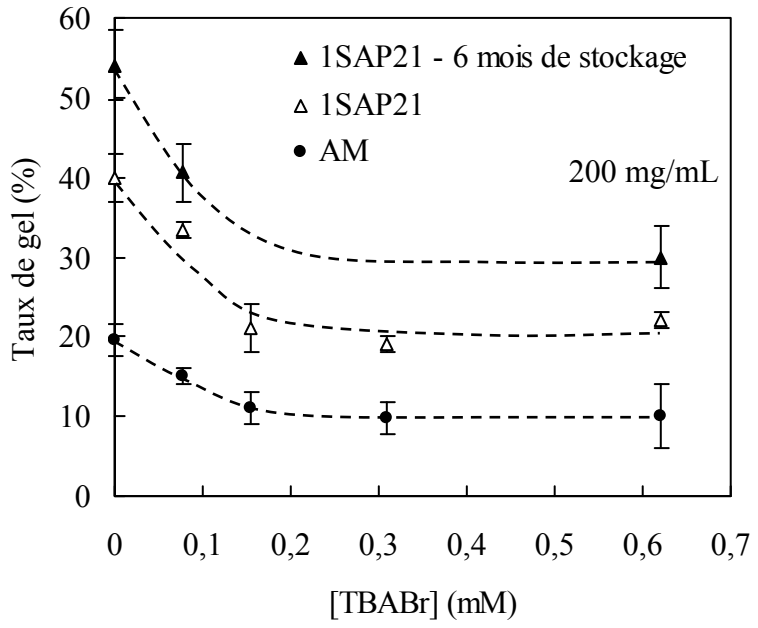


Figure 34 : Evolution du taux de gel des échantillons 1SAP21 (résultats obtenus à 0 et 6 mois de stockage après homogénéisation) et AM en fonction de la concentration du TBABr.

3.4.3 Conclusion

Le traitement de solution de NR par le TBABr ou le TMGTFA réduit le taux de gel sans modifier les masses molaires moyennes et la distribution des masses molaires. Ceci signifie qu'une partie non négligeable du gel est formé par des chaînes de polyisoprène ayant la même distribution des masses molaires que celle dans la fraction soluble. Toutefois, la partie non solubilisée du gel qui représente entre 10 et 30% de la masse initiale reste inconnue.

3.5 Influence de l'élution anormale sur les paramètres de structure macromoléculaire obtenus par SEC-MALS

3.5.1 Introduction

Les solutions de NR présentent une élution anormale en SEC-MALS. La courbe d'élution des masses molaires en fonction des temps d'élution ($\log(M_i) = f(V_e)$) remonte avec l'augmentation du volume d'élution, probablement à cause de l'adsorption des nanoagrégats compacts sur la colonne SEC. Ainsi, les valeurs des paramètres de la mésostructure déterminées par SEC-MALS sont considérées comme « apparentes » et différentes de celles obtenues en SEC classique (étalonnage avec des étalons monodisperses). Nous allons calculer des masses molaires moyennes selon des modèles linéaires et comparer ces valeurs avec des masses molaires moyennes apparentes.

3.5.2 Résultats obtenus

Pour déterminer les masses molaires moyennes sans tenir compte des nanoagrégats compacts, nous avons utilisé un modèle de régression linéaire sur la partie linéaire de la courbe d'élution des masses molaires (volumes d'élution entre 18,2 et 20,8 mL). L'équation du modèle (Eq. (42)) (Figure 35) calculée pour chaque échantillon permet de déterminer la masse molaire moyenne M_i du polyisoprène d'une tranche i qui correspond au volume d'élution V_{ei}. La droite de l'équation du modèle se superpose sur la courbe d'élution des masses molaires des étalons de polyisoprène (PI) en fonction du temps d'élution (Figure 35). La concentration de la tranche i (c_i) est égale à la somme des concentrations des chaînes de polyisoprène de NR et des nanoagrégats. En supposant que

la concentration des nanoagrégats est négligeable, la concentration des chaînes de polyisoprène de NR est égale à c_i. Connaissant M_i et c_i, il est possible de déterminer respectivement les masses molaires moyennes en nombre (M_n), en poids (M_w) et en z (M_z) selon les Eq. (43), (44) & (45).

$$\mathrm{Log}(M_i) = a\, V_e + b \tag{42}$$

avec M_i la masse molaire modèle correspondant au volume d'élution de la tranche V_{ei}, a et b des constantes.

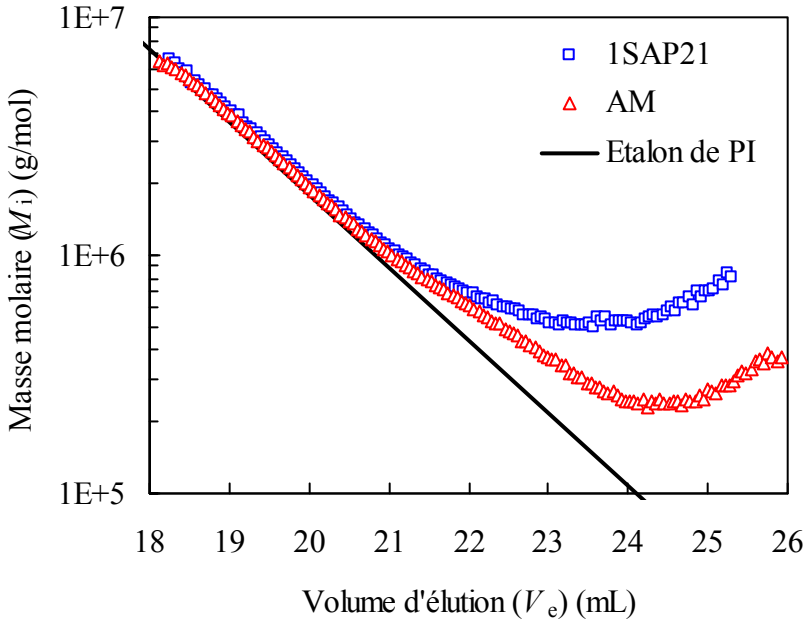


Figure 35 : Evolution de la masse molaire des échantillons de NR et des étalons de polyisoprène (PI) en fonction du volume d'élution.

$$M_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum c_i}{\sum c_i / M_i} \tag{43}$$

$$M_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum c_i M_i}{\sum c_i} \tag{44}$$

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} = \frac{\sum c_i M_i^2}{\sum c_i M_i} \tag{45}$$

avec c_i la concentration d'élution à la tranche i, M_i la masse molaire déterminée selon un modèle linéaire, N_i le nombre de macromolécules ayant des masses molaires M_i, $N_i \propto c_i/M_i$.

La Figure 36 présente les relations entre les valeurs de M_n, M_w, M_z et I_p obtenues par les modèles (Eq. (42)) et celles déterminées par le logiciel Astra en incluant les nanoagrégats (valeurs apparentes). Les masses molaires moyennes apparentes sont toutes corrélées de façon significative avec leur homologue issu du modèle linéaire. Toutefois, on remarquera que cette corrélation qui est très bonne pour la M_w et la M_z l'est beaucoup moins pour la M_n et l'I_p. Les M_w et M_z (apparentes) déterminées par le logiciel Astra ne sont pas significativement différentes de leur homologue issu du modèle linéaire (Figure 36), alors que la M_n (apparente) déterminée par le logiciel Astra est significativement différente de la M_n issue du modèle linéaire. Les I_p obtenus par le logiciel Astra sont également apparents (1,5-3) et sont sous-estimés par rapport à ceux de la littérature (entre 4 et 10 (Subramaniam, 1972)) qui ont été déterminés par la méthode SEC classique. Cependant, les I_p modèles (3-6) correspondent aux valeurs publiées dans la littérature.

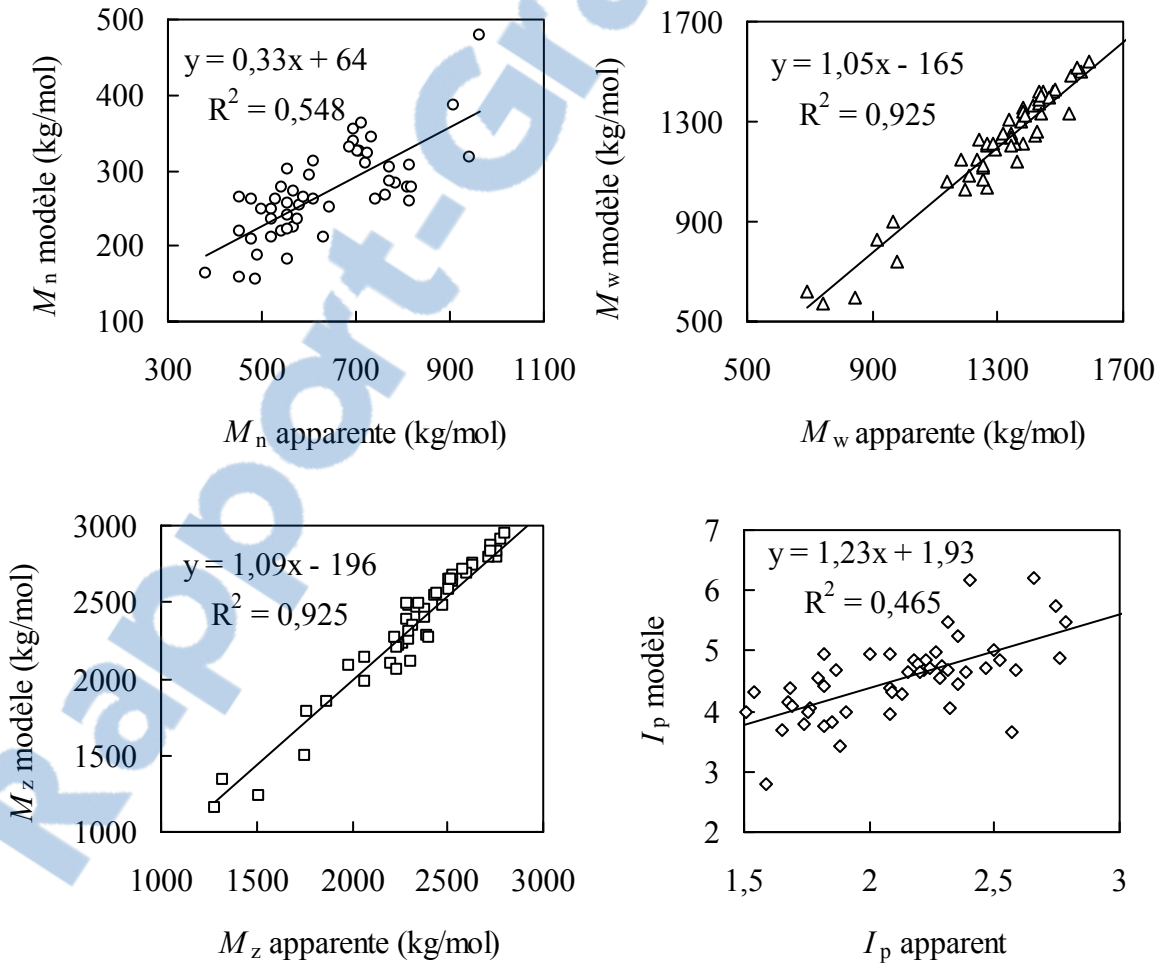


Figure 36 : Relations entre les valeurs des paramètres de la structure macromoléculaires obtenus par SEC-MALS et par les modèles linéaires.

Rapport-Gratuit.com

3.5.3 Conclusion

Les M_n et les I_p obtenus par SEC-MALS sont apparents à cause de l'élution anormale mais sont significativement corrélés à ceux déterminés selon les modèles linéaires ou la méthode SEC classique. Les M_n apparentes sont plus grandes que les M_n modèles, alors que les I_p apparents sont sous-estimés. Les valeurs de M_w et M_z obtenues par SEC-MALS ne sont pas significativement différentes de celles déterminées selon des modèles linéaires.

3.6 Study of chain branching in natural rubber using size-exclusion chromatography coupled with a multi-angle light scattering detector (SEC-MALS)*

* Publication n°2: Kim, C.; Sainte Beuve, J.; Guilbert, S.; Bonfis, F. *European Polymer Journal,* 2009, 45, 2249-2259.

The different rheological behaviour of natural rubber (NR) compared to industrial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) (SR) has been attributed to the gel phase and long-chain branching. Previous studies on branching in NR were carried out using the fractionation technique by precipitation to obtain narrow molar mass distribution. In this study, chain branching of poly(*cis*-1,4-isoprene) in NR was characterized by size-exclusion chromatography coupled with an online multi-angle light scattering detector (SEC-MALS). The nanoaggregates adsorbed on the column packing interfered with branching characterization for short and medium chains (M_w < 1,000 kg/mol). Using a master curve of linear standard poly(*cis*-1,4-isoprenes), SEC-MALS revealed no or very little branching in the higher chains (1,000 < M_w < 10,000 kg/mol) of natural rubber contrary to previous studies. This study showed that the soluble portion of NR samples was composed of almost linear poly(*cis*-1,4-isoprene) and nanoaggregates with rather compact structures.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

3.6.1 Introduction

The rheological properties of natural rubber from *Hevea brasiliensis* (NR) are very different from those of synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) and even Guayule rubber (Montès et White, 1982 ; Fuller, 1988). In particular, NR exhibits greater viscosity and a lower relaxation rate. These specific properties have been attributed to the presence of a gel phase, an insoluble fraction in good solvents for poly(*cis*-1,4-isoprene), (Campbell et Fuller, 1984 ; Bhowmick *et al.*, 1986 ; Bonfils *et al.*, 2005) along with long-chain branching on the macromolecules (Fuller, 1988). These long-chain branching in NR were studied after fractionation by successive precipitations (Angulo-Sanchez et Caballero-Mata, 1981 ; Fuller et Fulton, 1990 ; Sakdapipanich *et al.*, 1999). The fractions of different molar mass were characterized either by coupling size-exclusion chromatography (SEC) and viscometry measurements (intrinsic viscosity, $[\eta]$) (Angulo-Sanchez et Caballero-Mata, 1981 ; Fuller et Fulton, 1990), or combining NMR and osmometry (Tanaka *et al.*, 1997 ; Sakdapipanich *et al.*, 1999). Using Zimm and Kilb's relations (Zimm et Kilb, 1996) they determined the number of branching points per chain (m), assuming either tri-functional or tetra-functional branching points. The values of m varied with weight-average molar mass (M_w) and NR purification. Angulo-Sanchez and Caballero-Mata (1981) showed that m varied from 2.4 (M_w = 361 kg/mol) to 4.9 (M_w = 2,450 kg/mol) in non-purified NR, assuming tetra-functional branching points. Fuller and Fulton (1990) found m ranging from 0.6 (M_w = 420 kg/mol) to 6.4 (M_w = 2,240 kg/mol). Tanaka's group worked especially on purified rubber from deproteinated latex and published results appeared rather disconcerting (Tanaka *et al.*, 1997 ; Sakdapipanich *et al.*, 1999). Initially, they found number of branching varying from 0.8 to 5.1 for deproteinated rubber (Tanaka *et al.*, 1997). Later, Sakdapipanich *et al*. (1999) found much lower m, from 0.3 to 1.3, assuming tetra-functionalities. These values decreased to zero after additional purification by transesterification of the rubber.

Today, to avoid the tedious fractionation steps necessary to obtain polymers with narrow molar mass distribution and structural modifications throughout the different fractionation stages, size exclusion chromatography coupled with multi-angle light scattering (SEC-MALS) is used for direct branching characterization of polymers (Barth *et al.*, 1998 ; Yu *et al.*, 2005). SEC-MALS is a very versatile technique since the light scattering detector provides absolute M_w and the radius of gyration ($\langle s^2 \rangle^{1/2}$ or R_g)

throughout the chromatogram. This combination of M_w and a size parameter (R_g), in the case of polydisperse polymers, can be used to obtain information about the shape of polymer chains (Flory exponent, ν) and the distribution of branching depending on size or molar mass. The only limitation of this method is having a polydisperse linear reference to compare the supposed branched polymers. Usually, a less branched polymer is chosen from a set of polymers analysed. One alternative might be to use a master curve, or model plot, $R_g = f(M_w)$, obtained from a set of linear polymer standards with the same chemical structure. This method would have the advantage of determining an absolute number of branchings per chain and enable a better comparison with data in the literature. Recently, Kim *et al.* (2008) showed that NR samples analysed by SEC-MALS gave abnormal elution at high elution volume, probably because of highly compact nanoaggregates or nanomicelles delayed by interactions with the column packing.

This paper deals with the strategy used to characterize the absolute number of branching per chain in samples of non-purified (raw) natural rubber by SEC-MALS.

3.6.2 Experimental

3.6.2.1 Materials

The NR samples used for this study were all TSRs (Technically Specified Rubber). They were prepared in a rubber processing factory in Cambodia according to usual TSR processing (acid or natural coagulation of field latex, crumbing, washing and drying). Sample 1SAP21 was a TSR10 grade prepared by natural coagulation of latex followed by 4 days of coagulum maturation before processing. Sample AN was prepared by acid coagulation (formic acid) of fresh field latex, it was a TSR5 grade. Samples AW, AG, AB and AC were prepared like the latter, but neutral hydroxylamine sulphate (NHS) was added to the latex prior to coagulation with formic acid. The sample was therefore TSR5CV grade (CV for constant viscosity), a special grade not prone to storage hardening. NHS inhibits the storage hardening of rubber as described by Sekhar (1962). Three synthetic poly(*cis*-1,4-isoprenes), Natsyn2200 (Goodyear chemical), IR305 (Kraton polymers) and Nipol2200 (Zeon Corporation), were used directly as received. Standard linear poly(*cis*-1,4-isoprene) (PI) and standard linear polystyrene (PS) were obtained from Polymer Standard Service (PSS, Germany) and were used as received.

3.6.2.2 Size-Exclusion Chromatography with light scattering detector

The samples (25±5 mg) were dissolved in tetrahydrofuran (THF, 40 mL, HPLC grade) stabilized with 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT). After storing 14 days in the dark at 30°C, the solutions were filtered (1 µm, glass fibre, Pall) and injected in SEC-MALS. As the exact initial concentration of the sample solutions was known and the injected quantity was determined after filtration and elution, it was possible to determine the insoluble or gel rate. The SEC equipment consisted of an online degasser (Elite™, Alltech), a Waters 515 pump, a refractive index detector (Waters 2410) and a multi-angle light scattering detector (Dawn DSP, Wyatt Technology). The columns were three PLgel (Polymer Laboratories) Mixed-A mixed bed columns (20 µm, 300 mm × 7.8 mm I.D.) with a guard column. The columns were maintained at 45°C. The mobile phase was THF at a flow rate of 0.65 mL/min; the injected volume was 150 µL.

For experiments done to evaluate the effect of tetrabutylammonium bromide (TBABr) on delayed nanoagregates, the columns were flushed overnight with THF containing TBABr (3 g/L) prior to SEC analyses. Afterwards, the mobile phase was changed back to pure THF for analysis of NR samples.

3.6.2.3 Data analysis for MALS detectors and short theoretical background

The data obtained with MALS detectors were analysed with Astra software (version 5.3.2.22) (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) using a fit method, usually the Berry fit method or the Zimm method. Of course, all the calculations in Astra software were performed on the assumption that particular elution volume slices were monodisperse or very narrow. For the Zimm fit method $Kc/\Delta R(\theta)$ was plotted against $\sin^2(\theta/2)$, Eq. (46), while for the Berry fit method the square root of $Kc/\Delta R(\theta)$ was plotted against $\sin^2(\theta/2)$, Eq. (47). The 1st order polynomial fit was used in the Zimm fit method for the calculations of M_w and R_g, but a 2nd order polynomial fit was used in the Berry fit method. The angles No. 2, 17 and 18 were excluded from the calculation, for all samples and fitting methods, because of erroneous fitting.

$$\frac{Kc}{\Delta R(\theta)_i} = \frac{1}{M_{wi}} + \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2}\frac{\langle R_g^2 \rangle_i}{M_{wi}}\sin^2(\theta/2) \tag{46}$$

$$\left[\frac{Kc}{\Delta R(\theta)}\right]_{\mathrm{i}}^{1/2} = \left[\frac{1}{M_{\mathrm{wi}}} + \frac{16\pi^2}{3\lambda_0^2}\frac{\left\langle R_{\mathrm{g}}^2\right\rangle_{\mathrm{i}}}{M_{\mathrm{wi}}}\sin^2(\theta/2)\right]^{1/2} \tag{47}$$

$\Delta R(\theta)$ is the excess Rayleigh ratio, the ratio of scattered and incident light intensity; c is the solute concentration in g/mL, K is an optical constant, Eq. (48), and θ is the scattering angle.

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{N_{\mathrm{A}}\lambda_0^4}(dn/dc)^2 \tag{48}$$

n_0 is the refractive index of the solvent; N_{A} is Avogadro's number; λ_0 is the wavelength of the laser beam in a vacuum (633 nm for Dawn DSP, Wyatt Technology); and dn/dc is the differential refractive index increment of the polymer in the solvent used. For SR and NR the dn/dc at 633 nm determined previously was 0.130 mg/L (Kim *et al.*, 2008).

3.6.2.4 Estimation of the number of branching per chain

SEC-MALS provides M_{wi} and R_{gi} for every slice of the chromatogram. The combination of M_{wi} and a size parameter, R_{gi}, in the case of polydisperse polymers, is used to obtain information about branching characteristics. The branching characteristics of a polymer can be evaluated by the branching index (Zimm et Stockmayer, 1949 ; Yu *et al.*, 2005) (also called contraction factor (Burchard, 1999), Eq. (49)). At the same molar mass, R_{g} of a branched chain is smaller than that of a linear chain. The number of branching points per chain of polymer, m_3 (tri-functional) and m_4 (tetra-functional), can be calculated using the Zimm and Stockmayer relation (Zimm et Stockmayer, 1949). The relationships between g and m_3 or m_4 were given in Eq. (50) & (51).

$$g = \frac{R_{\mathrm{g,b}}^2}{R_{\mathrm{g,l}}^2} \tag{49}$$

The subscripts b and l represent the branched and linear chains, respectively.

$$g = \left[(1 + m_3/7)^{1/2} + 4m_3/9\pi\right]^{-1/2} \tag{50}$$

$$g = \left[(1 + m_4/6)^{1/2} + 4m_4/3\pi\right]^{-1/2} \tag{51}$$

3.6.3 Results and discussion

3.6.3.1 Influence of the fit method

For analyses of the data obtained with MALS detectors, the Zimm or Berry fit methods can be used with Astra software. These methods are different in terms of the mathematical process used for data extrapolation (see experimental section). Andersson *et al*. (2003) showed that the Zimm method led to overestimation of R_g above 50 nm. The Berry fit method was shown to be better for analysing high molar mass PEO (Nakamura *et al.*, 2000). Therefore, in this study on natural rubber (NR) samples, the Zimm and Berry fit methods were compared for a set of standard linear polystyrenes (PS) (Table 12) and of standard linear poly(*cis*-1,4-isoprenes) (PI) (Table 13). For the standard linear PS, the M_w obtained using both fit methods were not significantly different, except PS7, but the R_g were significantly different for PS6 and PS7 (Table 12). The calculated value of R_g was more angular-dependent than the one of M_w and was thus more affected by the fit method used. From the data displayed in Table 12, the conformation plot, $R_g = f(M_w)$, gave $R_g = 0.0059M_w^{0.652}$ for the Zimm fit method (PS2-PS7) and $R_g = 0.0101M_w^{0.611}$ for the Berry fit method (PS3-PS7). The equation of the conformation plot obtained using the Berry fit method tallied quite well with Nakamura *et al*. (2000) and Terao and Mays (2004) who found $R_g = 0.0118M_w^{0.6}$, but without any indication of the fit method used. Table 13 compares structural parameters for standard linear PI obtained with SEC-MALS using the Zimm and Berry fit methods. It was not possible to find commercial standard linear PI with M_w higher than 1,000 kg/mol, corresponding to R_g of about 55-60 nm (Table 13). There was no significant difference between fit methods for all PI standards tested (Table 13). The results obtained with SEC-MALS were significantly lower than the values given by the supplier. The equations of the conformation plot of the standard linear PI obtained using the Zimm and Berry fit methods were $R_g = 0.0074M_w^{0.654}$ and $R_g = 0.0135M_w^{0.606}$, respectively. The Flory exponents of the standard linear PI obtained using the Zimm and Berry fit methods were 0.654 and 0.606, respectively.

The influence of the fit method on the analyses of industrial polydisperse synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) (SR) and natural rubber (NR) was also checked. All industrial SR had the same M_w obtained using both fit methods, but their R_g were significantly different (Table 14). The Zimm fit method gave higher values for the Flory exponent than the Berry fit method. For sample IR305, different equations of the conformation plot with ν equal to

0.61 (Zimm fit method) and 0.55 (Berry fit method) were obtained. For sample Natsyn2200 the Flory exponents were 0.59 for the Zimm fit method and 0.53 for the Berry fit method. Sample Nipol2200 had the largest difference in Flory exponent values between the two methods: 0.59 for the Zimm fit method and 0.52 for the Berry fit method (Table 14). For NR samples, M_w values determined using the Zimm and Berry fit methods were not significantly different. However, the R_g were significantly different between the two fit methods, as observed in the case of SR samples (Table 14). When using the Zimm fit method with low angles (3-8), the results obtained were not significantly changed, although the difference with the Berry fit method was minimized. The NR samples had Flory exponent values ranging from 0.60 to 0.62 for the Zimm fit method and from 0.55 to 0.56 for the Berry fit method (Table 14).

The Flory exponents of the standard linear PI and standard linear PS obtained using the Zimm fit method (Table 12 & Table 13) appeared rather overestimated. Indeed, in theory, ν for a random coil polymer in a good solvent is a maximum of 0.6 (Burchard, 1999). For the SR and NR samples, the Zimm fit method also gave overestimated values for the Flory exponent. Based on the results obtained, the Berry fit method appeared to be a better method than the Zimm fit method for studying branching in NR.

Table 12: SEC-MALS analyses of standard linear PS using the Zimm and Berry fit methods (mean values of 2 replicates).

Standard sample	M_w (kg/mol) [a]				I_p (M_w/M_n)		R_g (nm) [c]		
	[b]	Zimm	Berry	[d]	Zimm	Berry	Zimm	Berry	[d]
PS1	30	28.7	28.7	ns	1.00	1.00	-	-	-
PS2	120	119.8	120.2	ns	1.00	1.00	12.2	15.4	ns
PS3	200	203.8	204.0	ns	1.01	1.01	17.1	17.7	ns
PS4	460	416.8	416.9	ns	1.02	1.02	27.1	27.3	ns
PS5	1,460	1,384	1,369	ns	1.01	1.01	58.7	55.6	ns
PS6	2,650	2,944	2,835	ns	1.05	1.04	98.3	88.6	s
PS7	7,100	6,900	6,371	s	1.10	1.06	170.3	144.7	s

[a] Weight-average molar mass obtained using the Zimm and Berry fit methods, coefficient of variation less than 3%. [b] Weight-average molar mass provided by the supplier. [c] *z*-average radii of gyration obtained using the Zimm and Berry fit methods. [d] s or ns: significant or not significant difference between fit methods (at $P < 0.05$).

Table 13: SEC-MALS analyses of standard linear PI using the Zimm and Berry fit methods (mean values of 3 replicates).

Standard sample	M_w (kg/mol) [a]				I_p (M_w/M_n)		R_g (nm) [c]		
	[b]	Zimm	Berry	[d]	Zimm	Berry	Zimm	Berry	[d]
PI1	110	107.3	107.4	ns	1.00	1.01	14.5	15.3	ns
PI2	157	152.6	152.8	ns	1.01	1.01	18.1	18.7	ns
PI3	314	279.4	278.7	ns	1.05	1.05	27.1	26.7	ns
PI4	436	385.8	385.5	ns	1.01	1.01	32.9	32.6	ns
PI5	576	505.2	503.1	ns	1.06	1.06	40.2	38.9	ns
PI6	735	668.2	663.3	ns	1.06	1.06	48.2	46.3	ns
PI7	1,000	928.6	915.5	ns	1.02	1.02	58.9	55.5	ns

[a] Weight-average molar mass obtained using the Zimm and Berry fit methods, coefficient of variation less than 1.5%.

[b] Weight-average molar mass provided by the supplier.

[c] *z*-average radii of gyration obtained using the Zimm and Berry fit methods.

[d] s or ns: significant (at $P < 0.05$) or not significant difference between fit methods.

Table 14: SEC-MALS analyses of industrial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) and natural rubber samples using the Zimm and Berry fit methods.

Sample	Grade	Clone	M_w (kg/mol) [a]				I_p (M_w/M_n)			R_g (nm) [b]				ν [c]		
			Zimm	$Zimm_{3-8}$	Berry	[d]	Zimm	$Zimm_{3-8}$	Berry	Zimm	$Zimm_{3-8}$	Berry	[d]	Zimm	$Zimm_{3-8}$	Berry
IR305	PI		2,270	2,210	2,170	ns	2.16	2.15	2.07	134	127	115	s	0.61	0.61	0.55
Natsyn2200	PI		1,180	1,150	1,140	ns	2.66	2.53	2.52	111	104	95	s	0.59	0.57	0.53
Nipol2200	PI		1,680	1,640	1,590	ns	2.52	2.34	2.31	139	130	113	s	0.59	0.56	0.52
1SAP21	TSR10	PR107	1,350	1,360	1,340	ns	1.58	1.48	1.48	106	101	94	s	0.61	0.60	0.56
AN	TSR5	PR107	1,550	1,520	1,490	ns	1.88	1.76	1.75	121	115	104	s	0.62	0.61	0.56
AB	TSR5CV	PB217	1,600	1,570	1,540	ns	2.25	2.11	2.09	125	118	106	s	0.60	0.60	0.55
AW	TSR5CV	PR107	1,440	1,410	1,380	ns	2.90	2.68	2.65	124	118	106	s	0.60	0.59	0.56
AG	TSR5CV	RRIM600	1,500	1,470	1,430	ns	3.01	2.74	2.74	129	122	109	s	0.59	0.61	0.55

[a] Weight-average molar mass obtained using the Zimm, Zimm with angles 3-8 and Berry fit methods.

[b] *z*-average radii of gyration.

[c] Flory exponent.

[d] s or ns: significant ($P < 0.05$) or not significantly different between the Zimm and Berry fit methods.

Rapport-Gratuit.com

3.6.3.2 Branching analysis using SEC-MALS

A reference polydisperse polyisoprene with linear chains, or a master curve obtained with standard linear PI, is needed to calculate the number of branching points per chain (m) using SEC-MALS and Astra software. In order to determine the more absolute branching parameters, especially for comparison with data in the literature, we decided to compare the samples analysed to the master curve obtained with standard linear polyisoprene after Berry fit calculation ($R_g = 0.0135M_w^{0.606}$) (Table 13). Samples IR305 (ν = 0.553, Table 4), Natsyn2200 (ν = 0.529, Table 15) and Nipol2200 (ν = 0.518, Table 15) displayed conformation plots with gentler slopes compared to that for the standard linear PI (solid strait line) (Figure 37). The lower ν values compared to that of the standard linear PI means that their chains were assumed to be branched. Sample IR305, with the highest ν value, had the least branched chains compared to the other SR samples. The Flory exponent gives a qualitative description of branching. For the comparison of the degree of branching between samples, taking a quantitative point of view, the contraction factor (g) and the number of branching points per chain (m) were used. Figure 38 shows the distributions of g for SR samples as a function of molar mass using the standard linear PI as a reference. The calculations were performed using Astra software with the equation of the conformation plot of standard linear PI ($R_g = 0.0135M_w^{0.606}$, Berry fit). The g of sample IR305 decreased to about 0.89 at M_{wi} 6,000 kg/mol. The g of samples Natsyn2200 and Nipol2200 decreased to about 0.77 and 0.75 at M_{wi} 6,000 kg/mol, respectively (Figure 38) (Table 15). Of course, using sample IR305 as the linear reference, instead of the standard linear PI model, the g values of the other SR samples were underestimated, increasing to about 10% (results not shown). Figure 39 shows the number of branching points per chain for samples IR305, Natsyn2200 and Nipol2200 using the standard linear PI model as the linear reference and by assuming that the branching points were tetra-functional (f = 4). The number of branching points per chain (m_4) in the SR samples increased in line with the molar mass. Samples IR305, Natsyn2200 and Nipol2200 had respective m_4 values of about 0.26±0.02, 0.70±0.05 and 0.78±0.05 for M_{wi} 6,000 kg/mol (Table 15). Assuming that the branching points were tri-functional (f = 3), the distributions displayed the same tendencies as those of tetra-functional branching points (results not shown), but the number of branching points per chain (m_3) was increased by about 2.5 times compared to m_4 for the same molar mass.

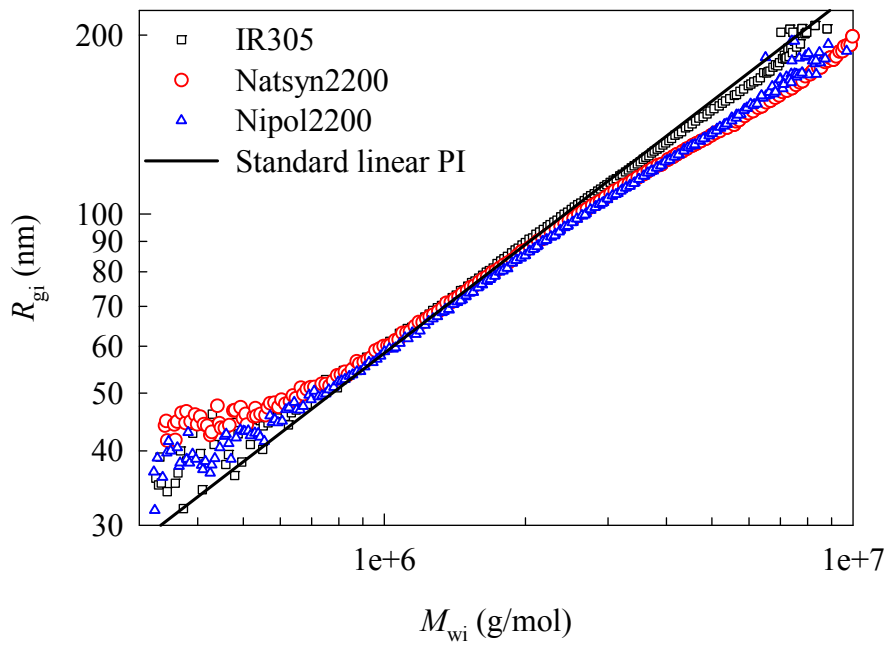


Figure 37: Conformation plots of industrial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) samples obtained with SEC-MALS (the straight line is the conformation plot of the standard linear PI).

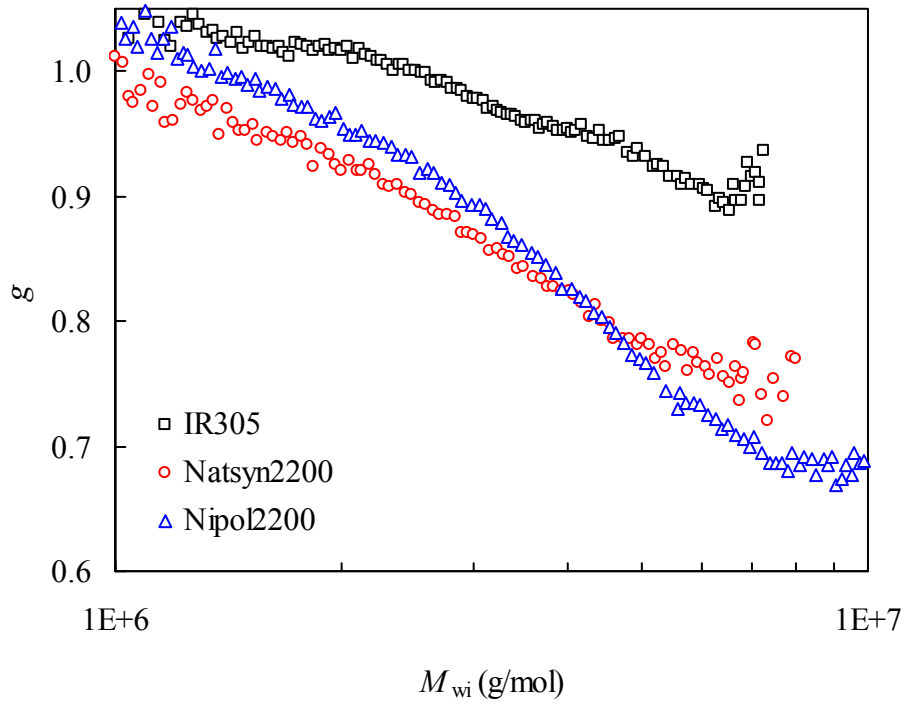


Figure 38: Distributions of the contraction factor, *g*, of industrial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) samples as a function of molar mass using standard linear PI as a reference.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

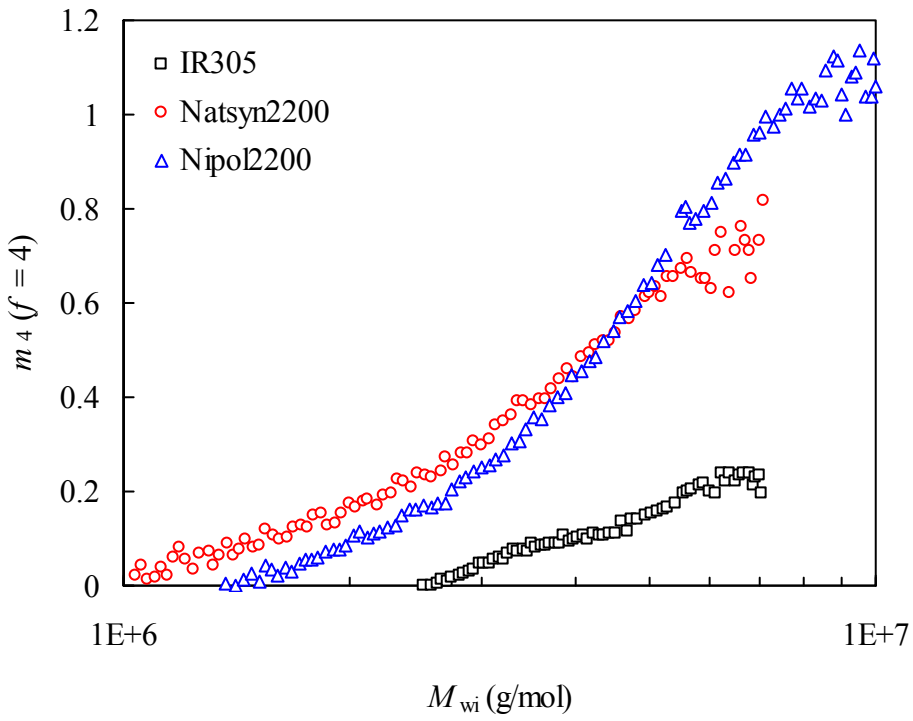


Figure 39: Distributions of the number of branching per chain (m_4) of industrial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) samples as a function of molar mass using standard linear PI as a reference.

Figure 40 shows the conformation plots of NR samples, the straight line is the standard linear PI master curve used as the linear reference. The conformation plots of the samples displayed curvatures at low molar mass. The curvatures depended on the type of NR and were caused by the abnormal elution phenomenon (Kim *et al.*, 2008). Samples 1SAP21 and AN displayed greater curvatures compared to samples AB and AW. For M_{wi} higher than 1,000 kg/mol the conformation plots of the samples displayed conformation plots with gentler slopes compared to that of the linear reference. Figure 41 shows the distribution of g for NR samples 1SAP21, AW, AB and AN as a function of molar masses. There was no significant difference in the distribution of g between the samples. Sample 1SAP21 will be considered later because of its particularity. For M_{wi} below 1,000 kg/mol the g values were higher than unity (results not shown). This was caused by the curvature of the conformation plot. For M_{wi} higher than 1,000 kg/mol, sample AW had a g of about 0.87±0.02 at 6,000 kg/mol, samples AB and AN had g of about 0.84±0.05 and 0.88±0.02, respectively (Table 15). These g values were obtained taking the closest injection of the Flory exponent (ν) value given in Table 15, but it should be noted that a small error on ν value, for example 1% for sample AW, g could vary from 0.85 to 0.89 (for M_{wi} = 6,000

kg/mol). This variation led to a large variation in the number of branchings per chain (m) which it is nearly 20%. Indeed, m_4 ($f = 4$) of sample AW could vary from 0.26 to 0.38 for M_{wi} = 6,000 kg/mol (Table 15). Figure 42 shows the distributions of m_4 for NR samples as a function of molar mass. There was no significant difference in m_4 between the NR samples analysed. Samples AB and AW had a maximum value for m_4 of about 0.5 (at M_{wi} 6,000 kg/mol) and 0.32 (at M_{wi} 6,000 kg/mol), respectively (Table 15). For sample 1SAP21, it was better to give a range than an average value. Indeed, it can be seen from Table 15 that the ν values for this sample were very variable and, consequently, out of twelve analyses (twelve solutions prepared according experimental over one year) we obtained g values ranging from 0.75 to 0.87 and m_4 values ranging from 0.37 to 0.75 at M_{wi} 6,000 kg/mol, which was more variable compared to other samples (Table 15) (Figure 43a & b). The lack of consistency for this sample was probably due to lower concentrations of the solutions injected because of a higher gel rate (Table 15). Nevertheless, although on raw rubber, all the NR samples analysed displayed very low m_4 (< 1) compared to the literature (0.6-2.4 < m_4 < 4.9-6.4 (Angulo-Sanchez et Caballero-Mata, 1981 ; Fuller et Fulton, 1990) but much close to those for purified rubber (Sakdapipanich *et al.*, 1999).

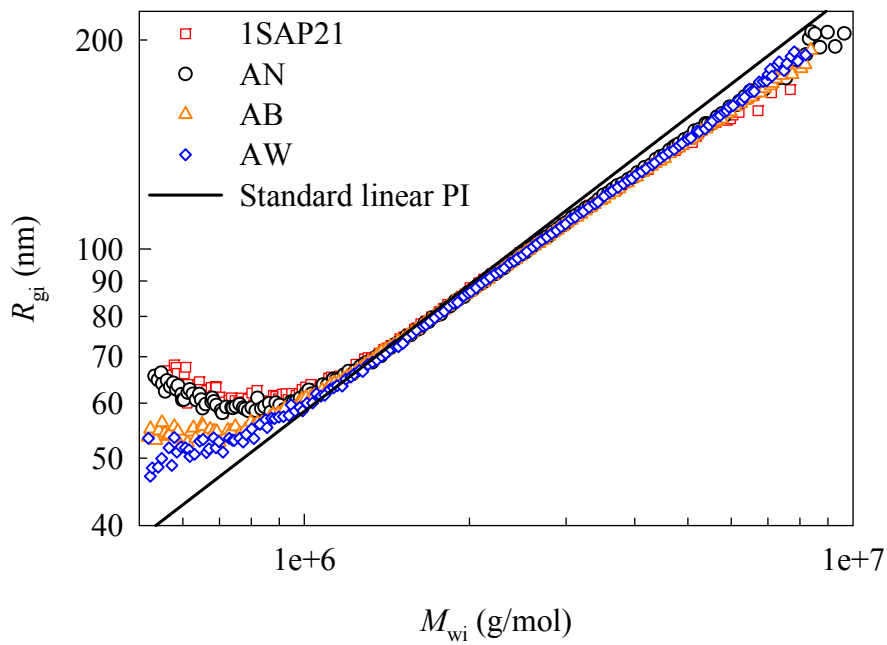


Figure 40: Conformation plots of NR samples obtained with SEC-MALS (the straight line is the conformation plot of the standard linear PI).

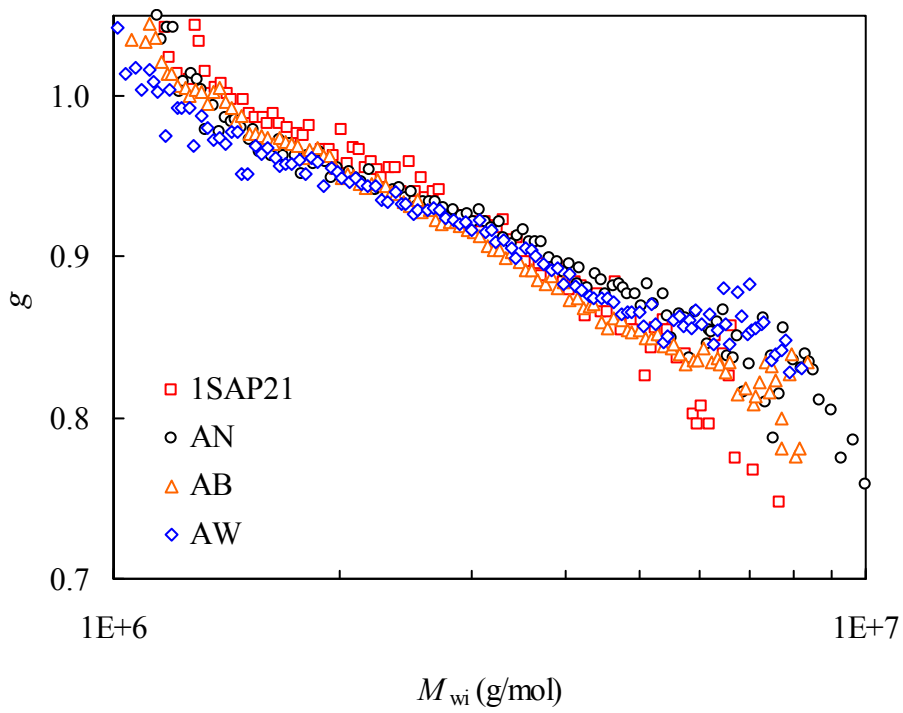


Figure 41: Distributions of the contraction factor, *g*, for NR samples as a function of molar mass using standard linear PI as a reference.

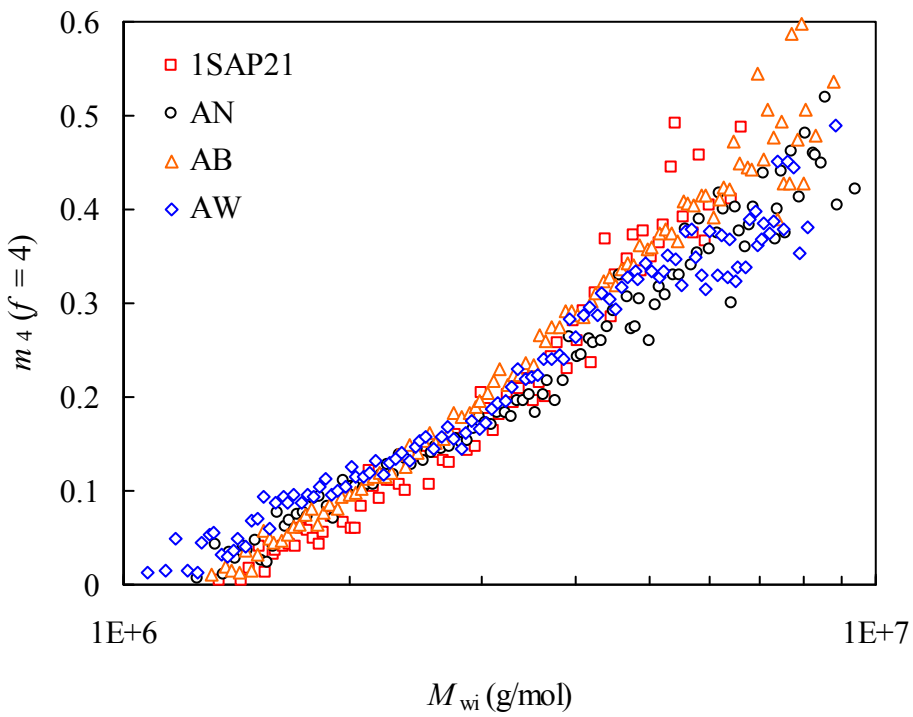


Figure 42: Distributions of the number of branching per chain (m_4) for NR samples as a function of molar mass using standard linear PI as a reference.

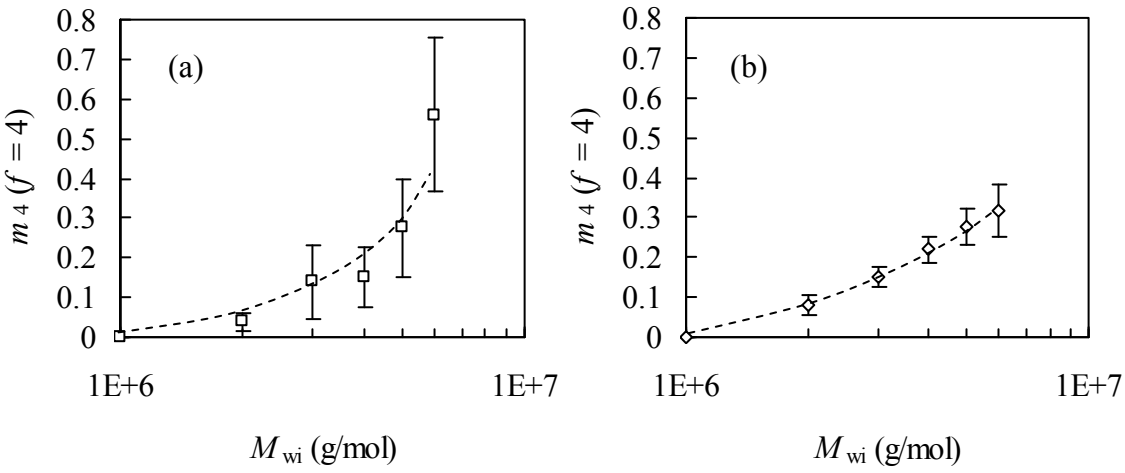


Figure 43: Distributions of the number of branching per chain (m_4) for samples (a) 1SAP21 and (b) AW as a function of molar mass using linear standard linear PI as a reference (with 95% confidence intervals).

Table 15: Contraction factor (g) and number of branched points per chain (m_4) of industrial synthetic poly(*cis*-1,4-isoprene) and natural rubber samples at M_{wi} 6,000 kg/mol obtained with SEC-MALS using Berry fit method.

Sample	Grade	Clone	Analyses [a]	Gel (%)	ν [b]	g (6,000 kg/mol) [c]	m_4 (6,000 kg/mol) [c]
IR305	PI		15	0	0.553±0.005	0.89±0.01	0.26±0.02
Natsyn2200	PI		12	24	0.529±0.004	0.77±0.01	0.70±0.05
Nipol2200	PI		6	11	0.518±0.005	0.75±0.05	0.78±0.05
1SAP21	TSR10	PR107	12	49	0.556±0.015	0.81±0.06	0.56±0.19
AN	TSR5	PR107	12	30	0.559±0.006	0.88±0.02	0.27±0.06
AB	TSRCV	PB217	9	17	0.552±0.009	0.84±0.05	0.50±0.10
AW	TSRCV	PR107	12	22	0.557±0.006	0.87±0.02	0.32±0.06
AG	TSRCV	RRIM600	3	17	0.553±0.014	0.84±0.01	0.44±0.04

[a] Number of analyses per one year, each solution was prepared according to experimental condition and injected once after 14 days.

[b] Flory exponent with a 95% confidence interval.

[c] With a 95% confidence interval.

The main reason for that should be the co-precipitation of nanoaggregates with higher chains during fractionation. Indeed, it can be seen on Figure 1 of reference (Tangpakdee et Tanaka, 1998a) that the higher fractions, unimodal before treatment with sodium methoxide, became bimodal after treatment with sodium methoxide. It is noteworthy that SEC-MALS analysis showed not significantly different g and m_4 for the NR samples (Figure 41 & Figure 42), but their gel rates were very different (Table 15), from 17% (AB) to 49% (1SAP21). The gel phase was removed from the solution by filtration prior to injection into SEC-MALS and could not therefore be analysed.

Due to nanoaggregates co-eluting with short-medium chains (< 1,000 kg/mol) (Kim *et al.*, 2008), it was not possible to evaluate branching for this population. The only way to do that using SEC-MALS is to avoid the supposed adsorption of nanoaggregates on the column packing as much as possible by adding tetrabutylammonium bromide (TBABr) to THF to treat the SEC columns and neutralize adsorption sites on the columns packing (Kim *et al.*, 2008) (Figure 44). For that, columns were flushed overnight with THF containing TBABr (3 g/L) then used with pure THF as mobile phase (samples were solubilized in pure THF before injection). The conformation plots for samples 1SAP21 and AW obtained with SEC-MALS using columns treated with TBABr displayed two slopes with an inflexion point at M_{wi} about 2,500 kg/mol (Figure 44). The conformation plots displayed lesser curvatures (less abnormal elution) than the one obtained using untreated columns, but abnormal elution was not completely eliminated. The slopes of the conformation plots for molar mass higher than 2,500 kg/mol had Flory exponents equal to 0.38 after TBA treatment of the columns. With SEC-MALS using untreated columns, the nanoaggregates mainly co-eluted with medium chains due to adsorption on the column packing. Conversely, with SEC-MALS using columns treated with TBABr, the nanoaggregates mainly co-eluted with long chains and caused a decrease in the mean R_g of the slices of the chromatogram. Thus, for untreated columns, the g of sample 1SAP21 was between 0.75 and 0.87, though for treated columns g decreased to nearly 0.58 for M_{wi} 6,000 kg/mol (Figure 45). Consequently, the m_4 value increased from 0.37-0.75 (untreated columns) to 2.7 (treated columns) (results not shown). This means that slices of the chromatogram were a mixture of rather linear chains, as shown previously, and nanoaggregates. However, despite a much lower g, this difference could not be attributed to more branching.

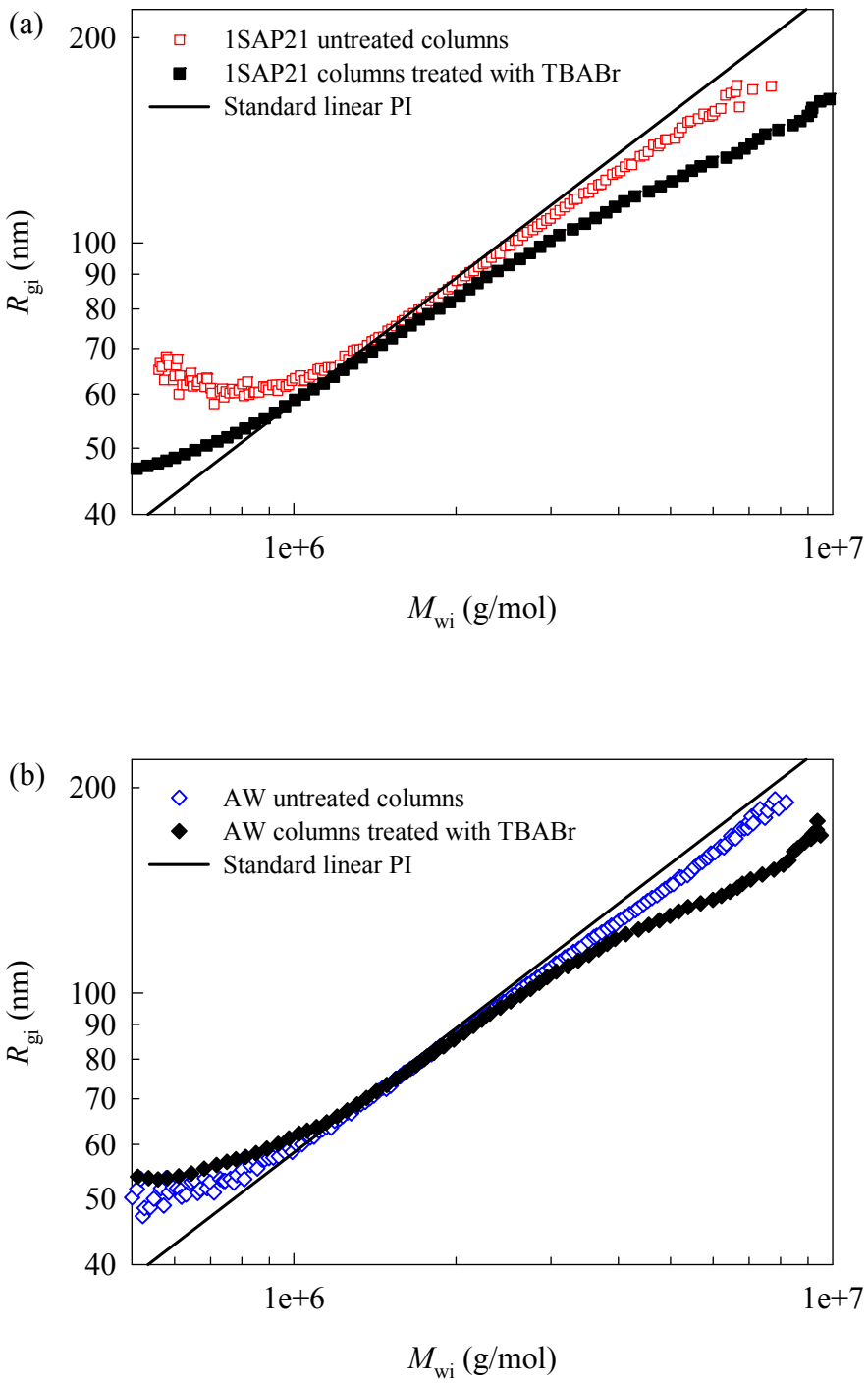


Figure 44: Conformation plots of samples (a) 1SAP21 and (b) AW obtained with SEC-MALS using columns untreated and treated with TBABr (the straight line is the conformation plot of the standard linear PI).

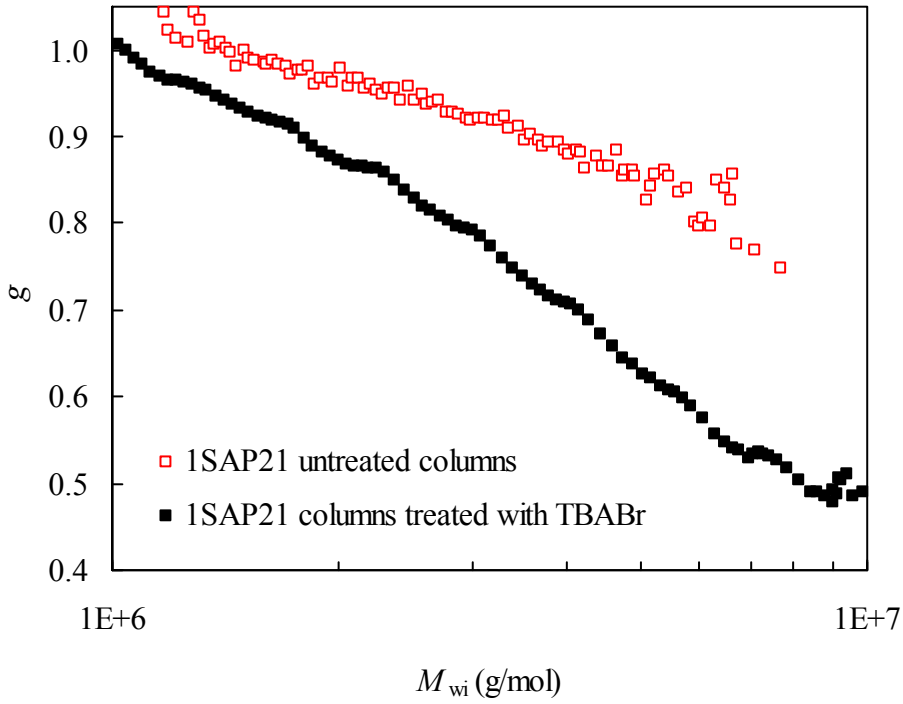


Figure 45: Distributions of the contraction factor, *g*, for sample 1SAP21 obtained with SEC-MALS using columns untreated and treated with TBABr as a function of molar mass using linear standard PI as a reference.

3.6.4 Conclusion

This paper shows that the best way to determine the absolute number of branched points per chain (*m*) is to use Berry formalism and a model plot obtained with linear standard poly(*cis*-1,4-isoprene). The branching characteristics of natural rubber (NR) can only be determined by SEC-MALS for the higher molar masses (1,000 < M_w < 10,000 kg/mol) because of nanoaggregates adsorbing onto the column packing and co-eluting with short-medium chains (M_w < 1,000 kg/mol). Contrary to previous studies in the literature, our results suggest that the soluble long chains of the NR samples analysed had very low branching. This study showed that the soluble fraction of NR samples was composed of almost linear poly(*cis*-1,4-isoprene) macromolecules and nanoaggregates with assumed compact structure.

3.7 Discussion

Dans ce chapitre 3, nous avons mis au point une méthode de caractérisation de la mésostructure du NR par SEC-MALS. Le d*n*/d*c* à 633 nm de la solution du NR et du poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse dans le THF à 25 et 40°C a été déterminé, il est de 0,13 mL/g. Cette valeur a été validée par des étalons de poly(*cis*-1,4-isoprène) de synthèse monodisperse avec des M_w entre 3,84 et 960 kg/mol. Les nanoagrégats avec des structures complexes n'ont pas d'influence significative sur le d*n*/d*c*. Un filtre de porosité de 1 µm est idéal pour enlever le gel de la solution de NR. L'utilisation d'un filtre de porosité plus faible (0,45 µm), provoque un blocage par le gel et conduit à une surestimation du taux de gel.

Sur la base des résultats obtenus avec deux échantillons (1SAP21 et AM), environ 50% du gel dans le NR est formé par des chaînes de polyisoprène ayant la même distribution de masses molaires que celle de la fraction soluble. Qu'en est-il de la partie du gel non solubilisé ? Il représente de l'ordre de 10 à 30% de l'échantillon initial.

L'analyse du NR par SEC-MALS a montré un phénomène d'élution anormale qui dépend du taux de gel. Ce phénomène est en grande partie inhibé par un traitement de la colonne SEC avec du bromure de tétrabutylammonium. Par conséquent, l'adsorption des nanoagrégats sur les colonnes SEC semble l'hypothèse la plus probable, bien que controversée. Ces nanoagrégats semblent avoir des structures compactes. A ce stade de notre étude, il n'est pas encore possible d'élucider la structure de ces nanoagrégats. A cause du phénomène d'élution anormale, les masses molaires moyennes en nombre obtenues par SEC-MALS sont apparentes et elles doivent être utilisées avec précautions.

L'analyse de la mésostructure du NR par SEC-MALS nous a permis de montrer que les chaînes longues du NR ($1000 < M_{wi} < 10\,000$ kg/mol) ont des taux de ramification très faibles, contrairement aux études précédentes. La fraction soluble de la solution du NR est composée de chaînes de poly(*cis*-1,4-isoprène) presque totalement linéaires et de nanoagrégats de structures très compactes. Les nanoagrégats éluant en même temps que les chaînes courtes et moyennes ($M_{wi} < 1000$ kg/mol), les taux de ramifications n'ont pu être étudiés que pour les chaînes ayant des masses molaires élevées ($1000 < M_{wi} < 10\,000$ kg/mol).

Rapport-Gratuit.com

CHAPITRE 4

CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DU CAOUTCHOUC NATUREL PAR VISCOSIMETRE MOONEY A VITESSE VARIABLE, ETUDE DES RELATIONS AVEC LA MESOSTRUCTURE

4.1 Introduction

La viscosité Mooney (V_R) du caoutchouc naturel (NR) mesurée à la vitesse du rotor normalisée de 2 tr/min (1,6 s^{-1}, norme ISO 289) a été contestée car la vitesse de cisaillement trop élevée provoquerait une fracture du matériau. L'utilisation d'une vitesse du rotor plus faible pour mesurer la V_R permet d'éviter ce problème de fracture. De plus, il a été montré que la V_R obtenue à une vitesse faible du rotor (0,1 tr/min) est un critère plus discriminant pour des échantillons de grade TSR10. Toutefois, aucune relation entre ce paramètre et la mésostructure n'a été étudiée. L'objectif de ce chapitre est d'étudier les relations entre des paramètres rhéologiques obtenus par les mesures de la V_R à différentes vitesses du rotor (ou vitesse variable) et ceux de la mésostructure du NR de grade TSR5CV. Ce type d'échantillons n'a pas été étudié auparavant et offre l'avantage de simplifier l'étude par rapport au grade TSR10. En effet, les échantillons de TSR5CV sont très peu sensibles au durcissement au stockage et sont relativement homogène en termes de quantité de gel. Nous avons donc caractérisé une série d'échantillons de TSR5CV (cf. Tableau 1) en mesurant leurs V_R à différentes vitesses du rotor (0,02 à 4 tr/min) et en étudiant de façon concomitante leur mésostructure par SEC-MALS. En parallèle, nous avons également étudié quatre échantillons de poly(*cis*-1,4-isoprène) synthétiques commerciaux. Pour finir, nous nous sommes également intéressés à quelques échantillons de NR des grades TSR5 (5) et TSR10 (2) afin d'évaluer l'effet du gel.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

4.2 Influence de la méthode d'homogénéisation sur la caractérisation du caoutchouc naturel par viscosimètre Mooney à vitesse variable

4.2.1 Introduction

Pour la spécification du caoutchouc naturel brut (NR), deux normes principales ISO (*International Organization for Standardization*) et SMR (*Standard Malaysian Rubber*) sont utilisées. Ces deux normes diffèrent notamment par la méthode d'homogénéisation, une étape essentielle pour rendre le matériau homogène avant de faire les analyses. Les différences essentielles correspondent à la température d'homogénéisation (ISO : 70°C, SMR : 30°C), aux nombres de passes dans le mélangeur à cylindres (ISO : 10 passes, SMR : 6 passes) et l'écartement des cylindres (ISO : 1,3 mm, SMR : 1,6 mm). Bien que la méthode d'homogénéisation (ISO ou SMR) n'ait que peu d'influence significative sur la V_R à 2 tr/min (quelques points de différence), nous allons voir que ce n'est pas le cas en diminuant la vitesse du rotor pour certains échantillons.

4.2.2 Résultats obtenus

4.2.2.1 Influence de la méthode d'homogénéisation sur la viscosité Mooney

La Figure 46 montre l'évolution de la viscosité Mooney (V_R) en fonction de la vitesse du rotor (0,02 à 4 tr/min, courbe d'écoulement) pour les échantillons 1SAP21, AN, AM et AE (Tableau 1, chapitre « matériels et méthodes »). La V_R diminue en fonction de la vitesse du rotor pour tous les échantillons. La diminution de V_R est plus importante après homogénéisation selon la méthode ISO que selon la méthode SMR. Bien que la différence de V_R standard à 2 tr/min (ΔV_{R2}) est faible (3 à 8 unités Mooney, Tableau 16) pour les

deux méthodes d'homogénéisation, cette différence augmente avec la diminution de la vitesse du rotor jusqu'à 19 unités Mooney ($\Delta V_{R0.05}$ pour l'échantillon 1SAP121, Tableau 16). A une vitesse faible du rotor (< 1 tr/min), la différence de V_R entre les deux méthodes d'homogénéisation varie de 6,5 à 19 uM selon l'échantillon (Tableau 16). Un plateau n'est observé sur les courbes d'écoulement que pour les échantillons non-CV homogénéisés selon la méthode SMR (1SAP21, TSR10 et AN, TSR5) (Figure 46).

A une vitesse du rotor donnée, les $V_{R\ ISO}$ et $V_{R\ SMR}$ des 5 échantillons sont corrélées (Figure 47). La pente de la droite de corrélation entre la $V_{R\ ISO}$ et la $V_{R\ SMR}$ augmente avec l'augmentation de la vitesse du rotor (insert Figure 47). Aux faibles vitesses du rotor (≤ 0,05 tr/min), plus la V_{R2} est élevée et plus grande sera la différence absolue de V_R entre les deux méthodes (Tableau 16).

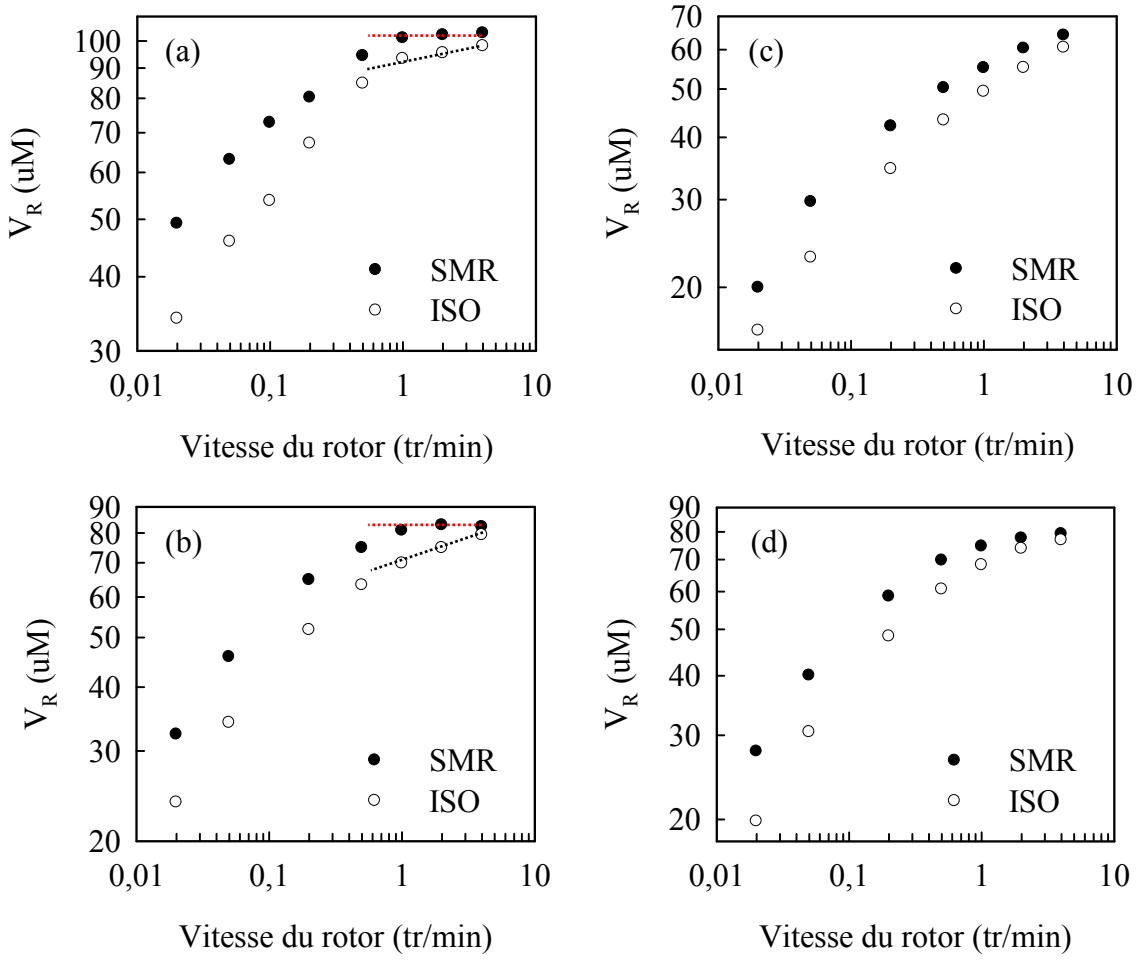


Figure 46 : Viscosité Mooney (V_R) en fonction de la vitesse du rotor pour des échantillons homogénéisés selon les méthodes ISO et SMR ; (a) 1SAP121 (TSR10, clone PR107), (b) AN (TSR5, clone PR107), (c) AM (TSR5CV, clone PR107) et (d) AE (TSR5CV, clone RRIC101).

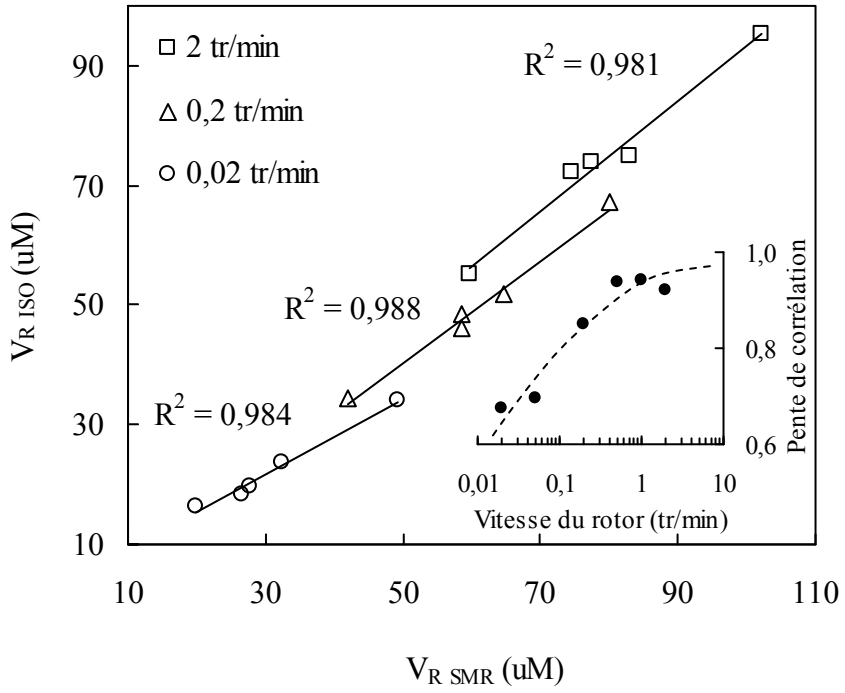


Figure 47 : Corrélation entre les $V_{R\ ISO}$ et $V_{R\ SMR}$ pour 5 échantillons différents pour différentes vitesses du rotor, insert : pente de la corrélation V_{RISO} vs. V_{RSMR} en fonction de la vitesse du rotor.

Tableau 16 : Viscosité Mooney à 2 tr/min (V_{R2}) et la différence en V_{RX} [(a)] entre les méthodes d'homogénéisation SMR et ISO pour les 5 échantillons étudiés.

Echantillon	Clone	Grade	$V_{R2\ ISO}$ [(a)]	$V_{R2\ SMR}$ [(a)]	Différence $V_{R\ SMR}$- $V_{R\ ISO}$ [(b)]			
					ΔV_{R2}	$\Delta V_{R0.2}$	$\Delta V_{R0.05}$	$\Delta V_{R0.02}$
1SAP21	PR107	TSR10	95,5	102	6,5 (6%)	13 (16%)	19 (27%)	17 (31%)
AN	PR107	TSR5	75	83	8 (10%)	13 (20%)	12 (26%)	8,5 (26%)
AE	RRIC101	TSR5CV	74	77,5	3,5 (5%)	10 (17%)	9,5 (24%)	8 (29%)
AB	PB217	TSR5CV	72	74,5	2,5 (3%)	12,5 (21%)	12 (29%)	8,5 (31%)
AM	PR107	TSR5CV	55	60	5 (8%)	7,5 (14%)	6,5 (23%)	3,5 (18%)

[(a)] V_{RX} Viscosité Mooney à une vitesse du rotor de "x" tr/min.

[(b)] La valeur entre parenthèses est la différence en pourcent par rapport à la valeur SMR.

Malgré des différences significatives de V_R aux faibles vitesses du rotor (≤ 0,05 tr/min) après homogénéisations selon les deux méthodes, nous n'observons pas de différence significative de mésostructure après homogénéisations selon les méthodes ISO et SMR (Tableau 17). Bien que les taux de gel après 14 jours de mise en solution ne soient pas significativement différents, il pourrait avoir une différence dans la nature du gel après homogénéisations selon les deux méthodes.

Tableau 17 : Paramètres de mésostructure des échantillons après homogénéisations selon les méthodes ISO et SMR.

Echantillon	Clone	Grade	$M_n \times 10^{-1}$ (kg/mol) [(a)]		$M_w \times 10^{-1}$ (kg/mol) [(a)]		Taux de gel (%) [(a)]	
			ISO	SMR	ISO	SMR	ISO	SMR
1SAP121	PR107	TSR10	78 (4)	75 (2)	124 (5)	119 (1)	44 (1)	40 (1)
AN	PR107	TSR5	75 (8)	70 (4)	146 (10)	139 (4)	28 (2)	23 (2)
AE	RRIC101	TSR5CV	65 (9)	61 (7)	135 (10)	142 (7)	16 (4)	16 (3)
AB	PB217	TSR5CV	64 (6)	66 (6)	147 (5)	161 (3)	18 (1)	18 (1)
AM	PR107	TSR5CV60	48 (6)	45 (3)	131 (9)	127 (3)	18 (3)	15 (2)

[(a)] Les valeurs entre parenthèses sont les écart-types de trois répétitions.

4.2.3 Conclusion

Notre objectif était de vérifier l'influence de la méthode d'homogénéisation utilisée (ISO ou SMR) avant la caractérisation du NR par viscosimètre Mooney à vitesse variable. Aux faibles vitesses du rotor, pour un même échantillon, on observe des différences très significatives de viscosité Mooney selon la méthode d'homogénéisation. Ces différences augmentent à priori avec la viscosité Mooney de l'échantillon de NR pouvant atteindre 19 unités Mooney soit plus de 27% de la valeur SMR. Bien qu'il soit raisonnable de penser que les deux méthodes d'homogénéisation modifient différemment la mésostructure du NR, aucune différence significative n'est apparue lors de l'analyse de celle-ci par SEC-MALS, même pas pour l'échantillon de TSR10 (1SAP21) présentant la plus grande différence de V_R La seule explication envisageable à ce stade serait une différence qualitative du gel selon la méthode d'homogénéisation qui n'apparaît pas après 14 jours de mise en solution.

4.3 Better characterization of raw natural rubber by decreasing the rotor speed of Mooney viscometer*

* Publication n°3: Kim, C.; Morel, M.H.; Sainte Beuve, J.; Guilbert, S.; Bonfils, F. *Polymer Engineering and Science, accepted.*

The objective of our work was to characterize natural rubber (NR) samples with different macromolecular structures by measuring Mooney viscosities (V_R) at variable rotor speeds ≤ 2 rpm, called variable speed Mooney viscosity (M_{VS}). Model samples of technically specified rubbers of constant Mooney viscosity (TSR5CV) were prepared with chosen specific clones. The structures of the samples were characterized by size-exclusion chromatography coupled with an online multi-angle light scattering detector (SEC-MALS). Rheological properties of the samples were also characterized by a dynamic moving die rheometer. Measuring monoclonal model samples by M_{VS} showed three types of V_R flow curves. The V_R at high rotor speed (2 rpm) was correlated with number-average molar mass (M_n), while V_R at low rotor speed (0.05 rpm) was correlated with weight-average molar mass (M_w). Measuring M_{VS} revealed the rheological behaviours of samples and enabled discrimination between samples with different macromolecular structures, and should thus help in predicting processability.

4.3.1 Introduction

The Mooney viscometer and the Wallace plastimeter are commonly used by the industry to measure flow properties of raw natural rubber (NR). The Wallace plastimeter is mainly used for assessing the processability of NR (Norman et Johnson, 1981), but for the special grade TSR5CV60 (technically specified rubber of constant (Mooney) viscosity (equal to 60±5) the Mooney viscometer is preferred. Mooney viscosity (V_R), or viscosity in Mooney units, is defined as the torque required to rotate the rotor at 2 rpm (average apparent shear rate of 1.6 s^{-1}) at a fixed temperature (100°C for NR). Though Wallace plasticity is a useful parameter (Long, 1985), it is not always relevant (Bonfils *et al.*, 1999). Many studies have therefore been carried out to find new criteria, for better characterization of raw NR, such as using the Mooney viscometer at conventional rotor speed (2 rpm) (Ong et Subramaniam, 1975 ; Bristow et Sears, 1987 ; Bristow, 1990 ; Ehabe *et al.*, 2005). Indeed, the Mooney viscometer is more specifically used by most elastomer producers and users to characterize raw synthetic rubbers or compounded rubbers. Mooney (1947) first introduced a variable speed Mooney viscometer as early as 1947. Decker and Roth (1953) showed that reducing the Mooney rotor speed to ≤ 0.1 rpm, or raising the temperature, led to greater dependence of the torque on the molar mass of butyl rubber. White and Tokita (1965) gave a detailed analysis of the kinetics of flow and stress variation throughout the Mooney viscometer. They developed a new method to compute non-Newtonian viscosity (η) as a function of shear rate. Recently, Cantaloube and Cocard (2004), working on NR samples, showed that decreasing the rotor speed of the Mooney viscometer should give more reliable information on raw NR. Particularly, two samples with no significant difference in V_R at 2 rpm (V_{R2}) were discriminated between at a rotor speed ≤ 0.2 rpm. According to Cantaloube and Cocard (2004), at a rotor speed of 2 rpm unstable material flow is observed, which can be identified as a material failure phenomenon due to shearing. Decreasing the rotor speed avoided this phenomenon, and was also proposed by Markert (1976) to explain problems of EPDM characterization at 100°C.

Depending on the *Hevea brasiliensis* clones used, TSR5CV natural rubber samples could have a V_{R2} ranging from 39 to 87 uM (Mooney unit) (Yip, 1990). The variation in V_{R2} was associated with the difference in macromolecular structure of NR, particularly the degree of bimodality of molar mass distribution (MMD) (Bonfils *et al.*, 2000). Ehabe *et al.*

(2005), in a general paper devoted to NR, reviewed the topic concerning relationships between macromolecular structure and V_{R2}. According to those authors, for both SBR and NR, a better correlation between V_{R2} was obtained with the square root of the product of number average molar masses, M_n, and weight-average molar mass, M_w, Eq. (52).

$$V_{R2} = (M_n \times M_w)^{1/2} \quad (52)$$

Few questions remained to be answered about analysing NR samples by variable speed Mooney viscosity (M_{VS}). Cantaloube and Cocard's (2004) work was focused on NR samples of unknown structure. In order to understand the discrimination at low rotor speed (≤ 0.1 rpm), but not at the standardized speed (2 rpm), our study was focused on model samples whose macromolecular structures were characterized. The rheological behaviour of each sample was studied by M_{VS} from rotor speed 0.02 to 2 rpm. Additional characterizations in dynamic mode were performed to check the correlation between V_R and the complex shear modulus (G^*).

4.3.2 Experimental

4.3.2.1 Model samples

Model samples were prepared either with the latex of one clone, or by blending the latex of two clones, or by peptization using "Struktol LP150" as the peptizing agent (150 g/t NR). The clones used were GT1, PR107, RRIM600, PB217, PB235 and RRIC101. All model samples were TSR5CV (technically specified rubber with constant viscosity) (Sadeesh Babu *et al.*, 2000), a grade not prone to storage hardening and with a low gel rate (Table 4.3.1). They were prepared in a NR processing factory in Cambodia. Hydroxylamine neutral sulphate (HNS) was added to the latex (0.15% w/w dry basis) prior to coagulation with formic acid to prevent storage hardening of NR (Sekhar, 1962). The latex was then coagulated at pH 5.2 with formic acid and allowed to coagulate for 16 h. The coagulum was fed into a crusher, then to three roll crepers and finally into a shredder to obtain crumbs. After drying the wet crumbs in an air-dryer (Li-Hoe) at 110-120°C for 3 h, dried samples of NR were obtained. The samples were homogenized by the SMR method (6 passes at 27±3°C) and stored for at least 30 min before testing.

4.3.2.2 Variable speed Mooney viscosity measurements

The conventional way of writing Mooney viscosity is ML(1+4)100, where ML denotes Mooney viscosity (or more strictly "Mooney torque") measured using a large rotor, "1" is for one minute of preheating and "4" is for four minutes of shearing and "100" for 100°C, the temperature of the chamber. The term "V_R" is used instead of ML(1+4)100. V_R was measured with an MV3000V Mooney viscometer (Montech GmbH, Germany) which offers a rotor speed setting between 0.02 and 5 rpm (shear rate of 0.016-3.9 s^{-1}, Eq. (53)). At a rotor speed of 0.02 rpm, the Mooney viscosity was read after 8 min of shearing, instead of 4 min.

$$\dot{\gamma} = \Omega R/L \tag{53}$$

where, $\dot{\gamma}$: shear rate (s^{-1}), Ω: angular speed of the rotor, R: radius of the rotor (19.05 mm), L: distance between the rotor and the top or low die (5.54 mm).

4.3.2.3 Dynamic mode measurements

The complex shear modulus (*G**) was measured using a dynamic moving die rheometer (D-MDR3000, Montech GmbH, Germany). The system consisted of a rotor-less bi-conical die with the following dimensions: two times cone angle 7.17°, diameter 41.25 mm, height (die gap nominal) 0.45 mm. The lower die connected to a transducer moves sinusoidally to deform the sample in shear at specific frequencies. The strain ranges between 0.05-90° arc (0.7-1,255%) and the frequency between 0.0016-33.33 Hz (0.1-2,000 cpm). The rotor-less die system enables rapid variation in the sample temperature (40-230°C), making it possible to measure the shear modulus as a function of the temperature. For our experiments, *G** was measured as a function of frequency ranging from 0.03 to 16 Hz (960 cpm) at a strain of 0.3° arc or 4.2% (shear rate of 0.008-4.2 s^{-1}, Eq. (54)). The test temperature was 130°C.

$$\dot{\gamma} = 2\pi f\gamma = 2\pi f\,(\theta/\phi) \tag{54}$$

where, $\dot{\gamma}$: shear rate (s^{-1}), γ: shear strain, θ: maximum angle of lower die movement, ϕ: two times cone angle (7.17°), f: oscillation frequency (Hz).

4.3.2.4 SEC-MALS characterization

Samples (25±2 mg) were dissolved in tetrahydrofuran (THF, 40 mL) stabilized with 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT 100 mg/L), soon after they were homogenized. The

Rapport-Gratuit.com

solutions, stored at 30°C in the dark for 14 days, were gently stirred for 1 h periodically over the last 7 days. After that period of time, the solutions were filtered (1 µm) and injected (150 µL) into the size-exclusion chromatography (SEC) apparatus. The apparatus consisted of an Erma (Wellington, New Zealand) ERC-3112 solvent gas remover, a Waters (Milford, MA, USA) 515 pump, an automatic injector, a Waters 2414 refractive index detector, and a multi-angle light scattering detector (Dawn DSP, Wyatt Technology, Santa Barbara, CA, USA). The columns were three PLgel mixed-A (300 mm × 7.5 mm I.D., 20 µm) (Polymer Laboratories, Amherst, MA, USA). The entire installation was computer-controlled by Astra software version 5.3.1 (Wyatt Technology Corporation). The column temperature was fixed at 45°C. The THF flow rate was 0.65 mL/min. The angular dependence of the scattered light was extrapolated to zero-angle using the Berry fit method. The refractive index increment (d*n*/d*c*) of NR solution in THF determined by an Optilab DSP refractometer (Wyatt Technology Corporation) at 633 nm was 0.130 mL/g. Given the abnormality of the elution in the SEC columns, highlighted by MALS detection, the average molar masses (M_n, M_w and M_z) were apparent molar masses (Kim *et al.*, 2008).

4.3.3 Results and discussion

4.3.3.1 Analyses of model samples

Figure 48 shows molar mass distributions for model samples of TSR5CV. They contained various quantities of short chains. Samples with a large quantity of short chains (family 1 or bimodal MMD) had low V_{R2}, between 55 and 62 uM (Figure 48). All these samples were graded as TSR5CV60 (V_{R2} = 60±5 uM). They were prepared with the latex of clones GT1, PR107 and RRIM600. The latex of clones PB217, RRIC101 and PB235 gave samples with a smaller quantity of short chains (family 2 or quasi-unimodal MMD) (Figure 48), and higher V_{R2} (73 to 79 uM). In terms of macromolecular structure, the main difference between the two families lay in the number-average molar mass (M_n) (Table 18). Samples from family 1 (bimodal MMD) had M_n ranging from 480 to 520 kg/mol while those from family 2 had M_n ranging from 710 to 770 kg/mol (Table 18). These results showed substantial variation between the two families for M_n. Indeed, if we compared the mean M_n for family 1 (505 kg/mol) and family 2 (730 kg/mol), the difference was 31%. For M_w and M_z the differences between the two families were less, 2.3% and 10% respectively. Figure 49 shows the variation in Mooney viscosity (V_R) depending on the rotor speed (V_R flow curve). V_R decreased with the rotor speed for all the samples

studied. Based on their V_R flow curves, three types of behaviours were distinguished: GT1-like, PB217-like and PB235-like. Other monoclonal samples from family 1 (bimodal MMD, clones PR107 and RRIM600) presented V_R flow curves that were not significantly different from the sample of clone GT1 (Figure 48). Family 2 displayed two different V_R flow curves: a PB217-like (samples of clones PB217 and RRIC101) and a PB235-like (Figure 49). The V_R flow curve for the sample of clone PB235 was very particular. It started with the same V_{R2} as its family counterparts (quasi-unimodal MMD, clones PB217 and RRIC101). However, as the rotor speed reduced, V_R decreased to reach the same values as family 1 at low rotor speed.

Figure 50 shows the complex modulus, G^*, of monoclonal samples plotted logarithmically as a function of frequency from 0.03 to 16 Hz. G^* of all samples decreased with the decreasing frequency. The samples from family 2 (quasi-unimodal MMD), except the sample of clone PB235, had a higher G^* than the samples of clones from family 1 at all frequencies. For the sample of clone PB235, G^* decreased in line with frequency more rapidly than the other samples. At 16 Hz, it was between those of the GT1-like and PB217-like samples, but became the lowest at 0.03 Hz. The difference between the G^* flow curves for the PB235 and GT1-like samples was less pronounced than for the V_R flow curves (Figure 49).

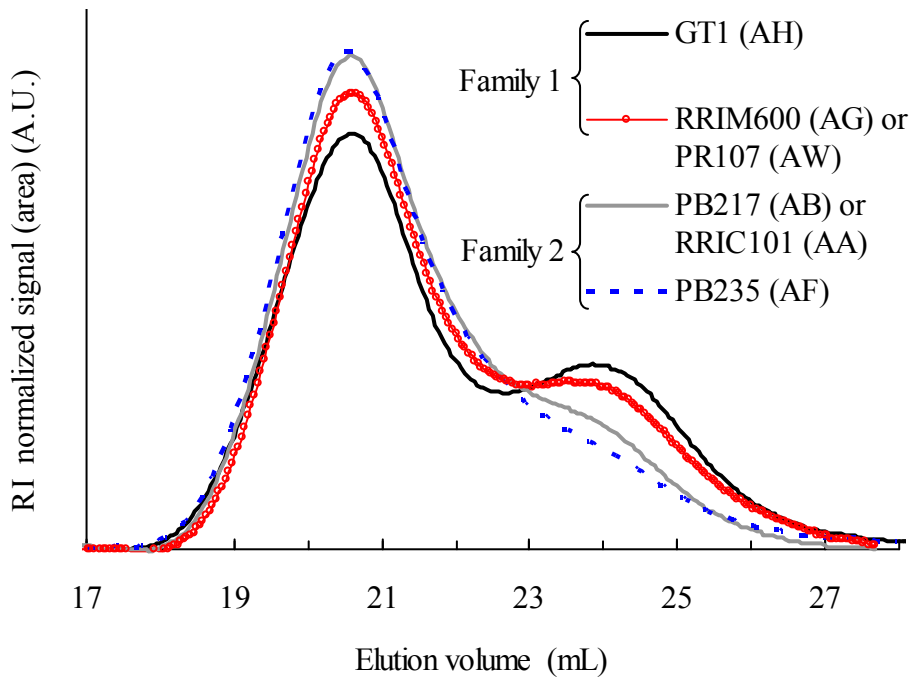


Figure 48: Refractive index chromatograms obtained with SEC-MALS analyses showing the molar mass distributions for the monoclonal model samples.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

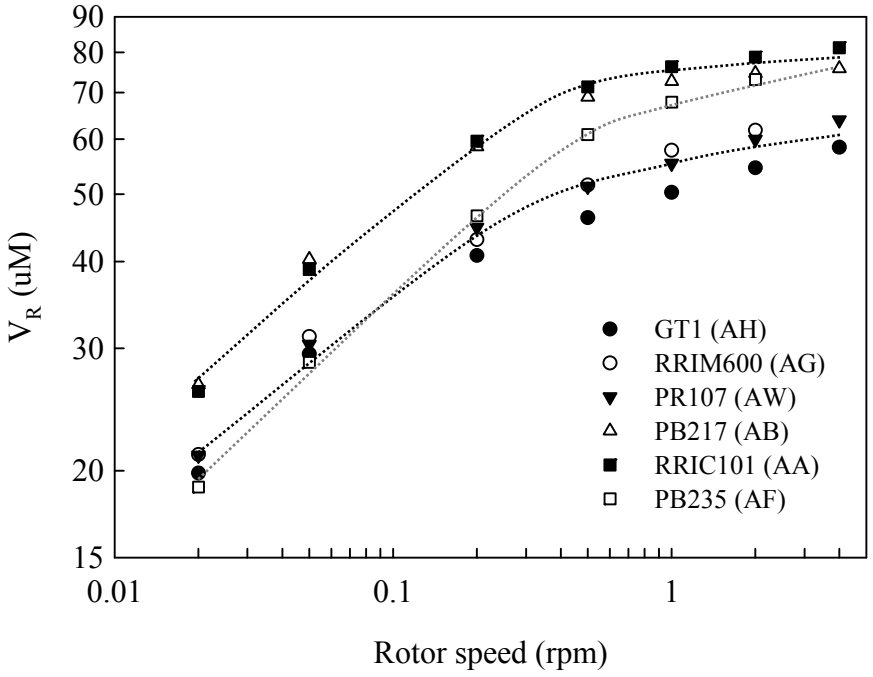


Figure 49: Variable speed Mooney viscosity for the monoclonal model samples (the lines are only guides for the eye).

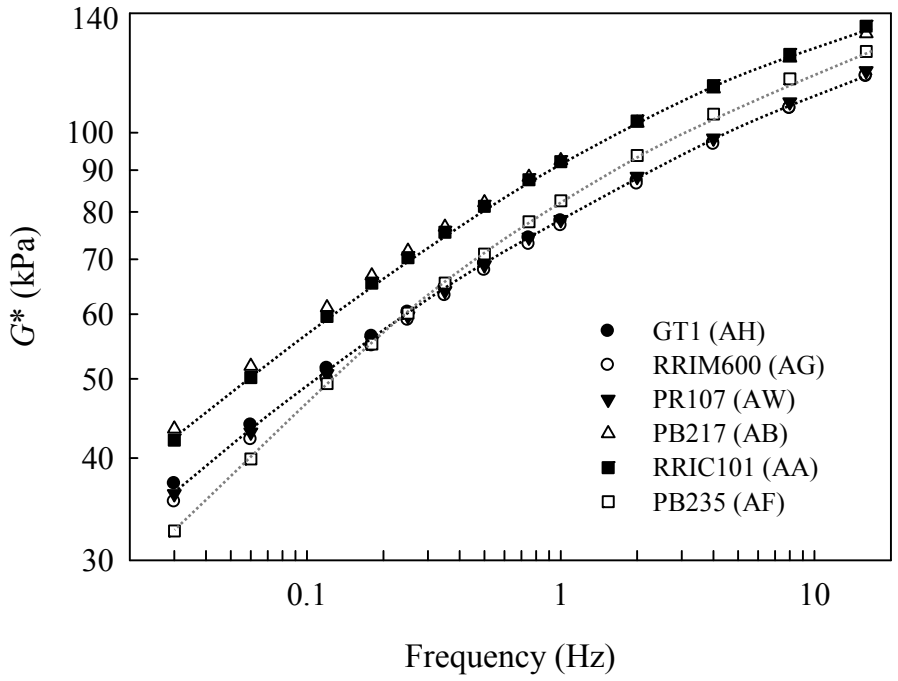


Figure 50: Double-logarithmic plots of complex modulus, *G**, versus frequency for monoclonal model samples (0.3° arc strain (4.2%) at 130°C) (the lines are only guides for the eye).

Table 18: Structural parameters and Mooney viscosities of TSR5CV monoclonal and blended samples.

Samples				$M_n \times 10^{-1}$ (kg/mol) [b]	$M_w \times 10^{-1}$ (kg/mol) [c]	$M_z \times 10^{-1}$ (kg/mol) [d]	I_p [e]	Gel (%)	V_R (uM)		
									2 rpm [f]	0.2 rpm [g]	0.05 rpm [h]
Monoclonal model samples											
Ref.	Clone	MMD [a]	Grade								
AH	GT1	Family 1	5CV60	48 (5)	145 (6)	294 (11)	3.0	17	55	41	29
BG	PR107	Family 1	5CV60	50 (2)	138 (2)	272 (6)	2.8	19	60	44	31
AW	PR107	Family 1	5CV60	52 (5)	138 (6)	276 (9)	2.6	20	62	43	31
AG	RRIM600	Family 1	5CV60	52 (2)	143 (3)	282 (8)	2.7	17	60	45	30
AF	PB235	Family 2	5CV	71 (1)	134 (2)	224 (2)	1.9	15	73	46	29
AA	RRIC101	Family 2	5CV	71 (1)	147 (4)	263 (7)	2.1	15	79	60	39
AE	RRIC101	Family 2	5CV	77 (1)	144 (2)	251 (6)	1.9	19	78	59	40
AB	PB217	Family 2	5CV	73 (3)	154 (2)	272 (1)	2.1	17	75	58	40
Blended model samples											
Ref.	Clone + clone GT1		Grade								
AP	PB217 (20%)		5CV60	57 (2)	142 (4)	272 (9)	2.5	19	65	46	32
AL	PB217 (40%)		5CV	61 (3)	143 (3)	260 (4)	2.5	19	70	54	37
AO	PB217 (60%)		5CV	60 (2)	138 (1)	259 (2)	2.3	19	70	52	35
AK	PB217 (80%)		5CV	70 (4)	148 (3)	263 (12)	2.1	19	76	60	41
AQ	RRIC101 (20%)		5CV60	61 (1)	143 (2)	276 (10)	2.3	19	63	47	34
AD	RRIC101 (80%)		5CV	71 (1)	156 (2)	280 (3)	2.2	17	69	55	36
AC	PB235 (60%)		5CV60	55 (2)	128 (3)	231 (5)	2.3	13	65	47	30
Influence of peptizing agent											
Ref.	Clone		Grade								
BE	PB217		5CV60	48 (4)	91 (1)	177 (8)	1.9	22	61	33	20
BV	PB217		5CV60	52 (6)	96 (12)	187 (25)	1.9	21	61	31	19
CH	RRIC101		5CV60	49 (1)	84 (2)	151 (3)	1.7	22	60	29	18
Industrial samples											
Ref.			Grade								
IA			5CV60	50 (2)	158 (2)	316 (6)	3.1	21	57	46	33
IB			5CV60	45 (2)	92 (2)	181 (8)	2.1	20	63	37	22
IC			5CV60	40 (1)	87 (2)	159 (8)	2.2	9	59	32	19

[a] Molar mass distribution (family 1 or bimodal MMD and family 2 or quasi-unimodal MMD). [b] M_n: number-average molar mass, [c] M_w: weight-average molar mass. [d] M_z: *z*-average molar mass. [e] I_p: polydispersity index (M_w/M_n). [f, g, h] Mooney viscosities obtained at rotor speeds 2 rpm, 0.2 rpm and 0.05 rpm, respectively.

A second set of model samples was prepared by blending the latex of a clone from family 1 (GT1) with the latex of a clone from family 2 (PB217 or RRIC101 or PB235) at variable ratios (Table 18). Blending the latex of two clones gave samples with different structures and rheological behaviours. Figure 51 shows the refractive index chromatograms representing the MMD of the samples of clone GT1 (AH), of clone PB217 (AB) and of blends of those two clones. The height of the short chain peak and M_n varied in line with the ratio of the clones in the blend (Figure 51, Table 18). Indeed, M_n was correlated with the ratio of the clones (R^2 = 0.93) (results not shown). There was no correlation between M_w, M_z and the ratio of the two clones, which may have been caused by the small differences in M_w and M_z between the samples from family 1 and family 2. This means that by blending the clones, only the quantity of short chains was changed and therefore only M_n varied. Figure 52 shows V_R flow curves for the blended samples of clones GT1 and PB217. Blended samples displayed intermediate V_R flow curves between those of the monoclonal samples used for blending. V_R of the blended samples also depended on the ratio of the clones in the blend, as in the case of M_n. Indeed, V_R was correlated with M_n (Figure 53). However, the correlation was more significant at high rotor speed than at low rotor speed. The values of R^2 decreased from 0.851 at 2 rpm to 0.575 at 0.05 rpm. It can be seen in Figure 53 that the sample of clone PB235 gave poor correlations between V_R and M_n at low rotor speeds because of its particular V_R flow curve, i.e. rapid decrease in V_R at low rotor speed. By excluding that clone, the correlations were clearly improved, especially for a low rotor speed (results not shown). The graph of V_{R2} versus $(M_w \times M_n)^{1/2}$ (see Eq. (52)) (results not shown) gave a lower coefficient of correlation (R^2 = 0.745) compared to V_{R2} versus M_n (R^2 = 0.851). As M_w and M_z varied very little for these samples, no significant correlation could be found with V_R whatever the rotor speed. The G^* flow curves of blended samples were intermediate between the monoclonal samples, as observed for the V_R flow curves (results not shown).

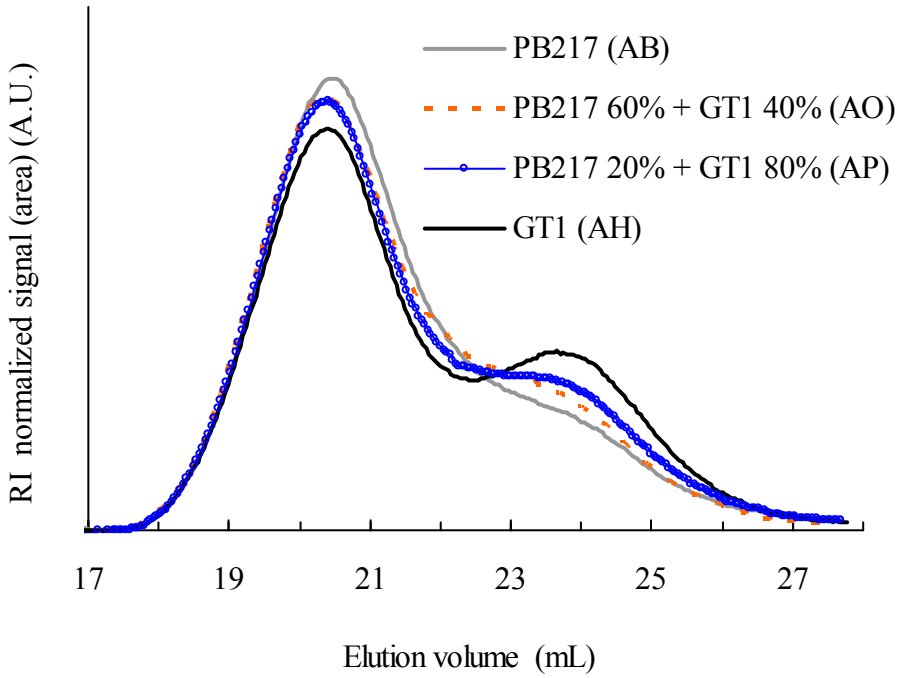


Figure 51: Refractive index chromatograms obtained with SEC-MALS analyses showing molar mass distributions for the model samples prepared from blended latex of clones GT1 and PB217.

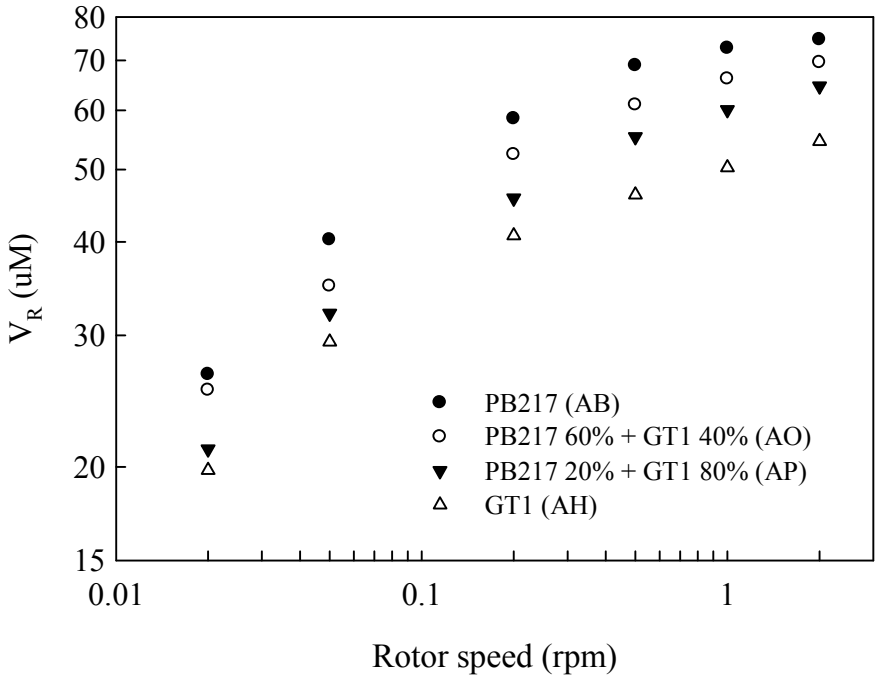


Figure 52: Variable speed Mooney viscosity for the model samples prepared from blended latex of clones GT1 and PB217.

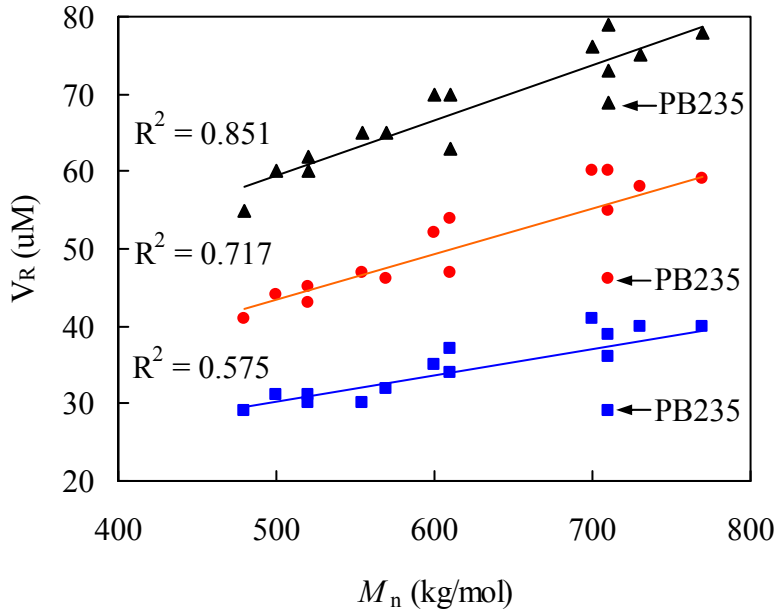


Figure 53: Plots of V_R, (▲) 2 rpm, (●) 0.2 rpm and (■) 0.05 rpm, versus M_n for the monoclonal and blended samples (see Table 18).

As there was the same tendency between G^* flow curves and V_R flow curves for monoclonal and blended samples, the relationships between G^* and V_R were investigated. Three V_R rotor speeds were chosen: 0.05 rpm, 0.2 rpm and 2 rpm. In terms of shear rates, these rotor speeds corresponded in dynamic testing to the frequencies of 0.18 Hz, 0.6 Hz and 5.9 Hz, respectively (Table 19). However, in this study, G^* values were not measured at these frequencies; we therefore chose the closest frequencies, which were 0.12 Hz, 0.5 Hz and 8 Hz. Figure 54 shows that the correlation between G^* and V_R was more significant when the frequency and the rotor speed corresponded to comparable shear rates. The better correlation for G^* at 8 Hz was obtained with V_{R2} ($R^2 = 0.895$) (Figure 54a). On the other hand, G^* at 0.12 Hz was better correlated with $V_{R0.05}$ ($R^2 = 0.953$) than higher frequencies (Figure 54b). In addition, G^* at 0.5 Hz was correlated better with $V_{R0.2}$ ($R^2 = 0.945$) compared to lower and higher frequencies (Figure 54c).

Table 19: Relationships between rotor speed, frequency and shear rate.

Shear rate (s^{-1})	0.016	0.039	0.079	0.157	0.393	0.785	1.571	3.142
Rotor speed for V_R (rpm)	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1	2	4
Frequency for G^* (Hz)	0.06	0.18	0.3	0.6	1.5	3	5.9	11.9

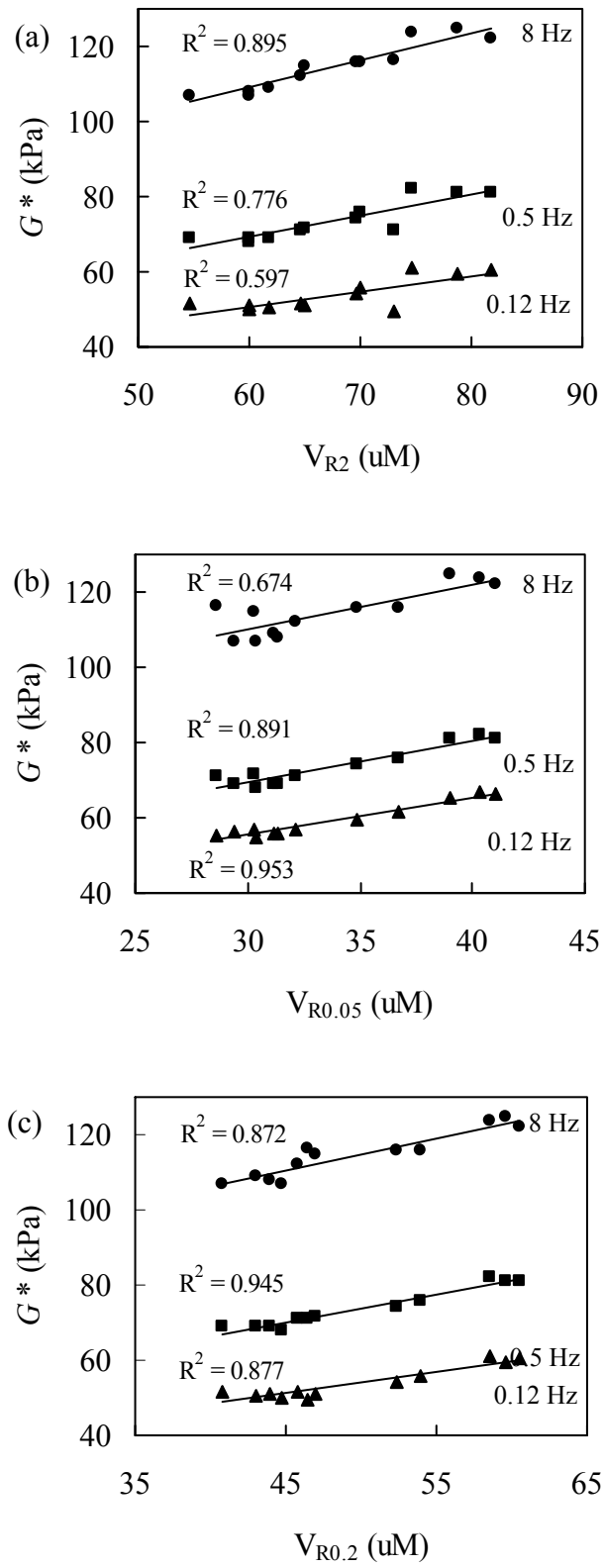


Figure 54: Correlations between *G** of monoclonal and blended samples measured at different frequencies: (●) 8 Hz, (■) 2 Hz and (▲) 0.12 Hz, and (a) V_{R2}, (b) $V_{R0.05}$ and (c) $V_{R0.2}$.

4.3.3.2 Analyses of industrial TSR5CV60 samples

TSR5CV60 is a viscosity stabilized grade with V_{R2} = 60±5 uM. In general, TSR5CV60 are produced from the latex of clones from family 1 (GT1-like), which give a V_{R2} of 60±5 uM (Table 18). The latex of clones from family 2 (PB217-like and PB235-like) gives a V_{R2} over 65 uM, but they can be blended with the latex of clones from family 1 at suitable ratios, or treated with a peptizing agent to obtain a V_{R2} of 60±5 uM (Table 18). Usually, this special type of chemical is used to promote thermo-oxidation, especially scissions, of NR macromolecules during mastication. It can also be added to latex to reduce molar masses and V_{R2} of raw NR during the drying process. In this study, Struktol LP150 was used as the peptizing agent (150 g/t NR). The peptized samples obtained had the same V_{R2} (60 and 61 uM) as the monoclonal samples from family 1 but their $V_{R0.05}$ values were significantly different (Table 18). In terms of macromolecular structure, the MMD of the peptized sample was quasi-unimodal with a chromatogram peak at an elution volume greater than the sample from family 1 and the non-peptized sample (family 2) (Figure 55). Adding a peptizing agent caused more of a reduction in M_w (38%) than in M_n (29%), compared to samples from family 2, because of the scissions of the longest poly(*cis*-1,4-isoprene) chains. Thus, the peptized samples had V_{R2} and M_n (480-520 kg/mol) values that were not significantly different from the samples from family 1, but their M_w (840-960 kg/mol) and M_z (1,510-1,870 kg/mol) were very significantly lower (Table 18). The main differences between samples from family 1 and peptized samples were $V_{R0.05}$, M_w and M_z.

Three industrial TSR5CV60 (V_{R2} = 60±5 uM) were analysed and compared with a model sample from family 1 (sample AW) and a peptized sample (sample BV). Figure 56 shows refractive index chromatograms representing the MMD of these three industrial TSR5CV60. Industrial sample IA displayed a bimodal MMD, very similar to samples from family 1, while industrial samples IB and IC displayed quasi-unimodal MMD. The structural parameters of industrial sample IA (M_n, M_w, M_z) were not significantly different from the samples from family 1 (Table 18). On the other hand, industrial samples IB and IC had M_n (400 – 450 kg/mol) M_w (870 – 990 kg/mol) and M_z (1,590 – 1,810 kg/mol) values that were not significantly different from the peptized samples (Table 18). Figure 57 compares V_R flow curves for the three industrial samples with a sample from family 1 and a peptized sample. These five samples had V_{R2} values that were not significantly different

(57-63 uM) (Table 18). However, the V_R of the peptized sample decreased with rotor speed more rapidly than the sample from family 1. The difference in $V_{R0.05}$ between the sample from family 1 and the peptized sample was 11 uM (35%). Sample IA displayed a V_R flow curve that was not significantly different from the sample from family 1, as they had a rather similar macromolecular structure (see average molar masses in Table 18; MMD in Figure 55 and Figure 56, samples AW and IA). Samples IB and IC presented V_R flow curves close to that of the peptized sample. The important point at this stage is that the three industrial samples had acceptable V_{R2} in terms of the TSR5CV60 recommendation (V_{R2} = 60±5 uM) and a very similar V_{R2} (Table 18), but they were very different in terms of M_w, M_z and $V_{R0.05}$. It appears from these results that V_{R2} cannot reveal important difference in macromolecular structure, especially the absence of long poly(*cis*-1,4-isoprene) chains. Indeed, IB and IC had very low M_w and M_z compared to IA, or family 1. As shown in Figure 58a there was no correlation between V_{R2} and M_w unlike with $V_{R0.05}$, which was well correlated with M_w (R^2 = 0.931) (Figure 58b). This correlation was further improved after multiplying M_w by the reverse square root of polydispersity index ($I_p^{-1/2}$) (R^2 = 0.953), notably for high M_w samples (Figure 59). This means that the polydispersity of the MMD had an influence on the correlation between $V_{R0.05}$ and M_w, also highlighted by Kramer and Good (Kramer et Good, 1972) for the analysis of styrene-butadiene rubber (SBR) and Subramaniam (Subramaniam, 1975) for the analysis of NR.

These results are in accordance with Wang (2007) theory about severe disentanglements of the chains and their fracture after a stress overshoot, causing inhomogeneous flow. Indeed, the overshoot at the beginning of Mooney measurement decreases with rotor speed to disappeared at rotor speeds lower than 0.2 rpm (see Figure 1 in Cantaloube and Cocard (2004)).

Rapport-Gratuit.com

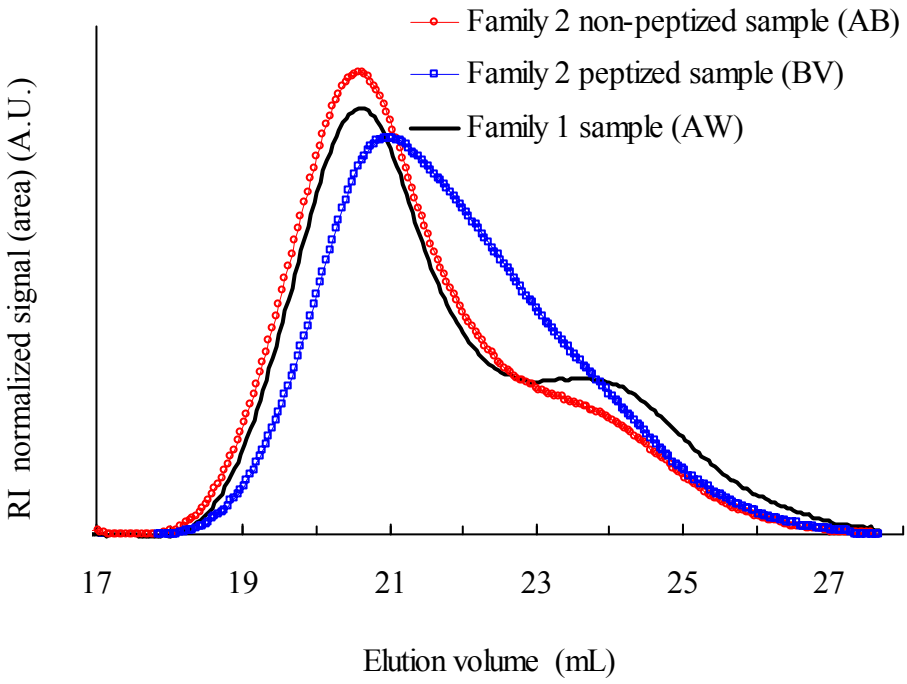


Figure 55: Refractive index chromatograms obtained with SEC-MALS analyses showing the influence of peptization on MMD.

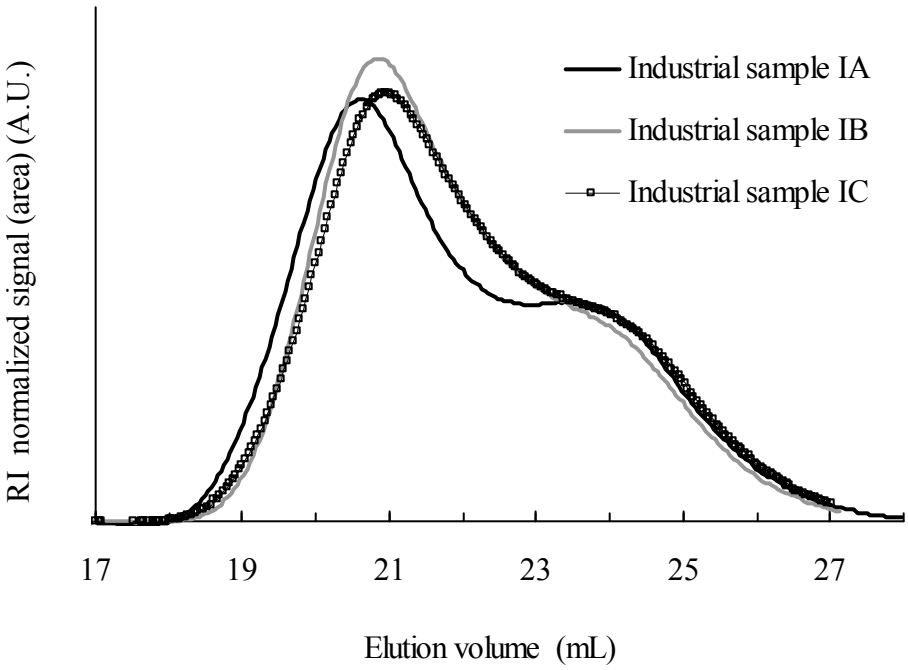


Figure 56: Refractive index chromatograms obtained with SEC-MALS analyses showing MMD for the industrial samples.

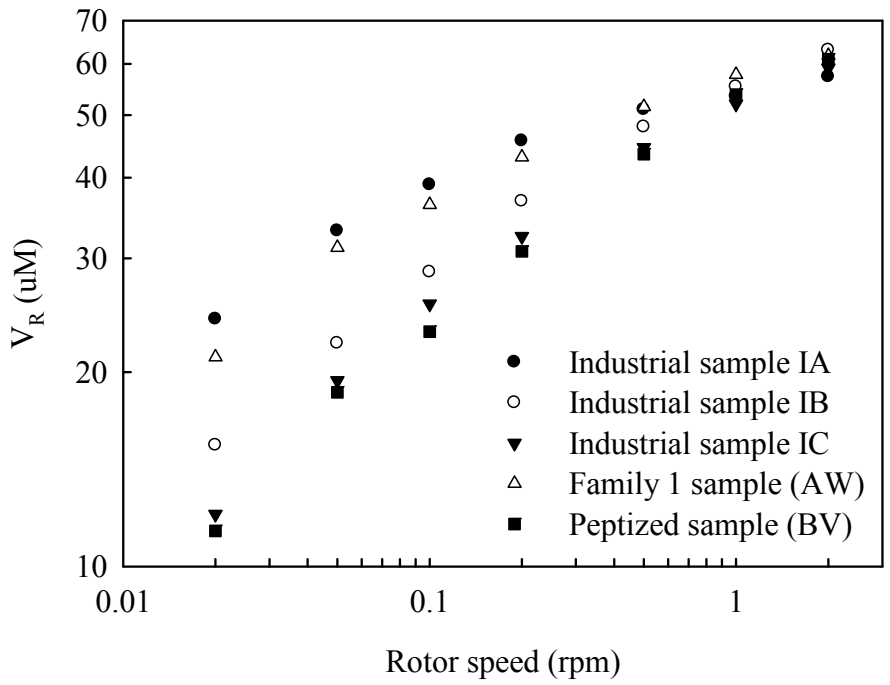


Figure 57: Variable speed Mooney viscosity of industrial samples (IA, IB and IC).

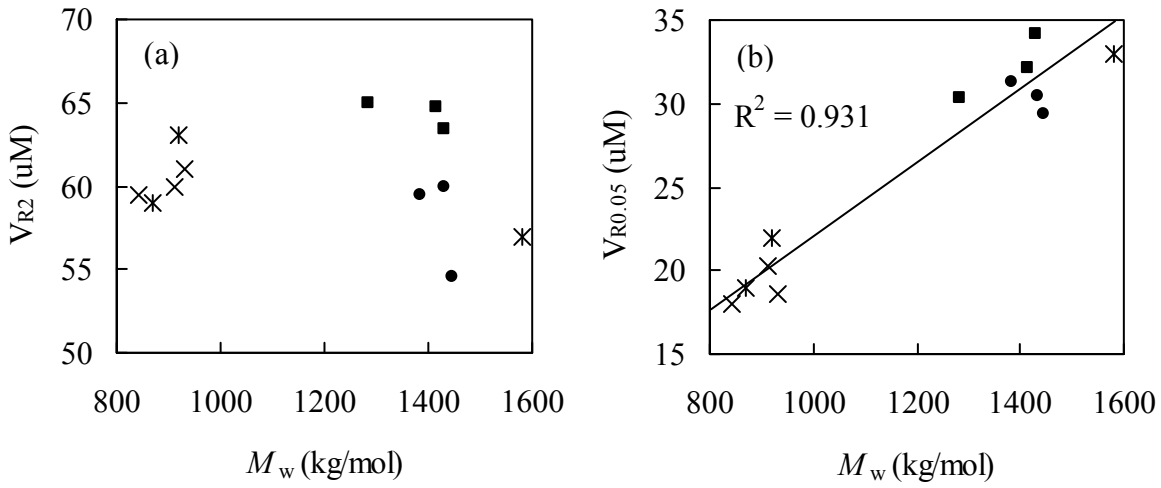


Figure 58: Graphs of V_R versus M_w for rotor speeds (a) 2 rpm and (b) 0.05 rpm for: (•) family 1 model samples, (■) model samples prepared from blend latex, (×) family 2 peptized samples and (∗) industrial samples with V_{R2} = 60±5 uM (TSR5CV60).

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

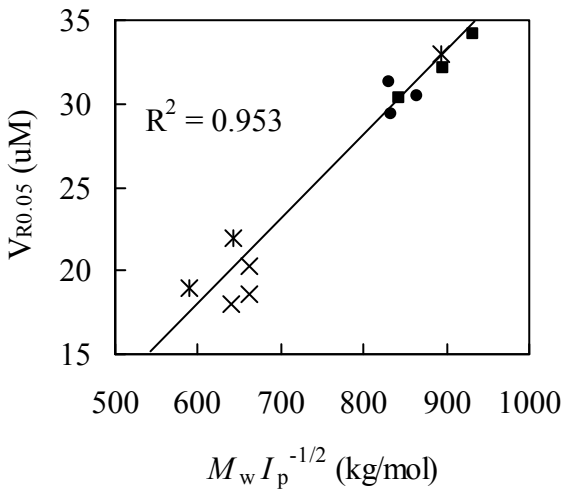


Figure 59: Graphs of V_R versus $M_w I_p^{-1/2}$ for rotor speed 0.05 rpm for: (●) family 1 model samples, (■) model samples prepared from blend latex, (×) family 2 peptized samples and (∗) industrial samples with V_{R2} = 60±5 uM (TSR5CV60).

4.3.4 Conclusion

We showed, for TSR5CV samples, that V_{R2} depended on M_n and the degree of bimodality of MMD or the quantity of short chains, but was independent of M_w. It was shown that standard Mooney viscosity (2 rpm) could not reveal the macromolecular structure of the samples, especially long chains. TSR5CV60 samples obtained by different processing methods, with the same V_{R2} and M_n, were discriminated between by measuring $V_{R0.05}$. The good correlation obtained between $V_{R0.05}$ and M_w, because of no material failure during the shearing process in the Mooney viscometer, enabled discrimination between the samples according to their macromolecular structures. The correlation between $V_{R0.05}$ and M_w was improved after multiplying M_w by the reverse of the square root of the polydispersity index ($I_p^{-1/2}$).

For the characterizations of industrial TSR5CV60 using a Mooney viscometer, measuring the V_R as a function of rotor speed took a long time. In fact, it was sufficient to measure V_R at the standard rotor speed (2 rpm) and at a low rotor speed (0.05 rpm). Two or more industrial TSR5CV samples having V_{R2} and $V_{R0.05}$ that are not significantly different will have very similar macromolecular structures. The optimum should be a low M_n around 500 kg/mol (family 1), and a high M_w. The rotor speed of 0.05 rpm was chosen instead of a lower one because the shearing time was only 4 min, while lower rotor speeds required longer shearing times to reach the plateau values.

4.4 Universalité de la relation entre la viscosité Mooney obtenue à 0,05 tr/min et la M_w : influence du taux de gel

4.4.1 Introduction

Dans l'étude précédente sur la caractérisation des échantillons de caoutchouc naturel (NR) du grade TSR5CV60 par le viscosimètre Mooney à vitesse variable, nous avons montré que la viscosité Mooney à 0,05 tr/min est un critère discriminant car elle est corrélée à la masse molaire moyenne en poids (M_w) de l'échantillon. De plus, cette corrélation est améliorée en multipliant la M_w par l'inverse de la racine carré de l'indice de polymolécularité ($I_p^{-1/2}$). L'objectif principal de ce chapitre est d'évaluer l'universalité des relations $V_{R2} = f(M_n)$ et $V_{R0.05} = f(M_w)$ en injectant dans la série d'échantillons précédente (Figure 58 & Figure 59, TSR5CV60) d'autres types d'échantillons, notamment de polyisoprène de synthèse (SR) et quelques échantillons non-CV non traités à l'hydroxylamine (TSR5 et TSR10).

4.4.2 Résultats obtenus

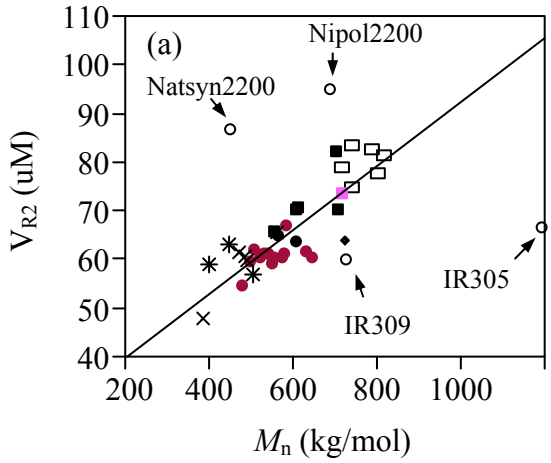
4.4.2.1 Relation entre la V_R et la mésostructure

Dans la Figure 60 sont présentées les relations entre les V_R (2 et 0,05 tr/min) et les masses molaires moyennes (M_n et M_w) pour des échantillons TSR5CV et SR. Pour la relation entre la V_{R2} et la M_n (Figure 60a) (R^2 = 0,721, sans les SR), on constate que les échantillons de SR ne suivent pas le modèle obtenu avec les échantillons TSR5CV. Les échantillons IR305 et IR309 sont placés en-dessous de la droite alors que les échantillons Nipol2200 et Natsyn2200 se trouvent au-dessus (Figure 60a). Les échantillons Natsyn2200

et Nipol2200 sont respectivement de 30 uM (ou 54%) et 23 uM (ou 32%) (unité Mooney) plus élevées par rapport aux valeurs du modèle $V_{R2} = f(M_n)$ (Figure 60a). Au contraire, les échantillons IR305 et IR309 sont respectivement de 39 uM (37%) et 15 uM (20%) inférieures aux valeurs du modèle (Figure 60b). Dans le cas de la relation entre la $V_{R0.05}$ et la M_w les échantillons de SR s'alignent sur la droite de corrélation (R^2 = 0,769, sans les SR) (Figure 60b). On observe dans la Figure 60c une meilleure corrélation entre la $V_{R0.05}$ et la M_w multipliée par $I_p^{-1/2}$ ($M_w\ I_p^{-1/2}$) (R^2 = 0,875, sans les SR). Toutefois, l'échantillon IR305 ne s'aligne pas sur la droite de corrélation entre la $V_{R0.05}$ et la $M_w\ I_p^{-1/2}$ (Figure 60c).

En ce qui concerne la relation entre la V_{R2} et la M_n (Figure 60a), il est délicat de tirer des conclusions sur les différences observées entre le modèle obtenu avec les TSR5CV et les SR. En effet, pour cette vitesse la surcharge de contrainte au démarrage du rotor et la fracture supposée du matériau peuvent modifier fortement les courbes d'écoulement, notamment pour les SR (Figure 61). En tout état de cause, la fracture n'est probablement pas due uniquement à la quantité de gel dans le matériau car les échantillons IR305 et IR309 n'ont pas de gel, mais des M_w très élevées (Y a-t-il surcharge de contrainte pour ces échantillons ? Observe-t-on un pic ?). Pour ces deux échantillons, les fractures du matériau ont lieu aux vitesses du rotor inférieures à 0,05 tr/min. Par contre, pour les échantillons Nipol2200 et Natsyn2200 qui présentent des M_w plus faibles (1 590 et 1 140 kg/mol), les fractures du matériau ont lieu aux vitesses du rotor plus élevées (≥ 1 tr/min). Nous pouvons constater pour les SR que plus la M_w est élevée et plus la fracture du matériau est importante.

Les V_{R2} supérieures obtenues pour les échantillons Natsyn2200 et Nipol2200, à iso-M_n par rapport aux TSR5CV, pourrait être dû à la plus grande quantité de gel chimique, par rapport aux TSR5CV (≈ 10%, cf. §3.4.2). Toutefois, on devrait alors observer des $V_{R0.05}$ supérieures également.



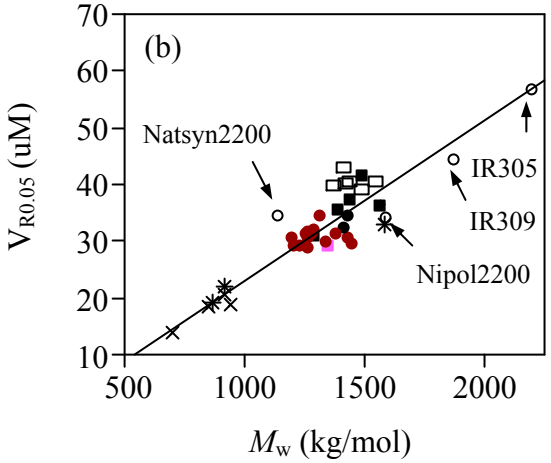
$V_{R2} = 26,5 + 0,066\ M_n$

$R^2 = 0,721$

Prob > F : < 0,0001

DDL = 36

F ratio = 94



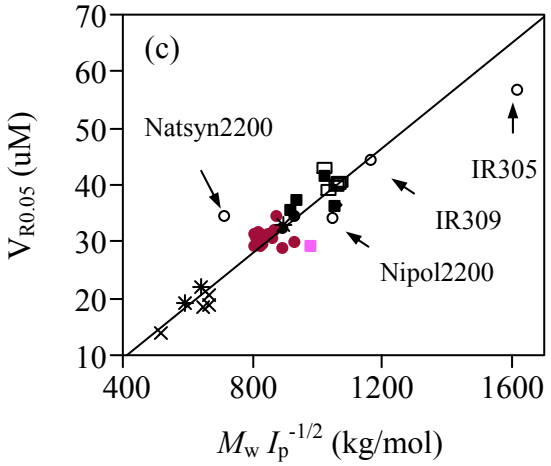
$V_{R0.05} = -5,3 + 0,028\ M_w$

$R^2 = 0,769$

Prob > F : < 0,0001

DDL = 36

F ratio = 118



$V_{R0.05} = -9,1 + 0,045\ M_w\ I_p^{-1/2}$

$R^2 = 0,875$

Prob > F : < 0,0001

DDL = 36

F ratio = 246

Figure 60 : Relations (a) entre la V_{R2} et M_n, (b) entre la $V_{R0.05}$ et M_w, et entre (c) $V_{R0.05}$ et $M_w\ I_p^{-1/2}$, pour les échantillons (●) TSR5CV60, (◇) AI (TSR5CV60), (×) TSR5CV60 peptisé, (✳) TSR5CV60 industriel, (■) TSR5CV mélange des clones, (□) TSR5CV monoclonal et (○) polyisoprène de synthèse.

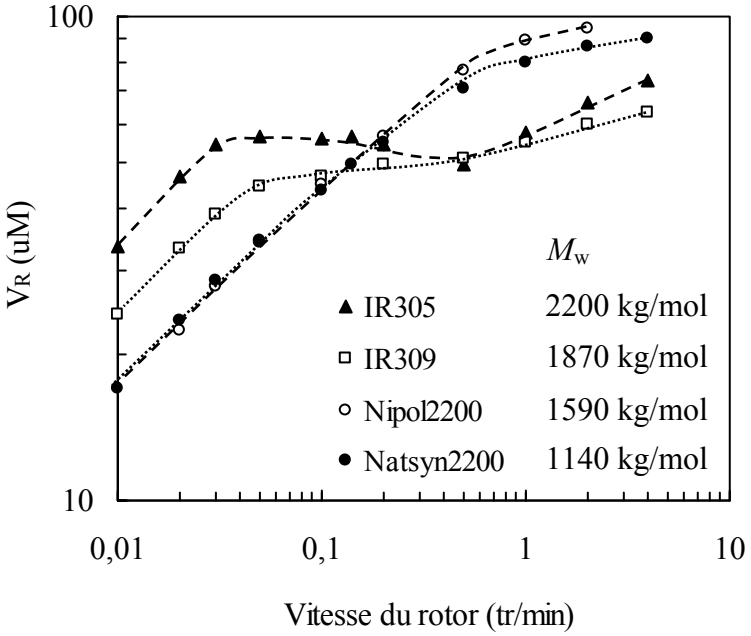


Figure 61 : Courbes de V_R des échantillons de SR industriels en fonction de la vitesse du rotor (les courbes sont les guides pour les yeux).

Dans la Figure 62, les échantillons TSR5 et TSR10 ont été positionnés par rapport aux modèles $V_{R2} = f(M_n)$ et $V_{R0.05} = f(M_w\, I_p^{-1/2})$ obtenus pour les échantillons des TSR5CV. Alors que les échantillons TSR5 sont très proches du modèle $V_{R2} = f(M_n)$ (Figure 62a), les deux échantillons de TSR10 en sont très éloignés. Dans les Figure 62b & c, on constate également que les échantillons TSR10 se situe bien au-dessus respectivement des droites de corrélations entre la $V_{R0.05}$ et la M_w et entre la $V_{R0.05}$ et $M_w\, I_p^{-1/2}$, et ceux du TSR5 sont plus éloignés du modèle que constaté pour le modèle $V_{R2} = f(M_n)$.

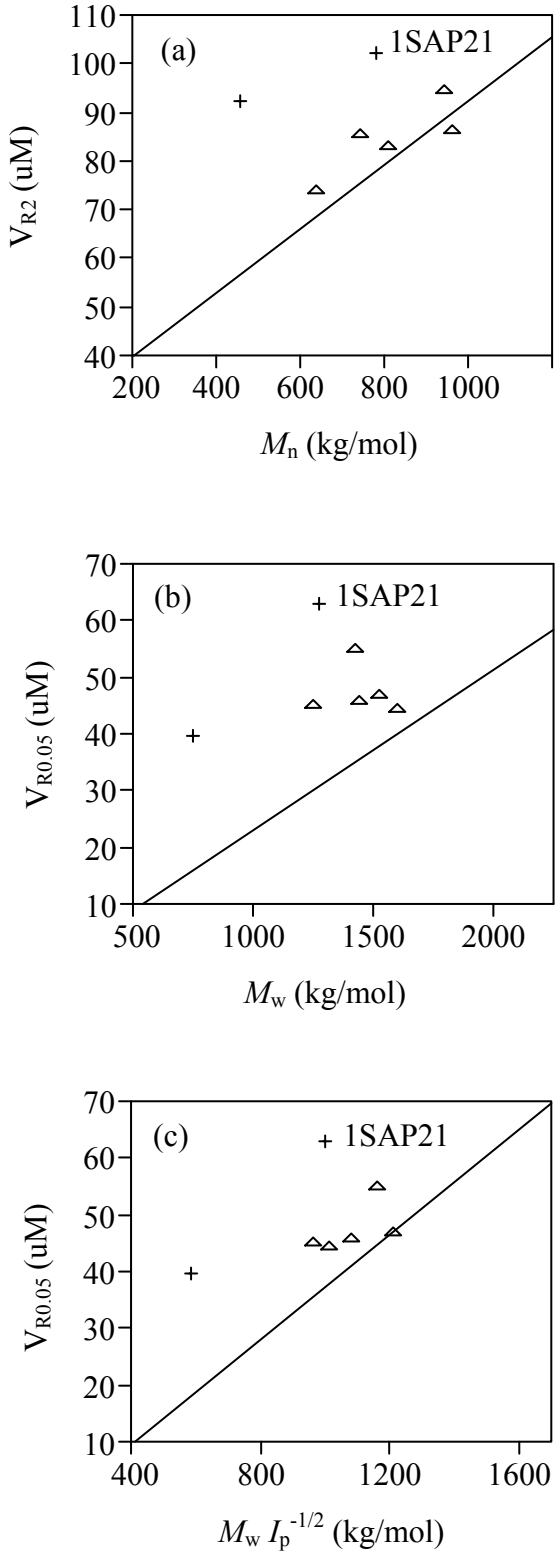
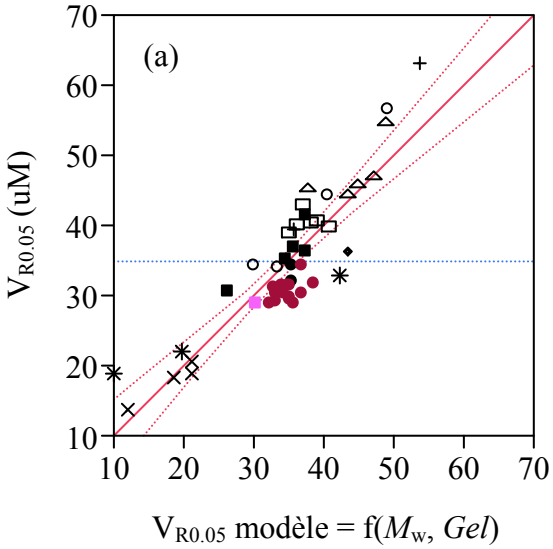


Figure 62 : Relations entre (a) la V_{R2} et M_n, entre (c) $V_{R0.05}$ et M_w et entre (c) $V_{R0.05}$ et $M_w I_p^{-1/2}$, pour les échantillons (+) TSR10 et (△) TSR5, les droites de corrélations ont été obtenues avec des échantillons TSR5CV (voir Figure 60).

Selon la littérature, la formation du gel provoque un phénomène de durcissement au stockage qui a pour conséquence d'augmenter la V_{R2} du NR, mais il n'y a pas de corrélation directe entre le taux de gel et la V_{R2} (Gan, 1996), ce que nous avons constaté avec la V_{R2} et la $V_{R0.05}$. Cet effet du gel est statistiquement mis en évidence uniquement par un modèle linéaire multivariable $V_{R0.05}$ =f(M_w, taux de gel) ($V_{R0.05} = \alpha + \beta_1 M_w + \beta_2 Gel$ et $V_{R0.05} = \alpha + \beta_1 M_w\ I_p^{-1/2} + \beta_2 Gel$). Les coefficients des deux modèles sont très significatifs (Figure 63a & b).

L'échantillon 1SAP21 est un cas relativement intéressant. En effet, malgré une M_w (1 270 kg/mol, Tableau 1) équivalente à celles des TSR5CV (1 200 à 1 580 kg/mol, Tableau 1), il présente une $V_{R0.05}$ très supérieure au TSR5CV de M_w équivalente (Figure 62). Cet échantillon de grade TSR10 renferme beaucoup plus de gel que les TSR5CV, environ 50% versus 25%. Etant donné son taux de gel important, on peut penser que le gel est un paramètre qui va influer de façon non négligeable sur la relation $V_{R0.05}$ = f(M_w). Ce qui entre en contradiction avec la remarque faite précédemment pour le Natsyn2200 qui, avec un taux de gel chimique (24%) à priori équivalent à l'échantillon 1SAP21 (≈ 30%, cf. § 3.4.2), est beaucoup plus proche du modèle $V_{R0.05}$ = f(M_w) des TSR5CV (Figure 60b). On peut penser que le gel chimique est un facteur important et plus probablement la taille des agrégats formés. Etant donné que le gel chimique est formé par des liaisons covalentes, il ne se dégraderait pas à la température de la mesure de la viscosité Mooney (100°C) contrairement au gel physique qui serait thermosensible. Il semble donc essentiel de quantifier les taux de gel physique et chimique et d'étudier leurs relations avec les propriétés rhéologiques.



$V_{R0.05}$ = -25,2 + 0,033 M_w + 0,74 *Gel*

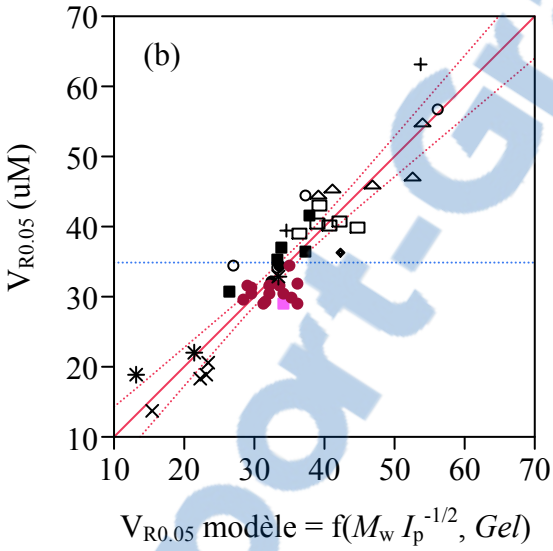
R^2 = 0,777

Prob > F : < 0,0001

DDL = 44

F ratio = 81

	t ratio	Prob > |t|
α	-5,3	< 0,0001
β_1 (M_w)	11,98	< 0,0001
β_2 (*Gel*)	8,68	< 0,0001



$V_{R0.05}$ = -18,5 + 0,045 M_w $I_p^{-1/2}$ + 0,54 *Gel*

R^2 = 0,838

Prob > F : < 0,0001

DDL = 44

F ratio = 120

	t ratio	Prob > |t|
α	-5,28	< 0,0001
β_1 (M_w $I_p^{-1/2}$)	14,68	< 0,0001
β_2 (*Gel*)	7,93	< 0,0001

Figure 63 : Corrélation entre la $V_{R0.05}$ et leurs modèles linéaires multivariable (a) $V_{R0.05} = \alpha + \beta_1 M_w + \beta_2 Gel$ (b) $V_{R0.05} = \alpha + \beta_1 M_w I_p^{-1/2} + \beta_2 Gel$ pour les échantillons (●) TSR5CV60, (◇) AI (TSR5CV60) (×) TSR5CV60 peptisé, (✳) TSR5CV60 industriel, (■) TSR5CV mélange des clones, (□) TSR5CV monoclonal, (+) TSR10, (△) TSR5 et (○) polyisoprène de synthèse.

4.4.2.2 Relation entre la viscosité de cisaillement (η) et la mésostructure

Les viscosités de cisaillement (η) des échantillons ont été calculées à partir des viscosités Mooney selon les Eq. (21), (22) et (23). Les valeurs de η calculées sont dans le

Rapport-Gratuit.com

même ordre de grandeur à celle de White et Tokita (η correspondant à une vitesse du rotor de 2 tr/min ≈ 10^5 Pa.s pour une RSS) (White et Tokita, 1965). Les Figure 64a & b présentent l'évolution de la η en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) pour des échantillons de NR et de SR, ainsi que les courbes du modèle de Cross (Eq. (32)) qui permettent de calculer les viscosités limites (η_0). Dans les Figure 64a & b, les points expérimentaux sont éloignés des plateaux newtoniens. Par conséquent, les η_0 extrapolées en utilisant le modèle mathématique ont de mauvaises précisions. Il en était de même pour les autres paramètres du modèle (n, l'indice d'écoulement et λ, le temps caractéristique). Pour des échantillons TSR5CV60 présentés dans le Tableau 20, les erreurs de η_0 calculées selon le modèle Cross varient de 10 à 81%. Dans le cas des échantillons IR305 et IR309 qui présentent des fractures importantes du matériau (Figure 61), le modèle Cross ne permet pas de déterminer leurs η_0 (Figure 64b). Compte tenu des erreurs importantes, il ne parait donc pas raisonnable d'étudier la relation entre la η_0 et les masses molaires moyennes. Nous avons envisagé d'utiliser la viscosité en cisaillement qui correspond à la vitesse du rotor de 0.05 tr/min ($\eta_{0.05}$) à la place de la η_0. Il y a une corrélation très significative entre la $V_{R0.05}$ et la $\eta_{0.05}$ (Figure 65). Ceci implique que les relations entre la viscosité de cisaillement et les masses molaires moyennes seront donc les mêmes que les relations entre la $V_{R0.05}$ et les masses molaires moyennes.

Tableau 20 : Viscosité Mooney (V_R), viscosité de cisaillement à 2 et 0,05 tr/min (η_2 et $\eta_{0.05}$), viscosité limite (η_0) des échantillons TSR5CV60.

Echantillon	Clone	V_{R2} (uM)	$V_{R0.05}$ (uM)	η_2 (kPa)	$\eta_{0.05}$ (kPa)	η_0 (kPa) [(a)]
AW	PR107	62	31	79	1 630	12 000 (59%)
AX	PR107	61	29	78	1 550	15 000 (58%)
AY	PR107	62	29	79	1 530	13 100 (81%)
AZ	PR107	60	31	77	1 650	12 400 (31%)
BA	PR107	59	29	76	1 560	12 200 (22%)
BB	PR107	60	30	77	1 620	12 700 (10%)
Moyenne		60,7	29,8	77,7	1 590	12 900
Ecart type		1,2	1,0	1,2	49	1 099
C.V. (%) [(b)]		2%	3%	2%	3%	9%

[(a)] Les valeurs en parenthèses sont les coefficients de variation de la η_0 calculée par DataFit. [(b)] Coefficient de variation des valeurs de paramètres des échantillons.

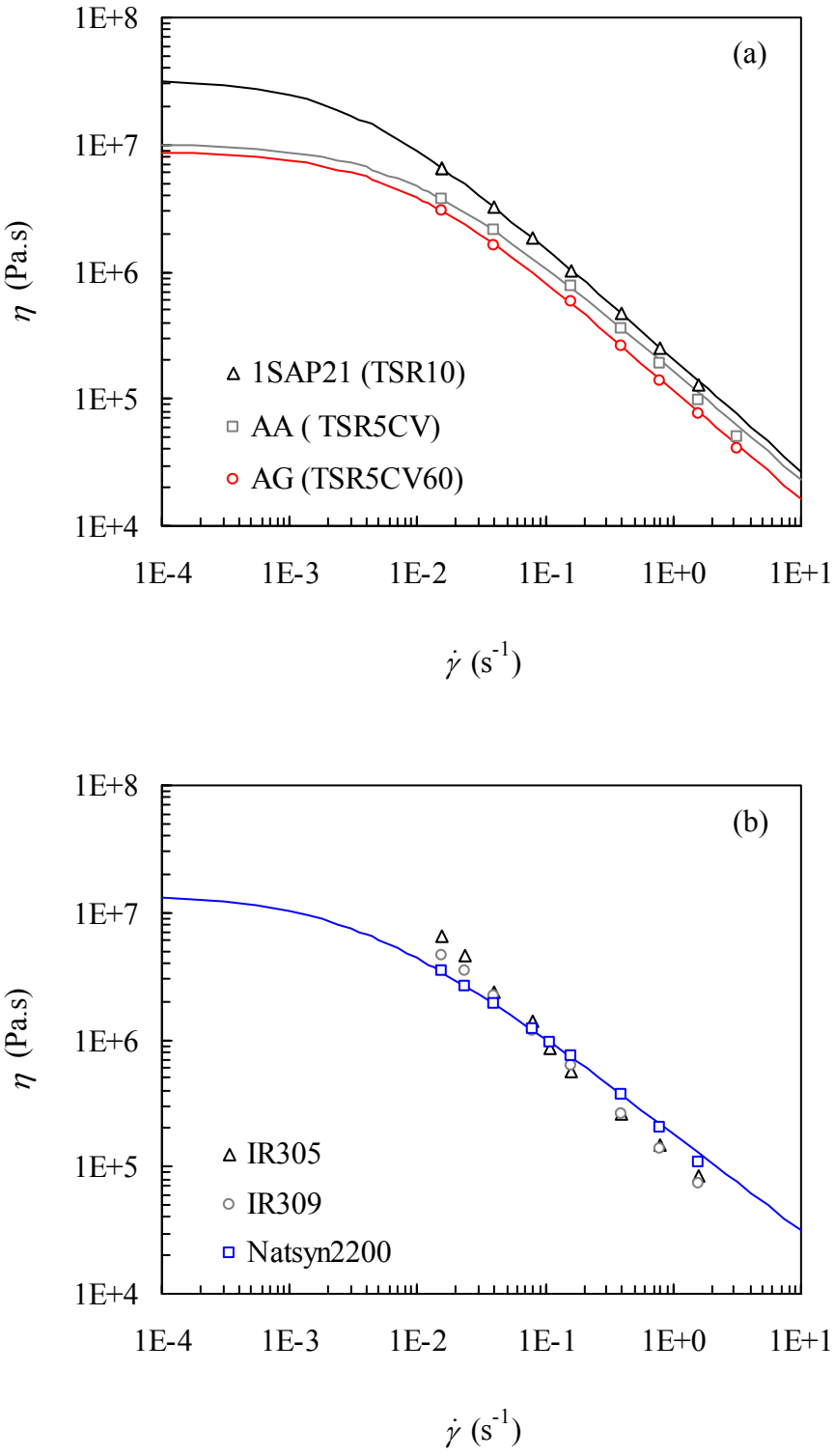


Figure 64 : Evolution de la viscosité de cisaillement (η) en fonction de la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$) et des modèles de Cross obtenus (Eq. (32)) pour (a) des échantillons de NR et (b) des échantillons de SR.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

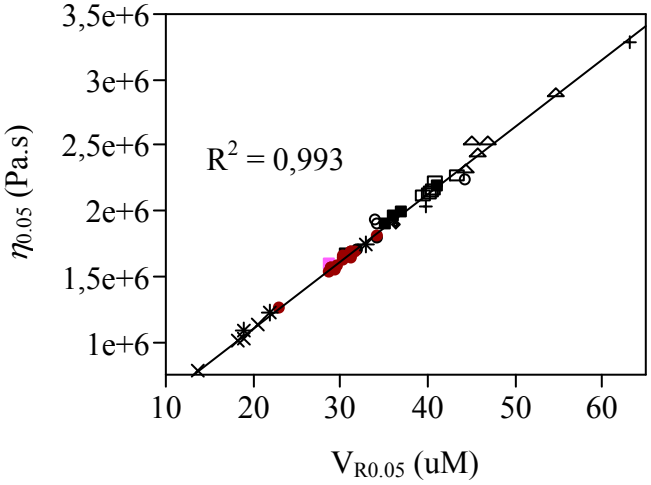


Figure 65 : Corrélation entre la viscosité de cisaillement correspondant à la vitesse du rotor de 0,05 tr/min ($\eta_{0.05}$) et la $V_{R0.05}$ pour les échantillons de NR et de SR.

4.4.3 Conclusion

Nous avons montré que la relation entre la $V_{R0.05}$ et la M_w pour les échantillons de polyisoprènes de synthèses étudiés est bonne, alors qu'il n'y a pas de corrélation entre la V_{R2} et la M_w, à cause des fractures importantes du matériau pour des échantillons à M_w très élevées. Pour les échantillons TSR5 et TSR10, la relation $V_{R0.05} = f(M_w)$ est influencée par le taux de gel variable. La corrélation entre $V_{R0.05}$ et la M_w pour les différents échantillons a été obtenue après pondération par le taux de gel selon un modèle linéaire multivariable. Le gel chimique serait probablement un facteur plus important que le gel physique. Il est capital de quantifier le taux de gel chimique et d'étudier son influence sur la $V_{R0.05}$.

4.5 Discussion

Dans ce chapitre 4, le viscosimètre Mooney à vitesse variable a été utilisé pour la caractérisation des propriétés rhéologiques des échantillons de NR. Il y a une influence considérable de la méthode d'homogénéisation utilisée (ISO ou SMR) avant la caractérisation du NR par viscosimètre Mooney à vitesse variable. La différence de V_R, faible à 2 tr/min, devient importante pour une vitesse faible du rotor (0,02 tr/min), d'autant plus que la viscosité Mooney à 2 tr/min (V_{R2}) de l'échantillon est importante. Nous avons trouvé les relations entre des propriétés rhéologiques obtenus par les mesures de la viscosité Mooney à vitesse variable et la mésostructure des échantillons. Pour les échantillons de TSR5CV, la V_{R2} dépend de la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et du degré de bimodalité de la DMM ou de la quantité de chaîne courte. La V_{R2} ne peut pas révéler la structure macromoléculaire du NR, en particulier les chaînes longues. Les échantillons de grade TSR5CV60 ayant les même V_{R2} et M_n, obtenus selon des procédés différents, ont pu être discriminés entre eux par la V_R obtenue à une vitesse du rotor de 0,05 tr/min ($V_{R0.05}$). Grâce à l'absence de fracture du matériau, la $V_{R0.05}$ est corrélée à la mass molaire moyenne en poids (M_w). Cette corrélation a été améliorée après multiplication de M_w par $I_p^{-1/2}$. Ceci semble indiquer une influence de la distribution des masses molaires. Pour les différents types d'échantillons dont le taux de gel varie de 0 à 50%, la $V_{R0.05}$ dépend à la fois de la M_w et du taux de gel selon un modèle linéaire multivariable. Le gel chimique serait facteur plus important que le gel physique.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette thèse avait pour objectifs principaux d'approfondir les connaissances de la mésostructure du NR et d'étudier les relations entre la mésostructure et les propriétés rhéologiques obtenues par le viscosimètre Mooney à vitesse variable. Par une approche relation structure-propriété rhéologique nous avons tenté de trouver des critères rhéologiques qui permettent de discriminer des échantillons de NR du grade TSR5CV.

La caractérisation de la mésostructure d'échantillons de NR par SEC-MALS a révélé une élution anormale pour les échantillons de NR. Contrairement aux échantillons de polyisoprènes de synthèse (SR), la courbe d'élution des masses molaires pour le NR remonte aux volumes d'élution élevés. Nous avons montré que ce phénomène était dû à la trainée de nanoagrégats compacts, constitués probablement de chaînes de polyisoprènes et de protéines, avec des rayons de giration de l'ordre de 120 nm. Ces nanoagrégats s'adsorbent sur la phase stationnaire des colonnes de la SEC. La trainée a été en grande partie inhibée par un traitement des colonnes SEC avec le bromure de tétrabutylammonium qui permet de neutraliser les sites d'adsorption sur la phase stationnaire. La nature des nanoagrégats n'a pas été étudiée. Du fait de la traînée, les nanoagrégats compacts éluent en même temps que les polyisoprènes de masses molaires faibles et moyennes. Par conséquent, les paramètres de la structure macromoléculaire déterminés par SEC-MALS sont apparents. Les M_n et I_p apparents sont significativement différents de ceux déterminés selon le modèle linéaire considéré en SEC en utilisant des étalons (M_n et I_p modèles), alors que les M_w et M_z ne sont pas significativement différentes des M_w et M_z modèles.

Le taux de gel variable dans la solution de NR n'a pas d'impact sur la caractérisation de la structure macromoléculaire du NR par SEC-MALS. Nous avons montré que le gel physique est constitué de chaînes de polyisoprène du NR ayant la même distribution des masses molaires que celle de la fraction soluble. Le gel physique a été décomposé par un traitement de la solution du NR avec le bromure de tétrabutylammonium, alors que le gel chimique ou covalent est insensible à ce traitement car il est formé par des réticulations chimiques. Nous avons montré qu'un échantillon de TSR5CV traité par le sulfate d'hydroxylamine présente un faible taux de gel chimique (≈ 10%), alors qu'un échantillon TSR10 présente un taux de gel chimique élevé (≈ 30%). Notre étude de la mésostructure du NR, notamment la nature du gel et des nanoagrégats

compacts, reste à approfondir car certains phénomènes n'ont pas encore été expliqués. Au cours de notre étude nous avons quantifié, par SEC-MALS, de façon très précise le taux de gel total mais pas ses deux composantes : gel physique et gel chimique. Il apparaît indispensable pour des études structure–propriété rhéologique sur des échantillons de TSR10 de réaliser des études complémentaires pour mettre au point une méthode pour quantifier et caractériser le gel chimique dans le NR. L'utilisation du bromure de tétrabutylammonium semble une piste à exploiter.

Contrairement aux résultats des études précédemment publiées dans la littérature, nous avons montré que les chaînes longues du NR ($1000 < M_w < 10\ 000$ kg/mol) ont des taux de ramifications très faibles. Le taux de ramifications des chaînes de polyisoprène avec $M_w < 1000$ kg/mol n'ont pas pu être étudiées à cause de l'élution anormale. Pour étudier le taux de ramifications sur toute la distribution des chaînes, il serait essentiel de poursuivre cette étude avec un système A4F-MALS (le fractionnement par couplage fluide-force asymétrique couplé avec un détecteur à diffusion de la lumière multi-angulaire).

Nous avons montré que la viscosité Mooney (V_R) à vitesse faible du rotor (0,05 tr/min, $V_{R0.05}$) est un critère plus discriminant que la V_R à vitesse du rotor standard (2 tr/min, V_{R2}) pour les échantillons TSR5CV. La V_{R2} est corrélée à la masse molaire moyenne en nombre (M_n) mais pas à la masse molaire moyenne en poids (M_w). La V_{R2} n'est donc pas assez discriminante car insensible aux longues chaînes. Cette non-corrélation a été également associée à la fracture du matériau au début du test (surcharge de contrainte), notamment pour des échantillons de SR avec des masses molaires moyennes très élevées. Au contraire, la $V_{R0.05}$ est très bien corrélée à la M_w car le phénomène de la fracture du matériau a pu être évité. C'est la raison pour laquelle la $V_{R0.05}$ est discriminante pour les échantillons TSR5CV60 qui présentent les mêmes V_{R2} mais des mésostructures différentes. Ainsi, nous avons discriminé trois échantillons TSR5CV60 industriels qui présentent des mésostructures différentes en mesurant leurs $V_{R0.05}$. Sur la base des résultats de la littérature et des nôtres, nous pouvons supposer que la non-corrélation entre la V_{R2} et la M_w pour les échantillons TSR5CV et notamment des SR était due à la fracture du matériau. Pour confirmer cette hypothèse, il serait indispensable de caractériser la mésostructure de l'échantillon après le test de viscosité Mooney.

Bien qu'il n'y ait pas de corrélation directe entre la V_{R005} et le taux de gel, un modèle linéaire multivariable $V_{R0.05}$ = f(M_w, taux de gel) met en évidence un effet significatif du taux de gel sur la $V_{R0.05}$.

Entre le gel physique et le gel chimique, le facteur prépondérant semble être le gel chimique. Ce dernier résisterait à la température de la mesure de la viscosité Mooney à 100°C, alors que le gel physique serait plus thermosensible. Il serait donc intéressant de distinguer entre le gel chimique et le gel physique pour les études futures des relations entre la mésostructure et les propriétés rhéologiques d'échantillons non-CV. Pour ces derniers, il faudra veiller à bien contrôler le processus de stockage des échantillons afin d'éviter tout durcissement au stockage qui favoriserait la formation de gel chimique.

BIBLIOGRAPHIE

Abdel-Goad M., Pyckhout-Hintzen W., Kahle S., Allegier J., Richer D., et Fetters L.J. (2004). Rheological properties of 1,4-polyisoprene over a large molecular weight range. *Macromolecules*, 37:8135-8144.

Allen P.W., et Bristow G.M. (1963). The gel phase in natural rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 36:1024-1034.

Andersson M., Wittgren B., et Wahlund K.-G. (2003). Accuracy in multiangle light scattering measurements for molar mass and radius estimations. Model calculations and experiments. *Polymer*, 46:4279-4291.

Angulo-Sanchez J.L., et Caballero-Mata P. (1981). Long-chain branching in Natural Rubber hevea rubber-Determination by gel permeation chromatography. *Rubber Chem. Technol.*, 54:34-41.

Angulo-Sanchez J.L., Gallegos A., Ponce-Vélez M.A., et Campos-Lopez E. (1977). Specific refractive index increments of Guayule rubber in several solvents. *Polymer*, 18:922-924.

Arakawa T., et Kita Y. (1999). Refractive index of proteins in organic solvents. *Anal. Biochem.*, 271:119-120.

Bartels H., Hallensleben M.L., Pampus G., et Scholz G. (1990). Molar mass distribution determination of natural rubber and masticated natural rubber by gel permeation chromatography. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 180:73-84.

Barth H.G., Boyes B.E., et Jackson C. (1998). Size exclusionchromatography and related seperation technique. *Anal. Chem.*, 70:251R-278R.

Bhowmick A., Cho J., Mc Arthur A., et Mc Intyre D. (1986). Influence of gel and molecular weight on the properties of natural rubber. *Polymer*, 27:1889-1894.

Blackley D.C., Nor Aisah A.A., et Twaits R. (1979). Effect of potassium fatty-acid soaps upon mechanical and chemical stability of natural rubber latex. *Plastics and Rubber: Materials and Applications*, 4:77-86.

Bonfils F., et Char C. (2005). Natural Rubber: GPC/SEC Analysis. In J. Cazes (ed.): Encyclopedia of Chromatograhy, pp. 1101-1104.

Bonfils F., Char C., Garnier Y., Sanago A., et Sainte Beuve J. (2000). Inherent molar mass distribution of clones and properties of crumb natural rubber. *J. Rubber Res.*, 3:164-168.

Bonfils F., Doumbia A., Char C., et Sainte Beuve J. (2005). Evolution in the NR native structure and plasticity retention Index from the first tapping of clonal trees. *J. Appl. Polym. Sci.*, 97:903-909.

Bonfils F., Flori A., et Sainte-Beuve J. (1999). Relations between Wallace plasticity and M_w for natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 74:3078-3087.

Boyko V., Richter S., Burchard W., et Arndt K.-F. (2007). Chain dynamics in microgels: Poly(N-vinylcaprolactam-co-N-vinylpyrrolidone) microgels as examples. *Langmuir*, 23:776-784.

Bristow G.M. (1990). The Mooney viscosity of raw natural rubber. *J. nat. Rubb. Res.*, 5:182-198.

Bristow G.M., et Sears A.G. (1987). The use of novel parameters in the assessment of natural rubber processability. *NR Technology*, 18:49-60.

Bristow G.M., et Westall B. (1967). The molecular weight distribution of natural rubber. *Polymer*, 8:609.

Burchard W. (1999). Solution Properties of Branched Macromolecules. *Adv. Polym. Sci.*, 143:115-191.

Burfield D.R. (1974). Epoxy groups responsible for crosslinking in natural rubber. *Nature*, 249:29-30.

Burfield D.R., et Gan S.N. (1977). Determination of epoxy groups in natural rubber by degradation methods. *Polymer*, 18:607-611.

Burfield D.R., et Law K.-S. (1979). Determination of carbonyl groups in polymers by reaction with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Polymer*, 20:620-626.

Burhin H.G. (2005). FT-rheology, a tool to quantify long chain branching in natural rubber and its effect on mastication, mixing behaviour and final properties. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 58:423-431.

Bushman B.S., Scholte A.A., Cornish K., Scott D.J., Brichta J.L., Vederas J.C., Ochoa O., Michelmore R.W., Shintani D.K., et Knapp S.J. (2006). Identification and comparison of natural rubber from two Lactuca species. *Phytochemistry*, 67:2590-2596.

Campbell D.S., et Fuller K.N.G. (1984). Factors influencing the mechanical behavior of raw unfilled natural rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 57:104-117.

Cantaloube B., et Cocard S. (2004). Revisiting the rheological characterization of NR using a Mooney viscometer. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 57:168-171.

Chen X., Xu Z., Hadjichristidis N., Fetters L.J., Carella J., et Graessley W.W. (1983). The effect of microsctructure and molecular weight on the refractive index increment of polybutadiene in cyclohexane. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 22:777-779.

Davidson N.S., Fetters L.J., Funk W.G., Graessley W.W., et Hadjichristidis N. (1988). Association behavior in end-functionalized polymers. 1. Dilute solution properties of polyisoprenes with amine and zwitterion end groups. *Macromolecules*, 21:112-121.

Decker G.E., et Roth F.L. (1953). Influence of variations in rotors, dies, and rates of shear on Mooney vicosity. *India Rubber World*, 128:339-343.

Ehabe E., Bonfils F., Aymard C., Akinlabi A., et Sainte Beuve J. (2005). Modeling of Mooney viscosity relaxation in natural rubber. *Polym. Test.*, 24:620-627.

Ehabe E.E. (2004). La structure du caoutchouc naturel : élaboration, évolution au cours de la mastication et prédiction à l'aide du viscosimètre Mooney. Docteur de l'Université Montpellier II, Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier.

Ehabe E.E., Nkeng G.E., et Bonfils F. (2006a). Mechanistic proposals for variations in the macrostructure of natural rubber. A review. *Recent Res. Devel. Bioener.*, 4:81-107.

Ehabe E.E., Sainte Beuve J., Collet A., et Schué F. (2006b). High-temperature masticationof raw natural rubber: changes in macrostructure and mesostructure. *Polym. Eng. Sci.*, 46:222-227.

Ehl J., Loucheux C., Reiss C., et Benoît H. (1964). Mesure de l'incrément d'indice de réfraction de différentes solutions de hauts polymères, et du rapport de Rayleigh de quelques liquides, en fonction de la température. *Die Makromolekulare Chemie*, 75:35-51.

Eng A.H., Kawahara S., et Tanaka Y. (1993). *Trans*-isoprene units in natural rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 67:159-168.

Fuller K.N.G. (1988). Rheology of raw rubber. In R. A.D. (ed.): Natural Rubber Science and Technology, pp. 141-176.

Fuller K.N.G., et Fulton W.S. (1990). The influence of molecular weight distribution and branching on the relaxation behaviour of uncrosslinked natural rubber. *Polymer*, 31:609-615.

Fulton W.S., et Groves S.A. (1997). Determination of the molecular architecture of synthetic and Natural Rubber by the use of thermal field-flow fractionation and multi-angle light scattering. *J. nat. Rubber Res.*, 12:154-165.

Rapport-Gratuit.com

Gaborieau M., Nicolasc J., Savec M., Charleuxc B., Vaironc J.-P., Gilbert R.G., et Castignolles P. (2008). Separation of complex branched polymers by size-exclusion chromatography probed with multiple detection. *J. Chromatogr. A*, 1190:215–223.

Gan S.N. (1996). Storage hardening of natural rubber. *J. Membr. Sci. Pure Appl. Chem.*, A33:1939-1948.

Gerle M., Fischer K., Roos S., Muller A.H.E., Schmidt M., Sheiko S.S., Prokhorova S., et Muller M. (1999). Main chain conformation and anomalous elution behavior of cylindrical brushes as revealed by GPC/MALLS, light scattering, and SFM. *Macromolecules*, 32:2629-2637.

Grechanovskii V.A., Poddubnyi I.Y., et Ivanova L.S. (1974). Molecular structure and macroscopic properties of synthetic *cis*-poly(isoprene). *Rubber Chem. Technol.*:342-356.

Gregg E.C.J., et Macey J.H. (1972). The relationship of properties of synthetic poly(isoprene) and natural rubber in the factory. The effect of non-rubber constituents of natural rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 46:47-67.

Gregory M.J., et Tan A.S. (1975). Some observations on storage hardening of natural rubber. International Rubber Conference, pp. 28-37.

Hadjichristidis N., et Fetters L.J. (1982). Effect of molecular weight and chain branching on the refractive index increment of polystyrene and polyisoprene solutions. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 20:2163-2166.

Hadjichristidis N., Pispas S., et Pitsikalis M. (1999). End-functionalized polymers with zwitterionic end-groups. *Prog. Polym. Sci.*, 24:875-915.

Hasma H., et Othman A.B. (1990). Role of some non-rubber constituents on thermal oxidative ageing of natural rubber. *J. nat. Rubb. Res.*, 5:1-8.

Hatzikiriakos S.G. (2000). Long chain branching and polydispersity effects on the rheological properties of polyethylenes. *Polym. Eng. Sci.*, 40:2279-2287.

Kai Wu, Linqi Shi, Wangqing Zhang, Yingli An, Xiao-Xia Zhu, Xu Zhang, et Li Z. (2005). Formation of hybrid micelles between poly(ethylene glycol)-block-poly(4-vinylpyridinium) cations and sulfate anions in an aqueous milieu. *Soft Matter*, 1:455-459.

Karino T., Ikeda Y., Yasuda Y., Kohjiya S., et Shibayama M. (2007). Nonuniformity in natural rubber as revealed by small-angle neutron scattering, small-angle X-ray scattering, and atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 8:693-699.

Kim C., Morel M.-H., Sainte Beuve J., Guilbert S., Collet A., et Bonfils F. (2008). Characterization of natural rubber using size-exclusion chromatography with online multi-

angle light scattering. Study of the phenomenon behind the abnormal elution profile. *J. Chromatogr. A*, 1213:181-188.

Kramer O., et Good W.R. (1972). Correlating Mooney viscosity to average molecular weight. *J. Appl. Polym. Sci.*, 16:2677-2684.

Laguna M.T.R., Medrano R., Plana M.P., et Tarazona M.P. (2001). Polymer characterization by size-exclusion chromatography with multiple detection. *J. Chromatogr. A*, 919:13-19.

Leblanc J.L. (1996). Rhéologie des élastomères et mise en œuvre des polymères. Artel.

Liengprayoon S. (2008). Characterization of lipid composition of sheet rubber from *Hevea brasiliensis* and relations with its structure and properties, Montpellier SupAgro & Kasetsart University, Montpellier, Bangkok.

Long J.M. (1985). Natural rubber processability. International Rubber Conference, pp. 571-590.

Lorimer J.W., et Jones D.E.G. (1972). Refractive index increments of polymer in solution: 2. Refractive index increments and light-scattering in polydisperse systems of low molecular weight. *Polymer*, 13:52-56.

Lynen F. (1963). La biosynthèse du caoutchouc dans les plantes. *Revue Générale du Caoutchouc*, 40:83-97.

Marcelo G., Tarazona M., et Saiz E. (2005). Solution properties of poly(diallyldimethylammonium chloride) (PPDA). *Polymer*, 46:2584-2594.

Margerison D., Brain D.R., et Kiely B. (1973). Variation of refractive index increment with molecular weight. *Polymer*, 14:133-136.

Markert J. (1976). *Gummi Asbest. Kunstst.*, 29:568.

Michielsen S. (1999). Specific refractive index increments of polymers in dilute solution. In E.H.I. J. Brandrup, and E.A. Grulke (ed.): Polymer Handbook: Wiley-Interscience.

Moir G.F.J. (1959). Ultracentrifugation and straining of hevea latex. *Nature*, 184:1626-1628.

Montès S., et White J.L. (1982). A comparative rheological investigation of natural and synthetic *cis*-1,4 polyisoprenes and their carbon black compounds. *Rubber Chem. Technol.*, 55:1354-1369.

Mooney M. (1947). The rheology of raw elastomers. In F.R. Eirich (ed.): Rheology: theory and application, 2, pp. 181-232.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

Munstedt H., et Auhl D. (2005). Rheological measuring techniques and their relevance for the molecular characterization of polymers. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 128:62-69.

Nakamura Y., Wan Y., Mays J.W., Iatrou H., et Hadjichristidis N. (2000). Radius of gyration of polystyrene combs and centipedes in solution. *Macromolecules*, 33:8323-8328.

Nemoto N., Moriwaki M., Odani H., et Kurata M. (1971). Shear creep studies of narrow-distribution poly(*cis*-isoprene). *Macromolecules*, 4:215-219.

Ngolemasango F., Ehabe E.E., Aymard C., Sainte Beuve J., Nkouonkam B., et Bonfils F. (2003). Role of short polyisoprene chains in storage hardening of natural rubber. *Polym. Int.*, 52:1365-1369.

Norman R., et Johnson P. (1981). Processability of rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 54:493-534.

Ong C.T., et Subramaniam A. (1975). Rheological studies of raw elastomers with the Mooney viscometer. International Rubber Conference, pp. 39-60.

Orlinska B., Zawadiak J., et Gilner D. (2005). Copper(II) chloride/tetrabutylammonium bromide as a catalytic system for the oxidation of 2-isopropylnaphthalene with oxygen. *Appl. Catal. A*, 287:68-74.

Parth M., Aust N., et Lederer K. (2002). Distribution of molar mass and branching index of natural rubber from *hevea brasiliensis* trees of different age by size exclusion chromatography coupled with online viscosimetry. *Macromol. Symp.*, 181:447-455.

Percec V., Ahn C.-H., Cho W.-D., Jamieson A.M., Kim J., Leman T., Schmidt M., Gerle M., Möller M., Prokhorova S., Sheiko S., Cheng S., Zhang A., Ungar G., et Yeardley D. (1998). Visualizable cylindrical macromolecules with controlled stiffness from backbones containing libraries of self-assembling dendritic side groups. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:8619-8631.

Podzimek S., Vlcek T., et Johann C. (2001). Characterization of branched polymers by size exclusion chromatography coupled with multiangle light scattering detector. I. Size exclusion chromatography elution behavior of branched polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, 81:1588-1594.

Puskas J.E., Chen Y., Kulbaba K., et Kaszas G. (2006a). Comparison of the molecular weight and size measurement of polyisobutylenes by size chromatography/multi-angle laser light scattering and viscosimetry. *J. Polym. Sci.*, 44:1777-1783.

Puskas J.E., Gautriauda E., Deffieuxb A., et Kennedya J.P. (2006b). Natural rubber biosynthesis—A living carbocationic polymerization? *Prog. Polym. Sci.*, 31:533-548.

Ramos de Valle L.F., et Montelongo M. (1978). Cohesive strength in guayule rubber and its improvement through chemical promotion. *Rubber Chem. Technol.*, 51:863.

Rattanasom N., et Suchiva K. (2005). Rheological and processing properties of purified natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 98:456-465.

Reed P.J., et Urwin J.R. (1970). The specific refractive index increments of polyisoprenes in various solvents. *Aust. J. Chem.*, 23:1743-1747.

Rippel M.M., Leite C.A.P., et Galembeck F. (2002). Elemental Mapping in Natural Rubber Latex Films by Electron Energy Loss Spectroscopy Associated with Transmission Electron Microscopy. *Anal. Chem.*, 74:2541-2546.

Rolland-Sabaté A., Colonna P., Menez-montealvo M.G., et Planchot V. (2007). Branching features of amylopectins and glycogen determined by asymmetrical flow fractionation coupled with multiangle laser light scattering. *Biomacromolecules*, 8:2520-2532.

Sadeesh Babu P.S., Gopalakrishnam K.S., et Jacb J. (2000). Technically Specified Rubber. In P.J.G.a.C.K. Jacob (ed.): Natural Rubber, pp. 434-452.

Sakdapipanich J.T. (2007). Structural characterization of natural rubber based on recent evidence from selective ezymatic treatments. *J. Biosci. Bioeng.*, 103:287-292.

Sakdapipanich J.T., Kowitteerawut T., et Suchiva K. (1999). Long-chain branching and mechanism controlling molecular weight in *Hevea* rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 72:712-720.

Schulz G.V., Alegelt K., et Cantow H.J. (1956). *Makromol. Chem.*, 20:13.

Sekhar B.C. (1960). Degradation and crosslinking of polyisoprene in *Hevea Brasiliensis* latex during processing and storage. *J. Polym. Sci.*, XLVIII:133-137.

Sekhar B.C. (1962). Inhibition of hardening in natural rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 35:889-895.

Shiibashi T., Hirose K., et Tagata N. (1989). Analyse structurale des gels des caoutchoucs *cis*-polyisopréniques naturels et de synthèse. *Kobunshi Ronbunshu*, 46:465-472.

Subramaniam A. (1972). Gel permeation chromatography of natural rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 45:346.

Subramaniam A. (1975). Molecular weight and other properties of natural rubber: a study of clonal variations. International Rubber Conference.

Subramaniam A. (1980). Molecular weight and molecular weight distribution of natural rubber. *Journal of Rubber Research Institute of Malaysia*, 4.

Subramaniam A. (1987). Natural rubber. In M. Morton (ed.): Rubber Technology. New York: Van Nostand Reinhold, pp. 179-208.

Subramaniam A. (1993). Characterization of natural rubber. Proceeding International Rubber Technology Conference, pp. 19-36.

Tanaka Y. (1991). Recent advances in structural characterization of elastomer. *Rubber Chem. Technol.*, 64:325-385.

Tanaka Y. (2001). Structural characterization of natural polyisoprenes: solve the mystery of natural rubber based on structural study. *Rubber Chem. Technol.*, 74:355-375.

Tanaka Y., Kawahara S., et Tangpakdee J. (1997). Structural characterization of natural rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 50:6-11.

Tangpakdee J., et Tanaka Y. (1997). Characterization of sol and gel in *Hevea* Natural Rubber. *Rubber Chem. Technol.*, 70:707-713.

Tangpakdee J., et Tanaka Y. (1998a). Branching in natural rubber. *J. Rubb. Res.*, 1:14-21.

Tangpakdee J., et Tanaka Y. (1998b). Why rubber trees produce polyisoprene - a possible role of natural rubber in the *hevea* tree. *J. Rubb. Res.*, 1:77-83.

Tarachiwin L., Sakdapipanich J., Ute K., Kitayama T., et Tanaka Y. (2005). Structural characterization of α-terminal group of natural rubber. 2. Decomposition of branch-points by phospholipase and chemical treatments. *Biomacromolecule*, 6:1858-1863.

Tarachiwin L., Sakdapipanich J.T., et Tanaka Y. (2003). Gel formation in natural rubber latex: 1. Effect of $(NH_4)_2HPO_4$ and TMTD/ZnO additives. *Rubber Chem. Technol.*, 76:1177-1184.

Terao K., et Mays J.M. (2004). On-line measurement of molecular weight and radius of gyration of polystyrene in a good solvent and in a theta solvent measured with a two-angle light scattering detector. *Eur. Polym. J.*, 40:1623-1627.

Teraoka I. (2002). Models of polymer chains. In J.W. Son (ed.): Polymer Solution. New York, pp. 1-67.

Tseng W.-C., Hob F.-L., Fang T.-Y., et Suen S.-Y. (2004). Effect of alcohol on purification of plasmid DNA using ion-exchange membrane. *J. Membr. Sci.*, 233:161–167.

Ulf S., RogCrio M.V., et Georges G. (1996). Transesterification of soybean oil catalyzed by alkylguanidines heterogenized on different substituted polystyrenes. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 109:37-44.

Vareckova D., Podzimek S., et Lebduska J. (2006). Characterization of alkyd resins by size exclusion chromatography coupled with a multi-angle light scattering photometer. *Anal. Chimica Acta*, 557:31-36.

Vavra J. (1967). A light-scattering study of degradation of polyisoprenes. *J. Polym. Sci.*, 16:1103-1111.

Volet G., et Lesec J. (1994). Non-exclusion effects in aqueous SEC: behavior of some polyelectrolytes using on-line mass detectors. *J. Liq. Chromatogr.*, 17:559-577.

Voznyakovskii A.P., Dmitrieva I.P., Klyubin V.V., et Tumanova S.A. (1996). A dynamic light scattering study of natural rubber in solution. *Polym. Sci.*, 38:1153-1157.

Wang S.-Q. (2007). A coherent description of nonlinear flow behaviour of entangled polymers as related to processing and numerical simulations. *Macromol. Mat. Eng.*, 292:15-22.

Westall B. (1968). The molecular weight distribution of natural rubber latex. *Polymer*, 9:243-248.

White J.L., et Tokita N. (1965). Rheological analysis of raw elastomers with the multispeed Mooney shearing disk viscometer. *J. Appl. Polym. Sci.*, 9:1929-1946.

Wittgren B., et Porsch B. (2002). Molar mass distribution of hydroxypropyl cellulose by size exclusion chromatography with dual light scattering and refractometric detection. *Carbohydr. Polym.*, 49:457-469.

Yip E. (1990). Clonal characterization of latex and rubber properties. *J. nat. Rubb. Res.*, 5:52-80.

Yu Y., DesLauriers P.J., et Rohlfing D.C. (2005). SEC-MALS method for the determination of long-chain branching and long-chain branching distribution in polyethylene. *Polymer*, 46:5165-5182.

Yunyongwattanakorn J., Tanaka Y., Kawahara S., Klinklai Y., et Sakdapipanich J.T. (2003). Effect of non-rubber components on storage hardening and gel formation of natural rubber during accelerated storage under various conditions. *Rubber Chem. Technol.*, 76:1228-1240.

Zimm B.H., et Kilb R.W. (1996). Dynamics of branched polymer molecules in dilute solution. *J. Polym. Sci. Part B*, 34:1367-1390.

Zimm B.H., et Stockmayer W.H. (1949). The dimension of chain molecules containing branches and rings. *J. Chem. Phys.*, 17:1301.

ANNEXE

ANNEXE 1

Cette partie consiste en une présentation du caoutchouc naturel : son origine, sa production et ses spécifications. Pour éviter une confusion entre les mots « latex » et « caoutchouc naturel », nous donnons ici les définitions de ces deux termes. En effet, le « latex » et le « caoutchouc naturel » désignent deux produits différents, l'un étant issu de l'autre. En science moderne des polymères, un latex est *une dispersion colloïdale stable d'une substance polymère dans un milieu aqueux*. Ainsi, le latex produit par l'hévéa, et d'autres plantes, est une dispersion colloïdale stable de poly(*cis*-1,4-isoprène) dans un milieu aqueux. A noter que la définition du mot latex, créée par les botanistes au milieu du 19ème siècle, et reprise par l'industrie du caoutchouc à la même époque, était : *certains « jus » (liquides) issus de plantes ayant une apparence laiteuse*. Ce fut la définition du mot latex dans les cercles scientifique et technique pendant près d'un siècle. Le « caoutchouc naturel » (NR) est le produit solide obtenu par coagulation du latex, suivi de diverses opérations de transformation et séchage du coagulum.

Le NR est récolté à partir de l'*Hevea brasiliensis* en grande majorité, mais il existe plus de 2000 espèces végétales en contenant. L'hévéa fait partie de la famille des euphorbiacées. Le latex est le contenu des cellules laticifères. Il est produit par le liber, une des nombreuses couches qui composent le manteau de l'arbre. Le NR est localisé dans de petites particules en suspension dans un sérum aqueux. La récolte se fait par saignée de l'arbre au niveau des tissus lactifères, sans abîmer les couches internes de celui-ci sous peine de voir diminuer la quantité de latex produite (Figure 66).

Figure 66 : Plantation d'hévéa et saignée d'un hévéa.

L'*Hevea brasiliensis* est originaire du Brésil, de la zone amazonienne. Il a été planté en Asie à la fin du 19ème siècle. De nos jours la grande majorité du NR utilisé provient essentiellement de l'Asie du Sud Est (75% de la production mondiale, environ 10 millions de tonnes) (Figure 67). La Thaïlande, l'Indonésie et la Malaisie sont les trois premiers pays producteurs.

Les manufacturiers utilisent le NR sous deux formes : le latex liquide concentré stabilisé par des produits chimiques et le caoutchouc solide sous forme de granulés (*Technically Specified Rubber* ou TSR) ou de feuilles fumées séchées (*Rubber Smoked Sheet* ou RSS). Les granulés représentent une large proportion de NR dans le monde comme le montre la Figure 68, environ 55%.

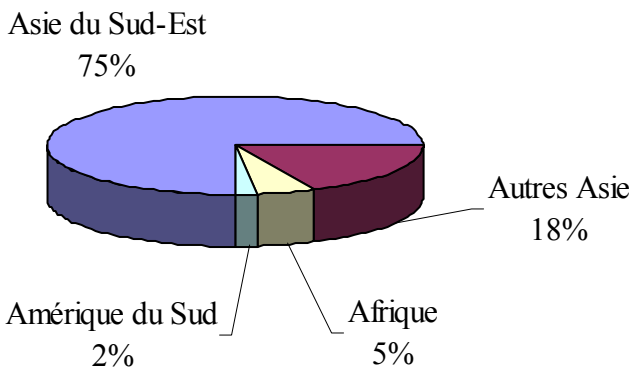


Figure 67 : Répartition de la production de caoutchouc naturel dans le monde.

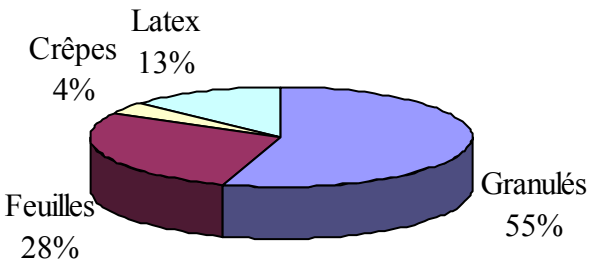


Figure 68 : Utilisation du caoutchouc naturel en industrie.

Le caoutchouc naturel sec est obtenu par coagulation du latex frais en utilisant de l'acide ou par coagulation spontanée. Les coagulums ainsi obtenus sont transformés en plusieurs autres étapes successives (laminage ou crêpage, granulation, séchage) ; l'ensemble étant appelé l'usinage ou première transformation (Figure 69).

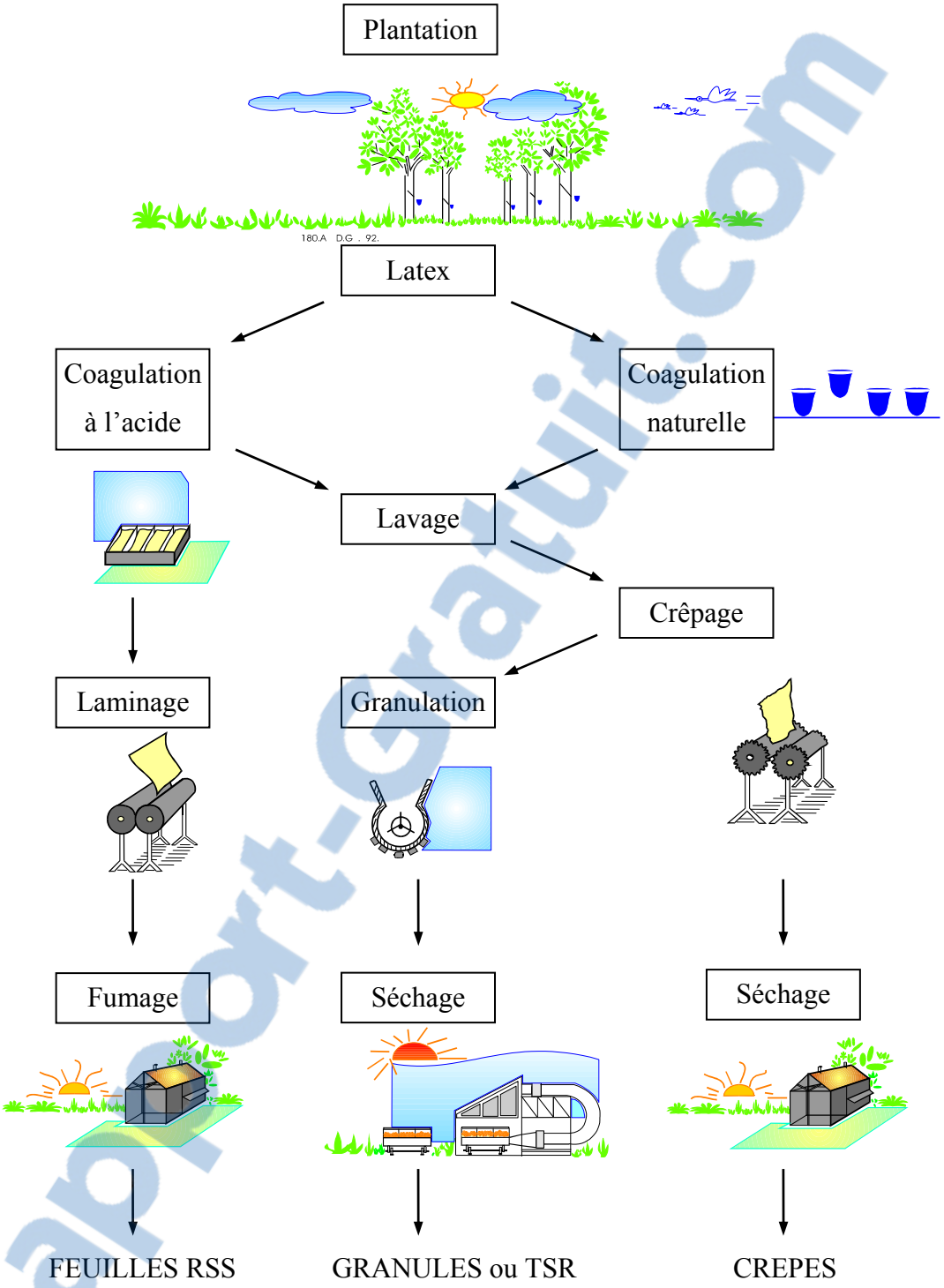


Figure 69 : Présentation schématique des principales étapes de l'usinage du caoutchouc naturel.

Les caoutchoucs granulés ou TSR sont le type le plus consommé. Ils sont vendus avec des spécifications techniques (normes ISO 2000, Tableau 21), définies en laboratoires, qui donnent un label de qualité. La norme ISO 2000 précise les limites des critères de spécification : la teneur en impuretés, la teneur en cendres, la teneur en azote, la

Rapport-Gratuit.com

teneur en matières volatiles, la plasticité initiale (P_0), l'indice de rétention de la plasticité (PRI), l'indice de couleur Lovibond et la viscosité Mooney.

Tableau 21 : Caractéristiques types du caoutchouc granulé spécifié techniquement (ISO 2000:2003).

Caractéristiques	Classe								Méthode d'essai
	CV	L	WF	5	10	20	10CV	20CV	
Codes de couleurs	Vert	Vert	Vert	Vert	Brun	Rouge	Brun	Rouge	
Teneur en impuretés retenues sur un tamis de 45 µm, % (par masse), max.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,2	0,1	0,2	ISO 249
Cendres, % (par masse), max.	0,5	0,5	0,5	0,6	0,75	1,0	0,75	1,0	ISO 247
Teneur en azote, % (par masse), max.	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	ISO 1656
Teneur en matière volatiles, % (par masse), max.	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	ISO 248
Plasticité initiale (P_0), min.	N/A	30	30	30	30	30	N/A	N/A	ISO 2007
Indice de rétention de plasticité (PRI), min.	60	60	60	60	50	40	50	40	ISO 2930
Indice de couleur Lovibond, max.	N/A	6	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	ISO 4660
Viscosité Mooney ML (1 + 4) à 100°C	60±5 (1)	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A	(2)	(2)	ISO 289-1

(1) D'autres niveaux de viscosité peuvent être convenus entre les parties concernées.

(2) La viscosité de ces classes n'est pas spécifiée car elle peut changer, par exemple avec la durée et les conditions de stockage. La viscosité est toutefois normalement stabilisée à 65^{+7}_{-5} au moment de la production. D'autres niveaux de viscosité peuvent être convenus entre les parties concernées.