

Le caoutchouc naturel

Chimie d'un hydrocarbure polymère

Jean-Claude Brosse, Irène Campistrion, Daniel Derouet et Danièle Reyx

Summary

Natural rubber. A polymeric hydrocarbon chemistry

Natural rubber is a renewable polymeric hydrocarbon produced by *Hevea brasiliensis*. Its highly stereospecific microstructure *cis*-1,4-polyisoprene gives to this elastomer very specific properties. Historic, economic, and biosynthetic aspects of the product are developed, as well as the possibilities of its transformation in high added value products by chemical modification or controlled degradation of the polymeric chain. The perspectives of valorisation are considered.

Mots-clés

Caoutchouc naturel, aspects économiques, biosynthèse, modification chimique.

Key-words

Natural rubber, economic aspects, biosynthesis, chemical modification.

Le terme « caoutchouc » vient du mot indien cahutchu (« bois qui pleure ») et rappelle ainsi l'origine du caoutchouc naturel, précurseur des élastomères d'aujourd'hui. Le caoutchouc d'origine naturelle (NR, selon l'abréviation internationale normalisée), provient principalement de l'*Hevea brasiliensis*. D'origine agricole, cette substance doit son importance à la place qu'elle tient dans l'industrie des élastomères qui couvre un grand nombre de secteurs industriels : l'automobile (80 % de toutes les utilisations des élastomères) sous la forme de pneumatiques, de joints, de liaisons élastiques, de tubes et de tuyaux, de membranes ou de dispositifs antivibratoires, l'industrie mécanique, l'industrie aéronautique, les transports, l'industrie électrique, le bâtiment, la médecine et la pharmacie, l'industrie nucléaire.

Dans ces différentes applications, les élastomères peuvent être associés à d'autres matériaux tels que les métaux, les textiles et certaines matières plastiques.

L'histoire du développement économique du NR et de sa compétition avec les élastomères de synthèse pour des applications industrielles permet de montrer la compétitivité de cette matière première renouvelable en relation avec le développement technologique et le développement des connaissances scientifiques, tant au niveau de la chimie et de la physique des polymères que de l'agronomie et de la biologie.

Il est important d'attirer l'attention sur les derniers développements scientifiques portant sur la caractérisation fine de ce polymère et de ses émulsions naturelles que sont les latex, en relation avec le processus de biosynthèse de la chaîne polyisoprène, et les processus de production des cellules laticifères. Les connaissances acquises permettent d'envisager des traitements autorisant de nouvelles applications. Les perspectives de transformations en dérivés à haute valeur ajoutée par des procédures de modification chimique en milieu latex retiennent tout particulièrement l'intérêt, tant pour des raisons environnementales que pour des raisons économiques.

Historique et aspects économiques

L'histoire du caoutchouc est longue et passionnante [1-2]. Ce sont les civilisations précolombiennes d'Amérique qui furent les premières à s'intéresser au caoutchouc. Celui-ci, considéré comme une substance sacrée, faisait l'objet d'offrandes aux divinités et accompagnait les victimes des sacrifices humains (le caoutchouc était répandu sur le visage ou sur le corps).

Au XVII^e siècle, plusieurs récits signalent qu'au Mexique, les Espagnols utilisaient le caoutchouc pour imperméabiliser les vêtements. Au siècle suivant, deux voyageurs français, Borrère en 1720 et La Neuville en 1723, séjournant parmi les indiens de la Guyane Française, ont noté la présence d'objets en caoutchouc : des seringues et des anneaux.

En 1736, Charles Marie de La Condamine, envoyé par l'Académie des Sciences de Paris sur le continent américain pour mesurer la longueur d'un quart de méridien terrestre à la hauteur de l'équateur, redécouvre le caoutchouc et ses utilisations.

Après avoir rencontré La Condamine, c'est Fresneau, alors ingénieur du roi à Cayenne qui, en 1747, identifie l'arbre à caoutchouc (appelé plus tard hévéa), le latex et la pratique de la saignée [3].

Les premières véritables applications du caoutchouc furent alors la gomme à effacer, appelée *peau de nègre* en France ou *India Rubber* en Angleterre (1775), puis l'imperméabilisation des tissus (Macintosh), les tissus élastiques (bretelles...), le matelas à boudins indépendants (Hancock), les tubes flexibles (Macquer), et même un des premiers parachutes (Garnerin en 1797). En fait, ces divers objets deviennent au fil du temps cassants (par temps froid) et collants (après exposition au soleil) et ces propriétés les firent délaisser par le public. Ces inconvénients majeurs ont cependant suscité l'intérêt de plusieurs chercheurs, F. Lüdersdorf en 1832, J. van Geuns en 1836, Hayward en 1839, qui avaient remarqué que la fleur de soufre empêchait le caoutchouc d'être poisseux.

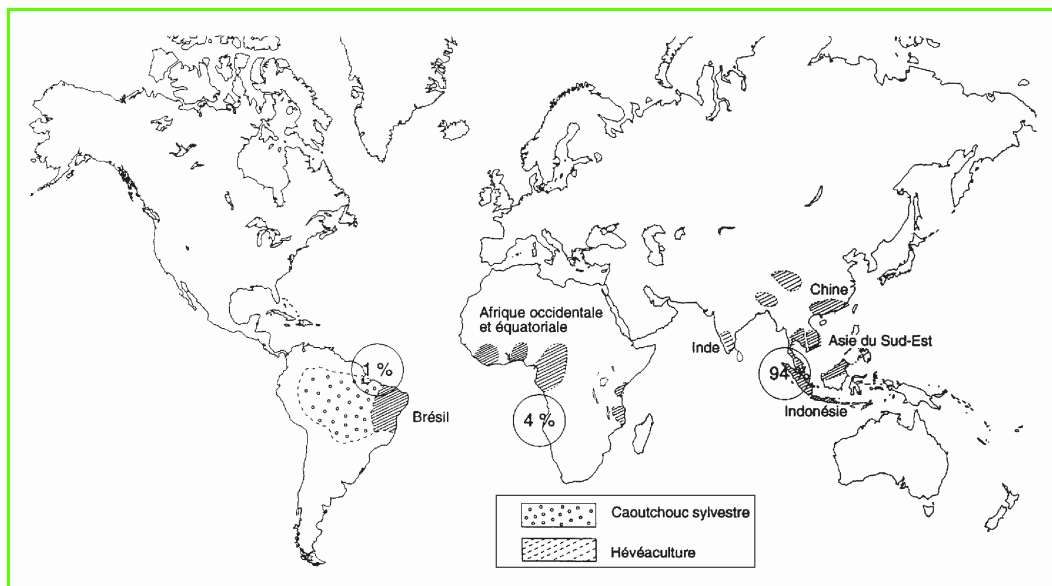


Figure 1 - Les zones productrices de caoutchouc naturel (1995) (d'après « *Le caoutchouc naturel* », collection Cyclope, Ed. Economica, 1997).

La découverte, fortuite, de la « métallisation », revient à Charles Goodyear en 1840 : l'action combinée du soufre et de la chaleur fait passer le caoutchouc d'un état plastique à un état élastique irréversible (voir ci-après).

Par la suite, Hancock (1843) mis en possession d'échantillons de caoutchouc « métallisé » par Goodyear découvre le secret de l'américain et en dépose le brevet sous le nom de « vulcanisation ». Ce procédé lui vaudra alors de faire fortune, mais un procès retentissant reconnaîtra la paternité de cette découverte à Goodyear.

Le pneumatique, la chambre à air et la bande de roulement ferrée, furent inventés en 1845 par R.W. Thomson. Mais, trop en avance sur son temps, le pneumatique tombe momentanément dans l'oubli jusqu'à l'invention du vélocipède au début des années 1860 qui permit le développement du bandage en caoutchouc plein, adapté aux roues par Thomas, puis du caoutchouc creux. Ce n'est qu'en 1888 que Dunlop réinvente le pneumatique à l'usage des bicyclettes, sous forme de simples tubes de caoutchouc gonflés d'air, solidement collés à la jante. Une amélioration est apportée par les frères Michelin avec la fixation du pneumatique sur la jante par 17 boulons (1891). Ils ont ensuite l'idée de l'adapter à l'automobile en 1895. En engageant la première voiture à pneumatiques dans la course Paris-Bordeaux, ils démontrent ainsi que le pneumatique peut désormais être utilisé pour équiper les automobiles. Dès lors, le caoutchouc prendra une place prépondérante sur le marché mondial.

L'augmentation croissante de la consommation en caoutchouc se trouve confrontée aux importations irrégulières et à une production envisagée à terme comme insuffisante. Les Anglais, soucieux de s'affranchir de l'étranger, décident alors d'implanter des arbres à caoutchouc dans leurs colonies d'Asie du Sud-Est. Ainsi, Wickham, planteur britannique, installé au Brésil en 1876, recueille et emballe 70 000 graines d'hévéa sur le fleuve Tapajoz (Brésil). Mises à germer à Kew (Angleterre), seulement 3 à 4 % d'entre elles germent et près de 1 000 plants sont alors expédiés à Colombo (Ceylan). L'administration territoriale de Ceylan n'y porte cependant guère d'intérêt.

Toutefois, quelques pieds seront distribués aux planteurs. L'année suivante, le jardin botanique de Kew envoie de nouveaux plants à Singapour, mais seuls 22 hévéas seront plantés. Pourtant, aujourd'hui, la majeure partie du caoutchouc naturel mondial provient des plantations créées en Extrême-Orient, puis en Afrique, à partir de ces plants introduits en Malaisie largement diffusés par Ridley, directeur du jardin botanique de Singapour. Toutefois, une controverse existe sur ces faits historiques car, entre 1897 et 1899, l'horticulteur français Godefroy-Lebœuf, qui s'était spécialisé dans le commerce des plantes coloniales, envoya à deux reprises un collaborateur au Para (Brésil) pour y rassembler de grandes quantités de graines

d'*Hevea brasiliensis*. Les graines rapportées furent mises à germer à Paris et les plantules furent expédiées dans différents pays tels que l'Afrique tropicale et la Malaisie. En conséquence, tous les *Hevea brasiliensis* cultivés dans ces pays ne descendraient donc pas uniquement, comme l'histoire le laisse croire habituellement, des plants de Wickam [4]. Le Brésil restera encore pendant de nombreuses années le principal exportateur de caoutchouc naturel mais, au début des années 1910, les plantations orientales supplanteront celles du Brésil.

Un autre moyen utilisé pour se procurer du caoutchouc fut d'envisager sa synthèse par voie chimique. En 1879, Bouchardat (chimiste français), puis Hoffmann en 1909, réalisèrent la synthèse de caoutchoucs synthétiques par polymérisation de l'isoprène. Puis en 1910, la polymérisation du butadiène amorcée par le sodium fut découverte par Matthews et Strange. L'entre-deux-guerres a vu naître plusieurs usines en URSS (Moscou, Leningrad) et en Allemagne (Leverkusen), mais la production de caoutchouc synthétique ne dépassera pas 10 % de la production mondiale totale en caoutchouc. Lors de la Seconde guerre mondiale, les américains et leurs alliés, alors privés de leurs ressources en caoutchouc naturel, envisagèrent diverses solutions pour se procurer du caoutchouc naturel à partir de l'hévéa et autres plantes à caoutchouc en Amérique comme en Afrique (guayule, euphorbes...). En parallèle, les États-Unis développèrent un programme d'investissement de recherche sur le caoutchouc synthétique et de nombreuses usines furent construites au Kentucky, en Louisiane et en Californie. Ainsi, au cours du conflit, la production américaine de caoutchouc synthétique passera de 2 560 t (1940) à 820 373 t (1945) et celle de l'Allemagne de 5 000 t (1938) à 120 000 t (1943). Assurée uniquement par l'hévéa avant la guerre, la production de caoutchouc naturel dans les pays tropicaux (figure 1) se voit alors rapidement concurrencée par celle du caoutchouc synthétique (figure 2). Celle-ci gagne un droit d'existence important et devient équivalente à celle du caoutchouc naturel au début des années 60. Elle représente aujourd'hui 60 % de la production mondiale totale.

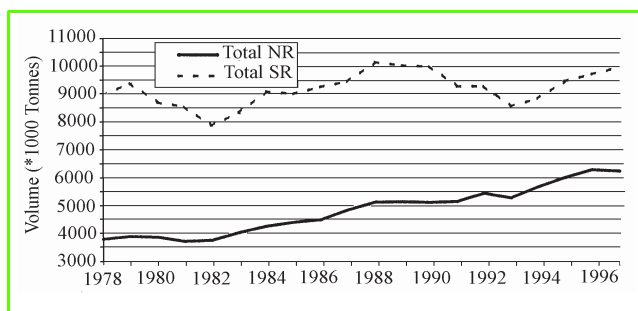


Figure 2 - Productions mondiales de caoutchoucs naturels (NR) et synthétiques (SR) (1987-1997).

Tableau I - Répartition sectorielle de la consommation de caoutchouc naturel dans le monde en 1997 (G. Loyen, INRO).

	Kilotonnes NR	% du total NR
Pneumatiques :	4 700 :	75 :
Poids lourds	2 100	33,5
Utilitaires	1 100	17,5
Tourisme	1 000	16
Autres	500	8
Articles techniques	800	12,5
Latex (poids sec)	800	12,5
Total	6 300	100

En ce qui concerne l'utilisation du caoutchouc naturel, l'industrie du pneumatique en consomme près des trois quarts (*tableau I*). D'une manière générale, les caoutchoucs synthétiques tels que les poly(styrène-co-butadiène)s (SBR) et les polybutadiènes (BR) ne peuvent pas remplacer le caoutchouc naturel dans les pneumatiques pour des raisons techniques. En effet, outre les paramètres structuraux (composition chimique, masses molaires et polymolécularité), les « éléments non caoutchouc » contenus dans le caoutchouc naturel et absents des caoutchoucs synthétiques peuvent être à l'origine de certaines de ses propriétés spécifiques comme :

- le collant de confection qui permet de maintenir assemblés les éléments constitutifs d'un pneumatique avant sa vulcanisation : carcasse, bande de roulement, mélanges constitutifs des flancs et du talon, tringle ;
- la résistance à cru qui assurera une cohésion suffisante à l'ensemble pour ne pas se déformer avant la vulcanisation ;
- un faible échauffement au roulement qui évite la destruction en service des pneumatiques travaillant sous de fortes sollicitations dynamiques : trains d'atterrissage d'avion, pneumatiques poids lourds ou de génie civil.

La résistance à l'usure (abrasion) de la bande de roulement et des flancs d'un pneumatique devra être ajustée en tenant compte d'autres paramètres, comme par exemple l'adhérence sur sol mouillé, sur neige et sur glace, le bruit, le comportement en virage, etc. Le résultat recherché sera obtenu par coupage du caoutchouc naturel avec d'autres élastomères tels que le SBR et le BR ainsi que d'autres substances comme les noirs de carbone, les silices et les plastifiants. Suivant l'utilisation finale du pneumatique, la teneur en caoutchouc naturel ira de 100 % de la phase élastomère pour les pneus d'avion, à 80 % pour les pneus poids lourds et jusqu'à 15 % pour les pneus de certains véhicules de tourisme.

L'industrie du caoutchouc technique utilise les propriétés dynamiques du caoutchouc naturel pour la réalisation de

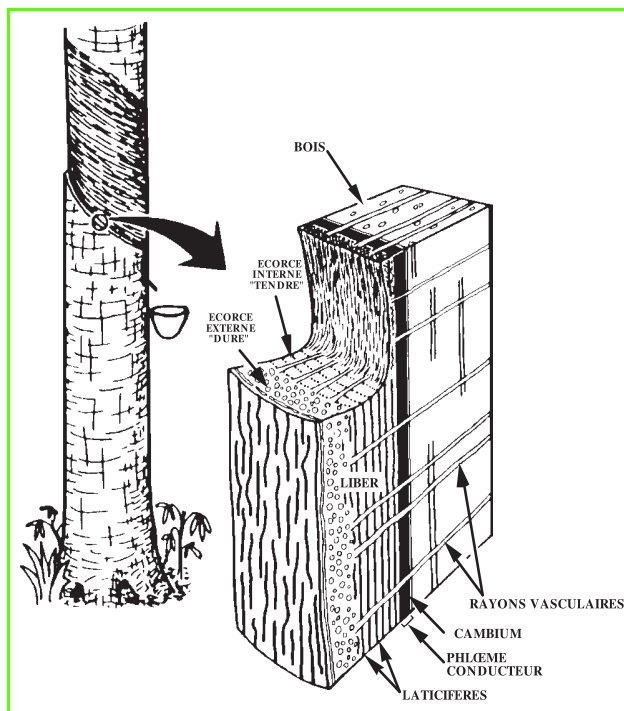


Figure 3 - Organisation générale des tissus secondaires du tronc de l'*Hevea brasiliensis* [6].

pièces d'amortissement des moteurs à explosion, les éléments de suspension pour les véhicules routiers ou ferroviaires (TGV par exemple), les transmissions du mouvement (rotor de pales d'hélicoptère), les joints d'appui de machines outils, les tabliers de ponts ou les éléments antisismiques. Il s'agit souvent de remplacer des ensembles complexes : ressorts/amortisseurs par une seule pièce en matériau composite acier/caoutchouc naturel dont les capacités d'amortissement font appel aux propriétés viscoélastiques uniques du caoutchouc naturel.

Un certain nombre d'applications plus connues du grand public découlent des propriétés dynamométriques en mélange pure gomme du caoutchouc naturel telles que les élastiques de bureau et les fils élastiques de mercerie. La production d'articles à base de latex naturel est, quant à elle, passée de 8 à 12,5 % du tonnage mondial en l'espace de dix ans (fabrication de gants d'examen, de préservatifs, etc.).

Biosynthèse du caoutchouc naturel : une polymérisation en chaîne avec condensation

La biosynthèse du *cis*-1,4-polyisoprène [5] intervient au cours de la régénération du latex entre deux saignées (*figure 3*). Le schéma de cette biosynthèse proposé par Lynen dans les années 60 reste la référence de base dans les études développées ultérieurement et encore actuellement pour en préciser les mécanismes et leurs répercussions structurales [7] (*figure 4*). Dans ce schéma, il est possible de distinguer le processus de biosynthèse du monomère diphosphate d'isopentényle du processus de polymérisation de ce monomère. Une analyse approfondie des caractéristiques des fractions gel, de leurs dérivés déprotéinisés et de leurs dérivés transestérifiés, a conduit à

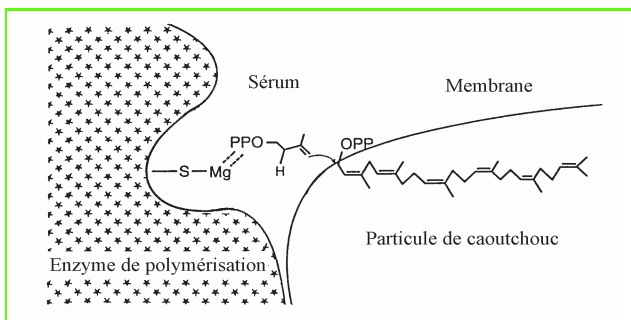


Figure 4 - Mécanisme proposé par Lynen (1969) pour la polymérisation interfaciale du diphosphate d'isopentényle.

proposer une connexion covalente de protéine en extrémité de chaîne du caoutchouc [8] (schéma 1).

L'étape d'amorçage catalysée par la *trans*-prényltransférase

Par référence à la biosynthèse des alcools terpéniques, sesquiterpéniques et diterpéniques $[H-(CH_2-(CH_3)C=CH-CH_2)]_n-OH$ avec $n = 2, 3$ et 4 respectivement (désormais désignés sous le terme générique de prénoles), le schéma de Lynen fait intervenir une polymérisation amorcée par le diphosphate de 3,3-diméthylallyle (PP-DMA) dont la formation résulte d'une isomérisation du diphosphate d'isopentényle (PPI) monomère. La condensation des deux molécules conduit au diphosphate de géranyle (dimère) hydrolysable en géraniol (prénol-2) et présentant une fonction diphosphate allylique semblable à celle du diphosphate de 3,3-diméthylallyle. La condensation de ce diphosphate avec une nouvelle molécule de diphosphate

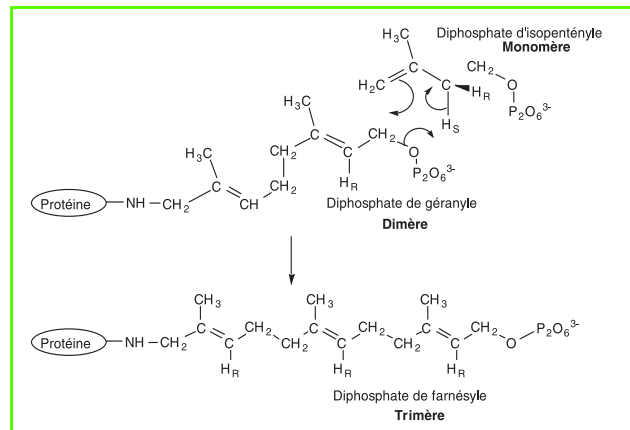


Schéma 2 - Formation du diphosphate de farnésyle par intervention de l'hydrogène H_S du diphosphate d'isopentényle sous l'action de la *trans*-prényltransférase.

d'isopentényle conduira donc au diphosphate de farnésyle (trimère) hydrolysable en farnésol (prénol-3) (schéma 2).

L'étape de propagation catalysée par la *cis*-prényltransférase : une polymérisation interfaciale

La stéréochimie toute *cis* de la chaîne de caoutchouc naturel s'explique en admettant l'intervention de l'enzyme *cis*-prényltransférase (figure 4). Ce mécanisme reste valable à ce jour avec comme élément nouveau la formation préalable du diphosphate de farnésyle, véritable amorceur de cette polymérisation *cis*-1,4. L'étude de la stéréospécificité de cette réaction conduit à distinguer les deux hydrogènes énantiotopiques H_S et H_R . La formation stéréospécifique des motifs *trans* des diphosphates de géranyle et de farnésyle s'explique par la capacité de la *trans*-prényltransférase de faire intervenir énantiospécifiquement l'hydrogène H_S (schéma 2). La formation stéréospécifique d'un motif *cis* s'explique par la capacité de la *cis*-prényltransférase de catalyser énantiospécifiquement l'élimination de l'hydrogène H_R (schéma 3).

L'étape de terminaison

L'identification des groupements d'extrémité de chaîne dans les polyisoprènes des latex s'est longtemps heurtée aux difficultés liées à la très faible teneur en motif d'extrémité dans les polymères de haute masse molaire à laquelle s'ajoute, dans le cas du caoutchouc naturel, la difficulté liée à la présence de constituants non caoutchouc protéiques et lipidiques (tableau II). Ce sont les études récentes, rendues possibles par le développement de la RMN à haute résolution et par la mise au point de techniques de purification de l'hydrocarbure polyisoprène, qui ont permis d'approcher les mécanismes des réactions de terminaison. En se référant aux mécanismes sus-décrits pour l'amorçage et la propagation de la polymérisation en chaîne du diphosphate d'isopentényle, et en négligeant

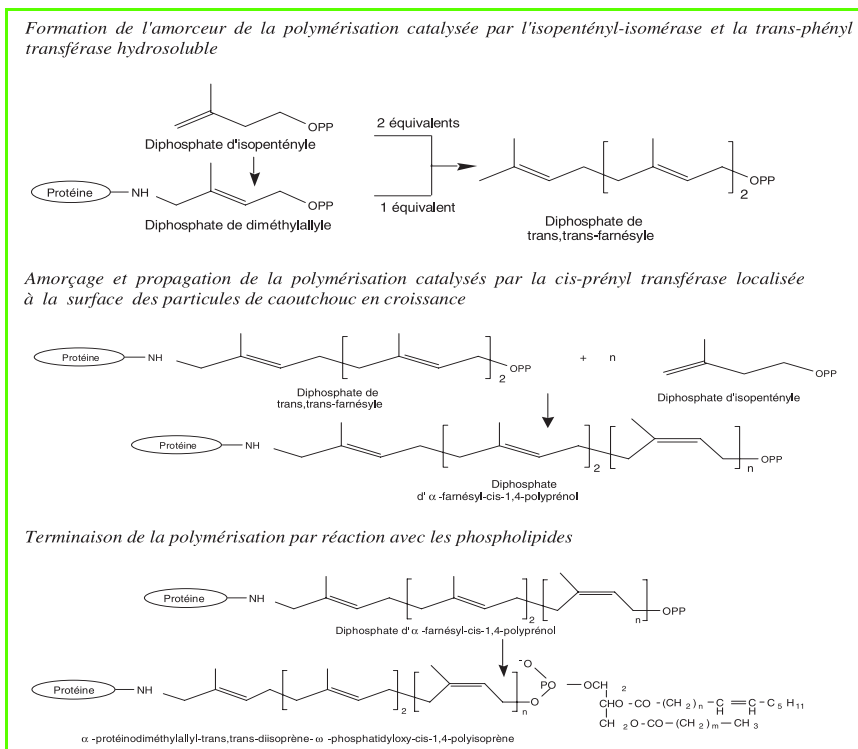


Schéma 1 - Schéma global de la biopolymérisation du diphosphate d'isopentényle.

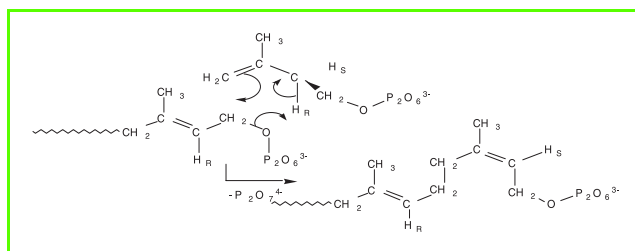


Schéma 3 - Réaction de propagation dans la polymérisation en chaîne du diphosphate d'isopentényle avec formation stéréospécifique d'un motif *cis*-1,4 par intervention de l'hydrogène H_R sous l'action de la *cis*-prényltransférase.

Tableau II - Composition-type d'un caoutchouc d'hévéa brut.

Caoutchouc	93,3 %
Lipides	2,4 %
Glycolipides, phospholipides	1 %
Protéines	2,2 %
Carbohydrates	0,4 %
Matières minérales	0,2 %
Autres	0,1 %

les éventuelles modifications du motif diméthylallyle de l'extrémité farnésyle, les chaînes en croissance peuvent être décrites comme des α -farnésyl- ω -diphosphato-polyprénol. Des études approfondies de RMN conduites sur des polyprénols naturels et des caoutchoucs de faibles masses molaires produits par les jeunes plants d'hévéa ont permis de proposer l'intervention de réactions de terminaison avec formation d'esters phosphatidiques rendues possibles par réaction avec les phospholipides membranaires (schéma 4).

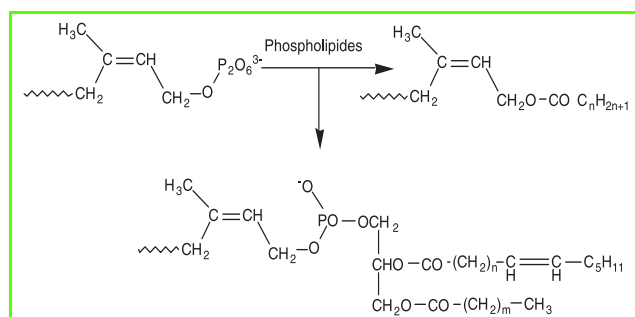


Schéma 4 - Extrémités de chaînes identifiées dans des polyprénols d'origines diverses et dans les caoutchoucs de faibles masses molaires issus de jeunes plants d'hévéa.

Transformations en produits finis

Formulation et vulcanisation

A partir de feuilles, de granulés ou de crêpes, la fabrication d'articles en caoutchouc se divise en trois phases principales : le mélangeage, la mise en forme et la vulcanisation (figure 5).

• **Le mélangeage** consiste à incorporer au caoutchouc les ingrédients entrant dans la composition du produit final, en particulier les charges et les huiles plastifiantes ; le mélange obtenu doit être suffisamment plastique pour être mis en forme. La viscosité initiale et l'oxydabilité de la gomme

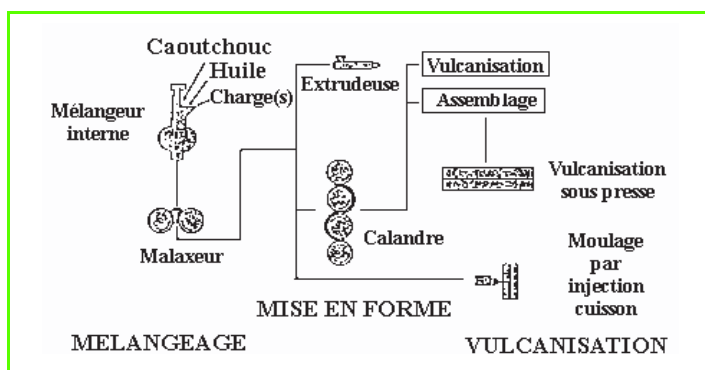


Figure 5 - Schéma de fabrication d'articles en caoutchouc.

conditionnent la vitesse d'incorporation des ingrédients et la qualité du mélange final. La viscosité est en relation avec les grandeurs molaires du caoutchouc naturel, sa masse et sa répartition moléculaire, sa teneur en gel. La vitesse de mastication ou de plastification est liée au degré d'oxydabilité du caoutchouc naturel que traduit plus ou moins bien le PRI (plasticity retention index). La présence d'éléments non caoutchouc protecteurs ou prooxydants est donc un facteur de variabilité du comportement au mélangeage.

• Dans **la mise en forme** du mélange cru, le gonflement à la filière, l'injectabilité et la reprise élastique après calandrage sont des paramètres qui doivent rester rigoureusement constants. Les propriétés rhéologiques du caoutchouc qui traduisent ses caractéristiques viscoélastiques sont, elles aussi, reliées aux grandeurs molaires citées ci-dessus et devront aussi être prises en compte.

• **La vulcanisation** ou cuisson du mélange assure la fixation irréversible de la forme du produit. Les performances de ce dernier dépendent de l'état de la vulcanisation, de la nature et de la quantité des ponts, tandis que l'énergie consommée dépend de la vitesse de vulcanisation. De la longueur des chaînes macromoléculaires dépendront les performances mécaniques du produit, tandis que la présence à des niveaux variables de certains éléments non caoutchouc, acides gras ou produits aminés dans le caoutchouc, entraînent des variations de la vitesse de vulcanisation.

Grandeurs moléculaires, oxydabilité, état et vitesse de vulcanisation sont trois caractéristiques variables du caoutchouc naturel. L'industrie du caoutchouc connaît avec l'informatique et la robotique une évolution importante dans la préparation, la mise en forme et la vulcanisation des mélanges.

Produits finis à partir des latex centrifugés

Les latex concentrés à des teneurs en caoutchouc sec de 60 % par centrifugation sont en général protégés de la prolifération bactérienne par adjonction d'ammoniac. Par trempage de formes adaptées dans ces latex, le dépôt de film fin autorise la fabrication d'articles tels que gants chirurgicaux, préservatifs, cathéters, et autres objets... Différents additifs peuvent être utilisés avant trempage ou en cours de trempage (agent de coagulation), puis le produit est « cuit » à 100-120 °C. Pour éliminer les constituants allergéniques (protéines en particulier) du produit (plus particulièrement pour la fabrication des gants), des protocoles précis de lessivage, rinçage à l'un ou l'autre stade de la procédure, ont été élaborés. Le traitement par le chlore

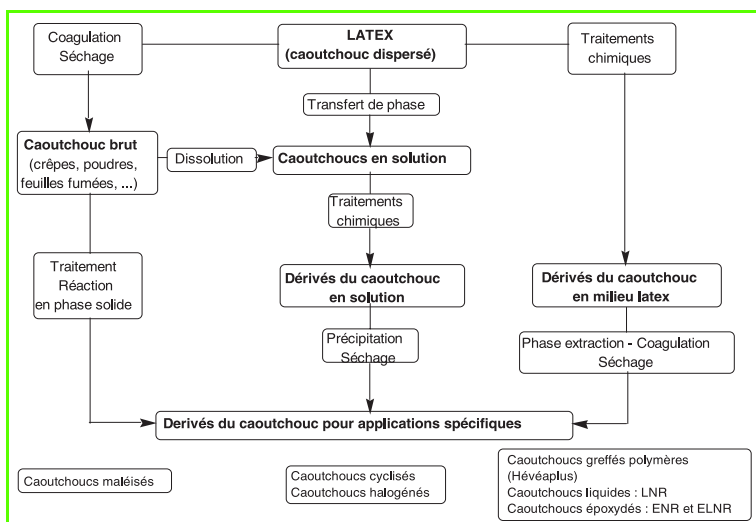


Figure 6 - Principales étapes dans les procédures de modification du caoutchouc naturel : réactions en phase solide (colonne de gauche), réactions en solution (colonne centrale) et réactions en milieu latex (colonne de droite).

conduit à la constitution d'une couche mince de caoutchouc chloré qui donne au gant un toucher lisse et permet de supprimer l'usage d'amidon. Les nouvelles procédures de déprotéination laissent présager de nouveaux produits permettant d'éliminer tous les risques.

Dérivés du caoutchouc naturel : modification chimique

Le bilan des dernières décennies fait ressortir que les recherches fondamentales ou appliquées relatives à la chimie du caoutchouc naturel (figure 6) se répartissent sur trois grands thèmes [9-14] :

- la chimie résultant de la réactivité de la fonction alcène ;

- la chimie de la vulcanisation ;
- la chimie du vieillissement, plus particulièrement à l'air.

Les méthodes de modification chimique

Du fait de ses caractéristiques structurales (présence au sein de la chaîne caoutchouc de fonctions organiques réactives : insaturations carbone-carbone et méthylènes allyliques) et physico-chimiques, le NR peut être considéré comme un excellent polymère de base pour la mise en œuvre de transformations chimiques donnant accès à de nouvelles familles de produits [15]. Il est ainsi possible d'accéder à trois catégories de produits :

- des caoutchoucs non fonctionnalisés dont la structure intrinsèque est transformée sans que le réactif soit incorporé à la chaîne (réactions d'isomérisation) ;
- des caoutchoucs fonctionnalisés le long de la chaîne ou supports de principes actifs, en faisant réagir le NR avec des réactifs susceptibles de s'additionner sur les insaturations carbone-carbone ou de se fixer sur les carbones des méthylènes situés en α (schéma 5) ;
- des caoutchoucs α,ω -fonctionnels en faisant réagir le NR [16] avec des réactifs provoquant la scission des chaînes NR (préparation de NR liquides (LNR) dotés de groupes fonctionnels réactifs en extrémités de chaînes) (schéma 6).

Quelques aspects de la chimie de vulcanisation du NR

La vulcanisation a été développée pour la première fois en 1839 par Charles Goodyear qui a découvert accidentellement que l'addition de soufre à du NR chaud provoquait des améliorations spectaculaires de ses propriétés mécaniques [12, 17-18]. D'une façon générale, la vulcanisation diminue le fluage, le pouvoir adhésif, la fluidité à froid et le vieillissement, et confère au matériau des propriétés élastiques.

- La vulcanisation par **formation de ponts soufrés entre les chaînes** est la plus répandue.

Elle fait appel à des procédures multiparamétriques, tant au niveau des formulations que des conditions expérimentales, et plusieurs mécanismes complexes peuvent intervenir concomitamment. Ainsi, des études sur composés modèles de la vulcanisation en présence de thiurames ont permis de proposer deux mécanismes de pontage par transformation de groupements dialkylperthiocarbamyle (schéma 7).

- Dans les procédures de **vulcanisation aux peroxydes**, le mécanisme radicalaire fait intervenir la formation d'espèces radicalaires par arrachement d'hydrogène allylique. Les ponts entre les chaînes sont le résultat de réactions de couplage entre espèces radicalaires ou d'addition d'espèces radicalaires sur les doubles liaisons carbone-carbone. Les produits issus de ce type de

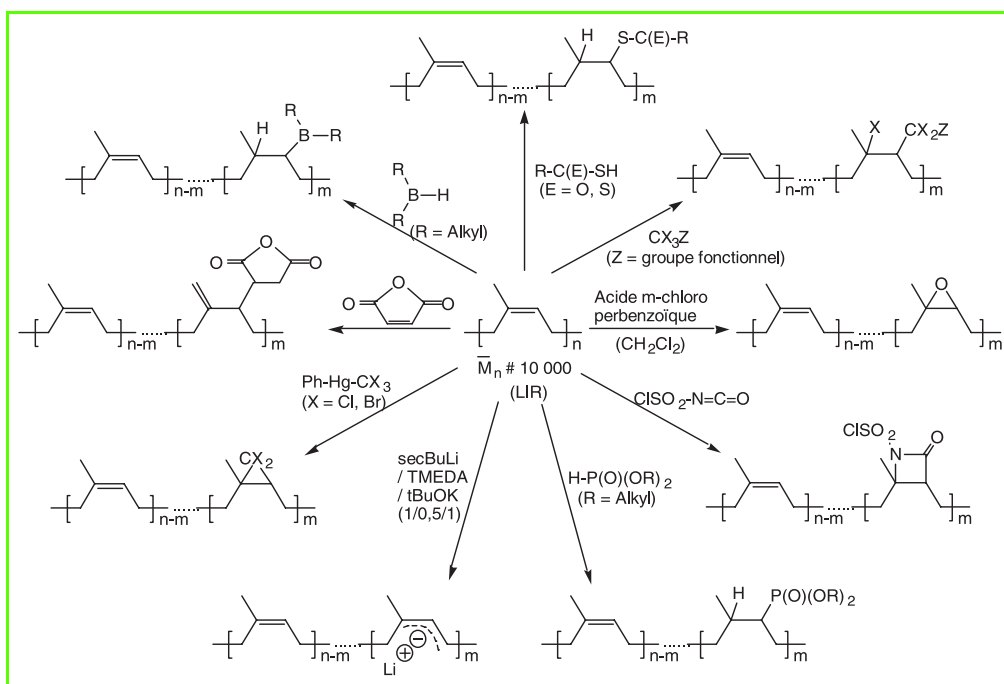


Schéma 5 - Exemples de modifications chimiques au premier degré des 1,4-polyisoprènes.

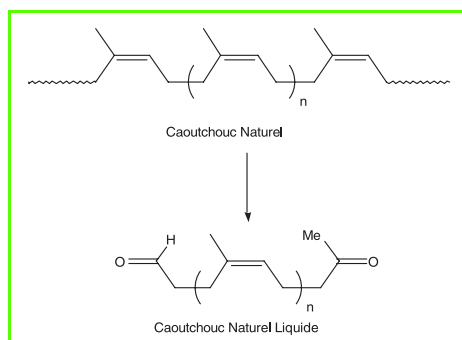


Schéma 6 - Processus oxydant de coupure de chaîne avec formation d'extrémités réactives.

vulcanisation, plus stables que leurs homologues vulcanisés par le soufre, peuvent présenter un intérêt pour des applications spécifiques.

• D'autres procédures de **vulcanisation sans soufre, ni peroxyde** ont également été envisagées voire développées. Parmi celles-ci, il convient de citer cel-

les basées sur l'utilisation de composés difonctionnels susceptibles de réagir avec deux motifs unitaires appartenant à deux chaînes distinctes (telles des diamines pouvant réagir avec des motifs chlorés du NR) et celles basées sur la possibilité de réactions entre motifs modifiés (telle la photodimérisation de motifs unitaires porteurs de groupements cinnamate).

Perspectives de la valorisation du caoutchouc naturel par modification chimique (figure 6)

Par rapport à la réalisation de la même réaction en solution, la conduite d'une réaction chimique en phase latex constitue une simplification dont l'intérêt, notamment du point de vue économique, est évident [9] (la dégradation contrôlée qui conduit au caoutchouc liquide LNR et l'époxydation qui conduit aux dérivés époxydés ENR, éventuellement liquides ELNR, constituent les premiers exemples). La modification du caoutchouc en phase solide (en cours de mise en œuvre) a également fait l'objet de quelques expériences (par exemple, la maléisation) dont la maîtrise demande toutefois à être améliorée.

Sur ces points, les développements pourront s'appuyer également sur les nouvelles connaissances physico-chimiques des milieux dispersés (émulsions, dispersions solide-solide, mélanges de polymères) qui permettent d'escompter une meilleure compréhension et par conséquent une meilleure maîtrise des réactions, tant en milieu latex qu'en milieu fondu. Il convient par ailleurs de considérer les résultats obtenus en chimie organique comme les réactions en systèmes biphasiques par utilisation de catalyseurs de transfert de phase, et en chimie macromoléculaire dans le cas de la polymérisation en émulsion par utilisation d'agents de transfert de phase.

Références

- [1] Serier J.B., *Histoire du caoutchouc*, Paris, Desjonquères, **1993** ; Brosse J.C., Campistron I., Derouet D., Reyx D., Boccaccio G., Cauret L., de Livonnière H., les polymères naturels : Structure, Modifications, Applications, *Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, Groupe Français d'Études et d'Applications des polymères (GFP), Strasbourg, France, **2000**, vol. 13, p. 317.
- [2] Taladoire E., *La recherche*, **1995**, 18, p. 26.
- [3] De La Condamine C.M., *L'Histoire et les Mémoires de l'Académie des Sciences pour l'année 1751*, Paris, **1775**.



J.C. Brosse



I. Campistron

Jean-Claude Brosse¹ est professeur émérite, **Irène Campistron**² est ingénieur d'études CNRS et docteur es Sciences, **Daniel Derouet**³ est ingénieur de recherche CNRS et docteur es Sciences et **Danièle Reyx**⁴ est professeur retraitée, au LCOM Chimie des polymères, Unité de chimie organique moléculaire et macromoléculaire de l'université du Maine*.



D. Derouet



D. Reyx

- * UMR CNRS UCO2M 6011, Faculté des Sciences, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9.
- 1 Tél. : 02 43 83 33 30. Fax : 02 43 83 37 54. E-mail : Jean-Claude.Brosse@univ-lemans.fr
 - 2 Tél. : 02 43 83 33 35. Fax : 02 43 83 37 54. E-mail : Irene.Campistron@univ-lemans.fr
 - 3 Tél. : 02 43 83 33 26. Fax : 02 43 83 37 54. E-mail : Daniel.Derouet@univ-lemans.fr
 - 4 Tél. : 02 43 83 33 30. Fax : 02 43 83 37 54. E-mail : Daniele.Reyx@univ-lemans.fr

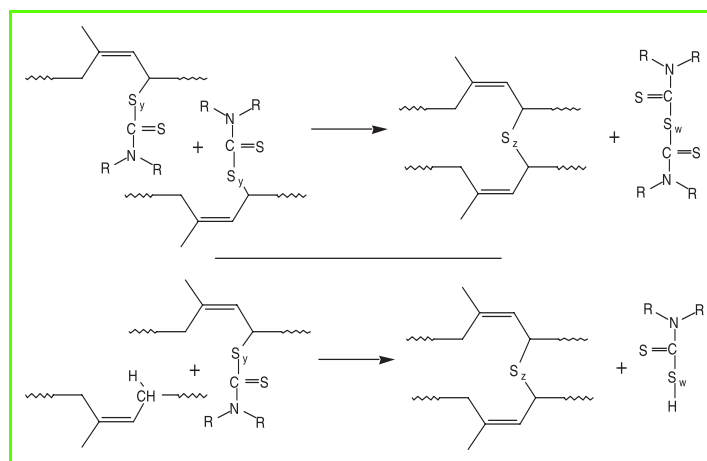


Schéma 7 - Mécanismes de formation des ponts soufrés à partir des groupements dialkylperthiocarbamyle greffés sur l'élastomère.

- [4] Chevalier A., *Rev. Bot. Appl. Agr. Col. Tro.*, **1936**, 179, p. 616.
- [5] Wititsuwannakul D., Wititsuwannakul R., *Biochemistry rubber and structure of latex*, *Biopolymers*, T. Koyama et A. Steinbüchel (ed.), Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2001**, 2, p. 153.
- [6] Hebant C., Devic C., De Faÿ E., *Rev. Gén. Caoutch. Plast.*, **1981**, 614, p. 97.
- [7] Tanaka Y., *Prog. Polym. Sci.*, **1989**, 14, p. 339 ; Tangpakdee J., Tanaka Y., Jacob J.L., d'Auzac J., *Rubber Chem. Technol.*, **1999**, 72, p. 299 ; Tanaka Y., Eng A.H., Ohya N., Nishiyama N., Tangpakdee J., Kawahara S., Wititsuwannakul R., *Phytochemistry*, **1996**, 41, p. 1501.
- [8] Tangpakdee J., Tanaka Y., *Rubb. Chem. Technol.*, **1998**, 70, p. 707.
- [9] Brosse J.C., Campistron I., Derouet D., El Hamdaoui A., Reyx D., Ritoit-Gillier S., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 78, p. 1461.
- [10] Brydon A., Cameron G.G., *Prog. Polym. Sci.*, A.D. Jenkins (ed.), Pergamon Press, Oxford et New York, **1974**, 4, p. 209.
- [11] Brydson J.A., *Rubber Chemistry*, Applied Science Publishers, Londres, **1978**.
- [12] Chapman A.V., Porter M., *Natural Rubber Science and Technology*, A.D. Roberts (ed.), Oxford University Press, New York, **1988**.
- [13] Schulz D.N., Turner S.R., Golub M.A., *Rubb. Chem. Technol.*, **1982**, 55, p. 809.
- [14] Baker C.S.L., Barnard D., *Polymer Preprints, Div. Polym. Chem., Am. Chem. Soc.*, **1985**, 26(2), p. 29.
- [15] Gelling I.R., Porter M., *Natural Rubber Science and Technology*, A.D. Roberts (ed.), Oxford University Press, Oxford, New York, Kuala Lumpur, **1988**, 359.
- [16] Nor H.M., Ebdon J.R., *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, p. 143.
- [17] Stephen H.L., *Rubber Technology*, 3^{ed} ed., M. Morton (ed.), Van Nostrand Reinhold Company, New York, **1987**.
- [18] Akiba M., Hashim A.S., *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, 22, p. 475.