

Contribution à l'étude des caractéristiques du caoutchouc synthétique américain du type GR-S, et notamment des produits vulcanisés qui en dérivent

Par Bruno Baldi-de Reyff, Turin

Un caoutchouc synthétique américain, analogue au Buna S, est récemment apparu sur le marché européen sous la dénomination de «GR-S», ce qui signifie *Government Rubber dérivé du Styrolène*. Il présente un immense avantage sur le Buna S: celui d'éviter au fabricant les ennuyeuses manipulations concernant la dégradation thermique (*thermischer Abbau*), bien connues comme indispensables pour obtenir des mélanges qui puissent être travaillés dans les mélangeurs à cylindres et soient capables d'incorporer sans trop de difficultés des charges telles que des noirs de fumée actifs ou inactifs (*carbon black* et *lamp black*), des poudres colloïdales renforçantes (*clay*, *kaolin*, *whiting* ou *treated whiting*), des plastifiants, etc. Le caoutchouc GR-S se laisse travailler assez bien tel quel et il incorpore sans trop de difficultés les charges renforçantes et les plastifiants. En outre, son degré de plastification est constant et l'on n'a pas à craindre, durant le stockage, le regrettable phénomène de la résinification (*Harzung*) des mélanges non vulcanisés.

Cette nouvelle matière première de l'industrie caoutchoutière moderne est livrée en blocs d'environ $70 \times 38 \times 13$ cm, pesant environ 35 kg; elle ne sent pas aussi mauvais que le produit correspondant allemand, elle est assez souple et présente à l'intérieur de légères porosités dues probablement au procédé de plastification opéré par les producteurs mêmes. Pendant le malaxage, il se dégage une odeur assez pénétrante qui n'est pas mauvaise, mais plutôt gênante. La masse présente à l'origine une plasticité courante de 1000° Defo, c'est-à-dire une valeur moyenne qui indique que le produit peut être travaillé sans être soumis précédemment à des opérations de plastification.

La plasticité assez élevée du GR-S, en comparaison du Buna S, est due probablement à l'introduction, dans le cycle de polymérisation du produit, de certaines substances qui agissent en quelque sorte comme des «régulateurs» (*Reguliermittel*), c'est-à-dire permettent de mettre en train, de régler et de bloquer le processus de polymérisation d'une manière précise et scientifiquement dosée. Au cours de plusieurs recherches, nous avons aussi remarqué de nombreux symptômes qui nous ont mené à la conclusion que le GR-S, bien que chimiquement semblable au Buna S pour ce qui concerne la composition du monomère, doit être différent dans la structure du copolymère. Cela pourrait aussi expliquer l'existence des propriétés que le GR-S possède sous une forme quelque peu différente de celles du Buna S.

L'extrait acétonique du GR-S est très élevé: il est d'environ 14%. Dans cet extrait acétonique, nous avons relevé la présence d'un stabilisateur dont nous n'avons pas pu caractériser, avec les moyens dont nous disposons actuellement (fluorescence, analyse colorimétrique), la famille chimique à laquelle il appartient. Les substances saponifiables de l'extrait acétonique ne paraissent pas différer sensiblement de celles contenues dans le Buna S.

Le GR-S ne présente pas de difficultés spéciales dans la confection des mélanges. Il adhère assez bien aux cylindres du malaxeur, il absorbe avec une facilité relative les charges qui se dispersent régulièrement dans la masse, ce qui n'était pas toujours le cas pour le Buna S à cause de grumeaux qui se formaient souvent au cours de la dégradation thermique et qui ne disparaissaient pas pendant le malaxage.

Il n'en n'est pas de même pour le calandrage et le boudinage. Les mélanges qu'on n'a pas additionnés convenablement de plastifiants ou bien de charges, présentent souvent des difficultés pratiques dans la fabrication de feuilles ou de boudins à surface lisse. Cependant, on a établi avec succès des mélanges qui répondent à de telles exigences. Pendant nos nombreuses expériences, nous avons aussi constaté qu'il est souvent nécessaire d'employer des tours de mains inaccoutumés et même contraires aux principes en vigueur pour le caoutchouc végétal, afin d'obtenir les résultats requis. Une nouvelle technique de l'emploi des plastifiants et des charges aide à la tâche et permet de fabriquer des produits parfaitement lisses. Par exemple, il est très recommandé d'introduire les plastifiants sous forme de «master batch» 1:1 avec le GR-S et ayant reposé au moins une semaine; les noirs actifs et inactifs ne doivent pas être introduits directement dans le GR-S à l'état pulvérulent, mais après imprégnation dans des agents mouillants. Ces dernières considérations sont très importantes parce que leur application permet d'obtenir des mélanges souples et non pas rigides, pouvant être calandrés et boudinés sans difficultés. La température des cylindres de la calandre et du corps de la boudineuse ne doit pas être élevée: $40-45^\circ$ suffisent, car des températures plus élevées sont nuisibles.

Enfin, il faut se rappeler que les premiers arrivages de GR-S n'ont pas été accompagnés de cette série d'ingrédients qui ont été mis au point comme compléments indispensables du GR-S. Nous signalons par exemple: le Naphtolène R-100 qui n'a rien à voir avec le Naphtolène ZD allemand, et qui de-

mande, pour être employé correctement, une addition supplémentaire de soufre dans les mélanges; les noirs de carbone au four, spécialement étudiés pour cette application; les pâtes plastifiantes et renforçantes étudiées particulièrement pour chaque emploi. Dans des cas spéciaux, où il est indispensable d'avoir des plasticités très élevées et où, pour diverses raisons, on ne désire pas introduire des plastifiants, on peut soumettre le GR-S à un traitement de plastification thermique ultérieur, analogue à celui appliqué au Buna S. Avec des traitements en étuve sur du GR-S 1000⁰ Defo, tiré en feuille mince, on est parvenu à obtenir une plasticité de 250⁰ Defo moyennant un échauffement à 135⁰ pendant 90'. Si l'on cherche à pousser la plastification, soit en élevant la température soit en prolongeant la durée de l'opération, indépendamment l'une de l'autre ou ensemble, on n'atteint pas le résultat désiré: au contraire, on parvient à un durcissement de la masse qui a tout l'air d'une résinification.

Les caractéristiques des vulcanisats de GR-S pur, contenant seulement des ingrédients indispensables à la vulcanisation, ne sont guère intéressantes. On a des valeurs de l'ordre de 150 g/mm² pour la résistance à la traction et de 500 % pour l'allongement à la rupture; on obtenait les mêmes résultats, parfois même inférieurs, avec le Buna S allemand.

Nous profitons de l'occasion pour attirer l'attention sur le fait que les valeurs se référant aux vulcanisats que nous allons exposer ont été obtenues pour des échantillons annulaires, tractionnés à un dynamomètre Shopper, modèle ZMG 250. Souvent, dans la littérature américaine et anglaise, on trouve des chiffres plus élevés; il faut alors tenir compte de ce que, en général, les essais effectués en Amérique ou Angleterre sont exécutés sur des haltères (hantelförmige Prüflinge), ce qui donne des valeurs supérieures à celles obtenues sur des anneaux (Ringe). A ce sujet, une étude très intéressante a été publiée dans la Revue Générale du caoutchouc, n^o 7, juillet 1944.

Les valeurs dynamométriques des mélanges de GR-S pur, nous venons de le voir, ne sont guère intéressantes; elles le deviennent lorsque l'on ajoute aux mélanges des charges finement dispersées. Ainsi, une addition de 20 % en volume de carbonate de calcium pour gomme élève la résistance à la traction à 400 g/mm² et l'allongement à la rupture à 680 %; le 20 % en volume de carbonate de magnésium élève la résistance à la traction à 700 g/mm² et l'allongement à la rupture à 750 %; avec le 20 % en volume de noir de fumée inactif (lamp black) on atteint 1200 g/mm² et 750 % d'allongement; enfin, avec 20 % en volume de noir de carbone actif (carbon black), on obtient des résistances à la traction de 2000 g/mm² et des allongements de 700 %.

Par ce court exposé de données relatives à l'in-

fluence des charges sur les caractéristiques dynamométriques des vulcanisats de GR-S, il devient évident que la qualité de ces derniers est presque entièrement attribuable à l'influence exercée sur le GR-S par l'espèce et la quantité des ingrédients incorporés. On remarque ici une différence substantielle avec le caoutchouc naturel: dans ce dernier, l'introduction de charges contribuait à en réduire le prix de revient ou bien, dans des cas déterminés, à lui conférer des caractéristiques spéciales telles que de hautes résistances à l'abrasion (Abreibung), même à température élevée, la rigidité (Sprödigkeit oder Brüchigkeit), une dureté élevée, etc.; avec le GR-S, l'emploi de charges choisies est indispensable pour obtenir des produits durables et de bonne qualité.

Cette différence entre le caoutchouc naturel et le caoutchouc synthétique, qui avait déjà été entrevue lors de l'apparition dans les fabriques du Buna S allemand, se confirme et s'établit en règle avec l'apparition sur le marché des produits américains. Nous n'hésitons pas à croire que désormais les préjugés que l'on avait envers le caoutchouc synthétique doivent être vaincus par une étude approfondie des procédés technologiques, afin de profiter complètement de ce que le marché nous livre de neuf. Heureusement que beaucoup d'industries ont compris cela et ont aussi compris que le caoutchouc synthétique ne sera pas de sitôt mis de côté par de très problématiques ravitaillements en caoutchouc d'hévéa. Beaucoup d'industries ne considèrent plus le caoutchouc synthétique comme une bête noire, mais comme un produit nouveau, aux caractéristiques bien déterminées, auquel il faut dédier des techniciens spécialisés, des machines particulièrement conçues, des procédés originaux, des ingrédients fabriqués et préparés spécialement pour un emploi déterminé.

Le GR-S présente quelques difficultés quant à la vulcanisation. Les accélérateurs les plus employés, tels que l'hexaméthylène-tétramine, la diphenylguanidine, le mercaptobenzothiazol, le thiurame, ont en général une action moins efficace que dans les mélanges de Buna S et de caoutchouc naturel. Même en présence d'excès de soufre, l'hexa et la diphenylguanidine demandent des temps de vulcanisation variant entre 60' et 90' à 3 atm. (nous citons ces temps de vulcanisation en nous référant à des essais de 4 mm d'épaisseur, ce qui signifie que pour des objets épais ou lourds, ces temps devront être convenablement augmentés); le mercapto, même en présence d'acide stéarique et d'excès de soufre, requiert un temps de vulcanisation d'environ 40' à 60' à 3 atm.; le thiurame vulcanise vite, mais si le dosage de cet ingrédient n'est pas méticuleusement ajusté, dans chaque cas, et si le pourcentage de soufre n'est pas réglé au 0,1 % près, les allongements à la rupture laissent beaucoup à désirer et les dangers de

grillage des mélanges sont très nombreux. Cela nous fait conclure qu'avec un seul accélérateur, on ne peut obtenir des mélanges de GR-S convenablement vulcanisables.

Lorsque l'on emploie deux accélérateurs combinés, on approche de la solution: en effet, nous signalons que l'on obtient des vulcanisations presque parfaites avec des mélanges de mercapto-thiurame, diphenylguanidine-thiurame, diphenylguanidine-disulfure de mercapto, diphenylguanidine-mercapto.

De nombreuses recherches systématiques sur le comportement des accélérateurs des mélanges de GR-S ont apporté des résultats vraiment intéressants, soit au point de vue des caractéristiques dynamométriques soit à celui de la vitesse de vulcanisation et de l'élimination du danger de «grillage».

Nous citons ici quelques caractéristiques concernant l'action des accélérateurs employés seuls (et non pas en combinaison) dans un mélange standard composé de:

GR-S	100	p.
ZnO	5	p.
Acide stéarique	1,5	p.
Noir de fumée	36	p.

pour le mercaptobenzothiazol, le pourcentage optimum est 1 % (sur le GR-S) et 3 % de soufre (vulcanisation 40' à 3 atm.);

pour le thiurame, le pourcentage optimum est 0,125 % (sur le GR-S) et 2 % de soufre (vulcanisation 20' à 3 atm.);

pour la diphenylguanidine, le pourcentage optimum est 2,5 % (sur le GR-S) et 3 % de soufre (vulcanisation 60' à 3 atm.);

pour le disulfure de mercaptobenzothiazol, le pourcentage optimum est 1,5 % (sur le GR-S) et 1,25 % de soufre (vulcanisation 40' à 3 atm.).

Voici maintenant quelques caractéristiques concernant l'action des accélérateurs combinés dans le même mélange standard que nous venons de citer:

pour le mélange diphenylguanidine 4 p. — mercaptobenzothiazol 6 p., le pourcentage optimum est 1 % (sur le GR-S) avec 2,5 % de soufre (vulcanisation 10' à 3 atm.);

pour le mélange diphenylguanidine 9 p. — disulfure de tétraméthylthiurame 1 p., le pourcentage optimum est 1 % (sur le GR-S) avec 3 % de soufre (vulcanisation 12' à 3 atm.);

pour le mélange mercaptobenzothiazol 7,5 p. — disulfure de tétraméthylthiurame 2,5 p., le pourcentage optimum est 1 % (sur le GR-S) avec 3 % de soufre; il permet de vulcaniser en 5' à 3 atm. et en des temps relativement courts, même à 122°.

L'emploi de l'acide stéarique est à conseiller, parce qu'il facilite bien la dispersion des ingrédients, mais des essais répétés nous ont démontré qu'il n'a pas une action nettement définie, comme c'est le cas dans les mélanges de caoutchouc naturel accélérés au mercapto.

Un phénomène déjà bien connu dans les mélanges

de Buna S se répète dans le GR-S: au delà de l'optimum de vulcanisation, la dureté continue à monter. Il s'agit évidemment d'un phénomène bien connu de résinification, qu'il faut cependant considérer à cause des conséquences qu'il entraîne.

Le comportement du GR-S au vieillissement artificiel, en thermostat à 78°, en présence d'un léger courant d'air, est assez caractéristique. La présence d'antioxydants du genre de l'aldolalphanaphthylamine n'améliore guère la résistance à la traction et l'allongement à la rupture après le vieillissement artificiel. Cela paraît nous confirmer qu'un maintien de vulcanisats de GR-S à la chaleur, même modérée, produit une résinification qui influence les caractéristiques de résistance à la traction, d'allongement, de dureté et d'élasticité.

Nous pensons que quelques chiffres pourront intéresser et éclairer encore mieux sur le comportement des vulcanisats de GR-S au vieillissement artificiel. Nous avons soumis au traitement de vieillissement des rondelles de 4 mm d'épaisseur, de compositions différentes, et nous avons obtenus les résultats suivants:

Des mélanges chargés de 20 % en volume de carbon black, présentant 24 h. après la vulcanisation une résistance à la traction de 2200 g/mm² et un allongement de 580 %, ont donné, après 3 jours à 78°, 2600 g/mm² et 500 %, après 10 jours à 78°, 2300 g/mm² et 390 %.

Des mélanges chargés de 20 % en volume de noir de fumée, présentant 24 h. après la vulcanisation une résistance à la traction de 1300 g/mm² et un allongement de 800 %, ont donné, après 3 jours à 78°, 1400 g/mm² et 400 %, après 10 jours à 78°, 1300 g/mm² et 300 %; cela en absence d'aldolalphanaphthylamine. La présence de cet ingrédient n'a pas amélioré la résistance au vieillissement de ce mélange chargé au noir de fumée inactif.

Des mélanges chargés de 20 % en volume de carbonate de calcium, présentant 24 h. après la vulcanisation une résistance à la traction de 300 g/mm² et un allongement de 500 %, ont donné, après 3 jours à 78°, 290 g/mm² et 350 %, après 10 jours à 78°, 250 g/mm² et 230 % d'allongement.

Des mélanges chargés de 20 % en volume de carbonate de magnésium, présentant 24 h. après la vulcanisation une résistance à la traction de 700 g/mm² et 700 % d'allongement à la rupture, ont donné, après 3 jours à 78°, 500 g/mm² et 400 %, après 10 jours à 78°, 450 g/mm² et 350 %.

Les données que nous venons d'exposer se réfèrent, comme nous l'avons dit, à des mélanges sans aldolalphanaphthylamine. La présence de cet ingrédient ne modifie pas l'augmentation de la rigidité des vulcanisats ensuite du vieillissement. On aura aussi remarqué que l'effet du vieillissement touche seulement les valeurs d'allongement, tandis que celles de la résistance à la traction ne se modifient presque pas. Quand il s'agit par contre de caoutchouc naturel, la détérioration due au vieillissement

provoque aussi un abaissement, parfois même très sensible, de la résistance à la traction.

Comme anti-vieillissants, il faudra donc diriger l'attention vers des produits qui empêchent la ré-sinification (qui est une cyclisation des macro-molécules) plutôt que l'oxydation proprement dite. Il sera possible d'empêcher ce phénomène, qui pourrait, en certains cas, être gênant, en faisant usage de produits étudiés spécialement.

Nous avons aussi fixé notre attention sur l'action de certains solvants sur le GR-S chargé ou pur. Le benzène et le sulfure de carbone font gonfler très sensiblement les vulcanisats de GR-S; la benzine (essence pour moteur à combustion) un peu moins; l'acétone peu; l'alcool, les huiles minérales et les huiles végétales, insensiblement.

Voici quelques chiffres qui rendront plus évidente l'action de divers solvants sur des mélanges de GR-S vulcanisés, chargés ou non. Ces chiffres expriment l'augmentation de volume d'un échantillon après 12 heures d'immersion dans le solvant indiqué, à 18° C.:

GR-S pur, vulcanisé:

Benzène	330	%
Sulfure de carbone	170	%
Benzine	150	%
Acétone	5,5	%
Huile minérale	3,6	%
Alcool	0,36	%, etc.

GR-S chargé de 20 % en volume de carbon black:

Benzène	240	%
Sulfure de carbone	160	%
Benzine	66	%
Acétone	5,4	%
Huile minérale	4,3	%
Alcool	0,44	%

GR-S chargé de 20 % en volume de noir de fumée:

Benzène	220	%
Sulfure de carbone	80	%
Benzine	120	%
Acétone	5,8	%
Huile minérale	3,3	%
Alcool	0,45	%

GR-S chargé de 20 % en volume de carbonate de calcium:

Benzène	300	%
Sulfure de carbone	180	%
Benzine	85	%
Acétone	5,5	%
Huile minérale	3,3	%
Alcool	0,36	%

GR-S chargé de 20 % en volume de carbonate de magnésium:

Benzène	270	%
Sulfure de carbone	68	%
Benzine	85	%
Acétone	3,9	%
Huile minérale	3,6	%
Alcool	0,23	%

Nous désirons encore signaler que les solutions de GR-S n'ont malheureusement pas l'adhésivité de celles du caoutchouc naturel: cela cause quelques ennuis pour la confection d'articles délicats tels que les pneus, les cylindres pour imprimerie, les articles en feuilles, etc. Cependant l'adhésivité est dans tous les cas supérieure à celle des solutions de Buna S; elle peut être augmentée considérablement par l'introduction de résines comme la colophane et la koré-sine, d'huiles de résines, de pine-tar, de goudron, de naphтолène R-100, etc. Il est recommandé de laisser reposer quelques jours les mélanges où l'on a introduit les huiles et les résines, avant de les dissoudre: cela permet au GR-S de gonfler et facilite l'adhésion. En certains cas on peut aussi soumettre le GR-S à une plastification thermique, comme nous l'avons signalé précédemment.

La mastication sur les cylindres d'un mélangeur ou d'un malaxeur, même si elle est très prolongée, n'influence pratiquement pas les caractéristiques du GR-S. Nous avons déterminé très soigneusement la variation de plasticité après 10', 20', 40', 60', 120', 180', 240' 300' de malaxage à cylindres bloqués et refroidis, sans parvenir à constater des changements sensibles à la détermination Defo. Il est inutile d'indiquer les petites variations observées entre une détermination et l'autre, parce qu'elles rentrent dans les limites de tolérance de l'expérience.

En terminant notre exposé, nous constatons qu'il a été peut-être un peu trop court, et, dans son ensemble certains arguments, d'intérêt même très grand, ont été seulement effleurés. Mais certaines applications pratiques sont encore trop récentes pour pouvoir être soumises à la connaissance des spécialistes.

Zusammenfassung

Als Ersatz für den Naturkautschuk erschien während des Krieges in den Vereinigten Staaten von Nordamerika ein synthetischer Kautschuk, der sog. «GR-S» (Government's Rubber with Styrolene). Wie der deutsche Buna-S, ist er chemisch ein Mischpolymerisat aus Butadien und Styrol, weist aber gegenüber dem ersteren bedeutende technologische Verbesserungen auf. Er kann ähnlich wie Naturkautschuk, ohne vorangehenden thermischen Abbau, auf Walzwerken oder in Knetmaschinen mastiziert und mit Füllstoffen und Chemikalien vermischt werden. Für die plastische Formgebung auf Kalander und Spritzmaschine ist ein kräftiger Zusatz von Weichmachern, unter denen vulkanisierbare Öle vom Typus «Naftolen R-100» besonders empfohlen werden, unerlässlich. «GR-S» erhält seine guten Eigenschaften als Vulkanisat erst durch das Beimischen von Füllstoffen, z. B. Ruß, Kreide, Magnesiumcarbonat usw. Die Beschleunigerdosierung muß für den synthetischen Kautschuk bedeutend höher gewählt werden als für Naturkautschuk. Dabei ist es am vorteilhaftesten, mit Beschleunigerkombinationen zu arbeiten, z. B. Mercaptobenzothiazol und Tetramethylthiuramdisulfid, um zu technisch und wirtschaftlich tragbaren Vulkanisationszei-

ten und Temperaturen zu kommen. Äußerst charakteristisch ist das Verhalten des GR-S bei der künstlichen Alterung im luftdurchspülten Thermostaten von 78° C, wo infolge der Verharzung (Vernetzung) dieser Kautschuk sukzessive versprödet. Die Resistenz gegenüber organi-

schon Lösungsmitteln ist mit derjenigen von Naturkautschuk zu vergleichen. Aromate quellen außerordentlich stark, Aliphate etwas weniger. Verhältnismäßig harmlos ist der Einfluß von Aceton, Sprit und Mineralölen. (Letztere quellen allerdings Naturkautschuk sehr stark an.)