

CARACTERISATION D'UN ELASTOMERE THERMOPLASTIQUE A BASE DE CAOUTCHOUC NATUREL

F. RIAHI¹, D. BENACHOUR¹, A. MAHTALI²

¹ : Université Ferhat Abbas, Sétif, Faculté des sciences de l'ingénieur,
Département de génie des procédés, Laboratoire des Matériaux Polymériques Multiphasiques

² : Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs, ENPC/TPIS, Sétif

Résumé :

Cette communication présente les travaux de recherche concernant la préparation et la caractérisation d'un élastomère thermoplastique à base de caoutchouc naturel, appelé le caoutchouc naturel thermoplastique (TPNR).

Globalement les propriétés mécaniques du TPNR sont similaires à celles des autres élastomères thermoplastiques et les courbes d'écoulement démontrent que le matériau exhibe un comportement rhéologique pseudoplastique. Parmi les agents de vulcanisation dynamique pour les grades souples du TPNR, le bismaleimide donne des propriétés équilibrées en terme de stabilité thermique des pontages et de recouvrement élastique tandis qu'avec un peroxyde, il y a eu une augmentation de l'indice de fluidité et une faible résistance au vieillissement, indiquant ainsi un effet dégradant.

Abstract :

This paper presents the results of the preparation and characterization of thermoplastic natural rubber (TPNR). Overall, the mechanical properties are similar to those of other thermoplastic elastomers and the rheograms show that the material follows a pseudoplastic behavior. Among different crosslinking agents used for dynamic vulcanization of soft grades of TPNR, the bismaleimide type gives well balanced properties in terms of thermal stability of the crosslinks and elastic recovery of the blend; whereas with a peroxide crosslinking system there was an increase in the melt flow index and a lower resistance to aging indicating a degrading effect.

Mots clés :

Elastomère thermoplastique, vulcanisation dynamique, rhéologie et propriétés mécaniques.

I-Introduction :

Les méthodes traditionnelles de production des caoutchoucs conventionnels sont très laborieuses ; par ailleurs ces caoutchoucs doivent subir des mastications avant d'être mélangés avec plusieurs types d'adjuvants et transformés en utilisant des équipements lourds. Tandis que dans l'industrie des plastiques de simples équipements sont employés pour leur mise en œuvre. Pour tirer profit de ces avantages, les transformateurs de caoutchoucs ont développé d'autres formes de cette matière telles que le caoutchouc liquide (en solution), et les élastomères thermoplastiques (TPE). Les TPE offrent l'avantage de combiner les excellentes caractéristiques de mise en œuvre des thermoplastiques à des températures élevées et les propriétés physiques et mécaniques des élastomères aux températures de services [1].

Le procédé qui permet à un caoutchouc ordinaire de se comporter comme un thermoplastique n'est pas simple, et il est plus difficile avec le Caoutchouc Naturel (NR) qui a une composition et une microstructure spécifiques. Il y a cependant trois façons possibles d'élaborer un caoutchouc thermoplastique à base de caoutchouc naturel et qui sont : l'insertion entre les chaînes du caoutchouc des pontages thermolabiles, ou le greffage de blocks de polymères vitreux ou cristallins sur la chaîne du NR, ou le mélangeage physique du NR avec un polymère cristallin [2].

le but de cette communication est donc de présenter les travaux de recherches concernant la préparation et la caractérisation d'un élastomère thermoplastique à base de caoutchouc naturel ou le caoutchouc naturel thermoplastique (TPNR).

II-Préparation et caractérisation:

Le TPNR est un blende obtenu par le mélangeage du NR avec le Polypropylène (PP). Une gamme très variée donc peut être obtenue par cette méthode allant des TPNR souples ayant des duretés basses et contenant une faible concentration de PP jusqu'aux TPNR rigides avec des duretés élevées et ayant des teneurs élevées en PP. Le Polypropylène a été choisi pour sa cristallinité et pour son point de fusion ($T_m=170^\circ\text{C}$) qui auront pour conséquence l'extension de l'élasticité et la résistance mécanique du blende à un degré plus élevé [3]. Le mélangeage du NR avec le PP en poudre ou en granulés peut se faire en utilisant les équipements de mélange des caoutchoucs conventionnels tels que le mélangeur interne, une extrudeuse avec filière à jonc et une ligne de refroidissement suivi des opérations de séchage et granulation. Les caractéristiques des matériaux utilisés ainsi que les conditions opératoires du mélange sont données dans la référence [4].

II-1 Caractéristiques de transformation du TPNR :

Pour les différentes étapes de transformation, notamment le moulage, les équipements classiques comme les presses à injection sont utilisées. Le moulage par compression n'est plus commode pour ces matériaux. Les courbes d'écoulement, comme présentées sur la Figure 1, montrent que le matériau exhibe un comportement pseudo plastique. Ces rhéogrammes suggèrent aussi que la température optimale de transformation du TPNR à base de NR/PP est de 180°C vu que l'augmentation de la température jusqu'à 200°C n'a pas trop altéré la viscosité et qu'à cette température la partie caoutchoutique du blende se dégraderait.

Pourcentage de rétention	Nombre de cycles				
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Module à 100 % (MPa)	94	92	90	87	84
Résistance à la traction (MPa)	105	103	103	99	100
Allongement à la rupture (%)	104	107	109	108	112

Tableau 1 : Effet du recyclage du TPNR (70 shore A) sur les propriétés mécaniques.

Comme son nom l'indique, le TPNR ne nécessite pas de vulcanisation ; ce qui élimine l'utilisation de certains additifs, se traduit aussi par un gain de temps et d'énergie, et probablement la réduction du coût de production. Par ailleurs, pour les grades souples dont la teneur en NR est supérieure à 65%, une vulcanisation partielle dite dynamique est requise. Plusieurs agents de réticulation ont été utilisés. On peut citer par exemple le soufre, les donneurs de soufre tel que le TMTD (Tetra Méthyle Thiuram Dissulfide), les peroxydes, et les bismaleimides [5]. Parmi ces agents, le N,N' meta-phenylène-bismaleimide (HVA-2) donne des propriétés équilibrées en termes de stabilité thermique des pontages et de recouvrement élastique du blende, sans causer d'effets oxydant sur le PP. En conséquence, le matériau possède une meilleure résistance à la traction et au déchirement, une relaxation et fluage réduits et peu de gonflement dans les huiles et solvants. Malgré la présence de pontages chimiques entre les chaînes du NR, le mélange retient sa thermoplasticité. Ceci rend possible la réutilisation des rejets de chaque cycle de transformation. Le Tableau 1, montre que les propriétés de résistance à la traction ne sont pas

affectées par des moulages, granulations et remoulages répétés.

TYPE D'ELASTOMERE	DEFORMATION REMANENTE (%)		
	Température de vieillessement		
	23°C	70°C	100°C
NR/PP sans vulcanisation	66	85	100
TPNR (70% de NR)	27	39	46
Copolymère SBS	34	96	100
NR vulcanisé par le soufre	5	28	48

Tableau 2 : Déformation rémanente en compression du TPNR

La Figure 2, montre que la vulcanisation dynamique par le soufre a causé une diminution de l'indice de fluidité ; mais avec un peroxyde il y a eu une augmentation importante de cet indice surtout à des teneurs élevées en Polypropylène. Ceci est probablement la conséquence de la réduction du poids moléculaire ; tant que les peroxydes causent une dégradation oxydante du polypropylène. L'effet dégradant du peroxyde se fait aussi voir à long terme comme le montre la Figure 3. On voit que les mélanges à base de résine phénolique à haut poids moléculaire et celui à base d'un anti-UV fournissent une bonne protection au matériau tandis que celui réticulé dynamiquement par le peroxyde de dicumyl (DCP) exhibe une résistance moindre.

II-2 Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques du TPNR dépendent essentiellement de la morphologie du blend. Le domaine constitué par le PP procure la résistance mécanique et supporte les contraintes tandis que la phase caoutchoutique est responsable de la flexibilité et les propriétés de recouvrement élastique[6].

Les résultats du Tableau 2, illustrent l'importance des pontages acquis par vulcanisation dynamique. Il est montré que l'amélioration dans la déformation rémanente,

qui est une indication sur l'élasticité du matériau, est comparable au comportement du NR lorsqu'il est vulcanisé par le soufre et vieillit à 100°C. Contrairement, si on fait une comparaison avec l'élastomère thermoplastique SBS, les pseudo-pontages du copolymère SBS perdent leur efficacité en tant que promoteurs de la flexibilité quand le matériau est exposé à des températures élevées.

II-3 Comportement contrainte/déformation :

Les propriétés typiques des TPNR souples de dureté shore A comprises entre 55 et 90 sont présentées dans le Tableau 3. Globalement, la résistance à la traction de ces blends est inférieure à celle du caoutchouc naturel vulcanisable, mais elles sont du même ordre de grandeur que celles des compound de l'SBR et l'EPDM sans noir de carbone. Par ailleurs, les caractéristiques après vieillissement accéléré sont meilleures avec un pourcentage élevé de rétention de la résistance à la traction après 14 jours à 100°C. A noter aussi que le comportement contrainte/déformation des TPNR est aussi similaire à celui des Elastomères Thermoplastiques Oléfeniques (TPOE) tel que le mélange PP/EPDM.

Tableau 3 : Propriétés mécaniques du TPNR souple

Propriété	Grade du TPNR			TPOE
	55	60	90	
Dureté (shore A)	55	60	90	73
Module à 100% (MPa)	2	3.5	7	3
Résistance à la traction (MPa)	6	8	16	9
Allongement à la rupture (%)	500	300	390	380
Déformation rémanente (%)	7	13	23	14

Tableau 3 : Propriétés mécaniques du TPNR souple

Propriété	TPNR	TPOE	SBS	EVA	PVC plastifié
Densité	0.91	0.90	0.95	0.94	1.3
Dureté (shore A)	55-95	55-95	45-90	75-95	50-98
Elasticité	M-B*	M-B	B	M	M
Déformation rémanente	B	B	M	M	M
Flexibilité à basse T°	B	B	B	B	M

* B : Bonne, M : Moyenne

Tableau 4 : Comparaison du TPNR souple avec d'autres TPE

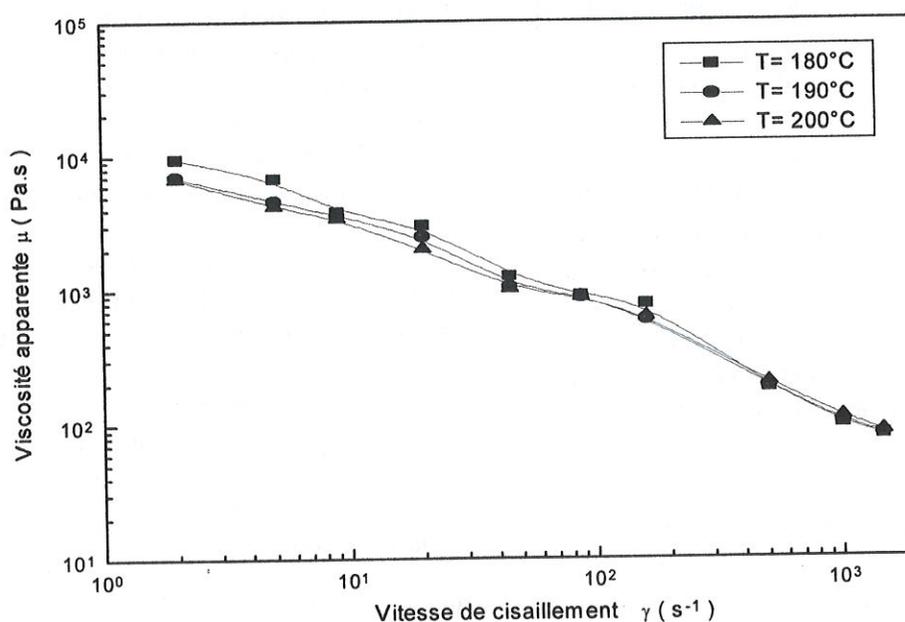


Figure 1: Courbes d'écoulement du TPNR70/30

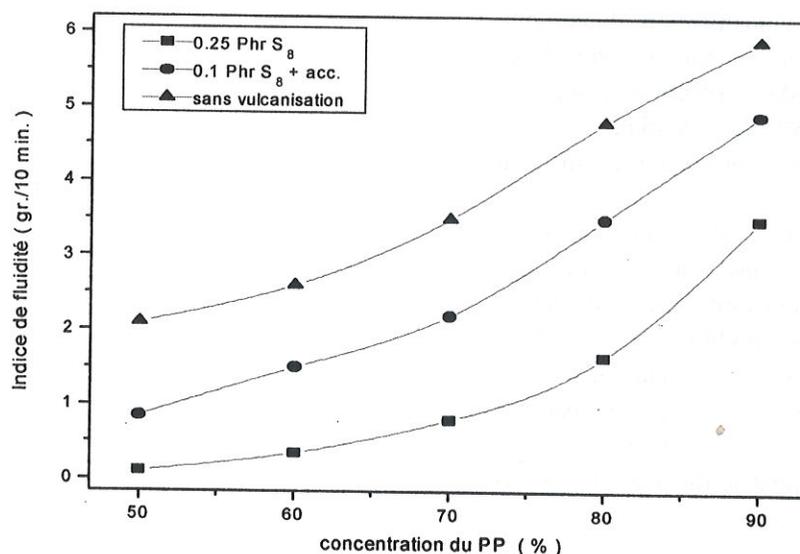
II-4 Comparaison du TPNR souple aux autres TPE :

Si on examine le Tableau 4, on voit que les TPNR souples ont une bonne combinaison de recouvrement élastique avec un faible taux de déformation rémanente et une bonne résistance à la chaleur. Ces propriétés leur permettront de rivaliser aussi bien avec les caoutchoucs

vulcanisables qu'avec les autres élastomères thermoplastiques et les plastiques souples comme le PVC plastifié et l'Éthylène Vinyle Acétate (EVA).

III-Application :

Il est estimé que plus de 85% des PP modifiés par les caoutchoucs trouveront des applications



dans l'industrie de l'automobile. Les autres utilisations potentielles sont les

Figure 2 : Effet de la vulcanisation dynamique sur l'indice de fluidité du mélange

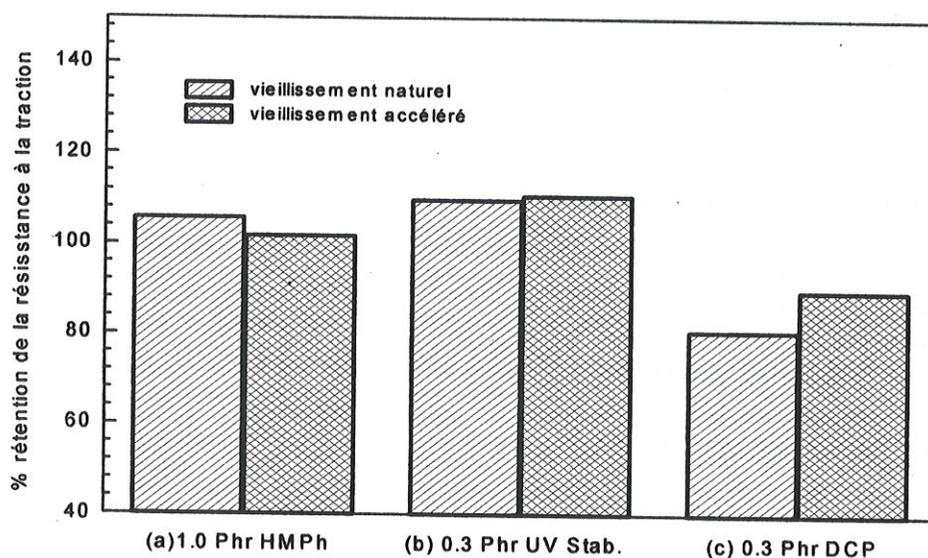


Figure 3: Effet du vieillissement accéléré et naturel sur la résistance à la traction du TPNR 50/50

principale avantage est leur coût ; les TPNR sont moins chères que tous les autres TPE [7].

tuyaux flexibles, les semelles, et les joints d'étanchéité. Les avantages de l'utilisation des TPNR dans ces domaines résultent de leur flexibilité à basses températures, de leurs points de ramollissement élevés et de leurs basses densités. En plus de ces propriétés, l'autre

IV- Conclusion :

Les élastomères thermoplastiques à base du mélange NR/PP, (TPNR) ont des propriétés mécaniques comparables à celles des autres élastomères thermoplastiques et exhibent un comportement rhéologique pseudo plastique.

Plusieurs agents de vulcanisation dynamique sont utilisés pour les grades souples. Parmi ces agents, le bismaleimide a offert une stabilité thermique et un recouvrement élastique optimales. Tandis que le peroxyde a causé un effet dégradant.

Par ces caractéristiques, ils vont ouvrir de nouvelles frontières dans l'application des polymères. En maintenant les excellentes propriétés du NR après modification, ils offrent d'énormes avantages économiques et techniques. De nos jours les recherches continuent pour que les TPNR trouvent des applications dans l'industrie du pneumatique et de l'automobile en générale.

V-Références bibliographiques:

- [1]-George J., Varughese K. T., Thomas S., *Polymer* **41** (2000)
- [2]-Ibrahim B.M., "Advances in Natural Rubber to meet future challenges in elastomer applications", présenté à "IRCT-87 (International Rubber Conference-Tehran'87)", Téhéran, Iran (1987)
- [3]-Mullins L., *Kaut. Gummi. Kunst.*, vol **30**, p. 891 (1977)
- [4]-Riahi F., Benachour D., "Elaboration et caractérisation d'un élastomère thermoplastique à base de caoutchouc naturel", présenté à COMAGEP 3 (Troisième Conférence Maghrébine de Génie des Procédés), Tamanrasset, Algérie (1998)
- [5]-Tinker A. J., *NR Technology*, vol. **18**, p. 30 (1987)
- [6]-Elliot D. J., *NR Technology*, vol. **12**, p. 59 (1981)
- [7]-Ranalli R., "Developments in Rubber Technology III", *Appl. Sci. Pub.*, p. 55, Londres (1982)