

G. Boccaccio*
H. de Livonniere**

Modifications chimiques du caoutchouc naturel liquide

Introduction

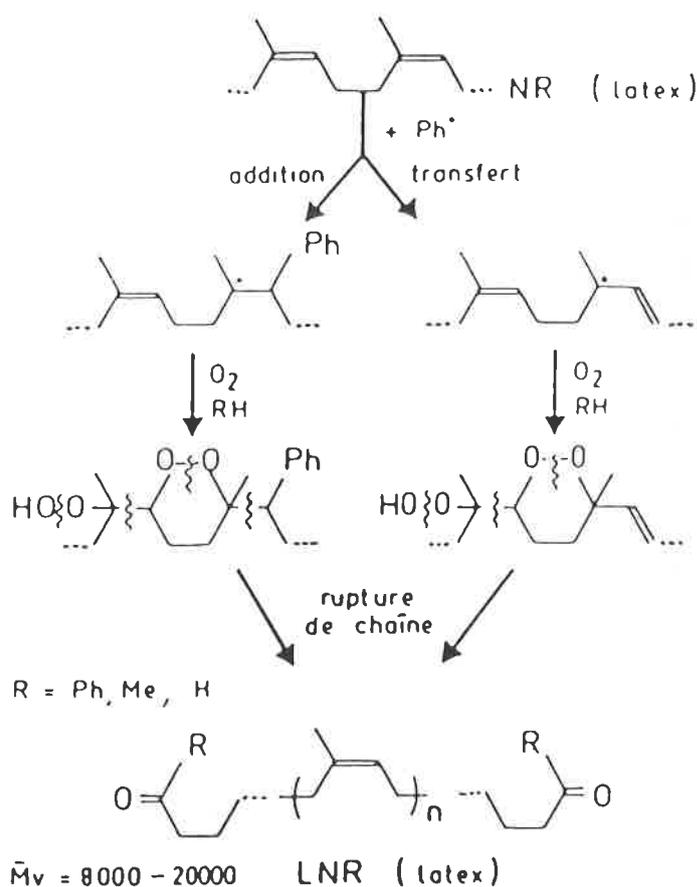
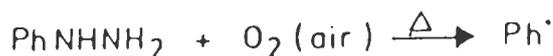
Dans les années 70, les élastomères liquides d'origine synthétique ont fait l'objet de nombreux travaux [1, 2, 3, 4] avec comme objectif la fabrication d'articles techniques, voire même de pneumatiques. L'intérêt d'un matériau élastomère liquide ou coulable reposait alors sur la possibilité d'une mise en œuvre plus facile et moins coûteuse en énergie avec des équipements légers et automatisés.

En parallèle, pour accroître la compétitivité du caoutchouc naturel vis-à-vis des élastomères de synthèse, l'IRRDB (International Rubber Research and Development Board) a élaboré plusieurs programmes de recherches, financés par l'ONUDI (Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel), sur la mise au point de nouvelles formes de présentation : poudre, thermoplastique, liquide [5]. L'IRCA a été mandaté pour mener à bien les deux projets « Caoutchouc naturel liquide » et il a assuré la coordination des travaux entre la Côte d'Ivoire et l'IRAP, les autres partenaires étant la MRPRA (Malaysian Rubber Producers' Research Association), la société De Dietrich et le Laboratoire de chimie et physico-chimie macromoléculaire de l'université du Maine.

Cet article fait la synthèse générale des travaux réalisés sur le caoutchouc naturel liquide appelé LNR (liquid natural rubber) en rappelant sa production et ses applications potentielles, et en insistant sur ses dérivés obtenus par modifications chimiques, dont l'époxydation qui sera plus particulièrement développée.

Production du caoutchouc naturel liquide (LNR)

Le procédé breveté [6] de production du LNR s'effectue en phase latex par l'action combinée de la phénylhydrazine et de l'oxygène de l'air. Le mécanisme de la réaction principale de dépolymérisation est illustré par le schéma 1 [7]. L'oxydation de la phénylhydrazine conduit à un radical phényle qui, par réaction d'addition ou réaction de transfert, va initier la formation d'hydro- et cycloperoxydes ; ceux-ci conduisent, par coupures de chaînes, à des macromolécules de faibles masses moléculaires (de 8 000 à 20 000 pour la masse moléculaire viscosimétrique selon la quantité de réactif utilisé) ; la structure du nouveau polymère est



SCHEMA 1. - LNR : production, 1) réaction principale de dépolymérisation.

identique à celle du polyisoprène-1,4 cis de départ et les extrémités sont principalement des fonctions carbonylées.

Mais des travaux de caractère fondamental [8, 9] ont montré qu'à cette réaction principale de dépolymérisation, doit se superposer une réaction secondaire parasite qui est la réaction de la

* IRAP, Institut de Recherche Appliquée sur les Polymères, 72, avenue Olivier-Messiaen, 72000 Le Mans.

** IRCA-CIRAD, Institut de Recherche sur le caoutchouc - Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement, 42, rue Scheffer, 75116 Paris.

phénylhydrazine avec les fonctions carbonylées (schéma 2) ; or les phénylhydrazones ainsi formées en extrémités de chaînes sont sensibles, elles-mêmes, à l'oxydation ; il y a alors formation d'un radical peroxyde qui peut se réarranger en groupements

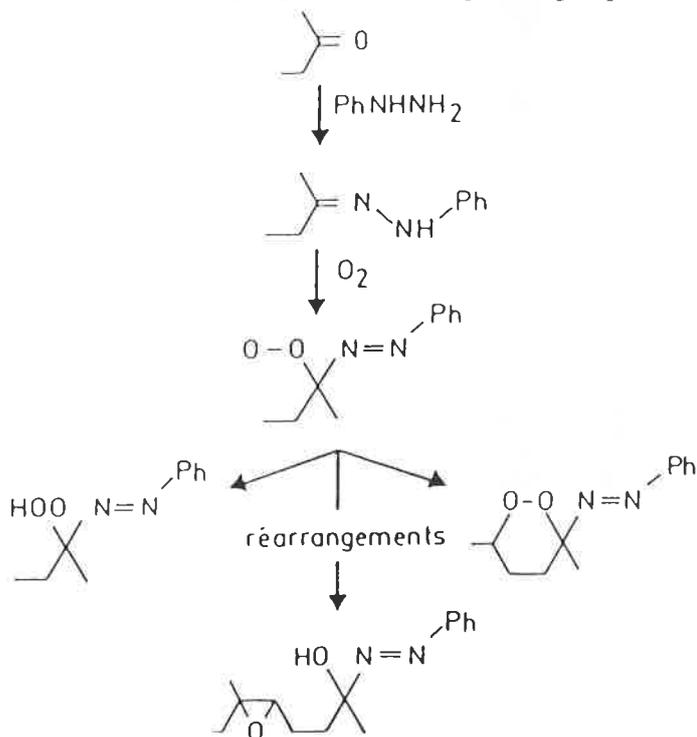


SCHÉMA 2. - LNR : production, 2) réaction secondaire parasite [9]

hydroperoxyde, cycloperoxyde et époxyde. Cette formation de peroxyde pourrait permettre d'expliquer l'augmentation de viscosité de certaines fabrications de LNR.

L'étude des principaux paramètres réactionnels et des différentes phases du procédé [10, 11, 12, 13] a conduit à la définition, puis à la construction en Côte d'Ivoire, d'une unité pilote de production à l'échelle de 200 kg par opération (figure 1) ; chaque élément principal correspond à chacune des 4 phases du procédé : stabilisation, dépolymérisation, coagulation-lavage, et séchage. Cette dernière opération est effectuée au moyen d'un évaporateur couche-mince qui constitue l'originalité de cette unité. La figure 2 montre une vue d'ensemble de cette installation.

Applications potentielles du LNR

Les diverses actions technologiques, qui ont été menées, avec l'aide d'industriels intéressés, ont permis de définir les applications potentielles du caoutchouc naturel liquide [14].

Dans le secteur caoutchouc, comme dans le cas des élastomères liquides d'origine synthétique, la limite des performances mécaniques du LNR en vulcanisat empêche son utilisation en tant qu'élastomère de base pour la fabrication d'articles techniques.

En revanche, le LNR entre dans la catégorie des adjuvants et, plus précisément, dans une nouvelle classe d'agents de mise en œuvre : les « modificateurs de viscosité en masse » selon le concept développé par J.L. Leblanc [15, 16]. Le rôle d'un « modificateur de viscosité en masse », ou « BVM » (bulk viscosity modifier), est de diminuer l'enchevêtrement des chaînes polymériques sans modifier les interactions charge-élastomère, donc de réduire la

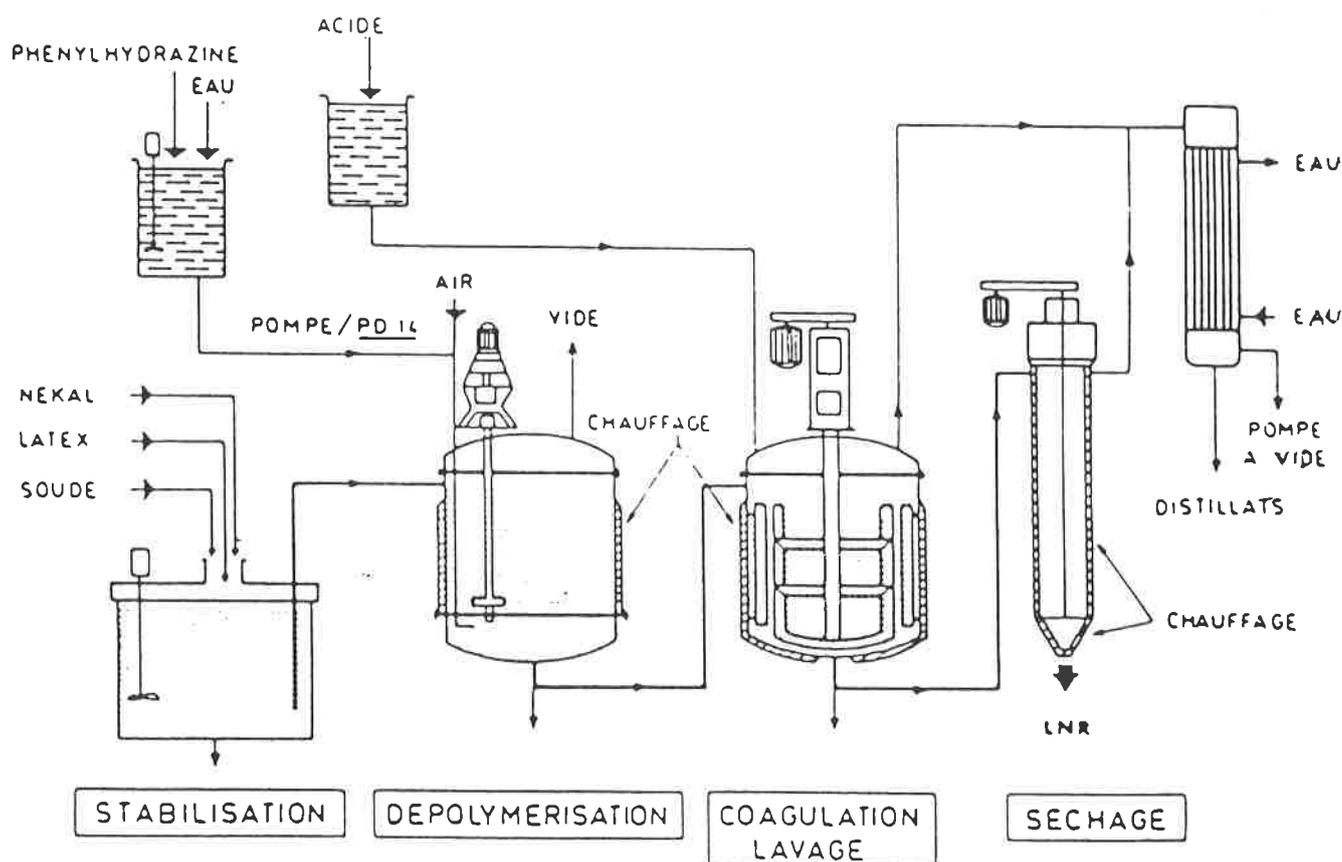


FIGURE 1. - Schéma du pilote de production de caoutchouc liquide.

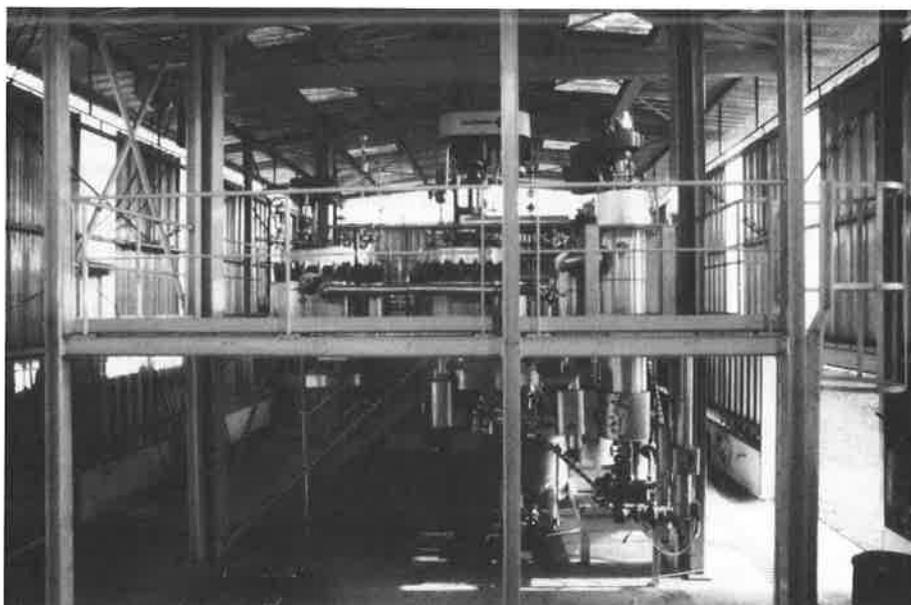


FIGURE 2. - Vue d'ensemble de l'unité pilote de production du LNR (Brimbresso, IRCA, Côte d'Ivoire).

viscosité apparente d'un mélange et de favoriser son écoulement. Pour qu'un produit puisse être considéré comme un BVM, il doit être parfaitement compatible avec l'élastomère, présenter une structure oligomérique linéaire avec une masse moléculaire en nombre inférieure ou égale à la masse moléculaire critique de l'élastomère, et une possibilité de vulcanisation. Le LNR réunit toutes ces caractéristiques, il correspond donc à la définition d'un BVM.

En effet, une étude expérimentale approfondie [16], dans le cas d'une formulation classique à base de caoutchouc naturel, a montré que 3 parties de LNR, en remplacement d'un agent de mise en œuvre traditionnel, suffisent pour réduire l'énergie dépensée au cours du mélangeage, augmenter le débit d'extrusion et diminuer la température et le gonflement de l'extrudat en sortie de filière, autant d'avantages importants dans la rhéologie de transformation des élastomères diéniques.

De plus, le LNR facilite la réalisation de mélanges de mise en œuvre très délicats tels que les mélanges haute dureté.

Enfin, dans des secteurs annexes à la caoutchouterie, le LNR permet, à partir de mélanges vulcanisables à température ambiante, la confection de moules souples et de mastics auto-vulcanisants.

Modifications chimiques du LNR

Mais si le caoutchouc naturel liquide trouve des applications en tant que tel, il peut également être considéré, du fait de ses caractéristiques physico-chimiques, comme un nouveau polymère de base pour la réalisation de modifications chimiques variées donnant accès à d'autres familles de produits dans d'autres secteurs d'applications [17]. Les quelques exemples qui suivent illustrent ce principe.

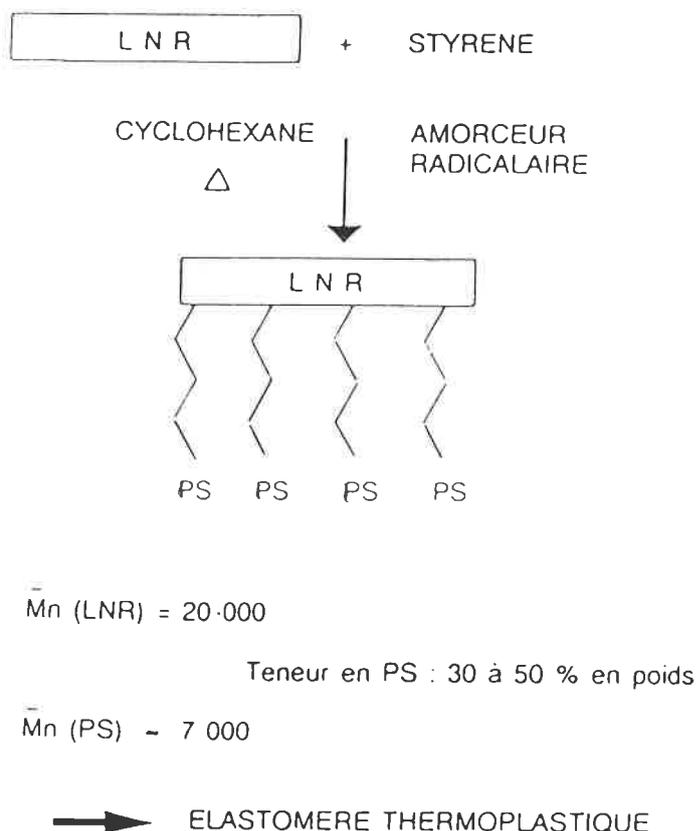
Greffage de polystyrène [18]

Un copolymère greffé LNR-polystyrène peut être obtenu, en phase solvant, par chauffage du LNR et du styrène en présence d'un initiateur radicalaire. Si la masse moléculaire du LNR est suffisamment élevée (environ 20 000) et si la proportion pondérale de

polystyrène greffé est comprise entre 30 et 50 %, on obtient un élastomère thermoplastique pouvant entrer comme polymère de base dans des formulations pour adhésifs thermofusibles (schéma 3).

Chloration [19]

La chloration par le chlore gazeux d'un polyisoprène 1-4 cis tel que le LNR s'effectue selon un mécanisme complexe pouvant se



SCHEMA 3. - Copolymère greffé : LNR - g - polystyrène.

résumer comme une succession et une superposition de plusieurs types de réactions : substitution, cyclisation, addition et à nouveau substitution (schéma 4). Le taux de chlore fixé atteint 65-68 %. A l'échelle du laboratoire, il s'est avéré nécessaire de catalyser la phase ultime de chloration par un rayonnement ultraviolet. Le LNR ainsi modifié est un caoutchouc chloré dont les principales caractéristiques sont comparables à celles des produits commerciaux dont les domaines d'applications sont les peintures anticorrosion et les adhésifs. Le caoutchouc naturel, par l'intermédiaire du LNR, pourrait donc retrouver, en tant que polymère de base pour la chloration, un marché qu'il a en partie perdu au profit de polymères synthétiques de masses moléculaires plus faibles et mieux contrôlées.

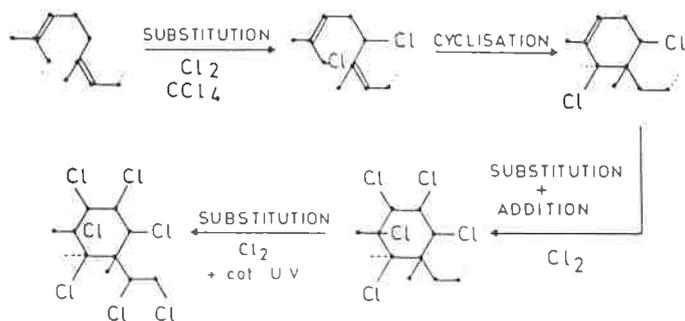


SCHÉMA 4. - Chloration du LNR.

Maléisation [19]

La modification par l'anhydride maléique, ou maléisation, a pour but d'améliorer les propriétés adhésives du LNR. Cette réaction, en phase solvant, peut se faire par un processus radicalaire ou, plus efficacement, par un processus thermique selon un mécanisme du type «ène-réaction» (schéma 5). Dans ce cas, le taux de modification est fonction de la quantité et de la concentration des réactifs, de la durée et de la température de réaction qui doit se situer entre 180 et 225 °C. On observe l'ouverture d'un faible pourcentage des cycles anhydride succinique ainsi fixés avec l'apparition de fonctions acide carboxylique ; cette réaction secondaire est due à la présence dans le LNR d'éléments non-caoutchouc résiduels. Les performances adhésives ont été évaluées dans le cas d'assemblages aluminium-aluminium : la résistance au cisaillement passe par une valeur maximale égale à 11 MPa pour un taux de modification de 20 %.

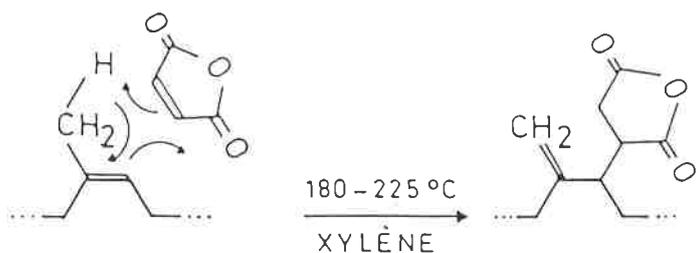


SCHÉMA 5. - Modification du LNR par l'anhydride maléique. Processus thermique : «ène-réaction».

Epoxydation [20]

Si ces trois modifications chimiques du LNR n'ont pu être réalisées qu'en phase solvant, en revanche l'époxydation peut être effectuée en phase latex ce qui supprime les opérations intermédiaires de coagulation, lavage et séchage du LNR.

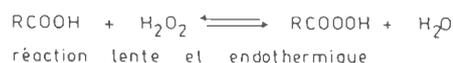
L'époxydation d'un polymère insaturé consiste en la transformation totale ou partielle des doubles liaisons carbone-carbone en cycles oxirane ou époxyde. Avec un peracide organique comme réactif d'époxydation, deux mécanismes réactionnels ont été proposés dans le passé ; l'un fait intervenir un mécanisme électronique complexe [21], l'autre correspond à l'attaque de l'ion hydroxydonium généré par la coupure hétérolytique du peracide [22]. L'époxydation provoque une modification des caractéristiques physico-chimiques du polymère comme par exemple la polarité et la température de transition vitreuse [23].

Le peracide organique peut être préformé ou mieux, et c'est ce qui a été retenu dans le cas du LNR, préparé in-situ dans le latex. Le procédé repose alors sur une succession de deux réactions (schéma 6) : la première est la formation du peracide par action du peroxyde d'hydrogène sur l'acide, c'est une réaction lente et endothermique, la seconde étape est l'époxydation proprement dite qui est une réaction rapide et exothermique.

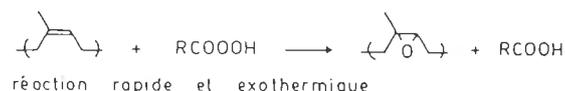
Le processus général de préparation du caoutchouc naturel liquide époxydé appelé ELNR (epoxidized liquid natural rubber) comporte 4 étapes principales :

- la stabilisation ; le stabilisant doit être de type non ionique ou cationique,
- la dépolymérisation selon le procédé classique,
- l'époxydation avec le peracide formé in-situ,
- la récupération du ELNR qui s'effectue en 4 phases : neutralisation, coagulation, lavage et séchage.

① FORMATION DU PERACIDE



② EPOXYDATION



- — R = H ou CH₃

SCHÉMA 6. - Epoxydation par un peracide préparé « in-situ ».

L'étude, au laboratoire, de l'influence des principaux paramètres réactionnels sur la cinétique d'époxydation et sur l'importance de la réaction secondaire d'ouverture du cycle oxirane a permis de définir les protocoles d'obtention de divers grades de ELNR. Ainsi, comme l'illustre la figure 3, pour un latex d'une teneur en LNR de 20 %, une température de 60 °C, un rapport molaire acide formique/LNR égal à 0,2 et un temps de réaction de 48 heures, des taux d'époxydation de 10, 25 et 50 % sont obtenus si les rapports molaires peroxyde d'hydrogène/LNR sont égaux respectivement à 0,21, 0,38 et 0,72 ; le taux de motifs hydroxylés dus aux réactions secondaires d'ouverture de cycle est compris entre 2 et 10 %.

Ce procédé de production a pu être transposé à l'échelle pilote sans modification importante de l'unité existante en Côte d'Ivoire.

Les recherches de caractère technologique réalisées jusqu'à présent permettent d'envisager pour le ELNR des applications potentielles en tant qu'adjuvant dans le domaine des élastomères et dans celui des adhésifs [24].

Grâce à son aptitude à la covulcanisation, le ELNR peut jouer le rôle de plastifiant réactif comme le montrent les résultats obtenus au cours d'une étude dans laquelle une huile traditionnelle du type

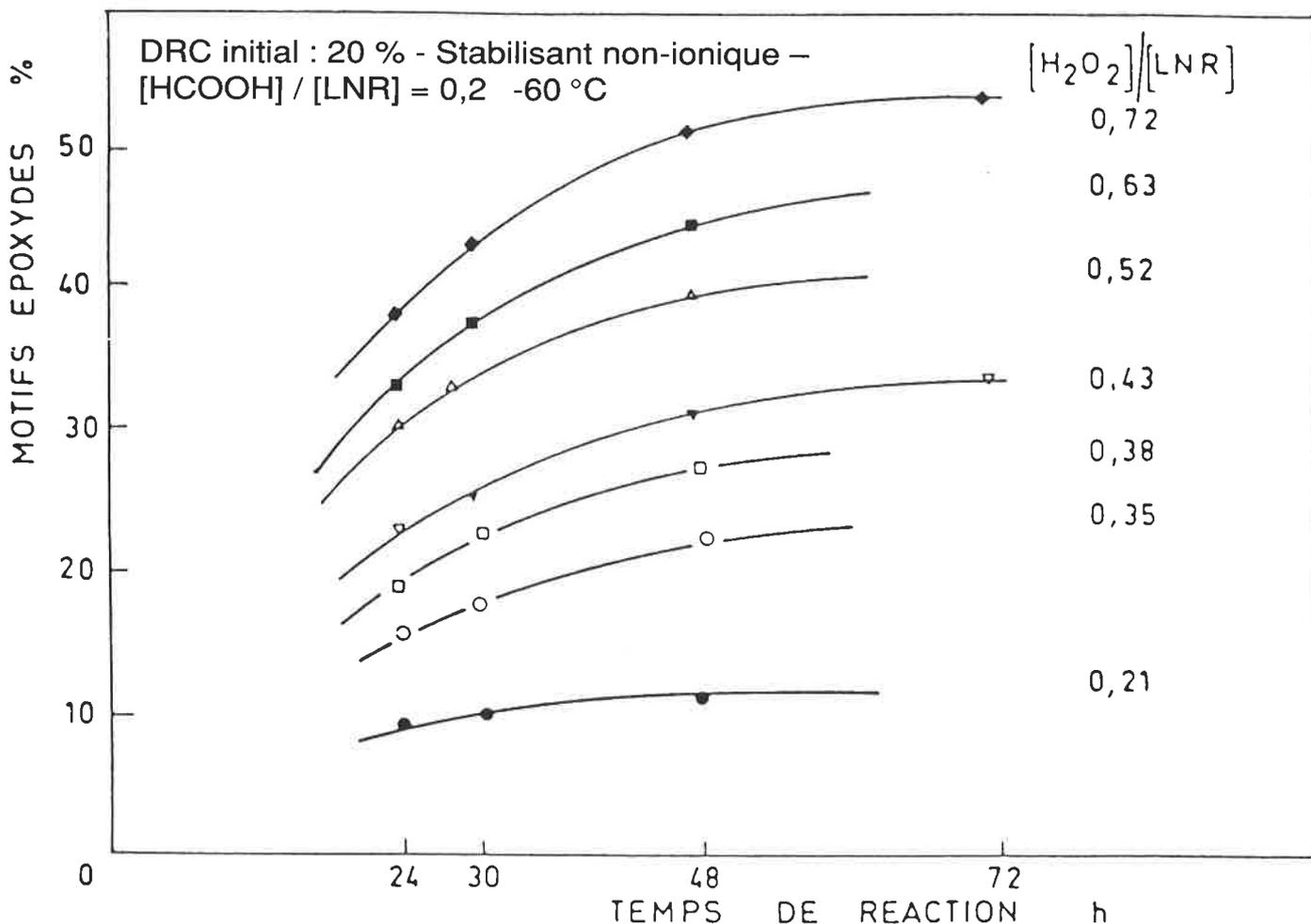


FIGURE 3. - Cinétique d'époxydation.

Dutrex a été remplacée partiellement par des ELNR à taux d'époxydation 10 et 25 % dans un mélange à base de caoutchouc naturel (tableau I) ; on observe que, comparativement à la formulation A témoin, les formulations B et C contenant les ELNR présentent une augmentation significative de la résistance au déchirement tout en conservant l'essentiel des autres propriétés

TABLEAU I. - ELNR dans les mélanges NR (ELNR = plastifiant réactif coréticulable.

Formulations			
A = NR + 15 p. Huile Dutrex (témoin)			
B = NR + 10 p. ELNR 10 + 5 p. Huile Dutrex			
C = NR + 10 p. ELNR 25 + 5 p. Huile Dutrex			
(Noir : 50 p. - Vulcanisation : S/CBS - 150 °C - T90)			
Propriétés			
Formulations	A	B	C
Grillage Mooney, min	31	23	21
Module 300 %, MPa	8,9	10,3	11,1
Dureté IRHD	61	62	63
Résilience, %	65	60	57
R' Déch', N/mm	19,8	32,3	37,0
Abrasion DIN	79	80	79
Extrait HCCl ₃ , %	13,8	8,4	7,3

mécaniques ; notons également des extraits chloroformiques plus faibles, preuve d'une meilleure permanence de l'effet plastifiant dans le réseau.

Un autre résultat intéressant est celui obtenu dans le cas de l'utilisation du ELNR comme agent de liaison dans la confection d'assemblages d'élastomères multi-couches complexes ; ainsi, la résistance au pelage entre deux élastomères de polarités différentes peut être nettement améliorée grâce au ELNR, notamment dans le cas du ELNR 50 pour l'assemblage caoutchouc naturel/polychloroprène (tableau II).

Dans le secteur des adhésifs, il a été montré que le ELNR peut être considéré comme un agent assouplissant d'adhésifs structuraux tels que les colles époxy qui présentent souvent une rigidité trop importante pour certaines applications. Ainsi, les performances

TABLEAU II. - ELNR : agent de liaison d'assemblages d'élastomères multi-couches.

Résistance au pelage (N/cm)	Témoin sans liaison	Agent de liaison (ELNR + S. + accélé.)		
		ELNR 10	ELNR 25	ELNR 50
NR/NBR	0,5	1,2	1,0	1,4
NR/CR	1,4	1,3	1,5	7,3

- ① FORMULATION :
- RESINE EPOXY : 100
 - AGENT ASSOULISSANT : 10
 - DURCISSEUR : 6
 - CATALYSEUR : 1

- ② TEST : FLEXION 3 POINTS SUR ASSEMBLAGES ALUMINIUM / ALUMINIUM



- ③ RESULTATS :

AGENT ASSOULISSANT	CARACTERISTIQUES DE RUPTURE		
	FLECHE (mm)	FORCE MAXI (daN)	TYPE
SANS (témoin)	0,51	219	FRANCHE
HYCAR CTBN	0,73	362	PROGRESS.
ELNR 50	0,71	376	PROGRESS.

SCHÉMA 7. - ELNR dans les adhésifs epoxy.

d'une formulation expérimentale contenant, entre autres, 10 parties d'agent assouplissant ont été évaluées par un essai de flexion trois points sur assemblages aluminium-aluminium (schéma 7). Les caractéristiques de rupture telles que la flèche et la force maximale obtenues avec la formulation contenant un ELNR 50 sont nettement supérieures à celles du témoin et identiques à celles observées pour la formulation contenant l'HYCAR CTBN qui est un élastomère liquide d'origine synthétique couramment utilisé pour l'assouplissement des résines époxy commerciales.

En plus de ces quelques exemples d'applications potentielles et

TABLEAU III. - Une nouvelle famille de produits : les « IRPRENE ».

LNR	ELNR
<ul style="list-style-type: none"> ◆ Sous forme liquide ou coulable ◆ En balles <ul style="list-style-type: none"> ↳ Coupages NR/LNR ↳ Coupages NR/ELNR ◆ En latex 	
IRPRENE-C	IRPRENE-E

dans une perspective à plus long terme, les dérivés du caoutchouc naturel liquide issus de l'époxydation ou même de la maléisation peuvent servir d'intermédiaires chimiques pour la fixation de molécules actives [7] et permettre ainsi l'obtention d'autres gammes de composés, les élastomères photoréticulables en sont un exemple [25-26].

Conclusion

L'ensemble de ces travaux, de caractère pluridisciplinaire, a permis le développement de nouvelles formes de caoutchouc naturel, LNR et ELNR, jusqu'à leurs production à l'échelle d'une unité pilote installée en pays hévécicole.

À l'état sec sous forme liquide ou coulable, à l'état latex, ou à l'état solide sous forme de coupages avec le caoutchouc naturel de haute masse moléculaire, LNR et ELNR constituent une nouvelle famille de produits appelée «IRPRENE» (tableau III). Actuellement, le marché potentiel est estimé à 3000 t/an et le processus de fabrication est disponible pour un passage à l'industrialisation [27].

Remerciements : Les auteurs tiennent à remercier très sincèrement toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ces travaux.

Références bibliographiques

- [1] R.A. Moore, K.L. Kuncl et B.G. Gower, *Rubber World*, février 1969, p. 55.
- [2] D.R. Mc Gillvary, Brevet U.S. 3.701.374, 1972.
- [3] J. Brossas, *Informations Chimie*, 1974, n° 128, 185.
- [4] I. Soos, *Int. Polymer Sci. and Tech.*, 1977, 4, n°2, T/75.
- [5] UNIDO-IRRDB *Symposium Proceedings*, Phuket (Thaïlande), mai 1981.
- [6] R. Pautrat et J. Marteau, Brevet Fr. 7403052, 1974.
- [7] J.C. Brosse et D. Derouet, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur les Applications du Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), décembre 1989, p. 240.
- [8] E. de Barros Lobo Filho, D. Reyx et I. Campistrion, *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 2037.
- [9] D. Reyx, I. Campistrion et A. el Hamdaoui, travaux à paraître.
- [10] R. Pautrat, *Rev. Gén. Caoutch. Plast.*, 1980, n° 600, 91.
- [11] H. de Livonnière, *Rev. Gén. Caoutch. Plast.*, 1984, n° 643, 79.
- [12] G. Boccaccio, J. Marteau, J.C. Brosse, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur le Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), janvier 1986, p. 12.
- [13] S. Sylla et A. Lemoine, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur les Applications du Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), décembre 1989, p. 79.
- [14] J. Marteau et M.C. Croissandeau, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur le Caoutchouc Naturel*, Abidjan (Côte d'Ivoire), janvier 1986, p. 42.
- [15] J.L. Leblanc et D.G. Llyod, *Intern. Rubber Conf.*, Harrogate (G.B.), Juin 1987; transcrit dans *Rubber World*, 1988, 199 (1), 25.
- [16] D.G. Lloyd, *Prog. Rubber Plast. Technol.*, 1988, 4 (4), 21.
- [17] J.C. Brosse, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur le Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire) janvier 1986, p. 149.
- [18] G. Boccaccio, *Rev. Gén. Caoutch. Plast.*, 1985, n° 653, 83.
- [19] G. Boccaccio, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur le Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), janvier 1986, p. 132.
- [20] G. Boccaccio, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur les Applications du Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), décembre 1989, p. 61.
- [21] P.D. Bartlett, *Record Chem. Progr.*, 1950, 11, 47.
- [22] C. Roux, R. Pautrat, R. Cheritat, F. Ledran et J.C. Danjard, *J. Poly Sci.*, Part C, 1969, 16, 4687.
- [23] I.R. Gelling, *Rubber Chem. Tech.*, 1985, 58, 86.
- [24] R. Pautrat, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur les Applications du Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), décembre 1989, p. 137.
- [25] D. Derouet, P. Phinyocheep, J.C. Brosse et G. Boccaccio, *European Poly. J.*, 1990, 26 (12), 1313.
- [26] P. Chhim, *Info. Chim.*, 1990, 322, 254.
- [27] J.C. Touron et R.E. Brice, *Compte rendu de la Conférence Internationale sur les Applications du Caoutchouc Naturel Liquide*, Abidjan (Côte d'Ivoire), décembre 1989, p. 208.