

Chimie et pneumatiques

Claude Janin* directeur de recherche matériaux, Michelin

Summary : *Chemistry and tire*

The performances expected from a tire are described. The contribution of chemistry in reaching these performances is presented with several examples. Thus, elastomeric structures, filler types, antioxydant characteristics, vulcanisation systems, and rubber and steel cord or textile fiber interfaces are related to the different performances grip, wear, rolling resistance, endurance and aesthetics. The fundamental contribution of analytical chemistry is mentioned for the understanding of phenomena and for the introduction of new tire components. The importance of rubber science and professional know-how is noted.

Mots clés : *Pneumatiques, élastomères, charges, antioxydants, vulcanisation, caoutchouterie.*

Key-words : *Tire, elastomers, fillers, antioxydants, vulcanisation, rubber science.*

Qu'attend un client lorsqu'il achète un pneumatique ?

Il attend tout d'abord de la sécurité, c'est-à-dire de l'adhérence sur tout type de sols et également de l'endurance, un pneumatique ne doit pas poser de problèmes avant sa fin de vie sur usure.

Il attend ensuite que le pneumatique ne soit pas un objet qui lui coûte cher. A ce titre, il veut une durée de vie la plus longue possible, donc une performance usure. Il souhaite également que le pneumatique apporte sa contribution à une moindre consommation de carburant, donc que la résistance au roulement soit la plus faible possible.

Il attend aussi que le pneumatique lui procure une certaine satisfaction, un comportement pour le plaisir de la conduite, du confort à travers un amortissement des aspérités des sols et à travers un moindre bruit à l'intérieur du véhicule, voire un côté esthétique de l'objet.

Enfin, le pneumatique doit bien s'intégrer dans l'environnement à travers la contribution qu'il doit apporter à la réduction des émanations de gaz de combustion par sa performance en résistance au roulement, à travers sa performance en bruit extérieur et, bien sûr, par le soin apporté à son traitement en fin de vie.

Il est bien évident que les attentes des clients se sont accrues au cours du siècle. Dans les années 1900, un pneumatique parcourait quelques centaines de kilomètres, aujourd'hui la durée de vie de certains pneumatiques poids lourds frôle le million de kilomètres.

Cette évolution impressionnante des performances des pneumatiques ne se serait pas faite sans une contribution capitale de la chimie. Les quelques exemples ci-après sont là pour illustrer cette contribution.

Toutefois, avant de décliner ces exemples, il convient de bien intégrer la complexité de cet objet constitué d'un nombre important de différents produits, mélanges de caout-

chouc, tissus composites textiles et métalliques et tringles comme illustré sur la *figure 1*.

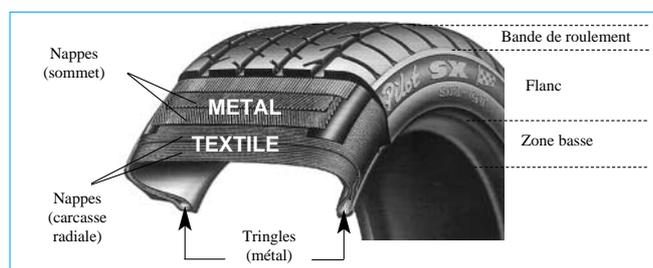


Figure 1 - Le pneumatique : ses composants.

Les élastomères - L'adhérence et la résistance au roulement

Pour un pneu tourisme, la performance d'adhérence sous toutes ses formes, sol humide ou sol sec, au freinage, en virage, est la performance la plus attendue par l'utilisateur. Pour bien adhérer, un pneumatique doit maximiser les pertes d'énergie lors de sa déformation au contact des indenteurs du revêtement routier (macro et microrugosité). A l'inverse, minimiser la contribution du pneumatique à la consommation de carburant par le biais de la résistance au roulement revient à minimiser les pertes d'énergie lors de son écrasement répété à chaque tour de roue. Les températures et les fréquences de sollicitation ne sont pas les mêmes dans ces deux types de sollicitation. C'est ce qui est illustré sur la *figure 2* où est représentée la tangente de l'angle de perte en fonction de la température. Compte tenu des lois de superposition temps/température, une courbe du même type pourrait être tracée en fréquence en notant bien qu'une augmentation de fréquence est équivalente à une diminution de température.

Pour travailler sur cette opposition, le caoutchoutier a à sa disposition toute une panoplie de polymères illustrés sur la *figure 3*.

* Manufacture Française des Pneumatiques Michelin, place des Carmes, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9.
Tél. : 04.73.10.75.29. Fax : 04.73.10.96.00.
E-mail : Kevin.WALLACE@fr.michelin.com

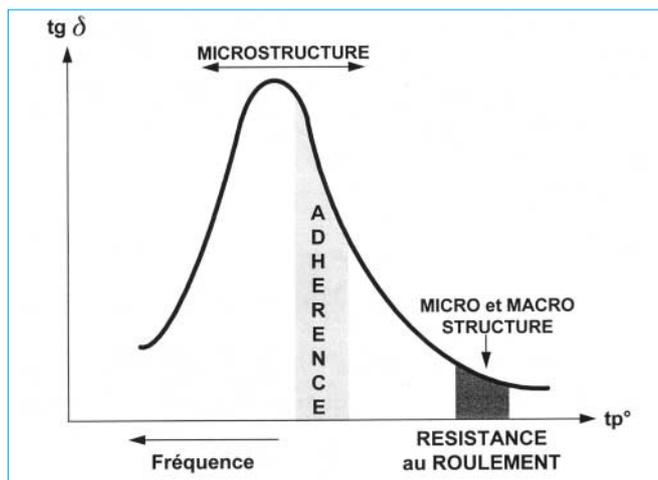


Figure 2 - Variation de la tangente de l'angle de perte avec la température (tp°) ou la fréquence.

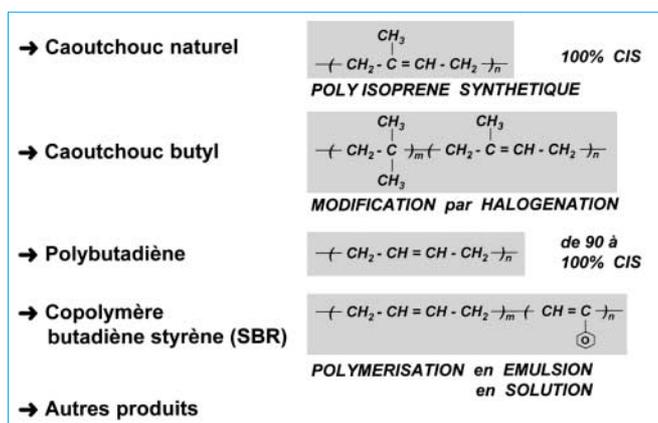


Figure 3 - Les polymères du pneu.

Dans les bandes de roulement de pneumatiques tourisme, l'utilisation de copolymères butadiène styrène (SBR) réalisés en solution par polymérisation anionique se généralise de plus en plus. Comme illustré sur la figure 4, le polymériste peut jouer sur la microstructure de l'élastomère (enchaînement styrène/butadiène, conformation des enchaînements butadiène - cis, trans ou vinyl -) ou sur sa macrostructure (distribution de masse moléculaire, étoilage, fonctionnalisation). Ainsi, « l'ingénierie moléculaire » permet d'ajuster au mieux les caractéristiques des élastomères aux besoins de performance du pneumatique.

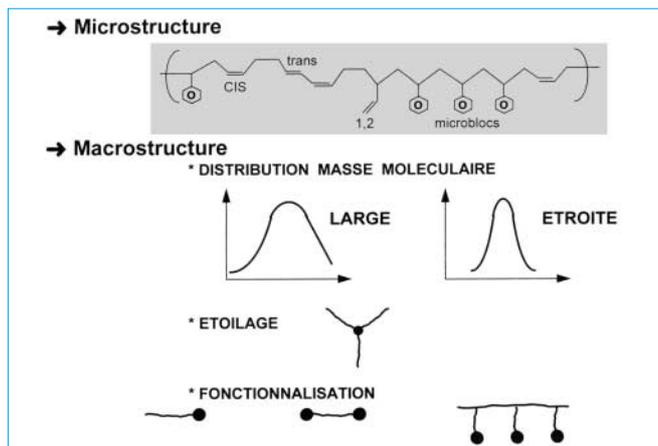


Figure 4 - Copolymères styrène butadiène.

En jouant avec ces différents matériaux offerts par le polymériste, le caoutchoutier peut mettre au point ses formulations pour avoir des courbes de propriétés viscoélastiques appropriées permettant de réconcilier la contradiction apparente qui semble exister entre les performances d'adhérence et de résistance au roulement.

Les charges La résistance au roulement

Pendant près de 100 ans, la charge renforçante utilisée dans les pneumatiques a été le noir de carbone. Cette charge présente une affinité naturelle avec les élastomères. Au bout d'un temps aussi long, l'optimisation du compromis de performance atteignait une limite malgré les progrès réalisés dans le contrôle de la morphologie, des surfaces spécifiques, des activités de surface des noirs de carbone.

L'introduction d'une nouvelle charge, la silice, dans les bandes de roulement de pneus tourisme a permis de déplacer les asymptotes de performances auxquelles conduisaient les formulations à base de noir de carbone.

Mais la nouvelle charge ne suffisait pas en tant que telle. Il a fallu associer à cette nouvelle charge, un élastomère particulier, un agent de liaison et un procédé tout à fait original. En effet, si les interactions physiques entre le noir et les élastomères sont suffisantes pour assurer la liaison entre la gomme et la charge, il n'en est pas de même avec la silice où un agent de liaison est nécessaire. Comme montré sur la figure 5, cet agent de liaison possède un « pied » triéthoxysilane pour se lier à la charge et une « tête » soufrée pour se lier avec l'élastomère.

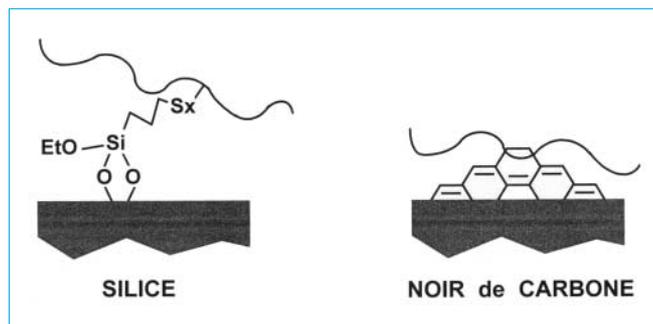


Figure 5 - Liaison élastomère/charge.

Il est bien évident que la compréhension et la maîtrise de ces réactions au cours du procédé ne sont pas triviales. C'est bien cette connaissance chimique qui a ainsi permis la naissance de ce que l'on a appelé le pneu vert. Ce pneumatique permet une économie de carburant de l'ordre de 5 % contribuant aussi à la diminution des rejets de gaz carbonique dans l'atmosphère.

Les interfaces caoutchouc/renforts L'endurance

La performance endurance est celle qui conduit à ce que le pneumatique ne pose pas de problèmes avant sa fin de vie

par usure. Il faut bien noter que la performance usure d'un pneumatique s'est considérablement améliorée dans les dernières années par l'utilisation d'élastomères, de charges, d'auxiliaires de formulation de plus en plus performants. Aujourd'hui, certains pneumatiques tourisme sont garantis 80 000 miles aux États-Unis et les équipements en poids lourds peuvent faire plus de 300 000 km dans une première vie et être rechapés deux fois.

A partir de ces simples constatations, il est bien évident que les exigences en terme d'endurance ont été repoussées à des niveaux très élevés.

Le pneumatique est un composite constitué de mélanges renforcés par des câbles métalliques dans les carcasses poids lourds et dans les ceintures tourisme et poids lourds ou renforcés par des fibres textiles pour les carcasses tourisme. Il est bien évident que la tenue des interfaces est un point clef dans l'endurance des pneumatiques.

Le mode d'élaboration des câbles métalliques qui fait appel à la métallurgie et à l'électrochimie est présenté sur la figure 6. Pour avoir une bonne interface, il est bien sûr nécessaire d'avoir un câble dont la conception et l'élaboration ont été bien conduites. La figure 7 illustre le mode de liaison entre les mélanges de caoutchouc et les renforts métalliques. Aussi bien l'élaboration du laiton déposé sur l'acier (taux de cuivre, structure cristalline du laiton, épaisseur de la couche d'oxyde de zinc) que la formulation du mélange de caoutchouc en particulier à travers son système de sulfuration et un additif organométallique spécifique, souvent à base de cobalt, vont avoir une contribution capitale à la tenue de l'interface, donc à la performance du pneu en endurance.

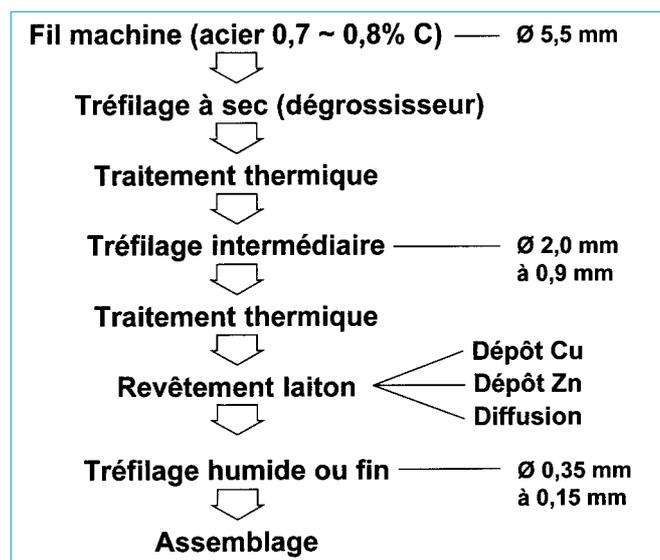


Figure 6 - Procédé d'élaboration des câbles métalliques.

La problématique est la même avec les renforts textiles même si les mécanismes réactionnels sont complètement différents. La figure 8 montre les principaux renforts utilisés dans le pneumatique. Le mode de liaison entre les mélanges de caoutchouc et les textiles est illustré sur la figure 9. Le mode de liaison utilise dans ce cas un adhésif. La formulation des colles nécessite également une attention toute particulière pour atteindre les performances attendues pour les carcasses des pneus tourisme.

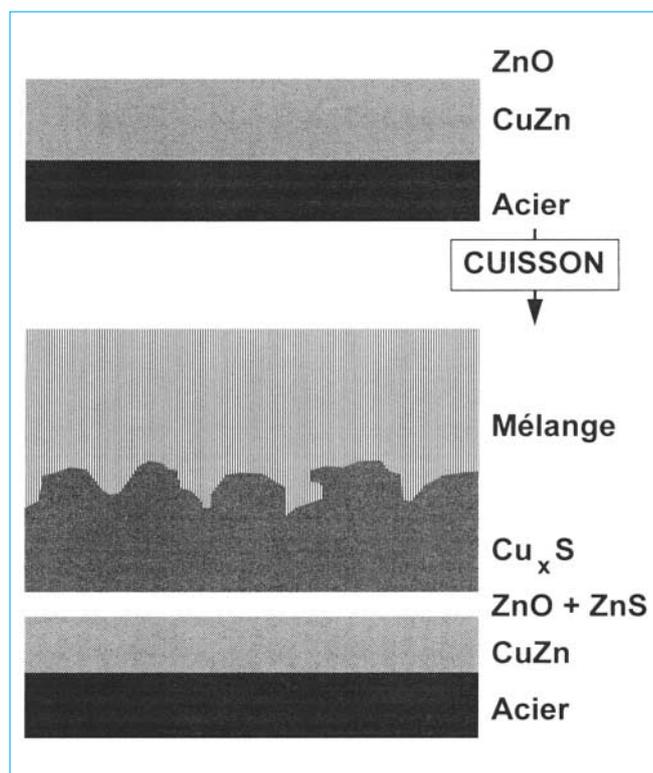


Figure 7 - Liaison mélange – acier laitonné.

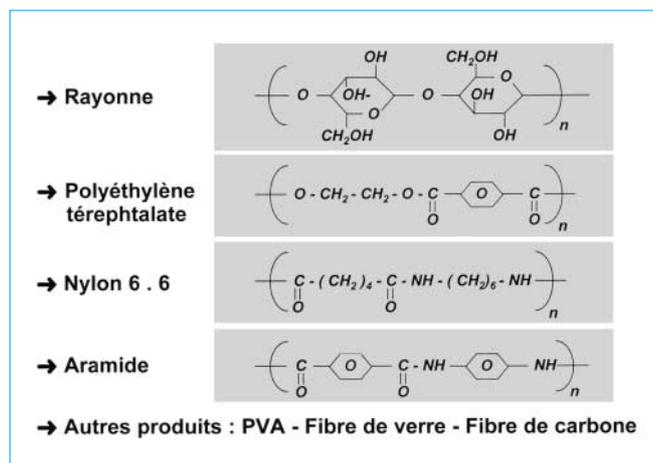


Figure 8 - Les renforts textiles.

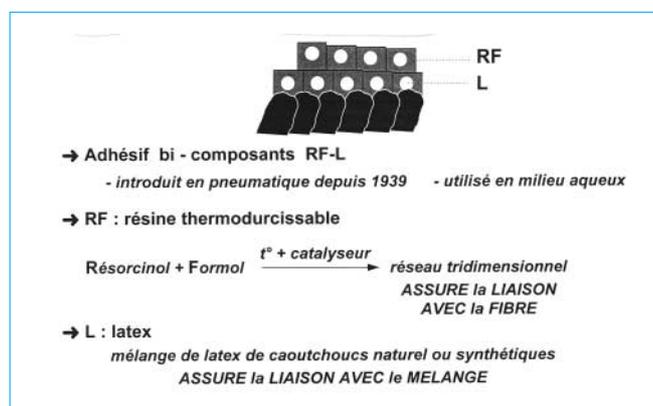


Figure 9 - Encollage fibres textiles RFL.

Les antioxydants, les antiozonants - L'endurance

Le caoutchouc, matériau particulièrement passionnant dans son comportement viscoélastique, a une sensibilité particulière aux agressions extérieures dues à l'oxygène et à l'ozone. Cette sensibilité se traduit par une modification des propriétés mécaniques, modification qui peut être préjudiciable à la performance endurance. D'où la nécessité de limiter ces réactions d'oxydation pour assurer la pérennité des propriétés mécaniques du matériau.

Les mécanismes de dégradation des élastomères utilisés dans les mélanges sont présentés sur la *figure 10*. On voit le caractère radicalaire des réactions qui interviennent. Les antioxydants doivent avoir la vertu de limiter ces réactions radicalaires. On trouvera donc parmi les antioxydants utilisés dans le pneumatique des piègeurs de radicaux comme montré sur la *figure 11*.

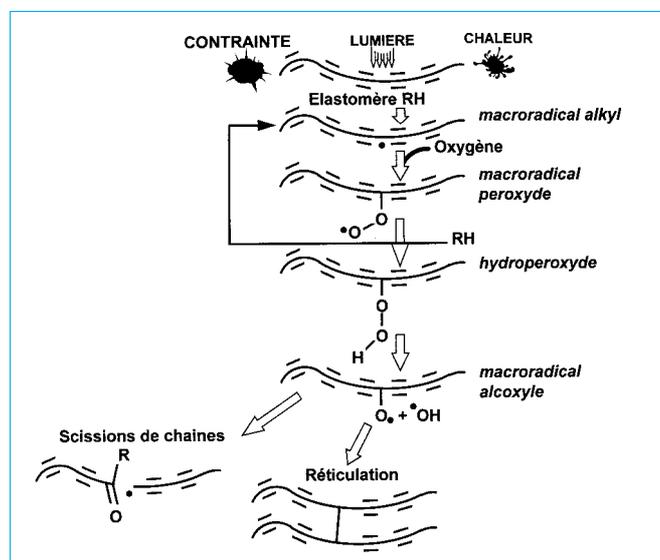


Figure 10 - Dégradation des élastomères.

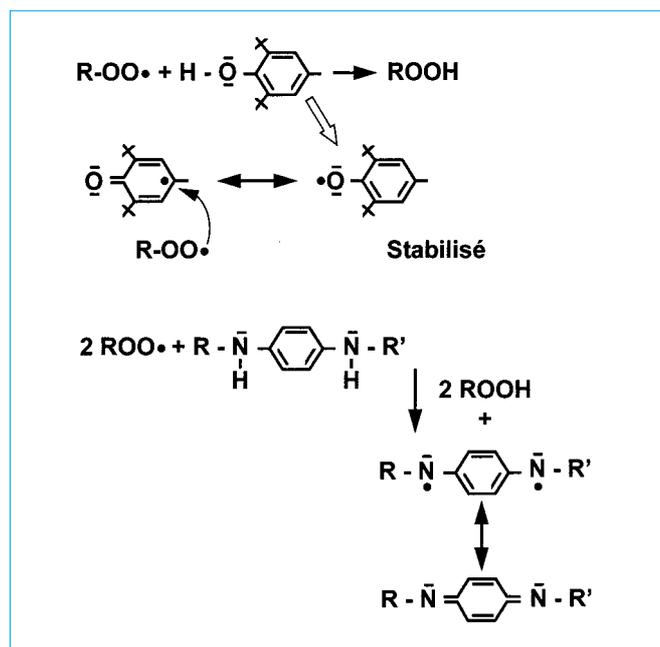


Figure 11 - Les antioxydants interrupteurs de chaînes.

Là encore, les progrès de la chimie, à la fois à travers la compréhension des mécanismes réactionnels et la création de nouveaux produits, ont permis de donner naissance à des additifs capables de décaler les performances du pneumatique.

La vulcanisation Toutes les propriétés

Lors de son élaboration, le pneumatique subit, dans la phase ultime de sa préparation, une opération de cuisson. Cette opération permet le moulage du pneumatique, c'est-à-dire lui donne sa forme finale avec la sculpture de sa bande de roulement et son marquage. Mais, surtout, elle permet la réaction de vulcanisation qui donne à la fois les propriétés finales de chaque mélange constituant le pneumatique et la liaison entre ces différents mélanges.

Les réactifs utilisés pour assurer la vulcanisation sont bien entendu le soufre, mais également des activateurs de vulcanisation (oxyde de zinc, acide stéarique) et des accélérateurs (sulfénamides, thiurames, etc.).

La réaction de vulcanisation se traduit par une évolution importante des propriétés mécaniques comme le montre la *figure 12* où est présentée l'évolution du module de cisaillement en fonction du temps de cuisson. Sur cette même figure, on voit que le type de liaison soufre peut être très variable, pont monosulfure, pont disulfure, pont polysulfure, réticulation intrachaîne, soufre hors réseau. Les mécanismes réactionnels mis en jeu sont présentés sur la *figure 13*. Il est bien évident que les propriétés mécaniques ultimes des mélanges vont dépendre du type de liaisons S ainsi créées et que le type de liaisons soufre va dépendre de la formulation du système de vulcanisation que mettra en œuvre le caoutchoutier.

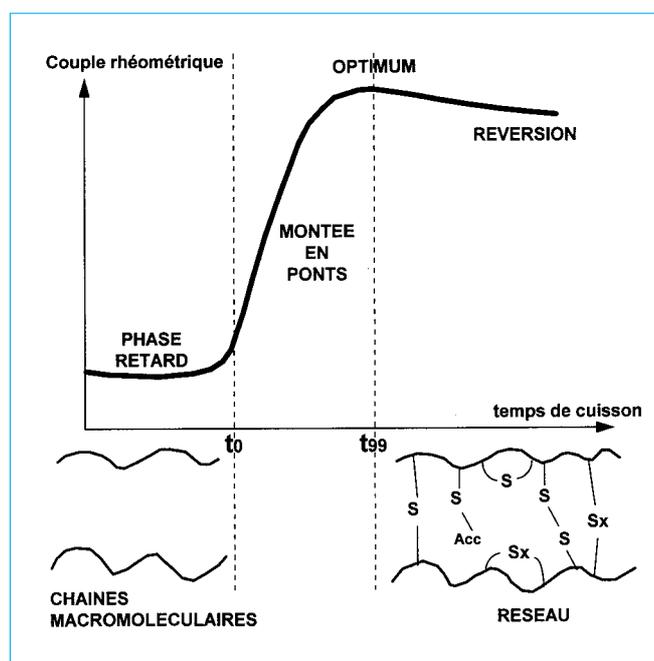


Figure 12 - Vulcanisation.

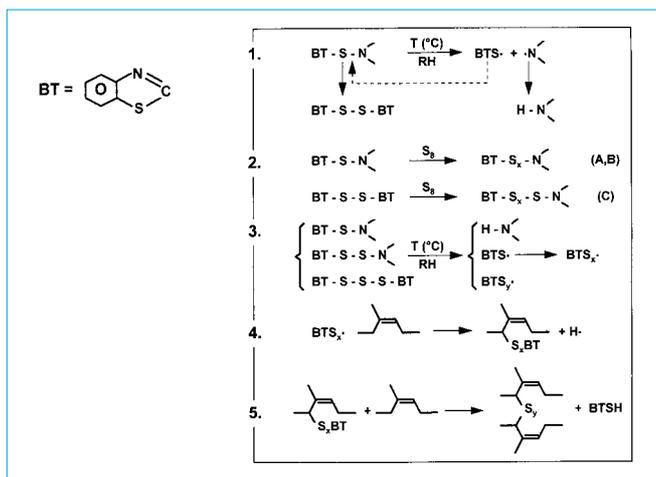


Figure 13 - Mécanisme de la vulcanisation.

Les charges et les antioxydants L'esthétique du pneu

Le dernier exemple présenté sort un peu des propriétés classiques attendues d'un pneu. Il a trait à l'esthétique du pneu et plus spécifiquement à l'introduction de la couleur dans le pneu. Ce dernier exemple illustre bien les défis imposés à la chimie pour répondre au cahier des charges performance d'un pneumatique.

Comme mentionné plus haut, l'introduction d'une charge blanche, la silice, a offert une opportunité que ne permettait pas le noir de carbone, faire des pneus en couleur.

Le challenge pouvait paraître facile. En effet, les mélanges silices qui, classiquement, conservent quelques % de noir de carbone étaient bien maîtrisés, et enlever ces quelques % de noir de carbone semblait facile. C'était oublier deux points importants, le noir dans les mélanges silice est un excellent agent antiUV et tous les antioxydants

utilisés dans les formulations des pneumatiques sont des produits « tâchants », c'est-à-dire qu'ils se colorent lorsqu'ils sont sous leur forme oxydée.

Le défi n'était plus aussi évident. Il fallait trouver des agents antiUV et des antioxydants non tâchants. Les premiers résultats obtenus ne permettaient pas de proposer des produits assurant des performances suffisantes en endurance.

La chimie est une nouvelle fois venue à l'aide du pneumatique. Des progrès significatifs ont été faits par les chimistes pour proposer des ingrédients permettant de conférer au pneu couleur devienne une réalité ; toutefois, c'est encore un domaine où des progrès devront être réalisés.

* *
*

Ces quelques exemples montrent la contribution fondamentale qu'a apporté la chimie à l'évolution des performances du pneumatique. On pourrait en prendre de nombreux autres qui seraient tout autant parlant.

Au-delà de ces exemples, il est très important de souligner la diversité de chimie qui est mise à contribution. Les polyméristes, les métallurgistes, les électrochimistes, les organiciens, les minéralistes sont tous associés dans l'élaboration des divers constituants pour faire un pneumatique. Il serait fâcheux d'oublier, dans cette liste, la contribution fondamentale apportée par les physico-chimistes analystes, par leur mise en évidence des mécanismes réactionnels moteur fondamental, à la création de nouveaux produits.

Enfin, il a été fait allusion plusieurs fois, dans cet article, à l'intervention du caoutchoutier. Le caoutchoutier est le formulateur qui associe tous les constituants d'un mélange pour lui conférer les propriétés nécessaires aux performances du pneumatique. Aujourd'hui, la caoutchouterie est une science qui nécessite des compétences en chimie, en physico-chimie et en mécanique. Ne doutons pas que cette science permettra de conférer des performances encore meilleures au pneumatique du futur.