

~~219~~
223

COLLOQUES INTERNATIONAUX
DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

LVII

Quelques aspects généraux

de la

Science des Macromolécules

STRASBOURG
4-7 octobre 1954

EXTRAIT



Editions du Centre National de la Recherche Scientifique
13, Quai Anatole France — PARIS (7^e)
1955

LES CAOUTCHOUCS SYNTHÉTIQUES

Professeur G. NATTA
Politecnico, Milan

I. — Définition des élastomères.

On appelle caoutchoucs ou élastomères les substances qui présentent des caractéristiques physiques de haute élasticité, c'est-à-dire des déformations élevées sous des efforts relativement petits, une extensibilité maximum avant la rupture de quelques centaines jusqu'à un millier % (qui paraît surprenante, si on la compare à celle de la plupart des corps solides cristallins ou vitreux, qui n'est que de quelques %), un module d'élasticité à la traction très bas, de l'ordre de 10 kg/cm² (au lieu des milliers, ou des dizaines de milliers de kg. que l'on trouve pour certains corps solides ou vitreux). Les élastomères doivent leur propriété à un état particulier de la matière, intermédiaire entre l'état liquide et solide; ils présentent en effet un coefficient de Poisson beaucoup plus élevé que celui des autres corps solides et du verre, très proche de 0,5 (égal à celui des liquides ou des produits hétérogènes contenant une phase liquide prédominante).

Les caractéristiques de haute élasticité ne doivent pas être confondues avec celles de la vraie élasticité. La vraie élasticité, caractérisée par le fait que l'objet déformé revient rapidement et complètement à l'état initial, si l'on cesse l'effort qui a produit une déformation, ne se vérifie en général d'une façon parfaite que pour certains matériaux durs et rigides (comme l'acier). Dans tous les caoutchoucs, même dans le caoutchouc naturel, il se produit en général, pour une déformation prolongée, un effet de relaxation, c'est-à-dire que l'effort nécessaire pour produire la déformation diminue avec le temps, et en outre on constate des phénomènes d'hystérèse très notables, si bien qu'une partie considérable du travail absorbé dans la déformation n'est pas récupérable, mais est dissipé sous forme de chaleur. Souvent on observe un comportement qui est appelé élasticité retardée, car, après suppression de l'effort, le retour complet à la forme initiale a lieu en un temps très long.

Etant donné que les caractéristiques de haute élasticité sont communes par définition à tous les élastomères et que, comme nous le

verrons par la suite, elles sont dues à un état de la matière qui ne se présente que dans des limites déterminées de température, et dans des substances contenant des molécules de constitution et de forme géométrique particulière, la distinction entre les caoutchoucs naturels et synthétiques ne peut dériver que de leur origine ou de leur méthode de préparation.

Bien que certains auteurs européens considèrent que pour les caoutchoucs le qualificatif synthétique est équivalent au qualificatif artificiel, j'aimerais mieux limiter la qualification de synthétique à certains élastomères particuliers.

Une situation analogue se présente pour les fibres textiles, où le qualificatif « artificiel » et le qualificatif « synthétique » désignent des catégories de fibres bien différentes.

Par élastomères synthétiques, on devrait entendre les substances synthétiques macromoléculaires ayant de par leur constitution des propriétés évidentes d'élastomères. Ces substances contiennent des molécules ayant par elles-mêmes des forces de cohésion faibles, et sont constituées par de longues chaînes flexibles, ayant des caractéristiques particulières de forme et de symétrie.

Je préférerais appeler par contre caoutchoucs artificiels les produits dérivant de macromolécules n'étant pas par elles-mêmes des élastomères vrais à température ambiante (soit parce que le point de fragilité est trop élevé, soit à cause de l'existence de forces de cohésion trop grandes entre les molécules, ou d'une cristallisation trop facile) et qui par un procédé physique (mélange avec d'autres substances) ou chimique (greffe de groupes latéraux) sont transformés en élastomères. Je comprendrais, par exemple, dans la catégorie des élastomères artificiels certains types de chlorure de vinyle plastifié. L'importance des caoutchoucs synthétiques est sans doute énorme, aussi bien du point de vue scientifique, que du point de vue économique et social.

La vie moderne serait aujourd'hui impossible sans les caoutchoucs, dont la consommation, dans les pays ayant un standard de vie élevé, atteint environ 10 kg. par habitant et par année.

Il ne faut pourtant pas oublier que le caoutchouc naturel est l'unique matière première de grande importance, provenant, pour sa presque totalité, d'une région de la terre géographiquement limitée.

C'est peut être une des raisons pour lesquelles le prix du caoutchouc brut a été, par le passé, aussi instable sur le marché des matières premières. La concurrence potentielle du caoutchouc synthétique a servi au moins à équilibrer, dans l'après-guerre, le prix du caoutchouc naturel.

Au point de vue social, il faut se souvenir du fait que les prix du caoutchouc brut naturel n'ont pu être maintenus à un niveau peu élevé qu'à cause du peu d'exigences de la main-d'œuvre des plantations de l'Extrême Orient. L'amélioration des conditions de vie, qui doit être

le but de toute l'humanité, indépendamment de toute question de race ou de couleur, est difficilement conciliable, pour les planteurs de caoutchouc, avec une production de caoutchouc naturel à bas prix, à moins d'accentuer et de généraliser une augmentation considérable de la production unitaire, comme on l'a fait dans certaines plantations sélectionnées et rationalisées.

Outre les facteurs géographiques, l'importance des caoutchoucs synthétiques est due à beaucoup d'autres facteurs techniques d'une importance considérable, et en particulier à la possibilité de produire des caoutchoucs ayant des caractéristiques pouvant varier dans de larges limites. Le caoutchouc naturel a une nature bien définie, avec ses qualités et ses défauts, et on ne peut espérer faire beaucoup, au point de vue agricole ou biologique, pour en améliorer ou en modifier les caractéristiques d'une façon substantielle, bien que des tentatives intéressantes aient été faites récemment dans ce but.

On obtient d'intéressantes transformations en greffant des chaînes latérales différentes sur la chaîne linéaire du caoutchouc. Malheureusement il s'agit là de modifications coûteuses, que l'on ne peut effectuer que sur des caoutchoucs dissous ou très finement dispersés. Ces nouveaux produits, partiellement naturels et partiellement synthétiques, sont nommés caoutchoucs greffés.

Par contre, les possibilités de synthèse de la chimie macromoléculaire sont infinies. Les nouveaux procédés de construction des macromolécules par association de petites molécules, non plus de façon désorélastomères qui auront, avec le degré voulu, les propriétés particulière à la construction moléculaire, nous permettront de produire des élastomères qui auront et avec le degré voulu, les propriétés particulières que nous désirons. Outre certains caoutchoucs synthétiques plus résistants aux solvants ou aux huiles, chimiquement plus stables et moins sujets au vieillissement, on est à l'heure actuelle sur le point de produire des caoutchoucs synthétiques, avec de meilleures caractéristiques élastiques.

Il va se produire dans le domaine des caoutchoucs ce qui est arrivé à la fin du siècle dernier aux colorants artificiels, malgré l'incrédulité des commerçants et des producteurs d'indigo naturel de cette époque.

Nous pouvons aujourd'hui l'affirmer, car nous savons que les propriétés de haute élasticité, pour les substances de haut poids moléculaire, dépendent surtout de la forme et des dimensions des molécules, tandis que la nature chimique des groupes qui les composent n'ont d'influence que par suite des forces mutuelles de cohésion. Nous savons en outre que pour obtenir des caoutchoucs il n'est pas nécessaire d'employer comme matières premières des dioléfinés (butadiène ou isoprène) ou des oléfinés spéciales, comme l'isobutylène. Les dioléfinés sont en effet des produits intermédiaires assez coûteux, et le fait de pouvoir en éviter l'emploi en quantités massives ouvre de larges possibilités, dont on commence seulement à apercevoir la portée.

II. — Historique.

Si nous suivons, au point de vue historique, le chemin parcouru dans le domaine des caoutchoucs synthétiques, nous voyons qu'il a été long et dur. Depuis environ dix ans seulement on est arrivé à des théories satisfaisantes, qui interprètent les caractéristiques mécaniques des caoutchoucs soumis à des fortes déformations, quoique des conceptions anticipant la théorie cinétique de l'élasticité aient déjà été indiquées par Lord KELVIN, au milieu du siècle dernier. Par le passé, vu le manque de notions sur l'architecture moléculaire du caoutchouc, il est compréhensible que les premières tentatives pour fabriquer des caoutchoucs synthétiques aient été fondées sur des analogies de nature chimique. Le caoutchouc naturel est le polymère d'une dioléfine, et par conséquent on a cherché à polymériser des dioléfines pour produire des caoutchoucs synthétiques. Les premiers polymères artificiels de l'isoprène, du méthylisoprène et du butadiène, tout en étant des élastomères, avaient des propriétés tout à fait médiocres par rapport au caoutchouc naturel. On ne savait pas encore imposer aux éléments constitutifs de la macromolécule, l'ordre et la disposition nécessaires pour obtenir les propriétés désirées. Seules des raisons économiques ou militaires ont permis, pendant les dix années précédant la guerre mondiale, le développement de la production du caoutchouc synthétique à partir du butadiène. Cette production était effectuée selon différents procédés : en Russie, par polycondensation sélective, à l'aide du sodium, du butadiène impur (en présence d'oléfines non polymérisables par le sodium), en Allemagne en effectuant une copolymérisation continue de butadiène et de styrène ou de nitrile acrylique, tous très purs, par un mécanisme de radicaux libres. En Russie la matière première était principalement l'alcool, en Allemagne l'acétylène.

En Italie, peu avant la guerre, on avait commencé la production de caoutchouc synthétique (Buna S), selon le procédé allemand par copolymérisation, mais en employant du butadiène obtenu à partir de l'alcool. La séparation du butadiène pur des mélanges d'hydrocarbures, de points d'ébullition très voisins, avait été faite en appliquant un procédé, étudié par nous, d'adsorption fractionnée, et je pense que ce procédé représentait la première application sur une échelle industrielle d'un procédé de rectification isotherme continue par adsorption (adsorption fractionnée).

Aux Etats-Unis, avant la guerre, la production de caoutchouc synthétique était pratiquement limitée au duprène, un élastomère spécial résistant aux solvants, produit par la Du Pont, par polymérisation du chlorobutadiène. Le problème de la production sur grande échelle de caoutchouc synthétique s'est présenté brusquement aux Etats-Unis pendant la deuxième guerre mondiale, et il a été résolu en peu de temps, par des procédés de polymérisation surtout discontinus, en employant du butadiène produit d'abord à partir de l'alcool, puis surtout par deshydrogénation du butylène. On est arrivé très vite à une capacité de production de 800.000 tonnes par an.

Si nous considérons maintenant les propriétés des caoutchoucs synthétiques produits avant et pendant la guerre mondiale, nous devons reconnaître, qu'à l'exception d'un petit nombre de caoutchoucs à applications générales, il s'agissait de produits présentant beaucoup de défauts. Outre la production insuffisante de caoutchouc naturel, différentes raisons, surtout la confiance dans le progrès qui amène le développement des recherches, ont permis à l'industrie du caoutchouc synthétique de survivre après guerre. Cette confiance porte maintenant ses fruits, car les perfectionnements obtenus depuis la guerre dans le domaine des caoutchoucs synthétiques ont été remarquables, et les connaissances théoriques dans le domaine des élastomères ont fait de tels progrès, que des voies innombrables s'ouvrent maintenant, aussi bien du point de vue technique, que du point de vue économique.

III. — Structure des élastomères.

Je voudrais maintenant vous dire quelques mots de nos connaissances concernant les relations entre la structure des élastomères et leurs propriétés de viscosité et d'élasticité.

Ce n'est que depuis les travaux de STAUDINGER (1924) que l'on sait que le caoutchouc naturel est formé de macromolécules linéaires d'un poids moléculaire moyen compris entre 200.000 et 400.000. Ces macromolécules peuvent cristalliser, à la suite de déformations supérieures à 400 %, obtenues par traction, comme cela a été démontré par KATZ (1925), MEYER et MARK.

Une théorie de la haute élasticité, en accord avec les données expérimentales a été développée plus tard dans les travaux de MAYER, MARK, KARRER, KUHN, TRELOAR et FLORY.

La théorie cinétique de l'élasticité se fonde sur quelques hypothèses simples :

1) Existence de longues molécules linéaires, qui présentent une flexibilité interne considérable. Dans les caoutchoucs formés par des hydrocarbures cette flexibilité est due à la libre rotation de la liaison aliphatique simple. Si la liaison simple est placée entre deux groupes CH_2 , l'atome de carbone dans sa rotation sur le cône de valence doit franchir trois barrières de potentiel d'environ 3 000 cal. placées à 120° l'un de l'autre. Si la simple liaison est au voisinage d'une double liaison comme dans le caoutchouc naturel cette barrière est réduite de moitié et elle est encore plus faible au voisinage d'une liaison acétylénique.

2) Les interactions entre molécules doivent être faibles, et du même ordre de grandeur que celles qui s'exercent entre les molécules d'un liquide non associé.

3) Il faut qu'il existe un certain nombre de liaisons transverses entre les molécules de façon à former un réseau tridimensionnel limitant les mouvements de la molécule et empêchant les glissements visqueux. On obtient ainsi une réversibilité au moins partielle du processus de déformation.

Dans la théorie de FLORY on admet l'existence d'une distribution de Gauss pour les distances entre les extrémités des segments de la chaîne. On suppose que les éléments d'une chaîne sont sujets au mouvement Brownien comme ceux d'un liquide, avec cette différence que les segments ne sont pas tout à fait indépendants, du fait qu'ils font partie de longues molécules.

Ces vibrations présentent une amplitude plus grande dans la direction perpendiculaire à la chaîne que dans celle de la chaîne elle-même, car les forces qui tendent à les empêcher (valences secondaires) sont plus petites que celles qui agissent dans la direction de la chaîne (valences principales). Il se produit ainsi une pression répulsive entre les chaînes parallèles et étendues avec pour conséquence rétraction de l'extrémité des chaînes, qui tendent ainsi à prendre une disposition irrégulière mais statistiquement déterminée.

L'étude de la fonction de distribution conduit à la conclusion que la distance la plus probable entre les extrémités de la chaîne est de la forme : $l\sqrt{n}$, tandis que dans l'état étiré cette distance est égale à ln (l = distance entre deux atomes de la chaîne, n = nombre d'unités de la chaîne). Le rapport moyen de l'allongement entre l'état le plus probable et l'état étiré est par conséquent \sqrt{n} . Cette tendance à prendre une configuration désordonnée correspond du point de vue de la thermodynamique au principe de l'entropie maximum. Le travail absorbé par la déformation du caoutchouc correspond à une diminution d'entropie, et non pas d'énergie interne, comme dans la compression des gaz.

Cette théorie cinétique est confirmée par le fait expérimental, que si on déforme par traction un objet en caoutchouc vulcanisé, la tension engendrée est directement proportionnelle à la température absolue, tout au moins lorsqu'on empêche le glissement visqueux. Des raisons pratiques exigent que la formation des ponts ne se produise que pendant la vulcanisation, c'est-à-dire dans une phase postérieure à celle du calandrage, car il est nécessaire de disposer, dans cette phase de la préparation, d'un matériel plastique auquel il soit possible de donner la forme voulue.

Sur la base de cette théorie, l'état caoutchouteux apparaît comme un état particulier de la matière, différent de l'état cristallin et de l'état vitreux; l'état caoutchouteux peut se transformer aux basses températures en l'un des deux précédents, car dans ce domaine de température, les forces intermoléculaires augmentent et le mouvement brownien s'atténue.

Le passage de l'état caoutchouteux à l'état vitreux a lieu sans changement des propriétés extensives (comme l'enthalpie, le volume spécifique, etc.) et est appelé pour cela transition de deuxième ordre. A la température de transition on a une variation des dérivées de ces fonctions, c'est-à-dire des chaleurs spécifiques, des coefficients de dilatation, etc.

Le passage de l'état caoutchouteux à l'état cristallin est par contre du premier ordre et ne se présente que pour certaines configurations particulières des atomes composant la macromolécule. On l'obtient soit par refroidissement, soit en mettant en contact, par des actions mécaniques, les molécules parallèlement les unes aux autres.

IV. — Relations entre la constitution chimique et la structure.

A partir des hypothèses précédentes, il est facile non seulement d'expliquer pourquoi le caoutchouc naturel est un élastomère, mais aussi de prévoir quelles sont les architectures moléculaires qui peuvent conduire à la production d'élastomères synthétiques.

Les macromolécules du caoutchouc d'Hévea sont formées par des chaînes linéaires ayant une configuration « cis » (à la différence de la gutta-percha, qui a une configuration « trans ») et ne peuvent prendre une forme plane stable, contrairement au cas des chaînes paraffiniques non ramifiées. Une configuration desordonnée des longues molécules est commune à beaucoup de hauts polymères.

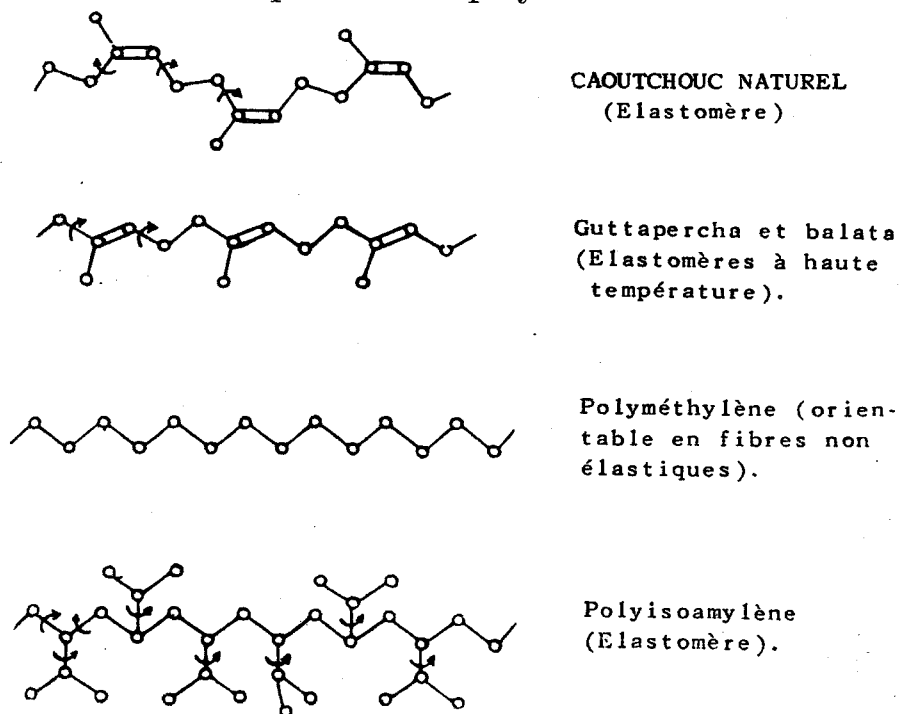


FIG. 1

Dans le cas de macromolécules contenant des groupes asymétriques H-C-R, si les dimensions du groupe R sont petites (comme dans les polymères du fluorure de vinyle et dans l'alcool polyvinylique) l'empêchement stérique est faible et les produits peuvent cristalliser et s'orienter de façon stable sous l'effet d'actions mécaniques.

Si par contre les groupes R ont des dimensions plus grandes, la tendance à la cristallisation disparaît et les atomes de carbone pré-

sentent dans la macromolécule des configurations stériques différentes.

Dans le cas où il existe des forces de cohésion entre les molécules, qui produisent une augmentation de la température de transition (chlorure de vinyle, nitrile acrylique) les molécules peuvent rester orientées après l'étirage et présentent une structure fibreuse, bien qu'elle ne soit pas nettement cristalline.

On obtient un corps ayant des propriétés d'élastomère uniquement lorsque la molécule contient des groupes du type $\text{H}-\overset{|}{\text{C}}-\text{R}$ où R a des dimensions plus grandes que celles du fluor et lorsqu'il n'y a pas de forces de cohésion trop élevées entre les molécules.

En effet, pour obtenir du caoutchouc, il est nécessaire que le processus d'orientation soit, au moins en grande partie, réversible, c'est-à-dire que les molécules, à cause de leur configuration dans l'espace, ne tendent pas à cristalliser spontanément, et que leur état orienté ne soit possible que sous l'influence d'un effort mécanique, s'opposant aux forces qui tendent naturellement à ramener les molécules dans leur distribution désordonnée originale.

Contrairement à ce que l'on croyait par le passé, la non-saturation des chaînes n'est pas une condition nécessaire pour obtenir la haute élasticité. Nous connaissons aujourd'hui d'excellents élastomères qui sont complètement saturés, comme le polyisobutylène, certains polymères des α -oléfines, certains acrylates et éthers vinyliques, les silicones, etc. La présence de doubles liaisons réactives, comme celles qui sont dues à la présence dans la chaîne d'un atome de carbone quaternaire (caoutchouc d'Hévée), ou à des groupes vinyliques (cas de certains polymères du butadiène) est utile pour des raisons pratiques très connues. On peut alors, à l'aide de réactions chimiques identiques à celles employées dans la vulcanisation du caoutchouc naturel, passer de l'état plastique permettant de donner aux objets la forme désirée, à l'état vulcanisé, dans lequel la plasticité (pour des petites déformations) disparaît complètement, tandis que les propriétés de haute élasticité sont conservées.

Les procédés classiques de vulcanisation, conduisent à des ponts, formant avec les molécules linéaires quelque chose d'analogue à un réseau tridimensionnel. Ils utilisent le soufre et sont appliqués non seulement aux caoutchoucs naturels, mais aussi aux produits synthétiques obtenus à partir des dioléfines.

Il suffit de quelques doubles liaisons libres pour pouvoir effectuer une vulcanisation. C'est le cas, par exemple, du caoutchouc butylique, qui est un copolymère de l'isobutylène et de l'isoprène (ne contenant que quelques pour cent de dioléfine). Le nombre élevé des doubles liaisons du caoutchouc naturel constitue un grand inconvénient pratique, car il est la cause de la faible résistance de ce corps aux agents atmosphériques et plus particulièrement à l'oxydation, malgré l'emploi d'anti-oxydants.

Certains caoutchoucs synthétiques, contenant peu ou même pas

de doubles liaisons libres, sont beaucoup plus résistants au vieillissement que le caoutchouc naturel.

V. — Cristallinité dans les élastomères.

L'aptitude à cristalliser sous tension a une grande importance pour les propriétés des élastomères. Cette aptitude dépend de la régularité avec laquelle des groupements possédant la même configuration stérique se répètent dans la chaîne macromoléculaire. Les irrégularités provoquées dans la forme de la chaîne par la présence de doubles liaisons « *cis* » et par l'action répulsive des groupes méthyliques empêche la cristallisation du caoutchouc naturel à des températures supérieures à 8° C, ceci en l'absence d'actions mécaniques.

La Gutta-percha et la Balata qui diffèrent uniquement du caoutchouc par la configuration *trans* de la double liaison, ont une chaîne plus allongée, cristallisent à la température ordinaire et ne deviennent des élastomères qu'à des températures plus élevées.

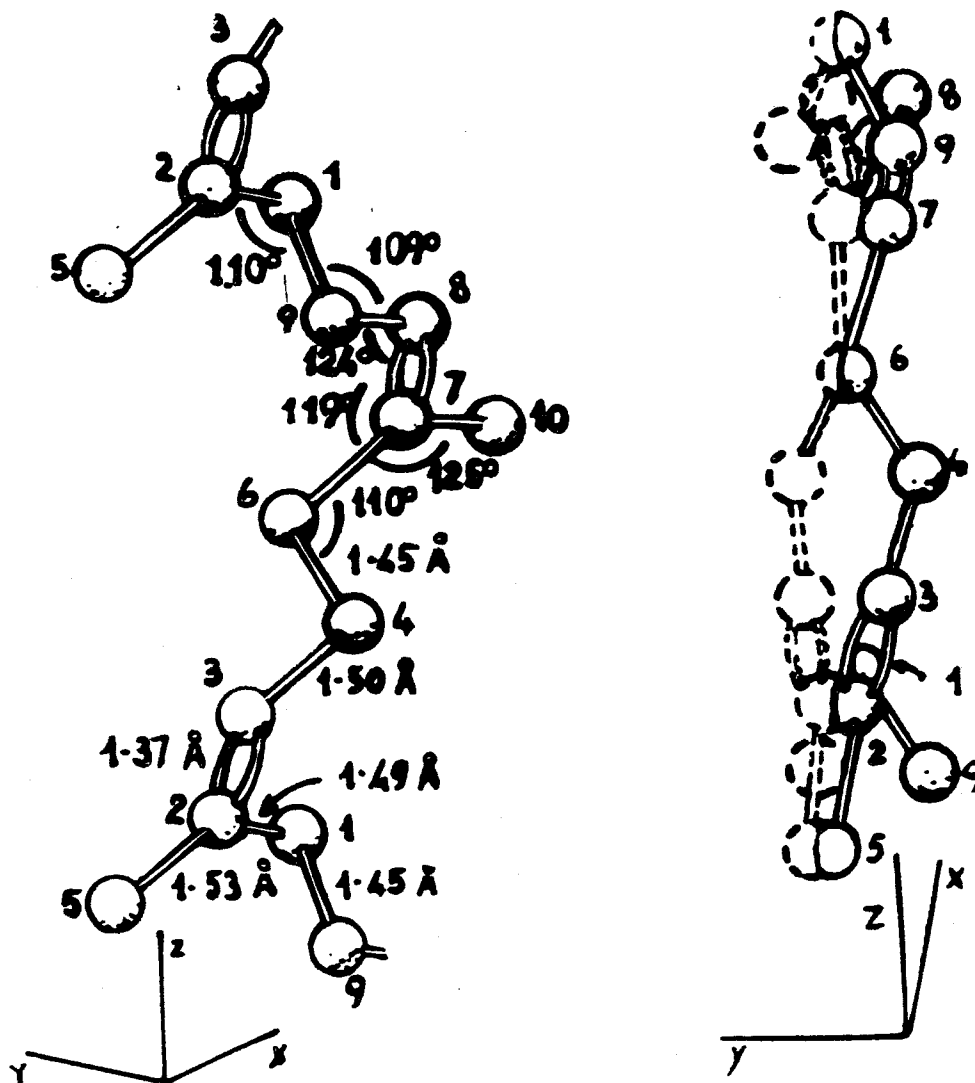


FIG. 2

Structure d'un élément de la chaîne du caoutchouc à l'état cristallin
(S. C. NYBURG, *Acta Cryst.*, 7, 385 (1954).

La fig. 2 représente la structure cristalline du caoutchouc étiré, déterminée, il y a quelques mois, par NYBURG. La forme irrégulière de la chaîne, la possibilité de passer alternativement d'une position à l'autre rendent la structure cristalline très labile, et stable seulement à basse température ou sous l'action d'efforts mécaniques de traction dans la direction des chaînes.

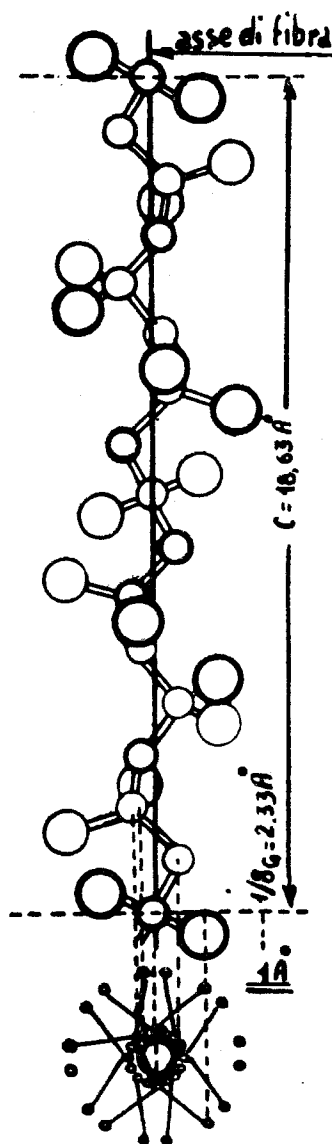


FIG. 3

Structure d'un élément de la chaîne du polyisobutylène à l'état cristallin
(A. M. LIQUORI, *Chim. et Ind.*, 35, 799 (1954).

Parmi les caoutchoucs synthétiques le polyisobutylène, amorphe à l'état de repos, devient cristallin par étirage. On voit sur la fig. 3 sa structure déterminée par LIQUORI; elle est caractérisée par une forme de molécule en spirale, avec 8/5 de monomère par tour et une période de répétition très grande (18,63 Å). Cette structure n'est pas stable car il y a des répulsions intramoléculaires produites par les deux groupes méthyliques liés au même atome de carbone.

Le fait de cristalliser après un certain allongement a une très grande influence sur les propriétés mécaniques. Sur la fig. 4 sont représentées les courbes donnant l'allongement en fonction de l'effort de traction. Les courbes b) et c) concernent des caoutchoucs non cristallisables et s'approchent pour la première partie à la courbe théorique de KUHN et FLORY, $f = \zeta \frac{RT}{M} \left(\alpha - \frac{1}{\alpha^2} \right)$ où f est l'effort, α la déformation, M le poids moyen de la part de molécules entre deux ponts, ζ la

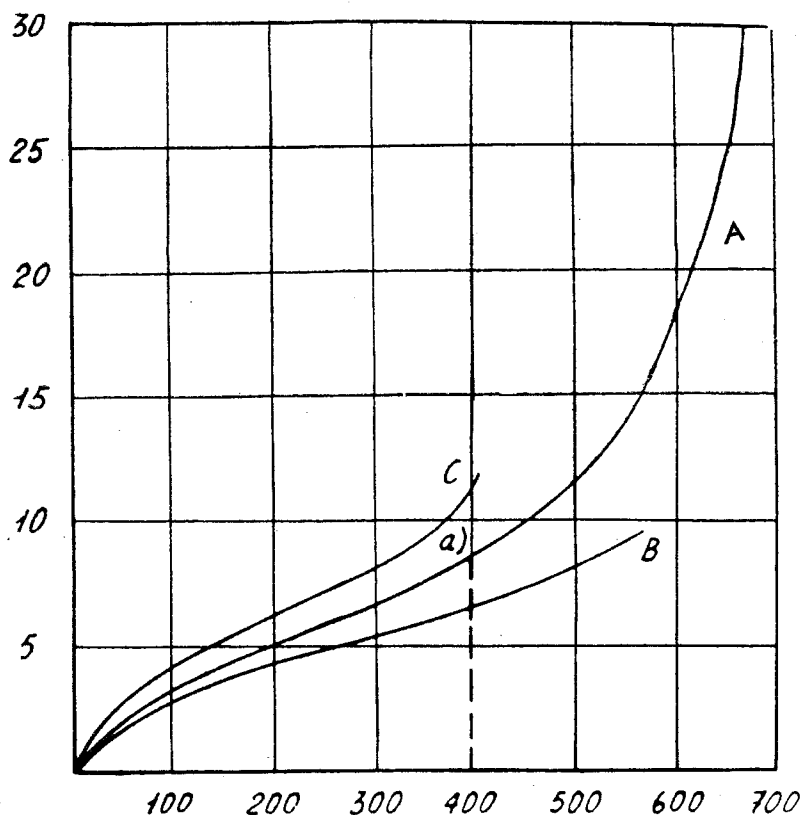


FIG. 4

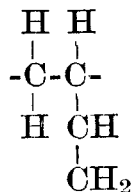
Diagramme effort - allongement

- A) Elastomères cristallisables vulcanisés;
- a) Commencement de la cristallisation.
- B) Elastomère non cristallisable peu vulcanisé.
- C) Elastomère non cristallisable assez vulcanisé.

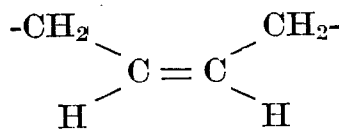
densité. Une vulcanisation plus poussée réduit la distance entre deux ponts et à effort égal réduit l'allongement. La cristallisation par des allongements supérieurs à 400 % produit une résistance plus grande. En effet la cristallisation qui a lieu dans le caoutchouc naturel par suite de déformations supérieures à 400 %, agit comme une vulcanisation; elle s'oppose à l'effort mécanique nécessaire pour arriver à la rupture et de ce fait augmente sa valeur.

Les caoutchoucs synthétiques les plus connus, préparés à partir de dioléfines, ne prennent pas de structure cristalline, même à l'état fortement étiré. Sans doute, même dans les caoutchoucs synthétiques, les molécules tendent à s'orienter dans la direction d'étirage, mais elles ne cristallisent pas, car elles ne sont pas formées d'éléments de mêmes formes et de mêmes dimensions se succédant régulièrement.

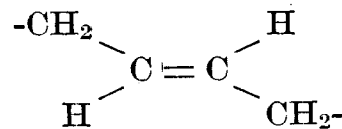
Le butadiène par exemple, peut polymériser en 1-2 ou en 1-4. Dans le cas 1-4 il peut donner deux isomères, l'un « cis » (structure analogue à celle du caoutchouc de Hévéa) et l'autre « trans » (analogue à la gutta-percha).



I.



II.



III.

MÉTHODE de Polymérisation	TEMPÉRATURE de Polymérisation	TYPES DE STRUCTURE		
		I (1-2)	II (1-4) cis	III (1-4) trans
Par radicaux libres ...	haute	20-25	35-40	35-40
Par radicaux libres ...	basse	15	20	65
Ionique	basse	40	20	40
Alfine	basse	15	13	72

La présence simultanée de ces trois structures rend irrégulière la forme de la chaîne du « Buna ». L'emploi des catalyseurs alfinés découverts par MORTON, a permis d'augmenter au laboratoire la proportion de la liaison « trans » et d'obtenir des élastomères en partie cristallisables et de poids moléculaires très élevés.

La structure du caoutchouc Buna S ou GRS est encore plus compliquée à cause des irrégularités provoquées par la répartition des molécules de styrène, ou par des phénomènes de « chain transfer » qui produisent des chaînes ramifiées. Dans les polymères obtenus à haute température ou par mécanisme ionique, la présence dans les molécules de longues ramifications ou de ponts réduit la plasticité du copolymère et contribue à la difficulté de son calandrage. On était obligé de le dégrader thermiquement avant l'emploi. L'application des procédés de polymérisation à basse température avec des activateurs du type « redox » a permis d'augmenter le rapport entre la vitesse de propagation de la réaction de polymérisation et celle du chain transfer (cette dernière a en effet une chaleur d'activation plus grande). On est ainsi arrivé aux caoutchoucs « froids » qui représentent une amélioration considérable des caractéristiques des élastomères. L'addition au latex d'huiles spéciales de bas prix, pendant ou après la polymérisation permet de réduire considérablement le prix du caoutchouc synthétique (plus de 20 %), tandis que l'addition de noirs de fumée à l'émulsion avant la coagulation facilite le problème de l'incorporation des charges de renforcement, en réduisant la consommation d'énergie dans les mélanges. La quantité d'huiles que l'on peut incorporer dépend du poids moléculaire et avec des poids moléculaires très élevés (500.000-1.000.000) on peut incorporer jusqu'à 70 % d'huile.

Les caoutchoucs froids sont encore amorphes, à la différence du caoutchouc naturel. On attribue à ce fait le comportement de beaucoup de caoutchoucs synthétiques, qui présentent des résistances mécaniques considérablement inférieures à celles des caoutchoucs naturels s'ils ne sont pas chargés avec du noir de fumée.

Nous avons vu que parmi les élastomères synthétiques le polyisobutylène, qui n'a pas d'atomes de carbone asymétrique, présente la caractéristique de cristalliser sous tension. Même le caoutchouc butylique, contenant dans chaque molécule de longs morceaux formés par une succession régulière de groupes provenant de l'isobutylène, et quelques doubles liaisons provenant des molécules d'isoprène en faible pourcentage, présente des propriétés intéressantes, dues à son aptitude à cristalliser partiellement.

Grâce à ses caractéristiques mécaniques et à sa faible perméabilité aux gaz, le caoutchouc butylique est devenu d'une importance considérable pour la production de tuyaux et surtout de chambres à air. Pour cette dernière application le caoutchouc butylique a désormais pratiquement supplanté l'emploi du caoutchouc naturel.

Les propriétés mécaniques insuffisantes du caoutchouc amorphe peuvent être améliorées considérablement en mélangeant aux caoutchoucs synthétiques des agents de renforcement comme les noirs de fumée.

Ces agents provoquent dans le caoutchouc amorphe une rigidité due probablement à l'énergie élevée de cohésion qui s'exerce entre les granules de noir de fumée et les molécules d'hydrocarbures. Même pour le caoutchouc cristallin (caoutchouc naturel et caoutchouc butylique) on a une augmentation de résistance mécanique par suite de l'addition de noir de fumée : la charge de rupture peut augmenter de 50 % par rapport à celle des caoutchoucs non chargés et on obtient en outre une augmentation considérable de la résistance à l'abrasion.

Pour les caoutchoucs amorphes, qui présentent des basses résistances mécaniques, celles-ci augmentent jusqu'à 500-1200 % par addition des noirs de fumée appropriés, en atteignant des valeurs voisines de celles des caoutchoucs naturels.

Comme on le voit, l'importance de la cristallinité sur les propriétés des élastomères est considérable. Les macromolécules qui cristallisent trop facilement ne fournissent pas des élastomères, celles qui ne cristallisent absolument pas, ont une résistance mécanique médiocre.

Un des défauts essentiels attribués dans le passé aux caoutchoucs synthétiques, et surtout aux premiers d'entre eux, obtenus par polymérisation du butadiène, était leur bas rendement élastique, cause de la transformation en chaleur de la plus grande partie de l'énergie absorbée au cours de la déformation élastique. Ce rendement était encore abaissé par la nécessité de charger ces caoutchoucs au noir de fumée pour le renforcer. Au point de vue pratique, cela provoquait des difficultés dans l'emploi des caoutchoucs synthétiques pour les objets de section considérable, sujets à des variations rapides

d'effort, car dans de tels cas, le matériau soumis à l'effort s'échauffe considérablement, la surface disponible étant insuffisante pour la transmission de la chaleur.

On envisage maintenant la possibilité de produire par synthèse des élastomères ayant un rendement élastique élevé. D'une façon générale on peut espérer des progrès considérables dans le proche avenir pour la production des caoutchoucs synthétiques.

VI. — La vulcanisation.

La production de macromolécules, avec des ponts disposés de façon préordonnée, paraît maintenant possible grâce aux procédés de polymérisation en blocs, et permettra sans doute d'améliorer les caractéristiques des produits vulcanisés.

Les caoutchoucs naturels, aussi bien que les caoutchoucs synthétiques, présentent, par rapport aux autres matériaux orientés (par exemple les fibres) une résistance mécanique à la rupture beaucoup plus basse. Le rapport moyen entre les charges de rupture des fibres synthétiques et celles des élastomères vulcanisés est environ 2-3 (pour une même section actuelle).

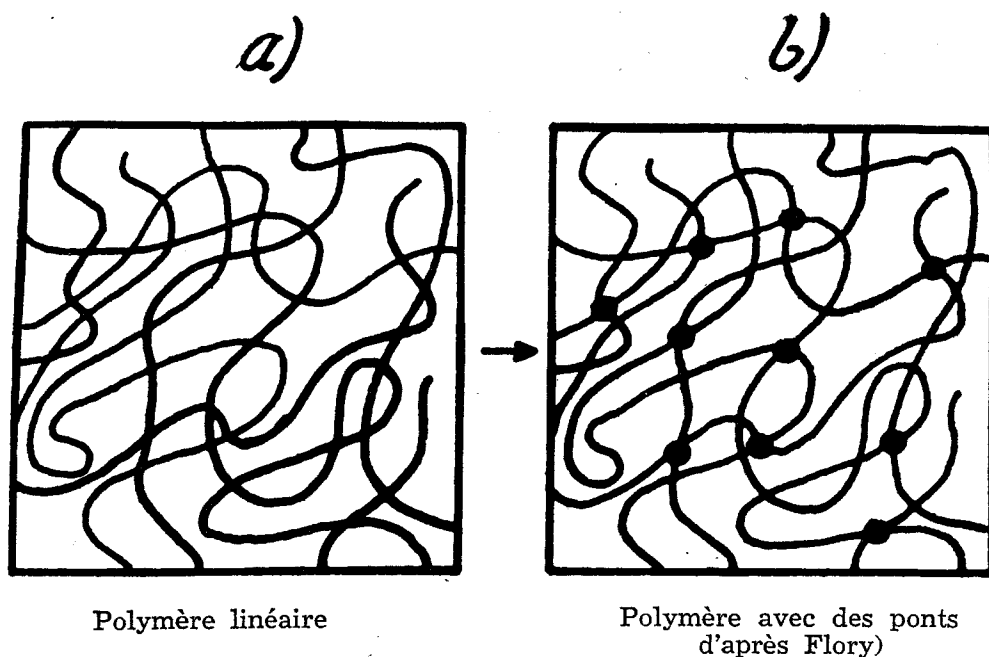


FIG. 5

Tous les caoutchoucs soumis à des efforts élevés subissent des déformations visqueuses considérables, qui sont empêchées par les ponts produits par vulcanisation; cette dernière est effectuée en général dans des positions incontrôlables. Dans le cas le plus favorable, on a une distribution statistique des ponts (fig. 5) liant les chaînes d'un élasto-

mère l'une à l'autre, mais il y a toujours des liaisons défectueuses (fig. 6). Lorsqu'un élastomère est soumis à des allongements croissants, on n'a pas une distribution constante des efforts sur toute la section de l'éprouvette, mais les efforts se concentrent dans les zones les moins

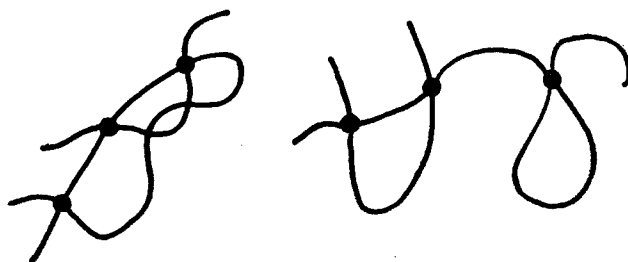


FIG. 6
Types de liaisons de pontage défectueuses.

facilement déformables, et ceci le plus souvent à cause des ponts en des points rapprochés de la même macromolécule. Il se produit ainsi une série de ruptures locales successives, avec des glissements visqueux et parfois des réarrangements successifs avec formation de nouveaux ponts. Ce phénomène, qui continue à se produire au fur et à mesure que l'on s'approche de la limite de rupture, finit par éliminer successivement les éléments de résistance qui ne peuvent pas coopérer au même moment. La cristallisation qui a lieu dans les élastomères à structure régulière contribue par contre considérablement à empêcher le glissement visqueux.



a) à l'aide de substances ajoutées contenant des groupes réactifs terminaux fonctionnels. b) à l'aide de substances ajoutées contenant des groupes réactifs aux extrémités des chaînes ainsi que sur les chaînes elles-mêmes.

FIG. 7
Différents types de vulcanisations pour polymères en blocs linéaires.

Il est probable que la fabrication des polymères en blocs, ou de molécules de longueurs mieux définies, avec des groupes réactifs terminaux, permettra d'utiliser mieux les caractéristiques élastiques des macromolécules et d'élever leur résistance à la rupture (fig. 7).

Dans ce point de vue, les caoutchoucs polyesters, avec des ponts formés par réaction des groupes alcooliques terminaux avec des polyiso-

cyanates, représentent une classe très intéressante d'élastomères. Leur étude approfondie contribuera certainement à la production de caoutchoucs ayant des caractéristiques très intéressantes.

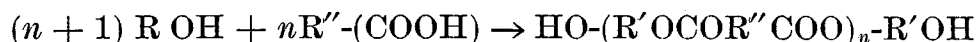
Les premières applications importantes des polymères en blocs pour la production d'élastomères ne concernent pas les polymères d'hydrocarbures, mais des dérivés de polyesters obtenus par condensation, et connus sous le nom de « Vulcolan », fabriqué en Allemagne dès 1949.

L'importance des Vulcolan, malgré leurs prix de revient élevés actuels est considérable aussi bien du point de vue scientifique que du point de vue pratique. Ces substances sont constituées par des chaînes de polyesters dont il est possible de fabriquer des types très différents. Ils permettront de mieux étudier la variation des propriétés avec l'architecture moléculaire. Ils permettent en outre une vulcanisation avec des ponts à des distances plus régulières que dans les polymères des dioléfines, qui présentent un nombre excessif de points réactifs, ainsi que dans le caoutchouc butylique où les doubles liaisons sont disposées de façon statistique. Quand la polymérisation d'un polyester formé par polycondensation d'un diacide avec un glycol est trop lente, les poids moléculaires moyens obtenus sont trop bas (P.M. 2 à 3.000). L'emploi d'isocyanates permet d'allonger les molécules et d'atteindre des poids moléculaires de plusieurs dizaines de milliers. Par cette méthode on peut aussi effectuer la vulcanisation avec des ponts de longueur déterminée, et en outre fixer l'extrémité réactive de la chaîne, évitant ainsi qu'une partie des macromolécules échappe à la liaison tridimensionnelle.

TABLEAU I

Elastomères préparés à partir de diisocyanates et polyesters

1^{re} phase : Préparation des polyesters-diols.



2^e phase : Préparation des adducts.

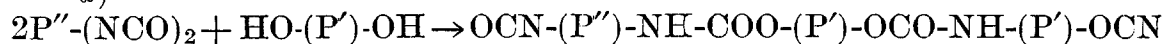


où :

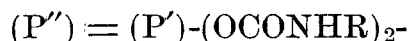


3^e phase : Allongement des chaînes.

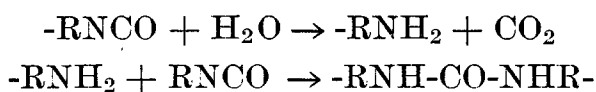
a)



où :

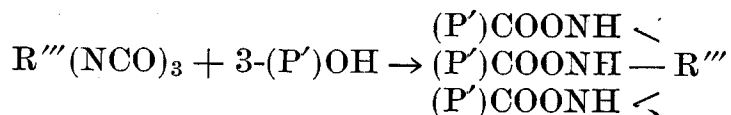


b)

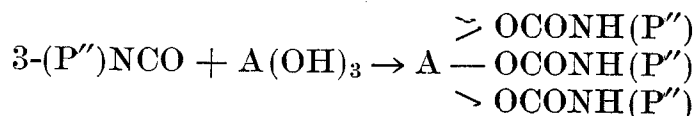


4^e phase : Vulcanisation.

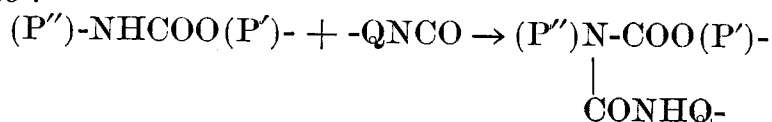
a) Rapide :



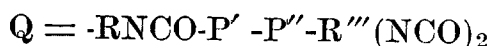
b) Rapide :



c) Lente :



où :



etc...

Le Vulcolan est déjà produit industriellement pour des applications spéciales où l'on apprécie sa stabilité aux agents atmosphériques, et sa résistance exceptionnelle à l'abrasion. On l'utilise par exemple pour fabriquer des éponges (à cause du dégagement de CO₂ qui a lieu dans la décomposition par l'eau des groupes isocyaniques).

Les polyesters de base employés pour la production du Vulcolan ont un poids moléculaire moyen et en général une faible tendance à cristalliser. Cette tendance est encore réduite dans la polymérisation, malgré l'allongement des chaînes par les irrégularités structurales que provoque l'insertion des groupes dérivés de la condensation du polyisocyanate.

Les caoutchoucs silicones, produits aussi par polycondensation forment un autre groupe d'élastomères, intéressants grâce à leur résistance considérable aux températures élevées. Le défaut principal de ces caoutchoucs était leurs mauvaises propriétés mécaniques, mais récemment, comme M. le Professeur MARK l'a dit au Symposium de Milan, on est arrivé à obtenir des résistances supérieures à 100 kg/cm² et des allongements de 1.000 %, en les renforçant par des silices (rendues hydrophobes par alcoxylation) des polyméthyl-silicones de poids moléculaire très élevé (600.000).

La nécessité de réduire la tendance excessive à cristalliser se présente également dans le cas des caoutchoucs obtenus par sulfochloration des polyéthylènes. Si on part de polyéthylène ayant environ 50 % de cristallinité, celle-ci disparaît à cause des irrégularités provoquées par l'introduction d'atomes de chlore et de groupes -SO₂Cl d'une façon désordonnée. Il est donc nécessaire de fixer au moins 15 % en poids de chlore et 1 % de soufre, ce qui correspond à un atome de chlore pour 15 groupes CH₂ du polyéthylène d'origine. Dans le cas du polyéthylène sulfochloré, la vulcanisation est obtenue par réaction des groupes -SO₂Cl sur des oxydes de métaux polyvalents, qui présentent une basicité suffi-

sante. Il est intéressant de noter que la quantité minimum de soufre lié sous forme de SO_2Cl nécessaire pour une bonne vulcanisation correspond environ à la quantité de soufre qu'il faut pour bien vulcaniser un caoutchouc naturel, c'est-à-dire environ 1 atome de soufre pour 200 atomes de carbone de la chaîne principale de la macromolécule.

Dans le cas de la sulfochloruration d'hydrocarbures en longues chaînes contenant de nombreuses ramifications courtes, nous avons pu montrer qu'il faut introduire pour la vulcanisation le même nombre de groupes SO_2Cl que pour vulcaniser les polyéthylènes mais il n'est pas nécessaire de fixer simultanément une quantité aussi élevée de chlore. Cela est dû au fait que, dans ce cas, la sulfochloruration a seulement pour effet de rendre le produit vulcanisable et de ne pas réduire la cristallinité. Les caractéristiques d'élasticité de ces produits sont supérieures à celles du polyéthylène sulfochloré.

Dans cette courte revue, je n'ai parlé que de quelques unes des nombreuses possibilités qui nous permettent de produire des élastomères à partir de différentes matières premières.

Des classes importantes d'élastomères ont été préparées à partir des éthers vinyliques, des acrylates, etc. Le Professeur MARK nous a parlé à Milan des polycrylates d'un alcool fluoré (produit par BOVEN) qui présentent une bonne combinaison de propriétés. Il nous a dit aussi que, avec le Chemigum SL, un vulcolan produit en Angleterre, on a pu faire des pneumatiques ayant une très bonne résistance à l'abrasion. Ces pneumatiques ont roulé presque 200.000 km.

En Europe, et en particulier en France, en Allemagne et en Italie, le problème de la production de caoutchouc synthétique est redevenu actuel ces derniers temps. Personnellement, je suis d'avis que grâce aux progrès continus réalisés dans les laboratoires de recherche et dans l'industrie, nous nous approchons du moment, où le problème des caoutchoucs synthétiques pourra être affronté, aussi en Europe, sur des bases purement techniques et économiques, c'est-à-dire sur les bases de la libre concurrence avec le caoutchouc naturel.