

Les caoutchoucs : vers plus de performance

Résumé Cet article donne un état des lieux de la connaissance acquise dans les cinquante dernières années concernant les nouveaux polymères développés dans l'industrie du pneumatique et du caoutchouc industriel. Il présente également les évolutions dans le domaine du renforcement avec les nouvelles charges au-delà du noir de carbone, les évolutions dans la réticulation et la protection des produits, ainsi que les perspectives futures.

Mots-clés **Caoutchouc naturel, caoutchouc synthétique, réticulation, renforcement, protection pneumatique, caoutchouc industriel.**

Abstract **Rubber(s)**

This article presents an overview of the knowledge acquired in the last fifty years regarding new polymers developed in the tire and industrial rubber industry. It also presents the evolutions in the field of reinforcement with new charges beyond carbon black and gives developments in crosslinking and product protection, as well as the future prospects.

Keywords **Natural rubber, synthetic rubber, crosslinking, fillers, oxidative protection, tires, industrial rubber.**

Le mot caoutchouc vient du mot maya «cao-chu» qui signifie l'arbre qui pleure. Les conquérants ont découvert au XVI^e siècle ce produit utilisé depuis plusieurs siècles par les Indiens pour réaliser des jouets, des balles et pour imperméabiliser leurs chaussures. En 1745, Charles-Marie de la Condamine, scientifique et explorateur français, rapporta à l'Académie des sciences un échantillon de caoutchouc naturel collecté lors d'une expédition en Amazonie [1]. Les scientifiques commencèrent alors à s'intéresser à ce matériau aux capacités de rebond inconnues pour l'époque et aux propriétés de solubilité étonnantes. Cependant, il faudra attendre le début du XX^e siècle pour que les chimistes arrivent à produire des caoutchoucs synthétiques. Aujourd'hui, les caoutchoucs sont utilisés dans plusieurs dizaines de milliers de produits et font partie de la grande famille des polymères ou macromolécules.

Qu'est-ce qu'un caoutchouc ?

Comme montré sur la *figure 1*, si on décrit le module élastique en fonction de la température, un polymère est un matériau présentant une phase vitreuse, un plateau caoutchoutique et une zone d'écoulement. En ce qui concerne les caoutchoucs, leur température de transition vitreuse (T_g) est inférieure à la température d'utilisation : le matériau est alors dans sa phase caoutchoutique.

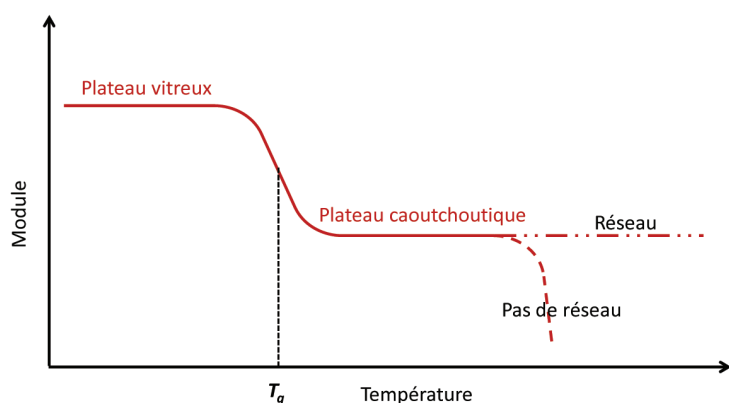


Figure 1 - Évolution schématique du module élastique d'un caoutchouc en fonction de la température.

On attribue en général trois caractéristiques aux produits caoutchoucs : leur élasticité, leur imperméabilité et leur amortissement.

Concernant les propriétés élastiques – c'est-à-dire la capacité de retour aux dimensions initiales après déformation –, elles sont assurées naturellement par les enchevêtrements des macromolécules entre elles. Mais ce retour élastique est souvent insuffisant et complété par une réticulation chimique ou physique ; dans ce dernier cas, on parle d'élastomères thermoplastiques. Cet article portera uniquement sur les caoutchoucs réticulés chimiquement.

Le caoutchouc : un produit formulé

La macromolécule élastomère, très rarement utilisée seule, est formulée avec les ingrédients suivants :

- des charges, principalement renforçantes, pour améliorer les propriétés mécaniques ;
- des plastifiants, pour faciliter la mise en œuvre ou permettre des réglages de T_g ;
- un système de vulcanisation, pour les propriétés élastiques ;
- un système de protection, pour améliorer les propriétés de vieillissement ;
- des produits divers, en fonction des exigences des cahiers des charges.

Les élastomères, polymères utilisés dans le caoutchouc

L'industrie du caoutchouc utilise un produit d'origine végétale, le caoutchouc naturel (NR), et des polymères d'origine pétrochimique, les caoutchoucs synthétiques (SR). En 2018, la production de NR a été de 13,6 Mt et celle de SR de 15,3 Mt [2].

• Le caoutchouc naturel, NR

Le caoutchouc naturel est récolté à partir d'un arbre, l'*Hevea Brasiliensis* (figure 2), dont la production est concentrée en Asie du Sud-Est (91 % de la production mondiale). Les principaux producteurs sont la Thaïlande, l'Indonésie, le Vietnam et la Malaisie, les autres étant en Afrique et en Amérique Centrale et du Sud. Le produit qui sort de l'arbre est un latex liquide qui peut être utilisé comme tel. Toutefois, cette utilisation est



Figure 2 - Récolte du caoutchouc à partir de l'hévéa et balles de RSS et TSR.

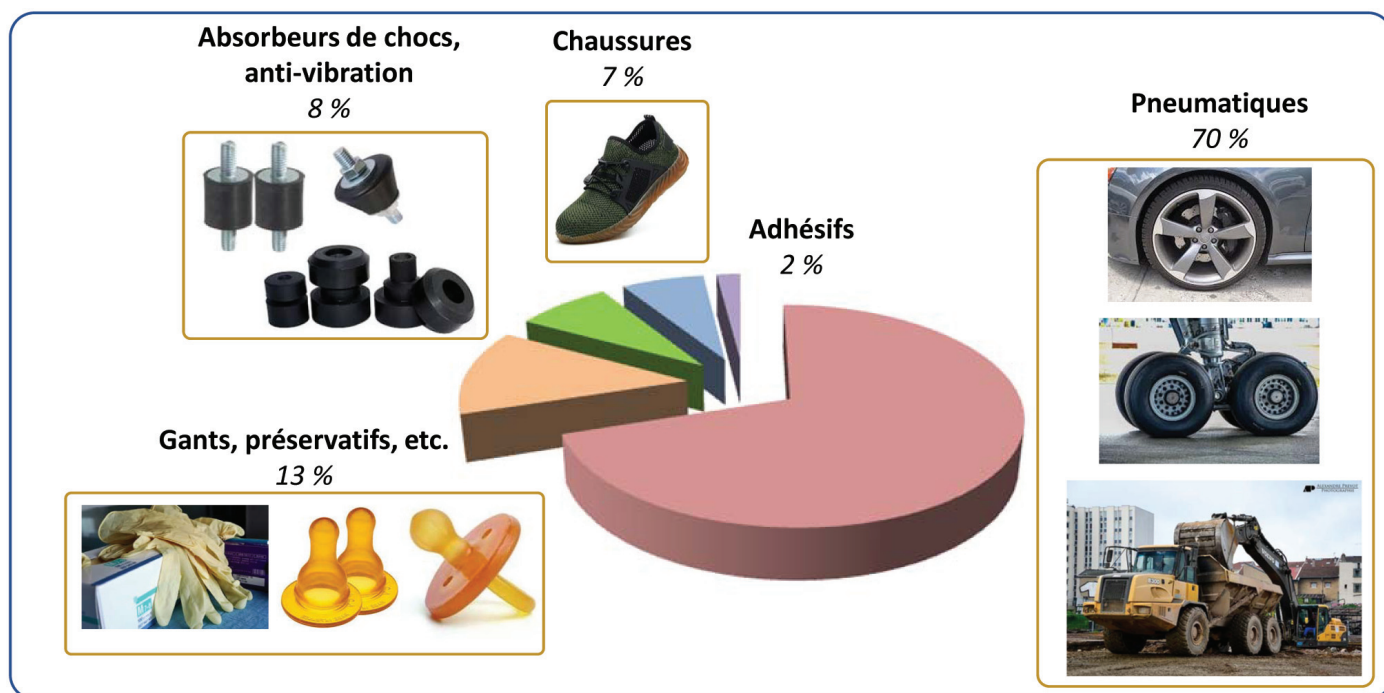


Figure 3 - Produits utilisant le caoutchouc naturel.

faible ; il est plutôt coagulé et le NR est vendu sous forme de RSS (« ribbed smoked sheets ») ou de TSR (« technically specified rubber »).

Le NR est un polyisoprène à taux de liaisons 1,4-cis proche de 100 % et de très haute masse molaire. Il contient également de l'ordre de 5 % de composés appelés « non-caoutchouc ». Ce non-caoutchouc (protéines, lipides, sucres, minéraux...) associé aux très hautes masses molaires confère au NR ses propriétés de cristallisation sous tension, propriétés indispensables pour les pneumatiques, tant dans leurs propriétés que dans leur mise en œuvre. Plus de 70 % du caoutchouc naturel est utilisé par l'industrie du pneumatique (figure 3). D'autres plantes sont capables de synthétiser du caoutchouc naturel : des études sont en cours principalement sur une plante appelée dandelion et un arbuste appelé guayule [3].

• Les caoutchoucs synthétiques, SR

Il existe un très grand nombre de caoutchoucs synthétiques (figure 4). Par ordre d'importance de production, on peut citer :
 - Les copolymères styrène-butadiène (SBR, 36 % en tonnage), avec une gamme importante qui est fonction du taux de styrène et de la microstructure de la partie butadiène (1,4-cis,

1,4-trans, 1,2), ces deux paramètres permettant de contrôler la température de transition vitreuse. Deux procédés permettent de les synthétiser : un procédé radicalaire en émulsion et un procédé anionique en solution avec une catalyse au butyl lithium. Le pneumatique est le principal utilisateur de caoutchouc SBR profitant de cette flexibilité dans les T_g pour adapter en particulier les propriétés d'adhérence mouillée. Les SBR sont également utilisés pour faire des courroies ou des bandes transporteuses.

- Les homopolymères de butadiène (BR, 22 %). Plusieurs procédés utilisant des métaux de transition (Nd, Ti, Co, Ni, V) permettent de synthétiser des BR 1,4-trans, 1,2 syndiotactiques ou à fort taux de liaisons 1,4-cis. Ils peuvent aussi être produits par polymérisation anionique (catalyse au butyl lithium). Ce sont les BR à fort taux de cis qui sont les plus largement utilisés, en particulier pour la fabrication du polystyrène choc. En couplage avec les SBR et le NR, on les utilise dans les pneumatiques.

- Les copolymères éthylène, propylène avec un ter monomère diénique (1,4-hexadiène, dicyclopentadiène, éthylidène norbornène) (EPDM, 11 %), fabriqués en utilisant des catalyseurs métallocènes. Les EPDM ont d'excellentes tenues à la

lumière, à la température et à l'oxydation, mais par contre une très mauvaise tenue au solvant. On les trouve dans des joints de portes ou de parebrises, des tuyaux pour le transport de l'eau ou de la vapeur, etc., mais pas (ou très peu) dans le pneumatique.

- Le polyisoprène (IR, 7 %), un polymère proche du NR, obtenu en solution par catalyse avec des métaux de transition (Ti, Nd) ou par polymérisation anionique. Les capacités importantes de fabrication se trouvent en Russie. Il est utilisé pour des applications médicales ou paramédicales car le NR présente des réactions allergiques au contact avec la peau à cause de ses composés non-caoutchouc et particulièrement les protéines.

- Le copolymère d'isoprène et d'isobutylène (IIR), appelé caoutchouc butyle, obtenu par polymérisation cationique. Il a d'excellentes propriétés d'imperméabilité et est donc utilisé dans les applications où l'étanchéité est recherchée (revêtements, applications médicales) et bien sûr dans la fabrication des chambres à air ou de gommes internes des pneumatiques. Dans ce dernier cas, le produit est halogéné (Cl, Br) pour favoriser la compatibilisation avec les autres caoutchoucs du pneumatique. Il est également très présent dans la fabrication des chewing-gums.

- Les copolymères butadiène-acrylonitrile (NBR et HNBR, 4 %), obtenus par polymérisation radicalaire en émulsion et éventuellement hydrogénés (d'où le nom de HNBR). Ils ont une excellente tenue aux solvants et à la température, d'où leurs applications de transports des fluides chauds. Ils sont également utilisés dans des applications médicales.

- Le polychloroprène (CR, 3 %), obtenu par polymérisation en émulsion du chloroprène. De structure principalement 1,4-trans, il a une très bonne tenue à l'oxygène et à l'ozone. Il résiste très bien à l'eau de mer, d'où ses applications dans les combinaisons pour les plongeurs.

Il existe encore toute une catégorie d'autres élastomères vulcanisables, parmi lesquels on peut citer les caoutchoucs

à base d'épichloridrine, les polyacrylates, les élastomères fluorés, et bien entendu les silicones qui peuvent également être fluorés pour des applications très exigeantes en température et en milieu agressif.

Les charges

On distingue plusieurs types de charges, les plus utilisées étant les charges renforçantes, qui confèrent aux caoutchoucs des propriétés mécaniques élevées (modules et propriétés ruptures). Pour être renforçante, une charge doit avoir une taille nanométrique dans le mélange, être fortement structurée (surface spécifique importante), être dispersible, et être liée au caoutchouc.

La charge très largement utilisée est **le noir de carbone**. Son pouvoir renforçant a été identifié en 1912 et son utilisation à la place d'oxyde métallique a permis à l'époque d'augmenter la performance d'usure du pneu d'un facteur 10.

Il existe plusieurs types de noir de carbone. Dans le caoutchouc, on utilise essentiellement des « furnace black » obtenus par combustion incomplète d'huiles aromatiques et de gaz. Il convient dans le noir de carbone de distinguer trois niveaux de taille : les pellets (millimétrique), les agglomérats (micrométrique) et les agrégats (nanométrique). Un bon mélange est un mélange dans lequel la majorité du noir de carbone est sous forme d'agrégats. Il existe toute une variété de noirs de carbone (séries N100 à N900, classification ASTM) allant d'une surface spécifique de 8 m²/g (N900) à 140 m²/g (N100). Il est à noter l'utilisation de noirs recyclés obtenus par pyrolyse des pneumatiques.

Une autre charge est maintenant largement utilisée : **la silice**. La mise au point d'une silice hautement dispersible, liée à l'utilisation d'un agent de liaison du type de celui présenté dans la *figure 5*, à l'association avec un polymère particulier et un procédé original de mélangeage, a permis d'améliorer les propriétés hystériques en diminuant les pertes d'énergie liées à l'échauffement des caoutchoucs, et en particulier de

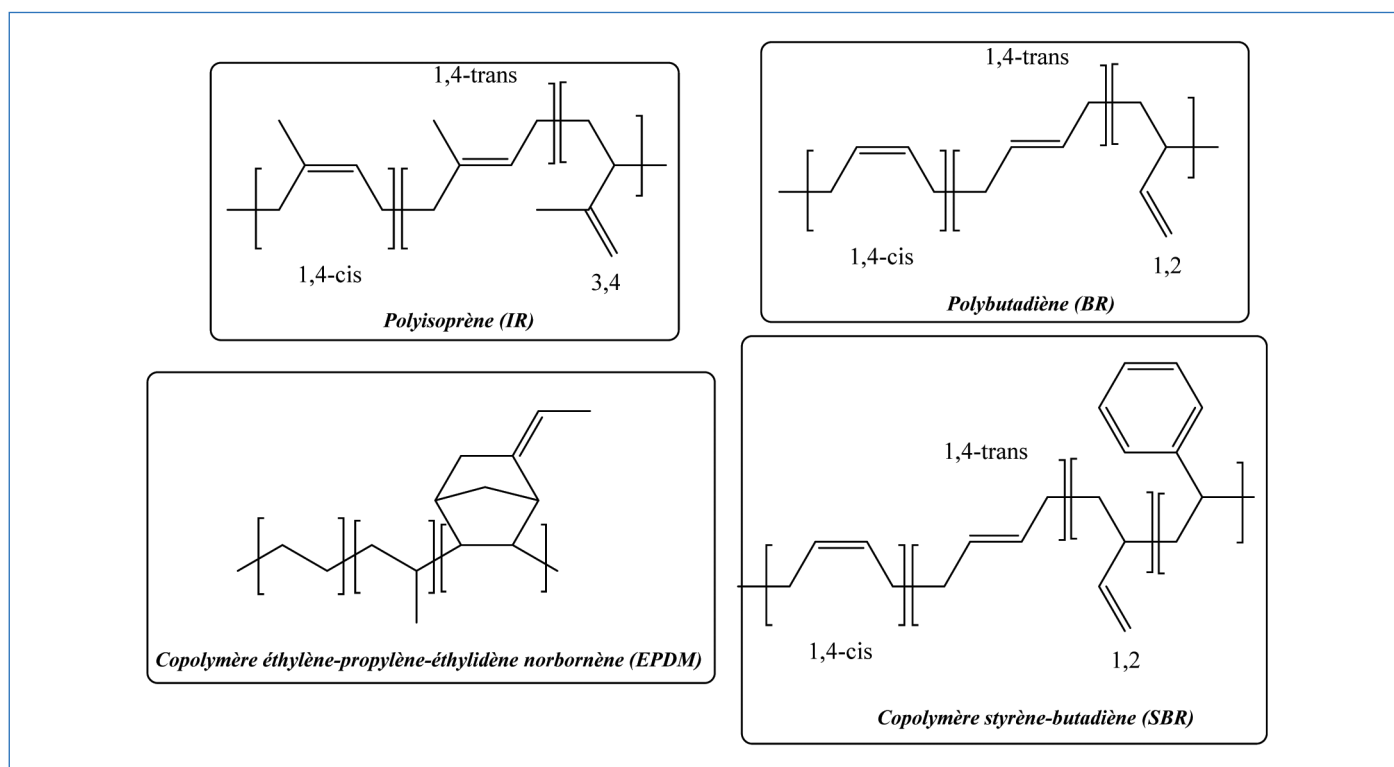


Figure 4 - Structure des principaux élastomères synthétiques.

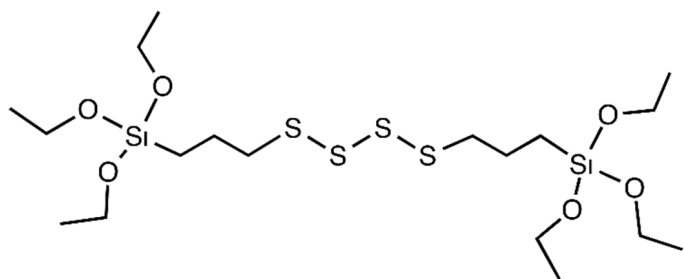


Figure 5 - Formule d'un agent de liaison Si69 pour lier la silice au caoutchouc.

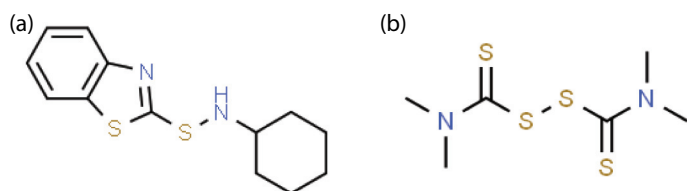


Figure 6 - Un accélérateur rapide : le cyclohexylbenzothiazylsulfénamide (CBS) (a), et un ultra-accélérateur : le disulfure de tétraméthylthiurame (TMTD) (b).

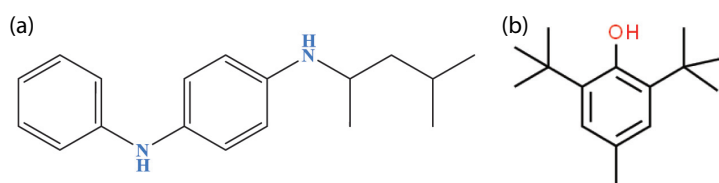


Figure 7 - Un antioxydant aminé (6PPD) (a), et un antioxydant phénolique : le di-tert-butyl para-crésol (DBPC) (b).

diminuer la résistance au roulement des pneumatiques. C'est l'invention du pneu vert [4], dans lequel la bande de roulement est renforcée à la silice, permettant une diminution de la consommation de carburant jusqu'à 5 % pour les véhicules de tourisme. Comme pour le noir de carbone, on distingue des tailles millimétriques (microperles ou granulés) à nanométriques.

D'autres charges sont utilisées pour des propriétés spécifiques : des charges lamellaires pour augmenter l'imperméabilité (argiles ou graphite expansé), des nanotubes, plus récemment le graphène pour les propriétés de conductibilité électrique [5], et des charges végétales à base d'amidon pour diminuer la résistance au roulement ou de cellulose (« nanowhiskers ») [6].

Enfin, on utilise également des charges non (ou peu) renforçantes comme les kaolins, les talcs, le carbonate de calcium... La motivation de leur utilisation est essentiellement économique dans le but de baisser les prix de revient des produits.

Les plastifiants

Les plastifiants sont souvent considérés comme des agents de mise en œuvre (baisse des viscosités, lubrification au frottement), mais ils ont néanmoins un autre intérêt du fait de leur compatibilité avec les élastomères. Cette compatibilité permet de jouer sur la position de la T_g et de régler ainsi un certain nombre de propriétés, en particulier l'adhérence des pneumatiques.

Il y a une dizaine d'années, la décision prise par l'ensemble des fabricants de pneumatiques de supprimer pour des raisons environnementales l'utilisation des huiles aromatiques a conduit à un travail important de reformulation [7-8].

Les huiles non (ou moins) aromatiques développées alors décalaient de manière différente les T_g des mélanges et un recalage a été nécessaire pour retrouver les propriétés d'adhérence. On utilise également des huiles paraffiniques, en particulier dans les EPDM.

Des développements ont aussi été réalisés avec des huiles d'origine végétale à base de soja ou de tournesol.

La réticulation

Pour conférer aux caoutchoucs ses bonnes propriétés d'élasticité, surtout quand le produit est soumis à des déformations importantes, une réticulation est nécessaire. La majorité des réticulations est effectuée avec du soufre : on parle alors de vulcanisation. Découverte par Charles Goodyear en 1844, elle consiste à réaliser des liaisons covalentes entre les chaînes de polymères. Ces liaisons peuvent être monosulfure, disulfure, polysulfure, voire des liaisons intra-chaînes. La vulcanisation classique utilise le système suivant : du soufre ; des activateurs – classiquement le couple acide stéarique/oxyde de zinc – ; des accélérateurs – lents (en général des dérivés de l'urée), rapides (dérivant du groupe thiazole) et ultra-accélérateurs (thiurame, carbamates de zinc) (figure 6).

En jouant sur les types d'accélérateurs et sur le rapport entre le soufre et les accélérateurs, on peut maîtriser le type de liaisons de mono- à polysulfure, et par là même maîtriser les propriétés mécaniques.

Toutefois, il existe d'autres systèmes de réticulation :

- une réticulation au peroxyde créant des liaisons carbone-carbone, utilisée avec les élastomères dont le taux d'insaturation est faible (EPDM, nitrile hydrogéné, élastomères fluorés) ; un couple peroxyde-co-agents permet cette réticulation ;
- une réticulation aux oxydes métalliques (ZnO, MgO...), utilisée pour les caoutchoucs halogénés ;
- une réticulation avec des résines formophénoliques, utilisée dans le caoutchouc butyl.

Il existe également des retardateurs de vulcanisation pour piloter les temps de grillage ; le produit le plus utilisé est un N-cyclohexylthiophatlimide (PVI).

La protection

Les caoutchoucs subissent des réactions de vieillissement qui sont fonction de leur nature. Ces vieillissements sont de divers types : thermique, thermo-oxydant, thermomécanique, oxydant, action de l'ozone, et ils résultent en des coupures des chaînes principales et des réticulations.

On utilise principalement des agents anti-vieillessement aminés. Le plus largement employé est la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylènediamine (6PPD, figure 7a). Le passage de la structure diamine à une structure quinoléique libère de l'hydrogène qui bloque les radicaux hydroperoxydes formés lors du vieillissement.

On utilise également des agents de protection phénoliques stériquement encombrés, des dérivés quinoléiques, des phosphites, des thioesters... (figure 7b).

À noter que vis-à-vis de la dégradation par les UV, le noir de carbone est un excellent agent de protection. Pour des caoutchoucs colorés, on utilise le couple largement utilisé dans les plastiques : HALS (« hindered amine light stabilisators ») et UVA (« ultra-violet absorber »).

Enfin, comme agent de protection, on utilise également des cires qui, introduites dans les formulations, migrent à la surface et assurent une protection contre l'ozone en particulier.

Autres adjuvants

Des adjuvants spécifiques sont ajoutés aux formulations pour répondre à des cahiers des charges très spécifiques. On peut citer à titre d'exemple les agents ignifugeants (halogénés, intumescents, oxydes métalliques) et les agents gonflants.

Quelles perspectives pour le caoutchouc réticulé ?

Les demandes des clients des fabricants de caoutchouc vont essentiellement vers plus de performances :

- Pour le pneumatique, améliorer simultanément les propriétés de résistance au roulement, d'adhérence humide, d'usure, avec en particulier le maintien des performances d'adhérence avec l'usure.

- Pour le caoutchouc industriel, répondre à des besoins d'utilisation dans des environnements de plus en plus exigeants : températures hautes et basses, résistance aux produits chimiques, résistance aux rayonnements divers, et également obtenir des propriétés spécifiques : conductivité thermique, conductibilité électrique, résistance au feu... Globalement, une meilleure maîtrise du comportement à long terme des pièces en vieillissement et en fatigue est un enjeu important pour de nombreuses applications industrielles.

Pour répondre à ces exigences, les polymères ont bien entendu leur rôle à jouer. À titre d'exemple, l'utilisation de polymères fonctionnalisés permettant une meilleure interaction avec les charges est en train de se développer avec des propriétés hystérétiques améliorées. Par ailleurs, de nouvelles charges permettent l'obtention de propriétés spécifiques d'imperméabilité et de conductivité électrique, et d'autres additifs permettent par exemple l'obtention de caoutchoucs mousses. Tout ceci en intégrant les apports de l'intelligence artificielle – tant dans la conception que la fabrication –, des objets (pneumatiques, caoutchouc industriel) connectés à leur environnement, l'usine 4.0 et ses impacts, la fabrication additive, et une économie circulaire (produits biosourcés, recyclage, énergie des procédés).

[1] C. Bottier, L. Vaysse, S. Lecomte, F. Peruch, J. Sainte-Beuve, F. Bonfils, Le caoutchouc naturel d'*Hevea brasiliensis* : un bioélastomère aux propriétés inégales, *L'Act. Chim.*, **2018**, 427-428, p. 66-69.

[2] *Intelligence caoutchouc*, SNCP, **2018**.

[3] C. Janin, B. Pary, Le dandelion : une alternative à l'hévéa pour le caoutchouc naturel, *L'Act. Chim.*, **2019**, 446, p. 43-46 ; P. Venkatachalam, N. Geetha, P. Sangeetha, A. Thukaseedharan, Natural rubber producing plants: an overview, *Afr. J. Biotechnol.*, **2013**, 12, p. 1297-1310.

[4] R. Rauline, Copolymer rubber composition with silica filler, tires having a base of said composition and method of preparing same, Brevet US 5227425, **1991**.

[5] D. Fraca, Multifunctional multilayer graphene/elastomer nanocomposite, *Eur. Polym. J.*, **2015**, 71, p. 99-112.

[6] E.G. Joseph, Microfibers to nanofibers, *69th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2011)*, **2011**, p. 1040-1044.



**INSTITUT
CARNOT**
Chimie Balard Cirimat

**Partenaire privilégié de l'innovation
pour les entreprises en Chimie,
Matériaux et Procédés**

 ÉNERGIE

 SANTÉ
COSMÉTIQUE

 CHIMIE
DURABLE

 MATÉRIAUX
TRANSPORT

 MATÉRIAUX HAUTE
PERFORMANCE

www.carnot-chimie-balard-cirimat.fr



[7] ETRMA (European Tire and Rubber Association), Document du 12/07/2010.

[8] A. Petchkaew, K. Sahakaro, W.K. Dierkes, J.W.M. Noordermeer, Petroleum-based safe process oils in NR and NR/SBR blends. Part III. Effects of oil types and contents on the properties of carbon black filled compounds, *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **2015**, 68, p. 20-29.

Claude JANIN,

Retraité consultant, ex-directeur des recherches matériaux chez Michelin.

Frédéric PERUCH,

Directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, Pessac.

* claude.janin@orange.fr ; peruch@enscbp.fr