

4/79

2EX

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT DE GENIE CHIMIQUE

PROJET DE FIN D'ETUDES

DETERMINATION DU DEGRE DE
VUCANISATION DANS LES
PNEUMATIQUES

الدرسة لوطنية للعلوم الهندسية
— المكتبة —

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE
BIBLIOTHÈQUE

PROPOSE PAR :

ETUDIE PAR :

M. J. M. ABADIE

ISSA ISSA

S. GUEORGUEV

PROMOTION JUIN 1979

الهدايا

إلى أمة من أمة الله في الدنيا والآخرة المقصد

إلى أمة من أمة الله في الدنيا والآخرة المقصد

إلى أمة من أمة الله في الدنيا والآخرة المقصد

إلى أمة من أمة الله في الدنيا والآخرة المقصد

إلى أمة من أمة الله في الدنيا والآخرة المقصد

إلى أمة من أمة الله في الدنيا والآخرة المقصد

إلى أمة من أمة الله في الدنيا والآخرة المقصد

إلى أمة من أمة الله في الدنيا والآخرة المقصد

إلى أمة من أمة الله في الدنيا والآخرة المقصد

إلى أمة من أمة الله في الدنيا والآخرة المقصد

/)/) E M B R E S D U J U R Y

--o=o=o=o=o=o=o=o=o=o--o0o--o=o=o=o=o=o=o=o=o--

PRESIDENT :

M^r. S. OBRETE NOV

Professeur à l' E.N.P.

EXAMINATEURS :

MM.

J. LACOSTE

Maitre de conférences à l'U.S.T.A.

M. CHABOUR

Ingénieur à la SONATRACH

S. GUEORGUEV

Maitre de confère nce à l'E.N.P.

M.J.M. ABA DIE

Maitre de conférences à l'U.S.T.A.

--o=o=o=o=o0o--o=o=o=o=o--

JE REMERCIE MESSIEURS LES MEMBRES DU JURY D'AVOIR BIEN VOULU
EXAMINE CE TRAVAIL .

R E M E R C I E M E N T S

--o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=oo=o=o=o=o=o=o=o=o=o--

JE SUIS TRES RECONNAISSANT A MONSIEUR ABADIE QUI A
PROPOSE ET DIRIGE CE TRAVAIL .

MA RECONNAISSANCE S'ADRESSE A MONSIEUR GUEORGUIEV
POUR TOUS LES EFFORTS NON MENAGES PAR LESQUELS IL A
CONTRIBUE A LA REALISATION DE CET ESSAI .

J'ADRESSE MES SINCERES REMERCIEMENTS A TOUS LES
ENSEIGNANTS QUI ONT CONTRIBUE A MA FORMATION D'INGENIEUR,
ET EN PREMIER LIEU MONSIEUR DELBOUYS .

ENFIN, MES REMERCIEMENTS VONT A TOUS MES COLLEGUES,
ET NOTAMMENT MONSIEUR GHERNOUG K.

--o=o=o=o=o=o=o=o=o=o=oo=o=o=o=o=o=o=o=o=o--

/// B J E T . D U . /// Ū J E T

-----oO§Oo-----

///) DETERMINATION DU DEGRE DE VULCANISATION DANS LES

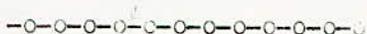
PNEUMATIQUES

T A B L E D E M A T I E R E

-----0o0-----

	PAGE
CH. I - INTRODUCTION	
1. Historique	P. 2
2. Développement de l'industrie du caoutchouc	3
 CH. 2 - ELASTOMERES	
1. Définitions	4
2. Etat naturel	4
3. Caoutchouc synthétique	4
4. Microstructure	5
5. Caractères généraux des élastomères	7
6. Aperçu sur le travail du caoutchouc	7
7. Le vieillissement du caoutchouc	9
 CH. 3 - VULCANISATION DU CAOUTCHOUC (NATUREL OU SYNTHETIQUE)	
1. Introduction	10
2. Mécanismes de la vulcanisation	11
3. Propriétés mécaniques	15
 CH. 4 - PARTIE THEORIQUE	
1. Détermination du temps de cuisson du pneu	18
2. Détermination du temps optimal de vulcanisation	18
3. Description de la méthode analytique	21
4. Différentes méthodes pour la détermination du soufre non lié	22
 CH..5 - PARTIE EXPERIMENTALE	
1. Constitution d'un pneu	26
2. Notations et définitions	28
3. Détermination du soufre non lié	30
4. Résultats expérimentaux relatifs à la bande de roulement	34
5. Résultats expérimentaux relatifs au corps	43
6. Résultats expérimentaux relatifs à la carcasse	50
7. Conclusions	57
CONCLUSION GENERALE	58

INTRODUCTION



On a long temps utilisé le terme CAOUTCHOUC pour désigner le produit naturel tiré " d' HEVEA - BRASILIENENSIS " (l'arbre qui pleure) et qui est constitué d'isoprène polymérisé en position 1,4 cis . Par la suite, avec le développement de l'industrie Petrochimique, on a synthétisé de nombreux types de polymères de composition chimique différente mais de caractéristiques physiques plus ou moins voisines de celles du caoutchouc naturel : Les caoutchoucs synthétiques .

De nos jours, on préfère réunir en une seule classe, celle des ELASTOMERES, les produits naturels et synthétiques, en se basant sur leur caractéristique commune et fondamentale : l' ELASTICITE .

I. I - HISTORIQUE

Les premiers renseignements parus en Europe sur le caoutchouc se trouvent dans les rapports que CHARLES-MARIE de la CONDAMINE fit à l'académie de Sciences de Paris sur son voyage en Amazonie (Amérique du Sud) dans la période 1736 - 1744 . Peu après, le caoutchouc a été utilisé pour un certain nombre d'applications (on cite que Charles et Robert utilisèrent pour leur aérostats à l'hydrogène un tissu de toile caoutchoutée) . Le caoutchouc restait toutefois un matériaux visqueux, souple et assez plastique, dont les propriétés mécaniques se détérioraient au fur et à mesure de l'élévation de température . Ce fut en 1838, que HAYWARD découvrit la " SOLARISATION " par laquelle ces défauts s'atténuent en surface, en mélangeant du soufre au caoutchouc et en l'exposant au soleil . En 1841, Charles GOODYEAR étendit à toute la masse le procédé qui prit le nom de " VULCANISATION " . Ces événements marquèrent le début du développement industriel du caoutchouc .

Jusqu'en 1930, on utilise pratiquement que du caoutchouc naturel, et c'est sur lui que fut fondée toute l'industrie de transformation. Entretemps, la recherche sur les caoutchoucs synthétiques et leur utilisation se développaient pour donner naissance en 1930 à l'industrie des caoutchoucs synthétiques. Cette dernière a grandi peu à peu durant la seconde guerre mondiale et dans la période qui suivit ; aujourd'hui, elle est en train de dépasser celle du caoutchouc naturel .

On prévoit que, dans le futur, le caoutchouc sythetique devra pratiquement supporter seul l'accroissement de la consommation, les plantations de caoutchouc naturel ne pouvant s'accroître au-delà d'une certain limite . Notons que actuellement la majeure partie de la production du caoutchouc sert à alimenter l'industrie du pneumatique .

I. 2 - DEVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE DU CAOUTCHOUC

Le developpement extraordinaire de l'industrie de caoutchouc à cause de ses applications particulières s'exprime bien par les chiffres de production aux différentes époques . La consommation mondiale était évaluée à 25 t environ en 1830 . En 1900, les arbres non organisés en plantation produisaient 35000 t, mais la culture en plantation s commençait à s'organiser dès 1910, fait qui a impliqué une production de 1; 000 000 t en 1934 .

TABLEAU DES PRODUCTIONS AUX DIFFERENTES EPOQUES

Années	Production (t)	Caoutchouc naturel	Caoutchouc sythetiq.
1939		62.500	1. 000. 000
1944		312.000	750. 000
1950		1.562.000	550. 000
1955		1.565.000	1. 000. 000
1960		1.560.000	1;630. 000
1974		3.700.000	7. 350. 000
1975		3.250.000	6. 500. 000
1976		3.500.000	7. 250. 000



II. 1 - DEFINITION :

Les elastomeres sont des materiaux caoutchoutiques doues de propriete de haute elasticite .

Sous l'effet d'une contrainte σ tout materiau elastomerique se de- tant suivant l'axe de la traction; l'orsque cesse l'application de la contrainte le caoutchouc se retracte et reprend approximativement sa longueur initiale .



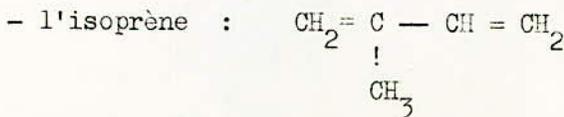
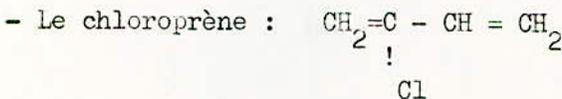
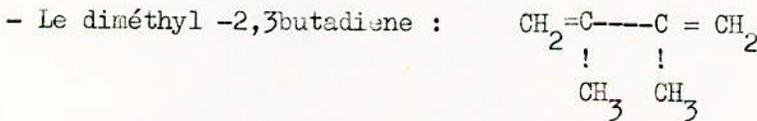
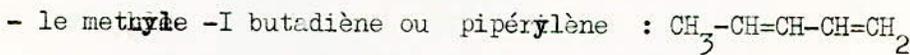
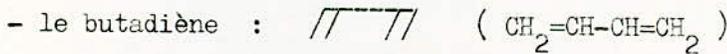
Parmi les elastomeres on distingue deux categoris : Les materiaux a l'etat naturel et les produit de synthese .

II. 2 - ETAT NATUREL .

Les caoutchoucs naturels les plus connues sont respectivement l'HEVEA et le GUTTA - PERCHA . Pour recueillir la seve,d'une arbre a caoutchouc en pratique sur le tronc une entaille en forme de V de maniere a sectionner le reseau des miniscules vaisseaux de latex contenus dans l'ecorce . Ces vaisseaux s'entre croisent dans la couche interieur de l'arbre de consistance mole .

II. 3 - CAOUTCHOUC SYNTHETIQUE

Differents dienes conjugues polymerises presentent des proprietes caoutchoutiques . Parmi ces monomeres citons



Aux matériaux synthétiques créés dès avant la seconde guerre mondiale buna Set N , néoprène et butyle, sont venus s'ajouter toute une série de produits . Ainsi, le caoutchouc à base de silicone d'une bonne tenue à la chaleur et au froid, est employé aujourd'hui comme revêtement des tuyères des missiles comme isolant de la coupole qui abrite les instruments de guidage des avions à réaction . Le caoutchouc à base de silicone est également employé dans les appareils spatiaux pour les joints et aussi comme isolant en raison de l'élasticité qu'il garde même aux basses températures .

Il convient d'ajouter enfin le POLYURETHANE, caoutchouc à usages multiples qui peut revêtir l'aspect d'une mousse pesant $32 \text{ Kg} / \text{m}^3$ à peine et présenter la dureté de l'ivoire avec une densité correspondant à $1120 \text{ Kg} / \text{m}^3$

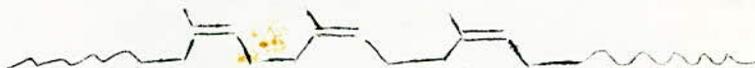
Mais c'est sans doute le POLY-ISOPRENE, mis sur le marché mondial vers la fin des années 50, qui constitue le meilleur caoutchouc synthétique . Il ne se distingue en rien du caoutchouc naturel, sauf par son origine . Les avantages et les inconvénients de l'un et de l'autre sont exactement les mêmes .

II. 4 - MICROSTRUCTURE

L'analyse par IR & RMN d'un caoutchouc de synthèse a permis de mettre en évidence différents modes d'addition du motif monomérique - c'est ce que l'on appelle la microstructure du polymère .

Ainsi le polyisomère peut exister sous quatre microstructures différentes dépendant de l'enchaînement des motifs monomères .

- microstructure I-4 cis

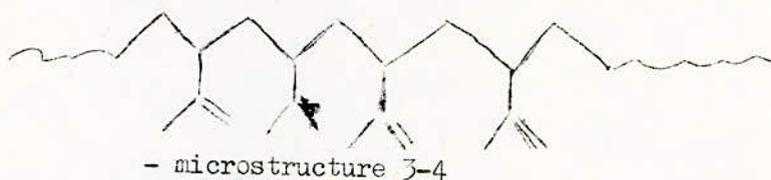


- microstructure I-4 trans



microstructure I-2





Si le polyisoprène peut avoir quatre microstructures différentes par contre le polybutadiène du fait de la symétrie de la molécule monomérique n'en aura que trois (I-4 cis, I-4 trans , I-2 ou 3-4)

Les testes mécaniques effectués sur les échantillons ont montré que les propriétés élastiques étaient maximales pour les polymères à structure préférentielle I-4 cis .

C'est la raison pour laquelle industriellement on essaie de favoriser cette microstructure I-4 cis . Elle est obtenue préférentiellement avec les organolithiens comme amorceur en milieu non polaire, alors qu'elle est annihilée en milieu polaire .

	Solvant	% I-4 cis	% I-4 trans	% I-2	% 3-4
Polyisoprène	Heptane	93	0	0	7
	Ether	0	49	5	46
	T H F	0	33	16	51

Par comparaison, les caoutchoucs naturels présentent la microstructure suivante .

	% I-4 cis	% I-4 trans	% I-2	% 3-4
HEVEA	97,8	0	0	2,2
GUTTA-PERCHA	0	98,7	0	1,3

On notera que le Gutta Percha présente une forte microstructure I-4 trans . On cherchera par une isomérisation cis-trans à transformer environ 50 % de la structure trans en cis .

II. 5 - CARACTERES GENERAUX DES ELASTOMERES

Les élastomères présentent deux caractères principaux : l'inertie chimique et une grande élasticité . Le premier caractère est commun à un grand nombre de produits mais le second est vraiment caractéristique des élastomères (par exemple l'allongement à la rupture pour l'Aluminium est de 3 % alors que pour le caoutchouc vulcanisé il est de 1.100 % !). Cette élasticité est due à une structure en chaîne et à une certaine liberté de rotation autour des liaisons C-C. Les chaînes élevées et superposées, n'étant pas liées entre-elles, peuvent glisser les unes sur les autres : C'est l'origine de la plasticité des caoutchocs à l'état brut . Pour limiter ce glissement il faut donc créer des ponts entre les chaînes, c'est le but de la vulcanisation .

Les propriétés générales des élastomères dépendent de la saturation de la chaîne . On distingue deux types de chaînes : saturées et non saturées . Parmi les élastomères à chaînes non saturées, on peut citer le caoutchouc naturel, le poly-isoprène de synthèse, le polybutadiène . Ces produits sont sensibles à l'oxydation et surtout à l'ozone qui attaque les doubles liaisons en provoquant des ruptures de chaînes . Il faut donc les protéger des polymères qui créent l'ozone (en particulier de la lumière) et des réactifs chimiques agissant sur les doubles liaisons . Parmi les chaînes saturées on distingue les chaînes carbonées telles que l'éthylène propylène, les copolymères fluorés, les silicones poly-uréthanes etc ... Ces produits sont insensibles à l'oxydation par l'ozone le poly chloroprène constitue une exception, car en dépit de sa structure insaturée il résiste à l'oxydation, probablement grâce à la présence de l'atome de chlore .

II. 6 - APERCU SUR LE TRAVAIL DU CAOUTCHOUC .

Les articles en caoutchouc sont produits par les industries de transformation, suivant un cycle d'opération de caractère général valable pour tous les types d'élastomères : travail du polymère , mélange, usinage, et vulcanisation .

a) Le travail du polymère ou " mastication " est accompli dans des machines à cylindres, dans des malaxeurs fermés ou dans des extrudeuses . Le polymère subit sous l'action mécanique une dégradation qui le déchiquète et le rendi-
plastique, apte à recevoir les charges de renforcement et les vulganisant . Actuel-
lement il n'est plus nécessaire de faire subir une plastification au caoutchouc
brut, car il présente déjà le caractère de mollesse satisfaisante .

b) L'opération du mélange est accomplie dans les mêmes machines aussitôt
après . On ajoute le noir de carbone ou les charges blanches à base de selice,
de Kaolin (variété d'argile) de carbonate de calcium, les plastifiant, les
anti oxygénés, les accélérateurs, le soufre et les ingrédients nécessaires à la
vulganisation . Les formulations de mélange varient avec le type d'élastomère
utilisé est avec les caractéristiques du produit vulcanisé que l'on veut obtenir

c) L'usinage et l'opération de calandrage (avec laquelle on obtient
des plaques) ou d'extrusion (pour les tuyaux et les profilés). Dans le cas
de caoutchoutage des tissus on utilise des calandres à plusieurs cylindres .

d) On passe ensuite à la confection de l'article en combinant le matériau
caoutchouteux avec son éventuel support de métal, de tissu ou autre, de façon à
pouvoir envoyer à la vulganisation une structure bien définie . La fabrication
des pneus a lieu sur des tambours rotatifs sur lesquels sont appliquées les
différentes couches de toilecaoutchoutée, les bords en fil métallique et l'en-
semble extrudé carcasse chape .

e) Le stade final est la vulganisation qui est effectuée d'habitude
dans des presses hydrauliques chauffées à la vapeur où le matériau est pressé
dans un moule de la forme désirée et y séjourné le temps nécessaire . Les
pneus sont vulganisés dans des presses en cloche disposant au préalable d'une
âme interne constituée par une robuste chambre à air contenant de la vapeur ou
de l'eau sous pression . L'ensemble toile caoutchouc est pressé autour de l'âme
et prend ainsi sa forme définitive .

II. 7 - LE VIEILLISSEMENT DE CAOUTCHOUC .

La stabilité au vieillissement du caoutchouc est influencé grandement par l'action de la chaleur, de la lumière et des agents atmosphériques surtout l'ozone . La présence de liaisons non saturées dans la chaîne favorise l'attaque oxydante . L'action d'un photon ou d'un radical peut amorcer une réaction d'oxydation en chaîne qui conduit à la dégradation du polymère . La présence de métaux comme le cuivre ou le manganèse peut catalyser l'action d'oxydation . La stabilisation des élastomères contre le vieillissement a lieu en ajoutant au mélange des antioxydants .

Quand l'élastomère se trouve sous tension ou en état de contrainte dynamique, l'ozone (à l'état de traces dans l'air) agit sur les liaisons non saturées des différents élastomères . Une faible action de défense est exercée par certaines cires incorporées dans le polymère, mais on préfère employer des antiozonants spécifiques tels que les dérivés de la diphenyl - p phénylène diamine .

L'action de la lumière sur le caoutchouc facilite l'oxydation de la surface et provoque des fissures . Les responsables de cette action sont : Les radiations U.V de longueur d'onde inférieure à $3800 \overset{\circ}{\text{Å}}$ qui possèdent une énergie de 80 K cal/mole capable de scinder la liaison - C - C - . Les substances qui absorbent ces radiations agissent tant que stabilisants. Une certaine action d'inhibition est développée par le noir de carbone pour les pneumatiques .

On utilise également des adjuvants . Ce sont des agents de protection contre l'oxygène et l'ozone constitués principalement de résines qui remédient au manque de " collants " des caoutchoucs géants dans la fabrication des articles confectionnés .

CHAPITRE III. VULGANISATION DES CAOUTCHOUCS NATUREL & SYNTHETIQUES

I. INTRODUCTION .

La découverte de la vulganisation a ouvert de nouveaux domaines d'application de caoutchouc . Ce produit exceptionnel a pu être en effet transformé, sous l'action du soufre et de la chaleur, en une substance non poisseuse plus stable vis-a-vis de la chaleur et de la lumière et résistant mieux à la déformation que la gomme initiale .

Pendant longtemps, on s'est contenté, pour apprécier l'état de vulganisation d'une caoutchouc de déterminer :

- a) son module c'est à dire l'effort par unité de section droite de l'échantillon qu'il faut exercer pour allonger le caoutchouc d'une quantité fixe .
- b) La résistance à la traction c'est à dire l'effort par unité de section droite de l'éprouvette qu'il faut exercer pour rompre cet échantillon .

L'expérience montre par exemple que une éprouvette de feuille fumée a une résistance à la traction avant vulganisation de dix sept (17) kg/cm^2 .

Si on mélange ce même caoutchouc avec du soufre dans la proportion de huit (8) parties de soufre pour 100 parties de caoutchouc, et si on chauffe le mélange sous pression dans un moule convenable, à la température de 141°C on obtient un produit qui, après refroidissement à une résistance à la traction de $250 \text{ kg}/\text{cm}^2$, et un module de $25 \text{ kg} / \text{cm}^2$ pour un allongement de 500 % .

On découvre ensuite que la réaction entre le soufre et le caoutchouc pouvait être accélérée par la présence de certains oxydes métalliques notamment l'oxyde de zinc et la litharge ce qui permet ainsi de chauffer la gomme moins longtemps et de réduire les réactions de dégradation . Ces additifs ont aussi pour effet d'augmenter les cadences .

Jusqu'en 1906 ; les progrès réalisés dans le domaine de la vulganisation furent peu importants . Il fallut attendre la découverte de OENSLAGER pour se rendre compte que l'aniline et certains de ses dérivés en particulier la Thio carbanilide , permettent d'accélérée encore plus la vulganisation et de réduire la proportion de soufre nécessaire .

Depuis cette date de nombreuses substances ont été utilisées pour accélérer la vulcanisation des mélanges de caoutchouc l'une des plus important étant le Mercaptobenzothiazole .



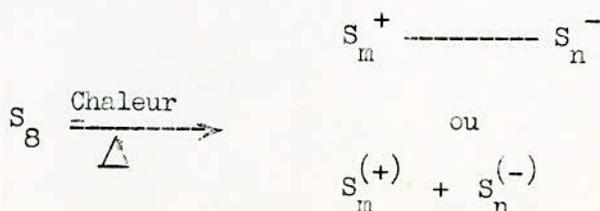
Dont l'action a été signalée pour la première fois en 1921 .

III. 2 - MECANISME DE LA VULCANISATION .

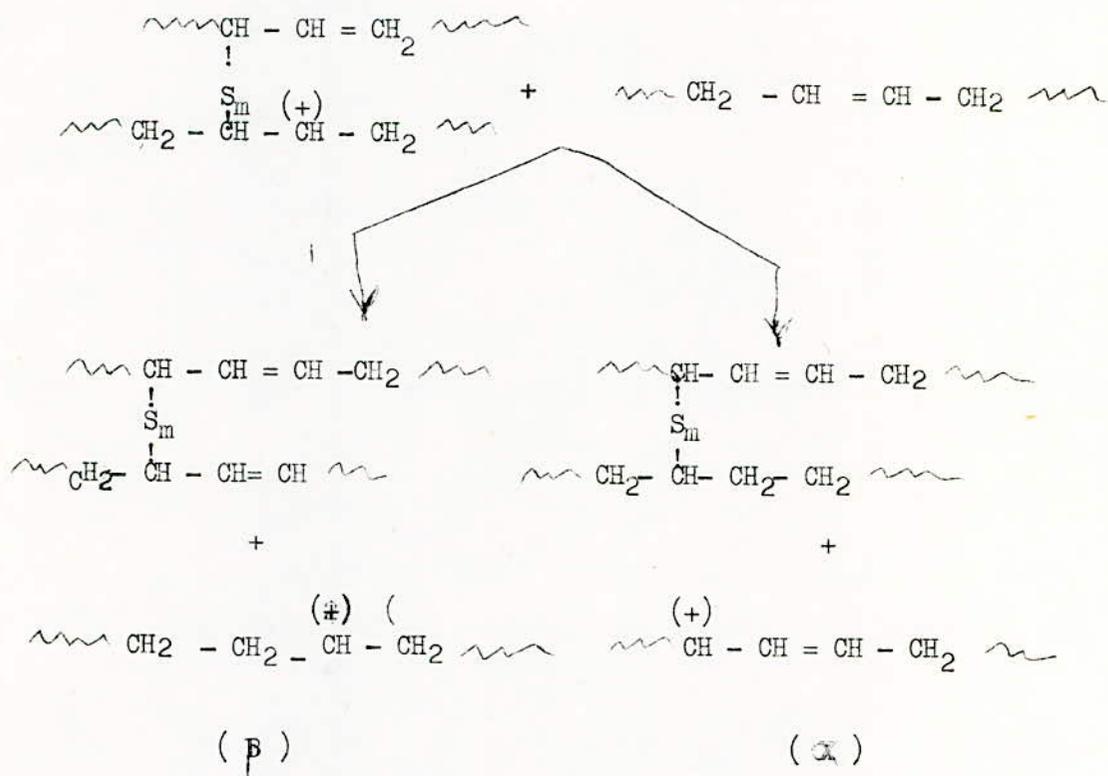
Bien que la vulcanisation par le soufre ait été étudié dès les travaux de GOODYEAR en 1839, sous mécanisme est encore mal élucidé (I-2-3). Des mécanismes radicalaires ont été invoqué dans le passé pour rendre compte des réactions de vulcanisation . Cependant, des travaux récents (4) semblent indiquer que la réaction procède par un mécanisme ionique . En effet, les inhibiteurs radicalaires n'affectent pas la réaction de vulcanisation par le soufre . D'autre part la présence de radicaux n'a pas été détecté par résonance paramagnétique électronique (RPE - ESR) au cours de la réaction . Par contre il a été montré que la vulcanisation est accélérée par des acides organiques ou des bases ainsi que par l'utilisation de solvants à constante diélectrique élevée, ce qui confirme bien le caractère ionique de la réaction du soufre au cours de la vulcanisation .

La réticulation ionique peut être considérée comme une réaction en chaîne .

L'étape d'amorçage conduit à un ion sulfonium par réaction du polymère avec le soufre soit sous forme polarisée soit sous forme de paire d'ions .

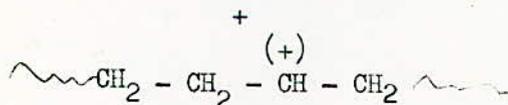
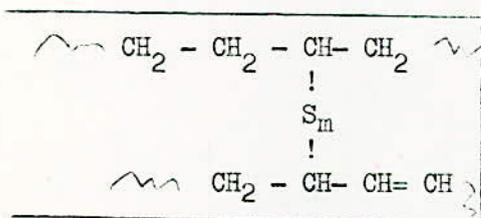
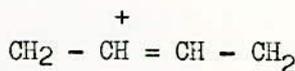
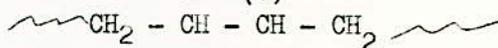
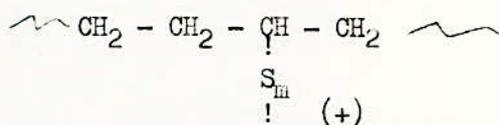
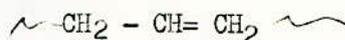
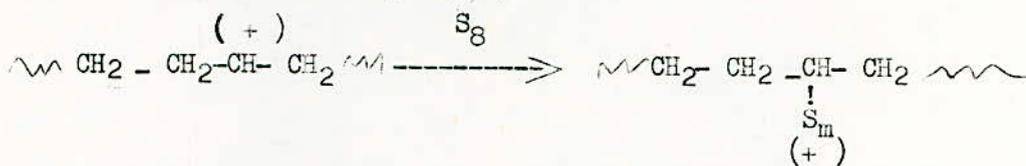


L'espèce cationique ainsi formée peut réagir à son tour avec une chaîne polymérique pour régénérer soit par arrachement d'hydrure, soit par transfert de protons respectivement les macrocations (α) et (β), avec formation de polymère vulcanisé.

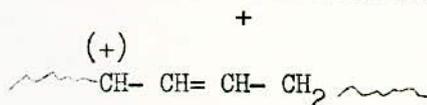
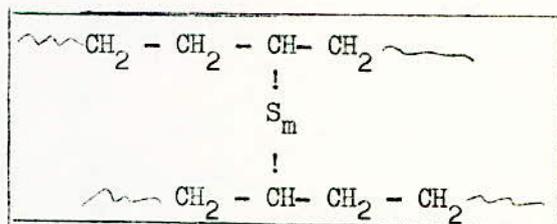


... / ...

L'espèce cationique (β) conduit à :



(β)



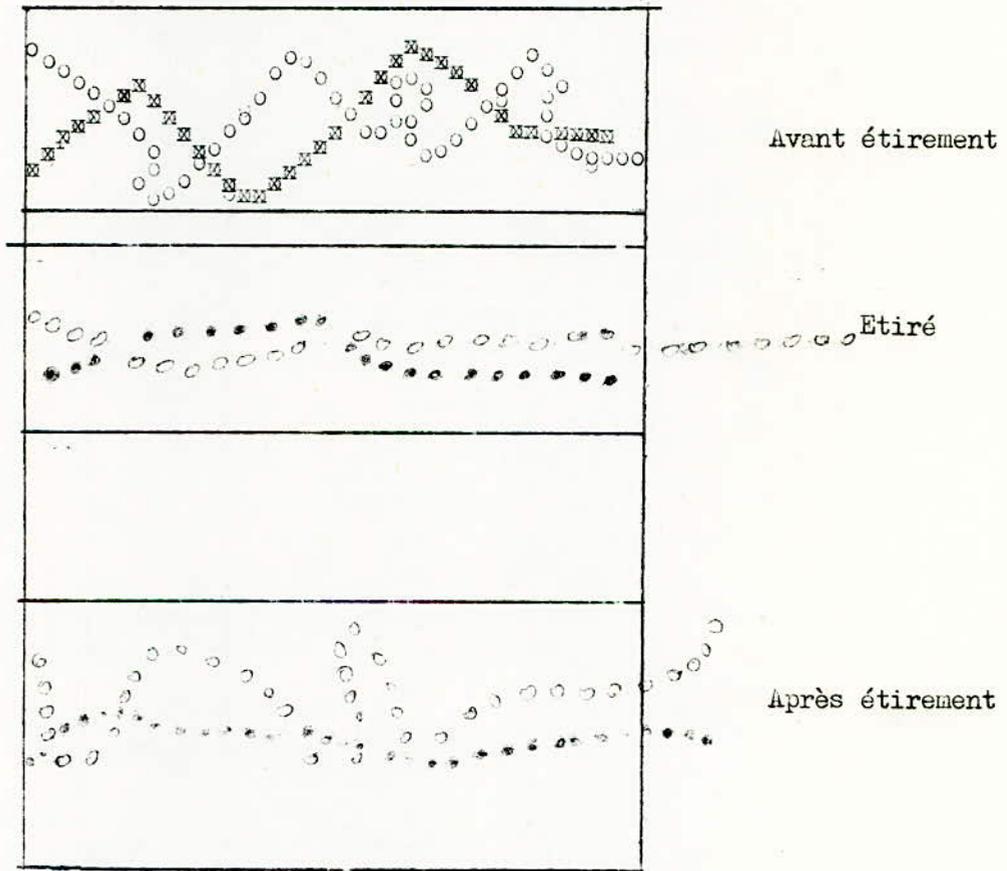
(α)

Notons que le % S ponté est de l'ordre de 6 à 8%. Si le %S augmente on diminue la grandeur des mailles du réseau qui a pour effet de diminuer les propriétés élastiques du vulcanisat. Ainsi pour 32% en soufre on obtient une substance dure et rigide, l'EBONITE.

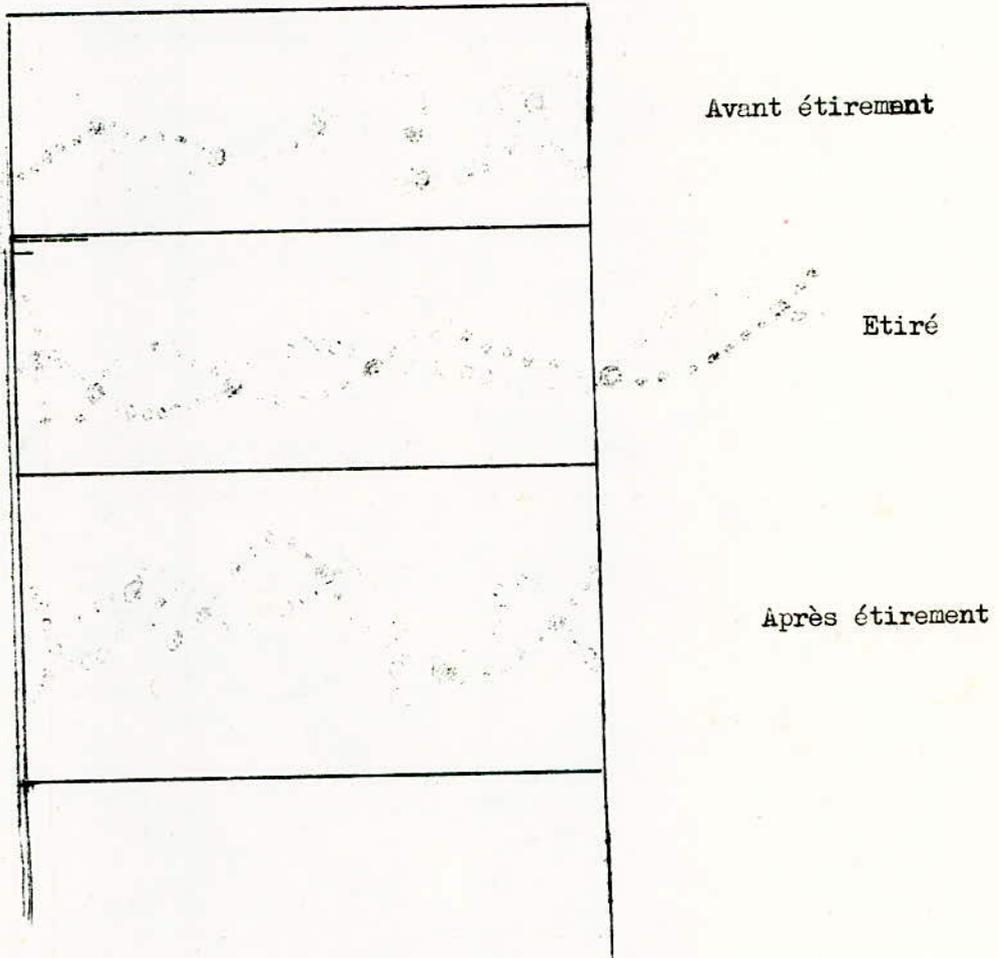
III- 3 PROPRIETES MECANIKES DES VULCANISATS

I.) Influence de la vulcanisation

Lorsqu' on étire le caoutchouc non vulcanisé, il ne retrouve plus son état primitif . N'étant pas reliées entre elles, comme elles le sont dans le caoutchouc vulcanisé, les chaines glissent les unes sur les autres et ne peuvent plus retrouver leur position initiale .



Par contre, lorsqu'on étire le caoutchouc vulcanisé, il garde son élasticité . Les ponts de réticulation créés par le soufre entre les chaînes macromoléculaires les empêchent de glisser les unes sur les autres . Dès que l'on relâche le caoutchouc vulcanisé, les chaînes reprennent leur position initiale et le caoutchouc retrouve sa consistance et son élasticité .



2.) Test mécanique

2^e) TESTE PHYSIQUE OU MECANIQUE.

Si on trace toutes les courbes représentant la résistance à la traction et le module de vulcanisats de caoutchouc ainsi accélérés en fonction de la durée de vulcanisation, on obtient deux courbes analogues à celle qui sont représentées sur la figure I .

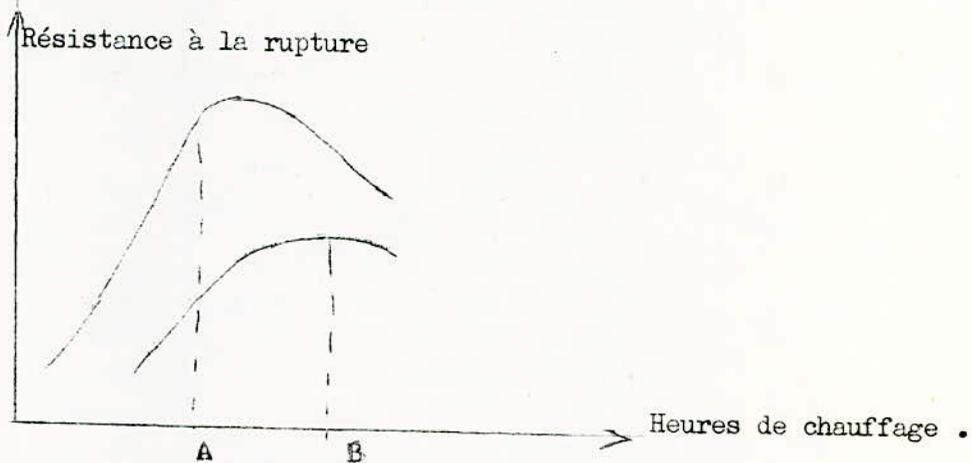


Fig. I Resistance à la traction (courbe 1)
module en fonction de la durée de vulcanisation (courbe 2)

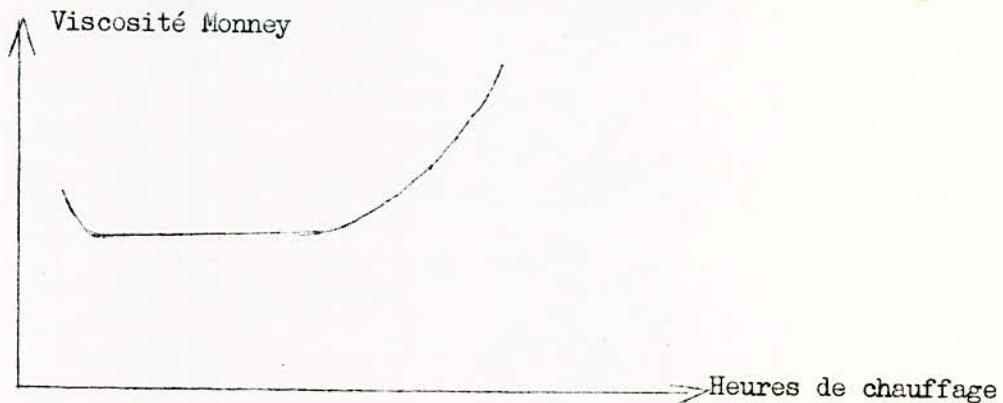


Fig. 2 Variation de la plasticité Mooney en fonction de la durée de la vulcanisation .

Et on s'aperçoit que les conditions de vulcanisation qui donnent la meilleure résistance à la traction (I) ne sont pas les mêmes que celles qui permettent d'obtenir le module optimum (II). Les vulcanisats qui ont été soumis à une vulcanisation plus prolongée que celle nécessaire pour l'obtention du module optimum subissent ce qu'on appelle le phénomène de réversion tandis que ceux dont la vulcanisation dépasse le temps correspondant à la résistance à la traction optimum sont dits survulcanisés .

CHAPITRE IV.

PARTIE THEORIQUE

IV. 1 - Détermination du temps de cuisson des pneus par la méthode analytique

Au laboratoire, on étudie les propriétés des élastomères vulcanisés en fonction du temps de vulcanisation, pour pouvoir déterminer par la suite les conditions optimales d'une bonne vulcanisation. Ces dernières conditions ne sont pas directement accessibles pour les pneus, car les échantillons soumis aux essais doivent avoir une forme définie et ne doivent pas renfermer de fibres.

IV. 2 - Détermination du temps optimale de vulcanisation.

L'obtention de cette donnée importante résulte de l'exploitation de la courbe expérimentale $T = f(\tau)$, où T et τ représentent respectivement la température (en $^{\circ}\text{C}$) et le temps de vulcanisation. L'exploitation de cette courbe demande à son tour la connaissance de certains paramètres que l'on définit ci-après.

a) Le coefficient de vulcanisation : K_V

K_V est défini par la relation

$$K_V = \frac{\tau_{t_0}}{\tau_{t_1}}$$

τ_{t_0} est le temps minimum de vulcanisation nécessaire pour obtenir des propriétés quelconques à une température donnée.

τ_{t_1} est le temps minimum pour obtenir les mêmes propriétés que celles définies pour τ_{t_0} , mais à une température qui excède de 10°C celle de t_0 .

b) L'effet de vulcanisation : E_V

Il permet de décrire l'avancement absolu du processus quand l'influence des conditions opératoires sont ignorées. On montre que si deux échantillons ont la même valeur de E_V , ils ont alors les mêmes propriétés mécaniques.

c) L'intensité de vulcanisation : I_V

Ce paramètre peut être considéré comme la vitesse de variation de E_V .

$$I_{Vm} = \frac{E_V}{C_2 - C_I}$$

I_{Vm} représente l'intensité moyenne de vulcanisation entre C_2 et C_I . Par ailleurs, I_{Vm} varie avec la température selon la relation

$$I_{VtI} = I_{Vto} - K_V \left[\frac{(t_1 - t_0)}{10} \right]$$

Pour un échantillon donné, les paramètres mentionnés ci-dessus (optimum de vulcanisation et E_V correspondant) sont déterminés en premier lieu au cours d'essais effectués au laboratoire. On relève ensuite le graphe : $T = f(C)$ en un point choisi du pneu grâce à un thermocouple. L'effet de vulcanisation est déterminé au moyen de la relation.

$$E_V = \int_{C_I}^{C_2} I_V dC.$$

Si E_V s'avère insuffisant, on doit prolonger le temps de vulcanisation, et les conditions contraires, il faut le diminuer.

Cependant, il est à signaler que cette méthode des thermocouples présente certaines imperfections d'après LEVITIN. I, KICELEVA. L (?),

✕ a - On remarque que les échantillons qui ont la même valeur de E_V n'ont pas toujours les mêmes propriétés mécaniques.

✕ b - Le degré de cuisson ne peut être déterminé que durant l'opération de vulcanisation.

✕ c - Le pneu ayant servi d'échantillon pour les essais n'est plus utilisable.

✕ d - La méthode présente certaines difficultés d'exécution, voire une mauvaise reproductibilité. De plus E_V ne permet pas de décrire d'une façon stricte le processus car on a constaté qu'il augmente anormalement, tandis que la vulcanisation a été déjà terminée.

Néanmoins, il existe une meilleure méthode pour atteindre le but fixé et qui est la méthode analytique .

Du fait que les doubles liaisons présente dans la chaîne sont en grand excès par rapport au soufre, la réaction de vulcanisation est considérée comme une réaction pseudomonoléculaire (autrement dit la concentration en doubles liaisons reste presque inchangée durant le processus et de ce fait, il en résulte la présence de soufre non liée dans les pneumatiques). Alors :

$$r = \frac{d}{dt} c = Kc$$

est la vitesse de réaction, K sa constante à T donnée et c la concentration en soufre .

Il importe cependant d'orienter les expériences en vue de l'obtention des propriétés mécaniques en fonction du % de soufre lié ou non lié, car ce sont ces propriétés qui déterminent les qualités du pneu .

Pour juger si la vulcanisation d'un point du pneu est bonne ou non, on se réfère aux échantillons du laboratoire du quel il est issu, en faisant une comparaison avec des échantillons standards optimalement des courbes donnant les propriétés mécaniques en fonction du soufre non lié ou lié . Il est plus préférable de se référer au soufre non lié les raisons suivantes :

a) Le soufre non lié est d'une répartition plus homogène au sein de la masse (car là où il ya plus de soufre non lié, la réaction est très rapide).

b) Sa variation au cours du temps donne une idée beaucoup plus précise sur le évolution du processus surtout dans sa phase finale; la reproductibilité est meilleure que pour celle du S. lié. En outre, l'analyse est plus rapide et plus facile .

Par ailleurs, on peut obtenir beaucoup plus de précision sur les résultats obtenus en utilisant une seconde méthode de détermination qui est celle de l'étude du gonflement en fonction du temps de vulcanisation; l'optimum de vulcanisation étant obtenu au point où le gonflement est minimal .

En conclusion, les avantages de la méthode analytique sont alors évident Elle est simple, peu anéreuse, plus facile à réaliser et la précision est très satisfaisante. Une surveillance sévère n'est pas requise pour la cuisson du peu un défaut quelconque (d'ordre macanique par exemple) autre que celui de la vulcanisation .

Cependant, un nombre réduit de défauts est lié à cette méthode .

a) On ne peut plus juger les effets de la vulcanisation quand la quantité présente de soufre non lié est inférieur à un seuil donné (en général 0,01)

b) Le corps du pneu présente généralement un défaut d'hanogénéité au sein de sa masse, ce qui a pour inconvénient de diminuer la précision des analyses .

3. DESCRIPTION DE LA METHODE ANALYTIQUE .

Les pneus sont généralement vulcanisés par le soufre. La présence de ZnO parmi les vulcanisats fait qu'il réagisse avec le soufre pou donner le ZnS. D'après MOCKER (2) , le point d'intersection des courbes qui donnent le taux de soufre transformés en ZnS en fonction du temps et celle entre la diminution du soufre non lié avec le temps correspondant à l'optimum de vulcanisation .

Cependant il s'est avéré que cette méthode ne donne pas de résultats satisfaisantes .

On ne peut pas diminuer la masse moleculaire moyenne des élastomères contenant du soufre non lié, par voie mécanique. Cette opération mécanique a normalement pour but d'augmenter la plasticite des élastomères, mais on ne peut arriver à ce but dans les conditions ou il ya presence de soufre .

La présence de soufre diminue les effets de reticulation qui sont dûs au rayonnement de courte longueur d'onde .

La présence de soufre non lié influence favorablement la durée de vie des elastomères .

Par ses raisons principales, l'analyse du soufre non lié par la méthode analytique constitue une étude importante et determinante dans le domaine des élastomères .

Le soufre se manifeste au sein des élastomères sous forme différentes :

I - Une partie du soufre que l'on peut retirer par extraction constitue le " soufre libre ". Cette partie comporte du soufre non lié c-à-d n'ayant pas réagi au cours de la vulcanisation, et du soufre lié aux ingrédients solubles tels que les accélérateurs; d'ailleurs on l'appelle souvent " soufre d'accélération, bien qu'il puisse provenir d'une autre origine (protéinique par exemple pour le caoutchouc naturel). Le soufre d'accélérateur étant très mobile et très actif, il peut donc se lier facilement au cours du processus de vulcanisation .

Dans la littérature on ne fait pas généralement de différence entre le soufre libre et le soufre non lié, car il est difficile de déterminer le soufre n.l seulement . La difficulté réside dans le fait, que le soufre des accélérateurs est si mobile qu'on peut le retrouver sous forme de soufre n.l .

2 - Le soufre lié .

On le retrouve lié soit au caoutchouc, soit aux ingrédients insolubles tels que le Ba SO_4 que l'on introduit peu souvent dans la charge, la plus grande part est celle du soufre lié au caoutchouc et celle qui nous intéresse le plus.

Pour déterminer la quantité de soufre lié, on soumet le caoutchouc ayant subi l'extraction du soufre n.l à une combustion. Les gaz qui y sont issus barbotent dans un bain oxygéné où le soufre est oxydé sous forme de SO_2 puis SO_3 et se transforme en $\text{H}_2 \text{SO}_4$. On procède ensuite à un dosage acidobasique pour pouvoir déterminer la quantité de soufre .

CHAPITRE IV - 3 Différentes méthodes pour la détermination du soufre non lié.

I^{er} Méthode :

Un échantillon de caoutchouc est soumis à l'extraction par solvant (l'acétone) pendant 24 heures. Le soufre extrait est ensuite oxydé par le brome en présence d'eau pour donner $\text{H}_2 \text{SO}_4$ selon la réaction .



✕ 3^{ème} Méthode

En Angleterre, HARDMAN & BARBEHAN ($\frac{1}{2}$), ont mis au point une nouvelle méthode déposée au BRITISH - STANDARD. Cette méthode recommande l'extraction à l'aide d'acétone dans lequel est plongé de la tourture de cuivre très mince. Le soufre non lié va réagir avec le Cu pour donner le CuS. L'action de HCl sur CuS libère le soufre sous forme de H₂S gazeux qui est recueilli dans un appareil spécial où il sera absorbé par l'acétate de cadmium. On procède ensuite à un dosage volumétrique par l'iode. Cette méthode donne de très bons résultats quels que soient les ingrédients additionnés notamment les accélérateurs. Cependant, cette méthode est longue et requiert en outre un personnel qualifié pour son exécution.

✕ 4^{ème} Méthode

Celle ci est en fait une variante de la méthode précédente qui repose sur les mêmes principes mais qui a l'avantage d'être rapide et simple. L'extraction se fait au moyen d'un mélange azéotrope d'ethanol et de toluène dans les proportions volumiques respectives 70 % V.S 30 %. Le soufre non lié s'allie au cuivre pour donner CuS. Ce dernier est disposé dans une nacelle de porcelaine que l'on introduit dans four tubulaire à une température aux alentours de 1100°C et dans lequel circule un courant d'air qui libère le soufre sous forme de SO₂ ou SO₃. Ces gaz recueillis à la sortie du four vont barboter dans de l'eau oxygénée où ils donneront du H₂SO₄. L'opération se termine par un dosage acido-basique.

L'expérience montre que le soufre est facilement extrait aux dépens des autres substances présentes et ceci est en concordance avec la théorie de la diffusion (la masse ^{molaire} du soufre est la plus petite de toutes les substances présentes).

✕ Remarque 1 : Le temps d'extraction dépend de la nature du caoutchouc. Dans le cas du caoutchouc naturel on peut observer que l'opération se déroule en une heure seulement pour un échantillon de 1 mm³.

✕ Remarque 2 : pour savoir si l'opération d'extraction est achevée ou non à un instant donné, on continue l'opération pendant 15 minutes sans cuivre, on introduit ensuite un petit copeau de Cu: si le Cu noircit c'est que l'extraction n'est pas finie.

* Remarque 3 : la tournure de cuivre que l'on utilise pour les expériences doit avoir une surface très propre et assez étendue . Pour parvenir à une surface très propre, on opère de la façon suivante :

La tournure de cuivre est chauffée jusqu'à incandescence puis trappée spontanément dans du méthanol . La tournure ainsi traitée présente une surface exempte de toute souillure . Cette opération a l'avantage d'assurer une bonne adhérence de la couche de CuS et lui évite d'être friable . En outre, une surface optimalement choisie permet une meilleure réaction avec le soufre non lié aux dépôts du soufre des accélérateurs .

Notre choix s'est porté sur la méthode n° 4 vu sa simplicité, le peu de temps qu'elle demande et la précision qu'elle permet d'avoir .

PARTIE
EXPERIMENTALE

CHAPITRE V.LE PNEU ET SES DIFFERENTES COUCHES

Le pneu contient 3 couches qui ont des propriétés différentes car elles ont issues de mélange différents .

1^o) La bande de roulement)

Elle doit être résistante à l'abrasion et au déchirement . Ces qualités sont obtenues grâce à l'incorporation de charges comme le noir de carbone qui a pour effet de durcir la gomme .

2^o) le corps)

Il doit avoir des propriétés intermédiaires à celle de la bande de roulement et de la carcasse .

3^o) la carcasse)

Elle doit résister aux différentes déformations sans se déchirer. Elle contient de ce fait des lubrifiants . C'est la partie la moins dure et donc la plus souple.

Les propriétés des différentes couches sont caractéristiques de chaque mélange

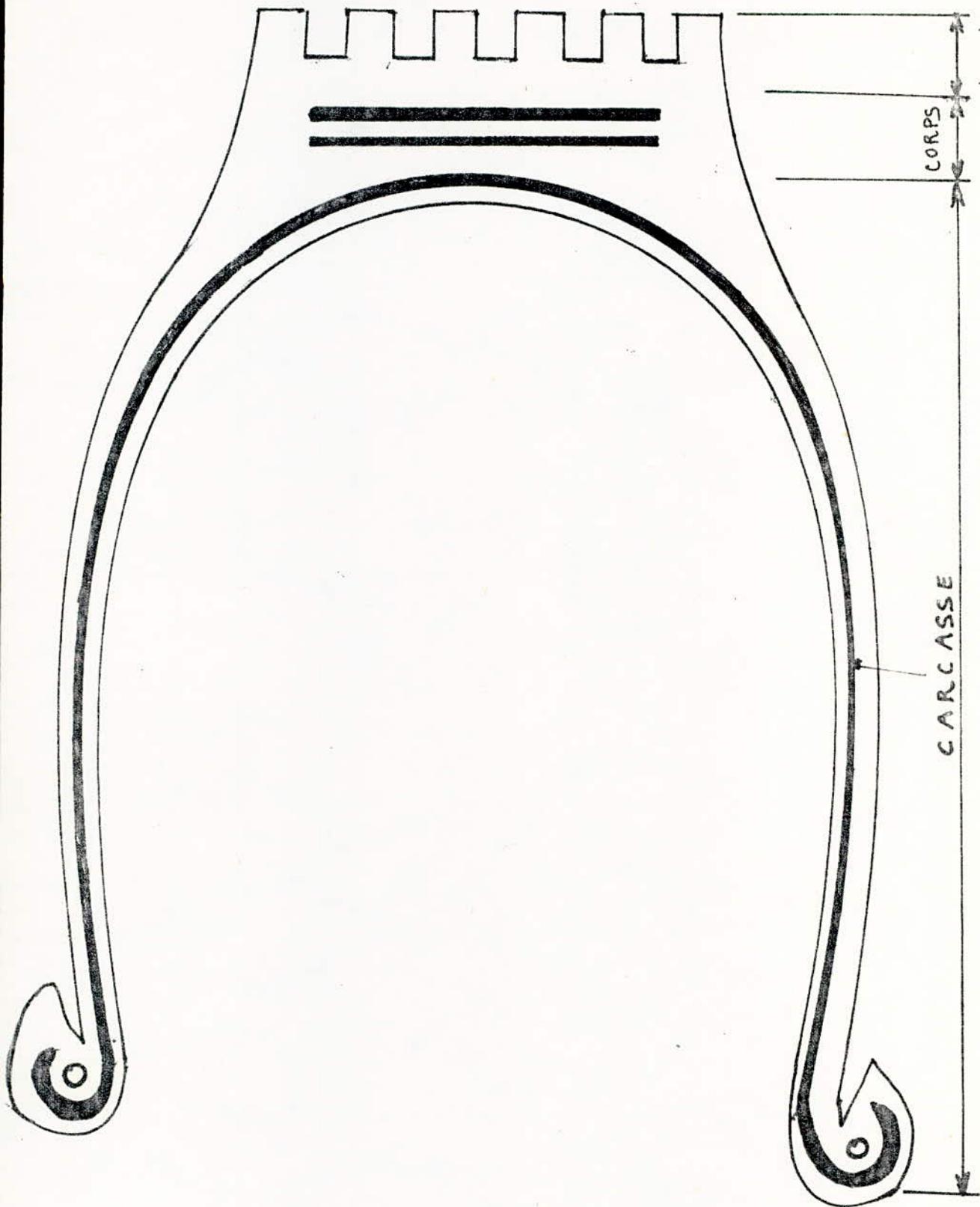
OPTIMISATION :

Les propriétés mécaniques ou le taux de gonflement par exemple permettent de contrôler les qualités maximales demandées à chaque couche. Ainsi l'optimisation peut être obtenue soit :

- a) par le temps de vulcanisation à une température fixe, nécessaire pour obtenir la meilleure résistance à la rupture (ancienne méthode)
- b) Soit par la connaissance du soufre non lié de l'échantillon (notre méthode)

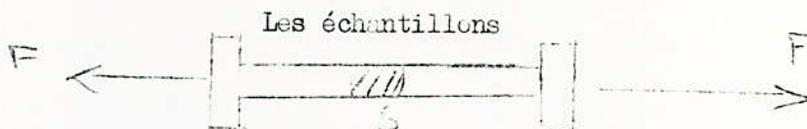
REMARQUE :

Par la résistance à la rupture et par le module μ 300 % on détermine l'optimum de vulcanisation qui constitue la plage de vulcanisation .



COUPE D'UN PNEU

V. 2.1 NOTATIONS & DEFINITIONS RELATIVES AUX ECHANTILLONS



σ : c'est la force par cm^2 nécessaire à la rupture d'un échantillon

μ : le module c'est la tension nécessaire pour étirer un échantillon jusqu'à 300 % de sa longueur

$\Sigma\%$: c'est la longueur maximale à laquelle l'échantillon se déchire exprimée en pourcentage par rapport à la longueur initiale .

$$\Sigma\% = \frac{L_f - L_0}{L_0} \times 100$$

D (dureté) : c'est la plus grande profondeur à laquelle peut pénétrer une aiguille poussée par un bas avec une force constante dans un caoutchouc, exprimée en degré chor .

R (L'elasticité) : c'est le pourcentage de la hauteur par rapport à la hauteur initiale à laquelle rebondit un ballon sur l'échantillon .

(L'abrasion) : c'est le volume en mm^3 usé pendant l'essai quand un échantillon de caoutchouc est resté frotté dans des conditions bien définies (le papier de verre, le temps, la pression, la qualité) .

V.2.2 LE TAUX DE GONFLEMENT .

A) définition :

Le taux de gonflement mentionné dans la partie théorique dépend du nombre de ponts qui existent entre les chaînes macromoléculaire. On définit le gonflement comme étant le rapport du poids d'un échantillon gonflé par absorption d'un solvant jusqu'à l'équilibre à celui du même échantillon avant immersion dans le solvant. Le taux de gonflement noté Q sera donc

$$Q = \frac{P_e}{P_o} \times 100\%$$

où P_e est le poids à l'équilibre

P_o est le poids avant traitement par le solvant .

b) détermination de taux de gonflement :

La détermination de taux de gonflement se fait selon la méthode de FLORY & REHNER. (5)

L'échantillon sur lequel on effectue l'essai doit être de forme rectangulaire, de poids 5 à 20 mg et d'épaisseur 0,5 mm. On dispose de 2 dessiccateurs contenant respectivement l'un le solvant approprié qui est le toluène dans notre cas, et l'autre contenant de l'éther éthylique. On se munit d'une balance automatique dont le plateau est surmonté d'une grille en cuivre reposant sur des pieds. L'échantillon est d'abord placé dans le dessiccateur contenant le toluène pendant une durée de 2 heures. On le retire ensuite au moyen de pincettes pour le plonger rapidement dans le dessiccateur à ether comme pour lui faire subir un rinçage rapide.

En le retirant ensuite, on déclenche aussitôt un chronomètre. Très vite on le place sur la grille de la balance qui permet l'accès à l'air pour vaporiser l'ether, et on effectue la pesée 30 sec à partir du déclenchement. On remet rapidement dans le premier dessiccateur.

Le toluène qui sert dans cette opération doit être de bonne pureté, et par ailleurs si on dispose de plusieurs échantillons, chacun d'eux doit avoir son matériel individuel (sauf la balance).

On opère ainsi autant de fois en portant à chaque fois sur un graphe $Q = f(t)$ les résultats obtenus jusqu'à ce que la courbe devienne asymptotique par une certaine valeur de Q .

V. 3.I DETERMINATION DU SOUFRE NON LIE .

I) Appareillage et produits nécessaires :

- soxlet figure (Page 31)
- four et appareil de dosage figure (Page 32)
- mélange aprotropé (70 cc $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{OH}$ + 30 cc toluène)
- fil de Cu $\phi = 0,1 \text{ mm}$
- NaOH 0,04 N
- Bleu de bromophénol 0,1 % dans 20 % de $\text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{OH}$
- $\text{H}_2 \text{O}_2$ 1 %
- 2 burettes
- $\text{CH}_3 \text{OH}$
- cristallisoire
- nacelle
- verre frité

V. 3. 2 MINIPULATION .

a) extraction :

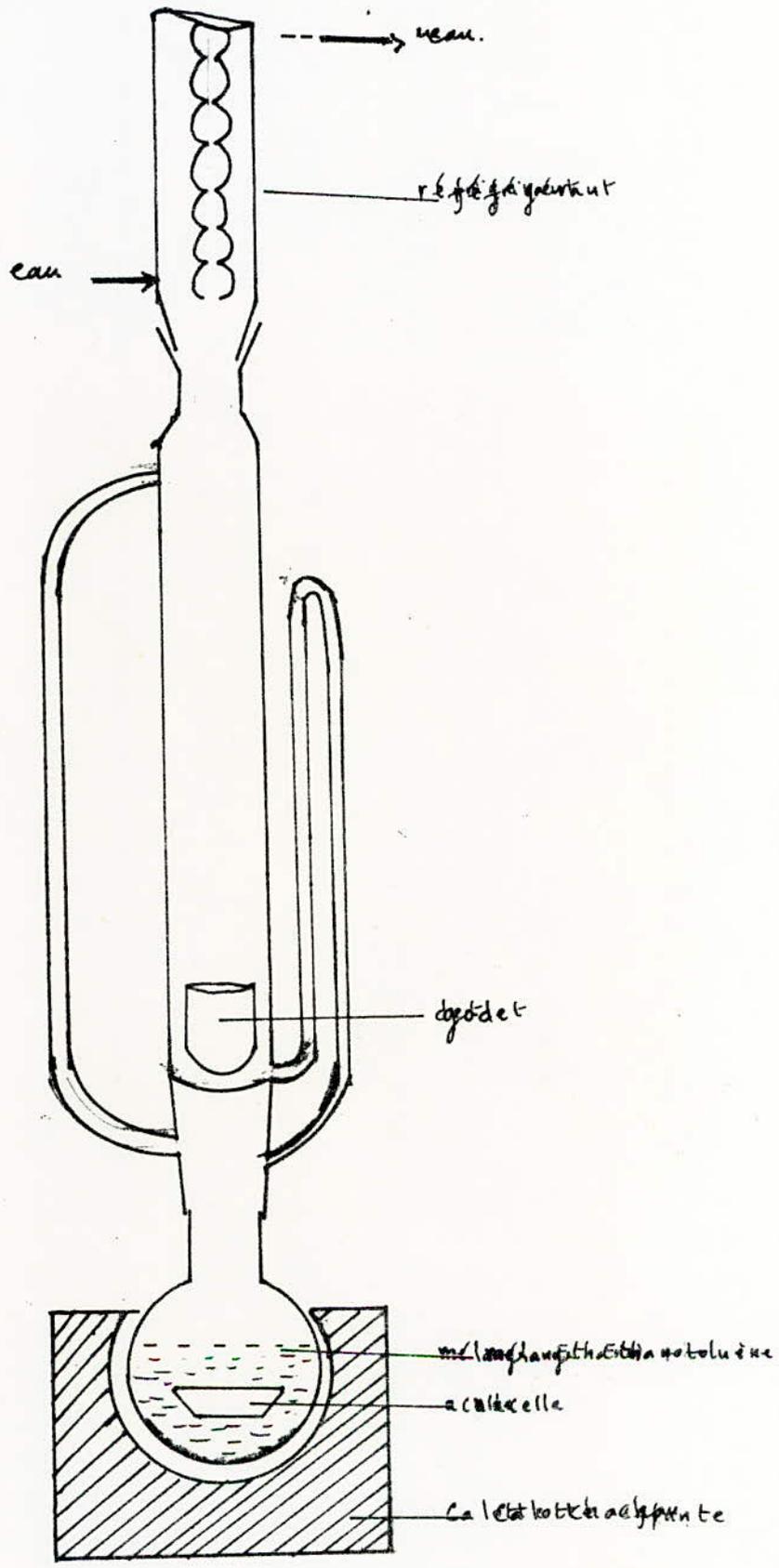
L'extraction du vulcanisatose fait dans un soxlet avec A E T A en presence du Cu (Page 31) . Le fil est posé dans un nacelle est réduit par le soufre il faut 0,7 g de Cu pour 1 mg de soufre la fin de l'extraction ou de la réaction du soufre avec le Cu peut être constaté à l'aide d'un bout de fil en cuivre plongé dans l' A E T A; il ne doit pas noirçir indéquant de ce fait que tout le soufre a réagit .

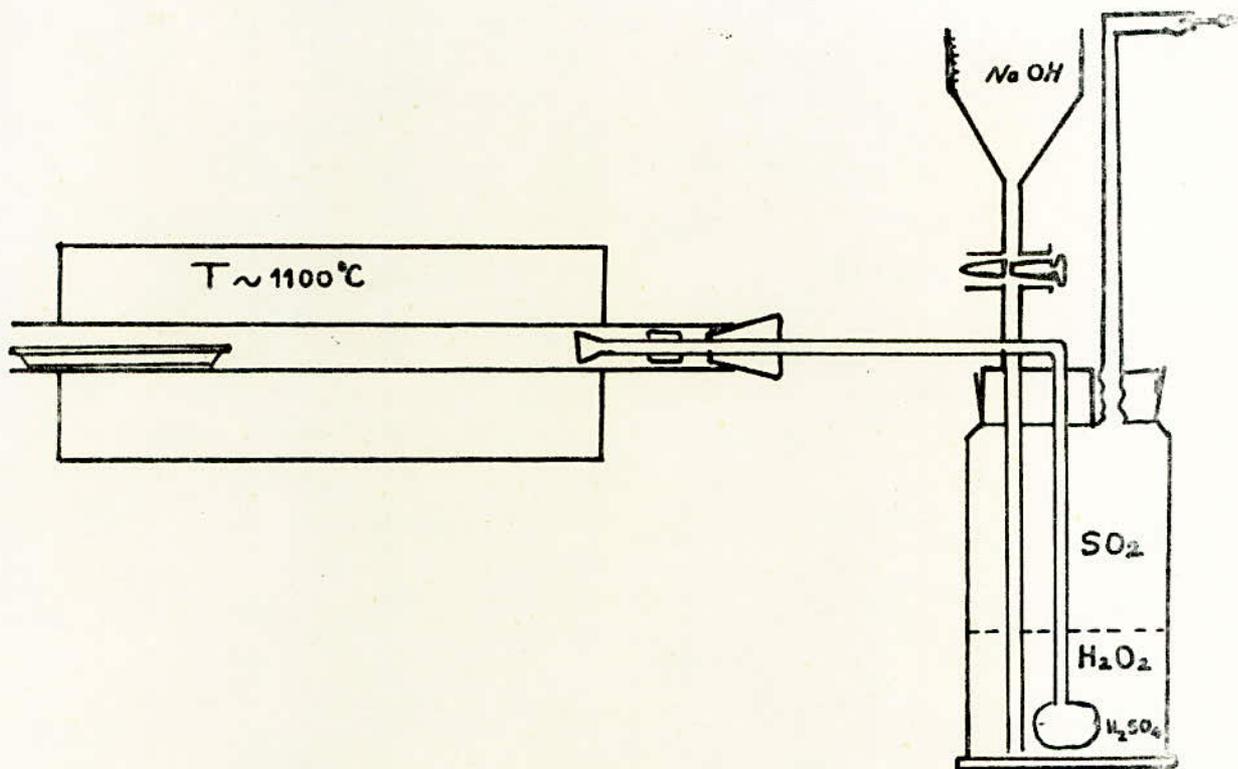
b) oxydation :

On retir de l' A E T A , la nacelle contenant le fil de Cu puis on le sèche à l'étuve de 105 °C pendant 00 à 15 mn . On ajoute 25 cc de H_2O_2 1 % dans le flacon d'adsorption plus 1 à 2 gouttes d'indicateur. On met la nacelle au milieu du tube chauffé à 1050 °C et fait passer à l'aide d'une pompe à eau une circulation d'air . Le SCu est oxydé respectivement en SO_2 puis en SO_3 et enfin H_2SO_4 ce qui permet de faire un dosage acido basique .

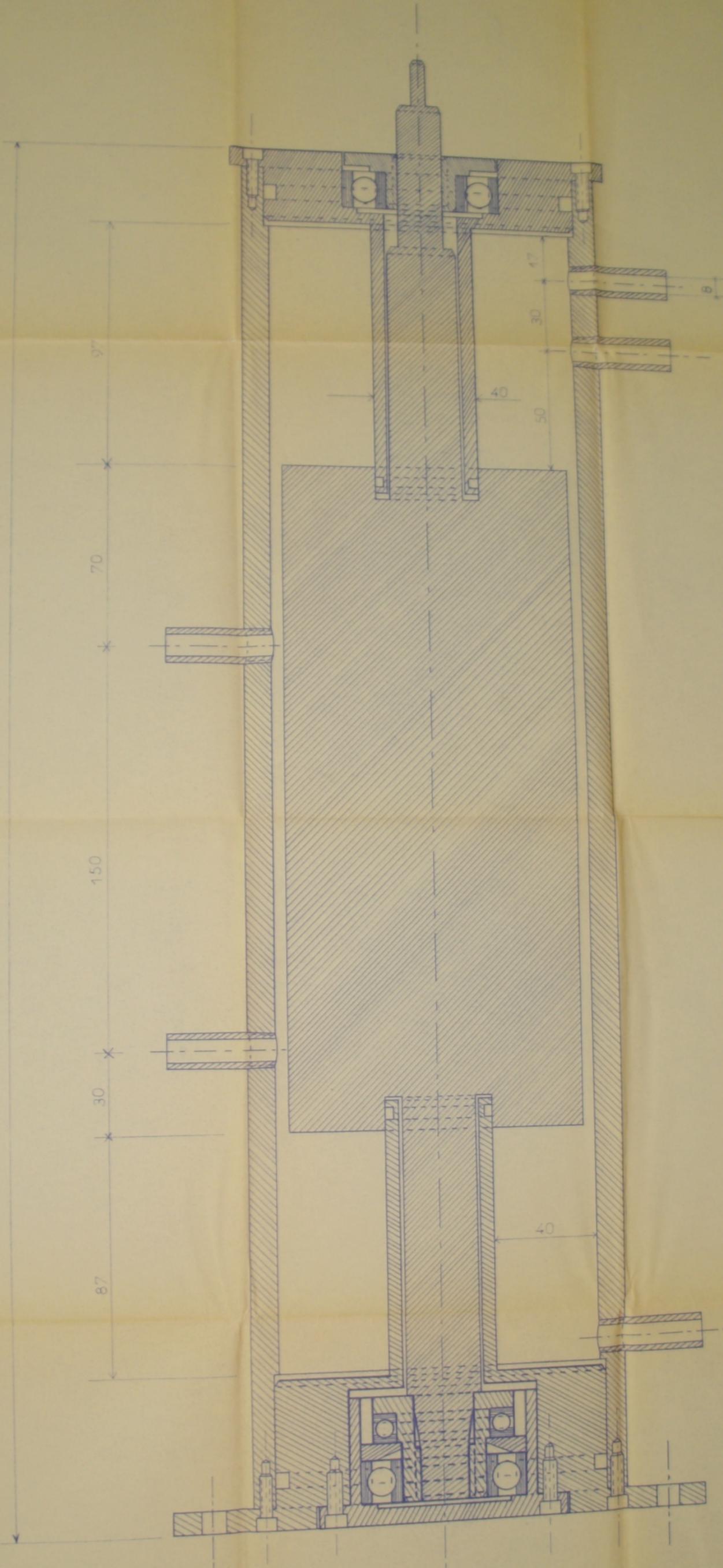
Pour plus de securité on dispose d'un deuxième flacon qui permet de recuperer eventuellement le SO_2 et SO_3 qui n'aurait pas réagit .

. SCHEMA DU SOXLÉT .





525



PCC0479
avant p.33

UNIVERSITE D'ALGER	ECOLE NATIONALE	POLYTECHNIQUE
PROJET DE	FIN D'ETUDES	échelle : 1
EXTRACTEUR		ACHOUR-ALBANE
A		Génie Chimique
CYLINDRES	COAXIAUX	

Le dosage est effectué au bout d'une dizaine de minutes jusqu'à décoloration de l'indicateur .

V. 3 - 3 .

VALIDITE DE LA METHODE

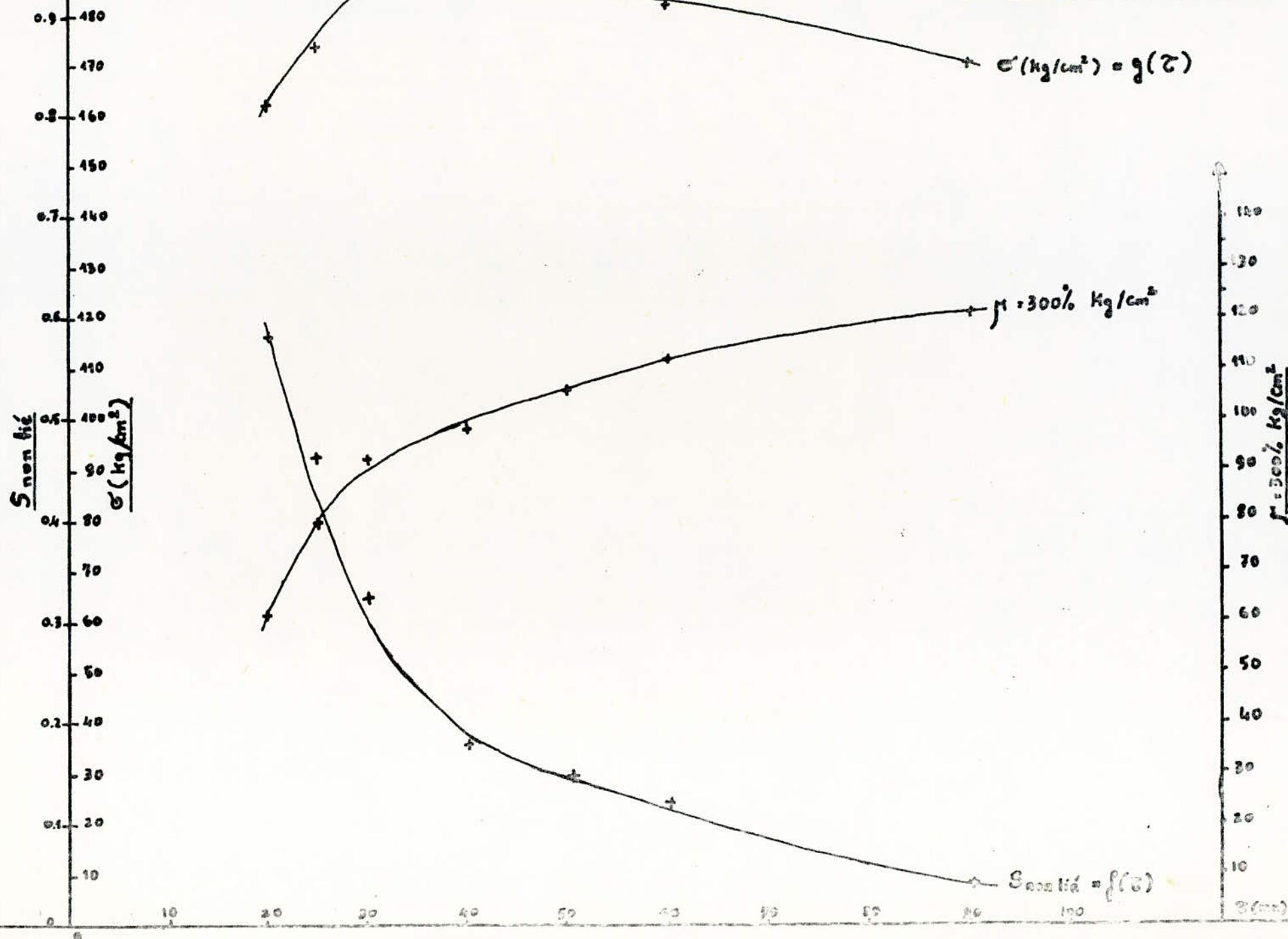
échantillon N°1	Soufre theorique	Soufre experimental	ecart
1	0,00200	0,00197	- 0,00003
2	0,00200	0,00200	0,00000
3	0,00200	0,00201	+ 0,00001
4	0,00200	0,00195	- 0,00005
5	0,00200	0,00204	+ 0,00004
6	0,00200	0,00200	0,00000
7	0,00200	0,00199	- 0,00001
8	0,00200	0,00202	+ 0,00002
9	0,00200	0,00205	+ 0,00005
10	0,00200	0,00126	- 0,00004

V. 4 -

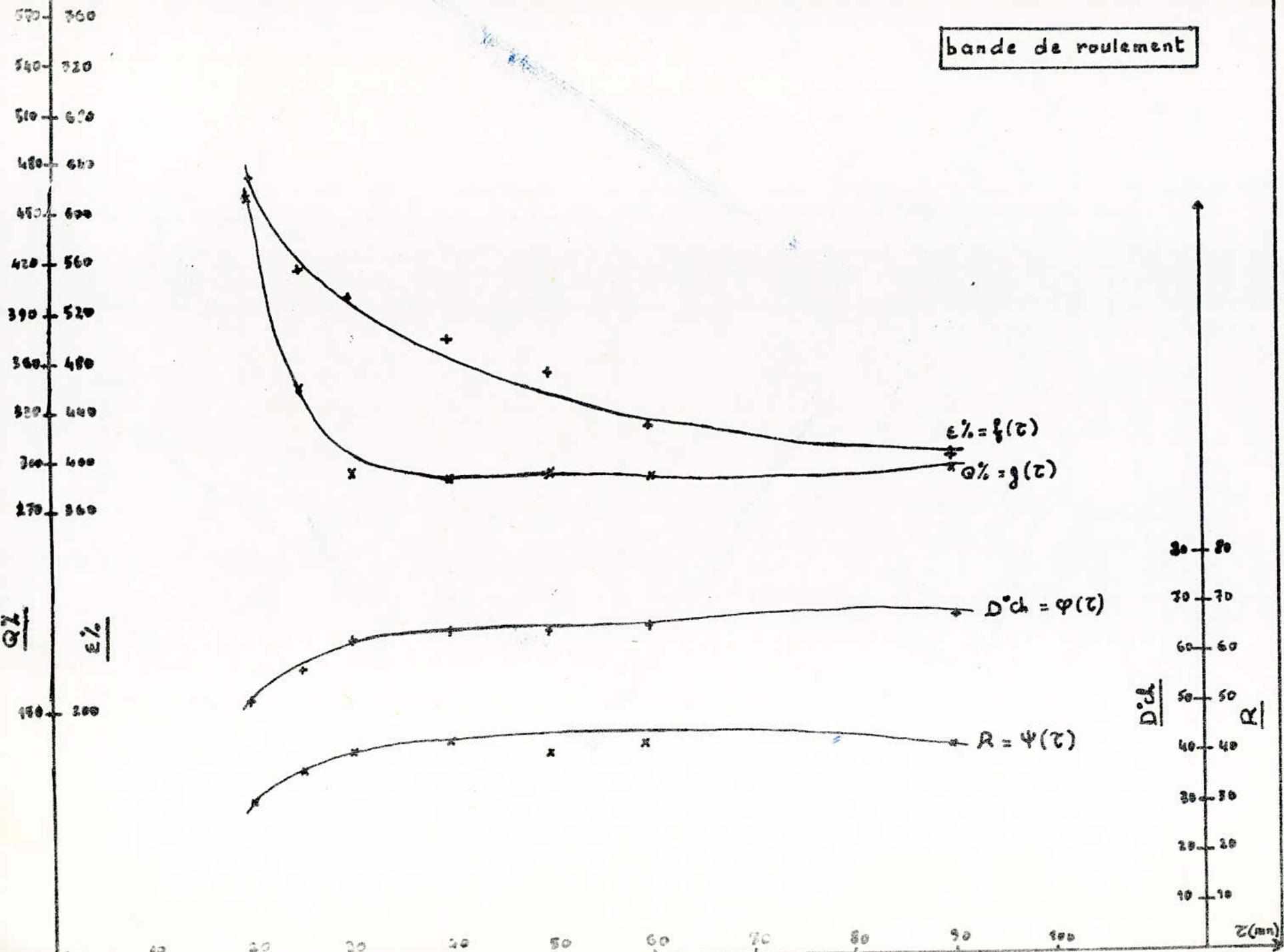
RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS A LA BANDE DE ROULEMENT

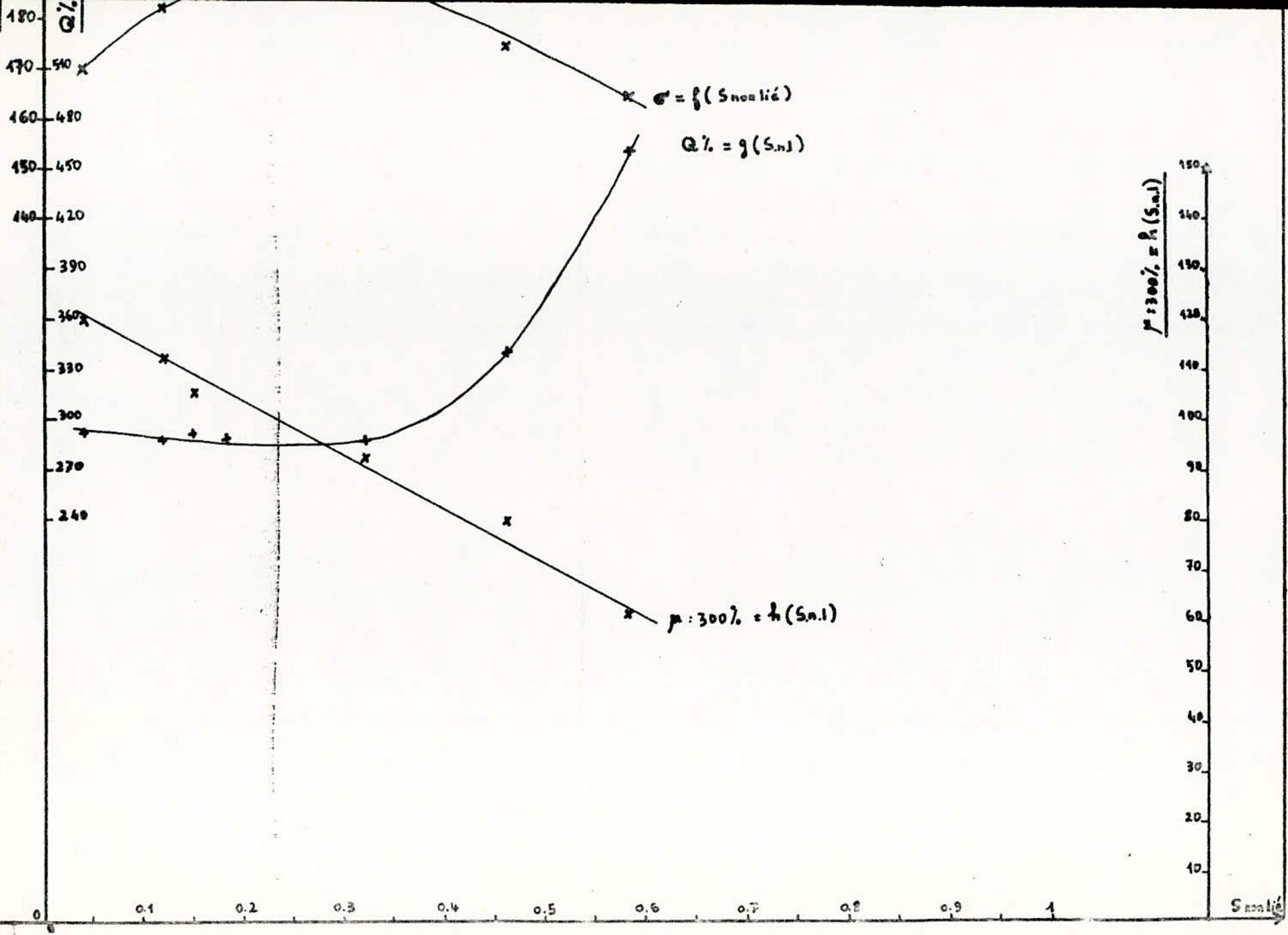
C min	% S.n.l.	Kg/cm ²	μ 300 %	Q %	%	D ^o chor	R %
20	0,58	I62	61	462	687	52	32
25	0,46	I74	79	344	553	58	38
30	0,32	I88	92	291	532	64	42
40	0,18	I85	98	290	499	65	43
50	0,15	I86	I05	293	468	65	41
60	0,12	I82	II2	288	425	66	42
90	0,04	I70	I20	292	396	68	42

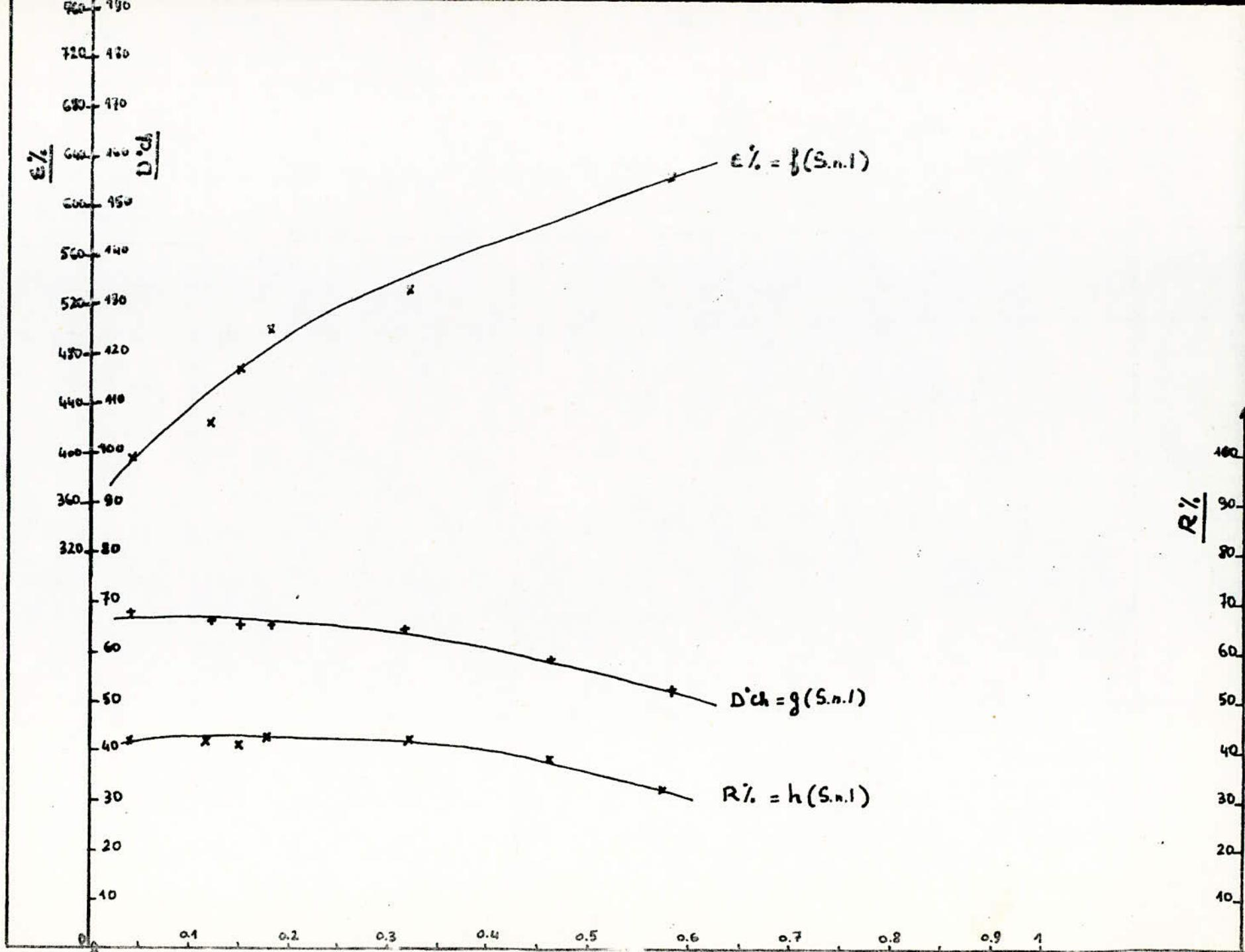
ABRASION MM ³	S. n. l
I83	0,74
I38	0,53
II8	0,42
II0	0,31
III	0,16
II5	0,11
I24	0,07

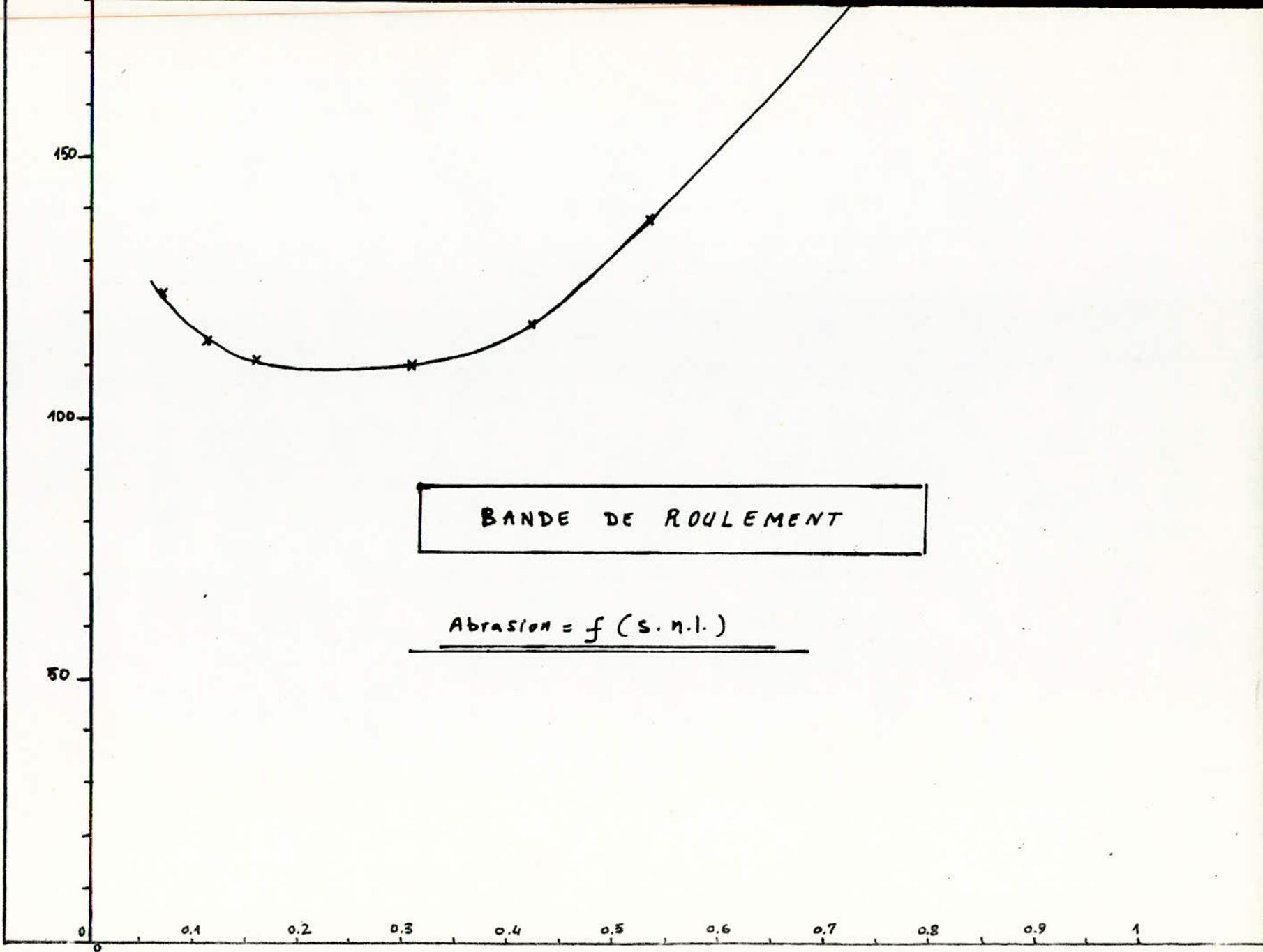


bande de roulement









2) CALCUL DE SOUFRE NON LIÉ :

On calcul le soufre non lié par la formule suivante :

$$S \% \text{ non lié} = \frac{V \cdot F \cdot X 0,00064}{g}$$

V : le volume de soude 0,04 N

F : Facteur de normalité (facteur de correction)

G : Le poid d'échantillon en gramme

EXEMPLE DE CALCUL :

$$V = 4,50 \text{ cc}$$

$$F = 1$$

$$g = 0,500 \text{ g}$$

$$S \% \text{ non lié} = \frac{4,5 \times 0,0064}{0,500} \times 100 = 0,58 \%$$

3) INTERPRETATION DES RESULTATS :

* La température de vulcanisation est toujours de 145°C

a) - Soufre non lié fonction de temps en S.n.l % = f (t) page (35)

Le soufre non lié diminue progressivement en fonction de temps de vulcanisation. Notons qu'il reste toujours un peu de soufre non lié dans la gomme vulcanisée.

b) - résistance à la repture fonction de temps vulcanisation page (35)

La résistance à la repture augmente au debut de temp de vulcanisation et atteint son maximum pour 30 mn de vulcanisation, ce qui correspond à 0,30 % de soufre non lié. Cette valeur diminue ensuite progressivement et lentement en fonction du temps de vulcanisation.

c) - Module d'élongation U à 300 % fonction de temps page ()

Le module U augmente sans cesse avec le temps de vulcanisation rapidement au debut puis longtement comme le module ne déminue pas, en peut decider que après une vulcanisation de 90 mn, l'échantillon reste toujours dans la plage de vulcanisation .

La plage de vulcanisation est definie comme l'intervalle dans lequel les propriétés mecaniques ne changes pas beaucoup .

Une autre definition peut être donnée comme étant l'intervalle où et U restent pratiquement constantes

d) - Le taux de gonflement en fonction du temps de vulcanisation page (36)

Le taux de gonflement diminue avec le temps de vulcanisation jusqu'à 30 mn, après quoi il reste constant dans les limites d'exactitude (precision de la methode)

L'optimum de la vulcanisation trouvé par le taux de gonflement (30 mn) corespond à l'optimum trouvé par la resistance à la repture (5)

e) - Σ % en fonction du temps ^{en} par mm. page (36)

Σ % diminue sans cesse avec l'augmentation de temps de vulcanisation fortement au début et très peu vers la fin

f) - D° chorr et dureté et R elasticité en fonction du temps page (36)

Ces valeurs respectivement agnentent au début et pendant la vulcanisation puis très peu après 30 mn de vulcanisation

g) - Toutes ces données précédentes peuvent s'exprimer en fonction du $\frac{S}{100}$ % de soufre non lié . Ceci permet de connaitre les propriétés mécaniques de l'échantillon indépendement de la température de vulcanisation et de la profondeur de la gomme étudiée.

h) - abrasion en fonction du soufre non lié page (39)

La courbe d'abrasion en fonction du soufre non lié montre que l'intervalle optimale se situe entre 0,15 et 0,30 % du soufre non lié .

En deça de cette valeur, c'est à dire pour les faibles valeurs de % de soufre non lié, les propriétés mécaniques diminuent fortement ~~ou est~~ dans domaine de la survulcanisation .

C O R P S

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX RELATIFS AU CORPS

I) - Résultats :

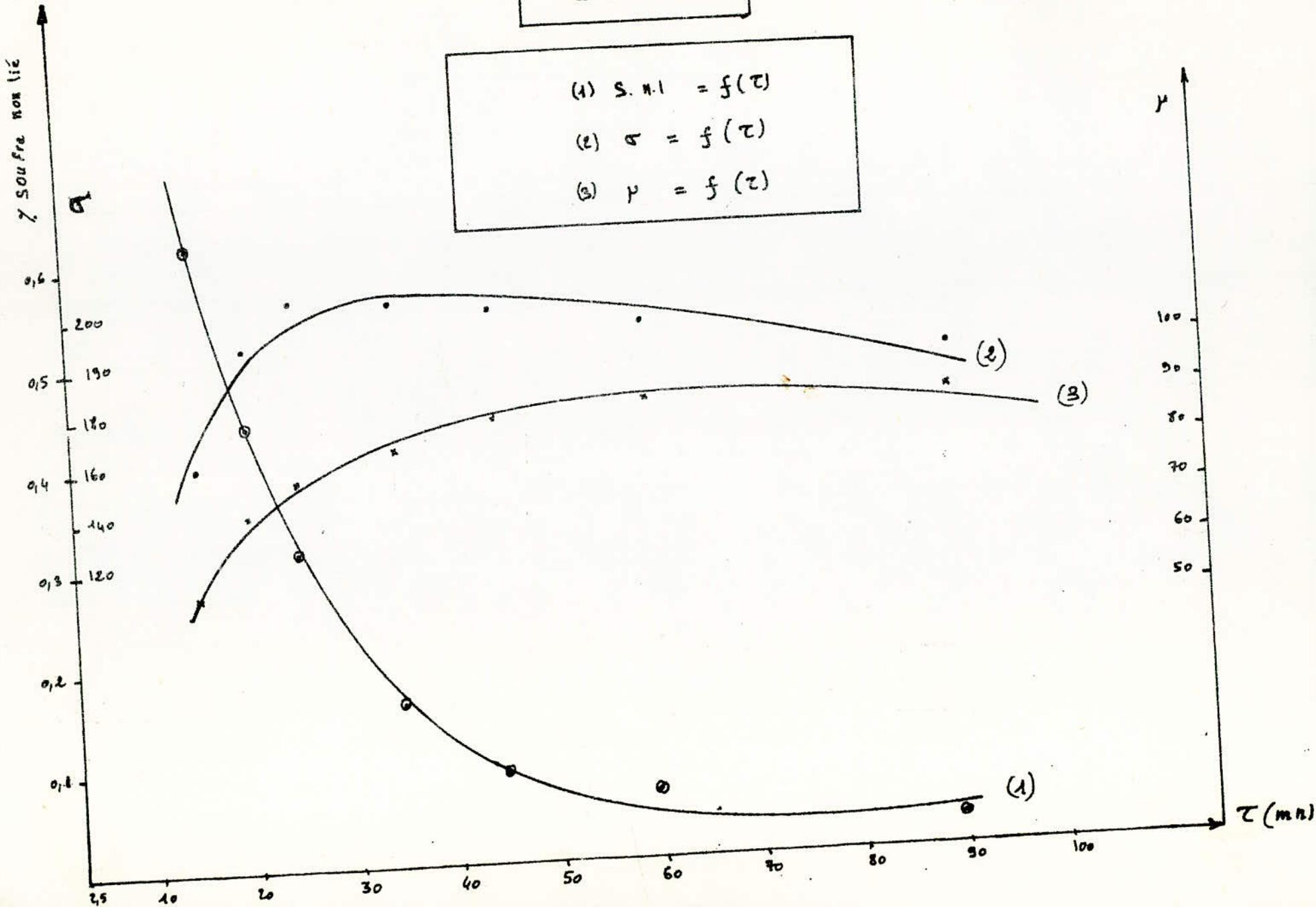
C mon	Sn. lip	o Kg/cm ² Q %	U 30 %	Kg / m ²	Σ %	D° ch	R' %
15	0,62	159	54	485	663	44	35
20	0,44	207	70	398	594	51	41
25	0,31	224	76	321	580	55	46
35	0,16	222	82	326	566	56	46
45	0,09	218	88	318	551	57	44
60	0,07	209	90	322	499	59	47
90	0,03	198	91	320	428	63	45

CORPS

(1) S. n. l = f(τ)

(2) σ = f(τ)

(3) μ = f(τ)



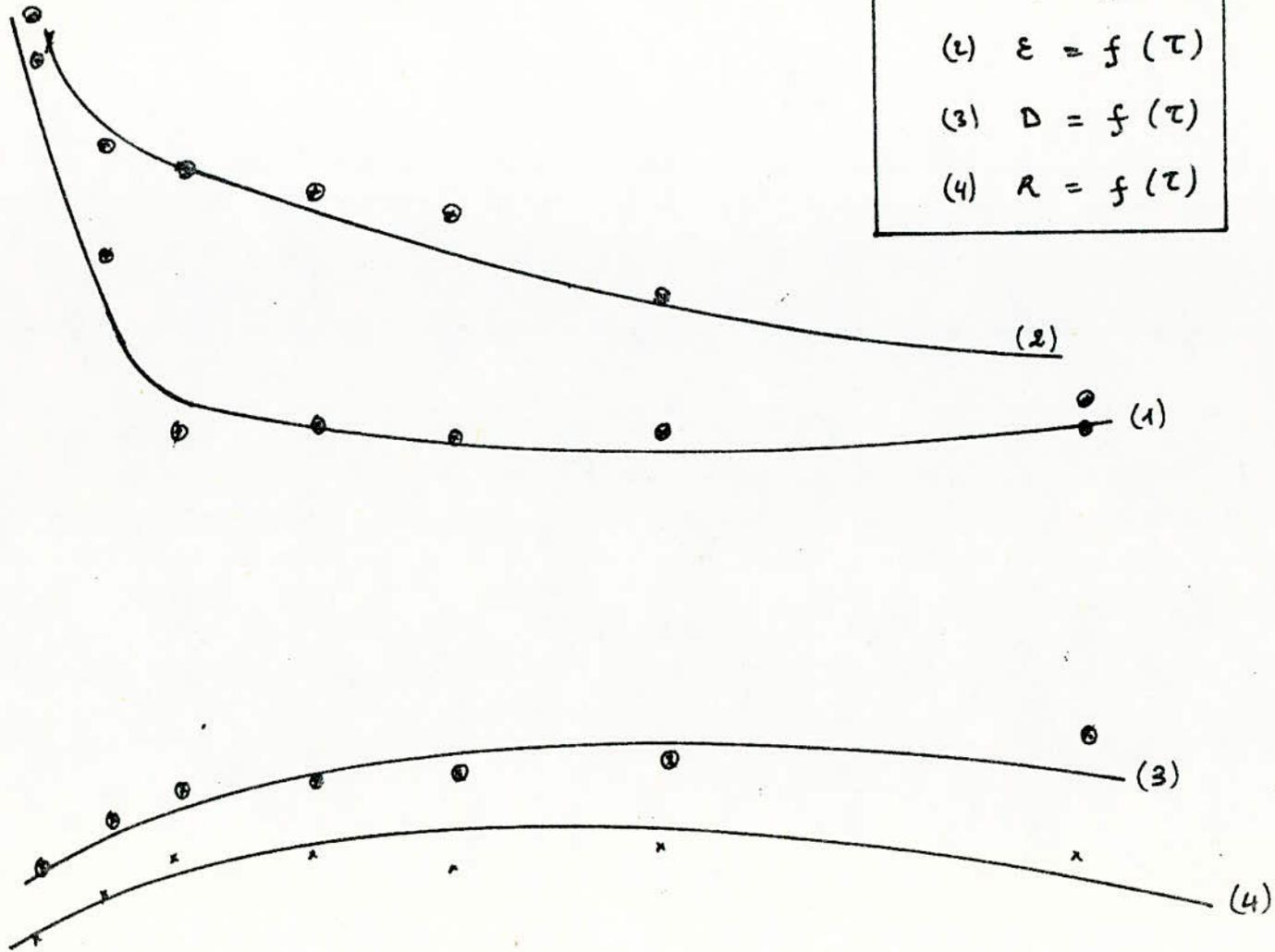
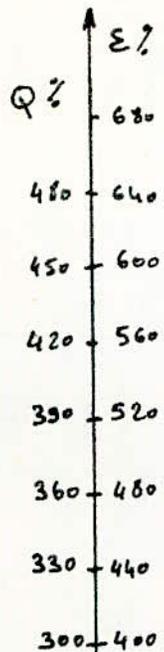
CORPS

$$(1) Q = f(\tau)$$

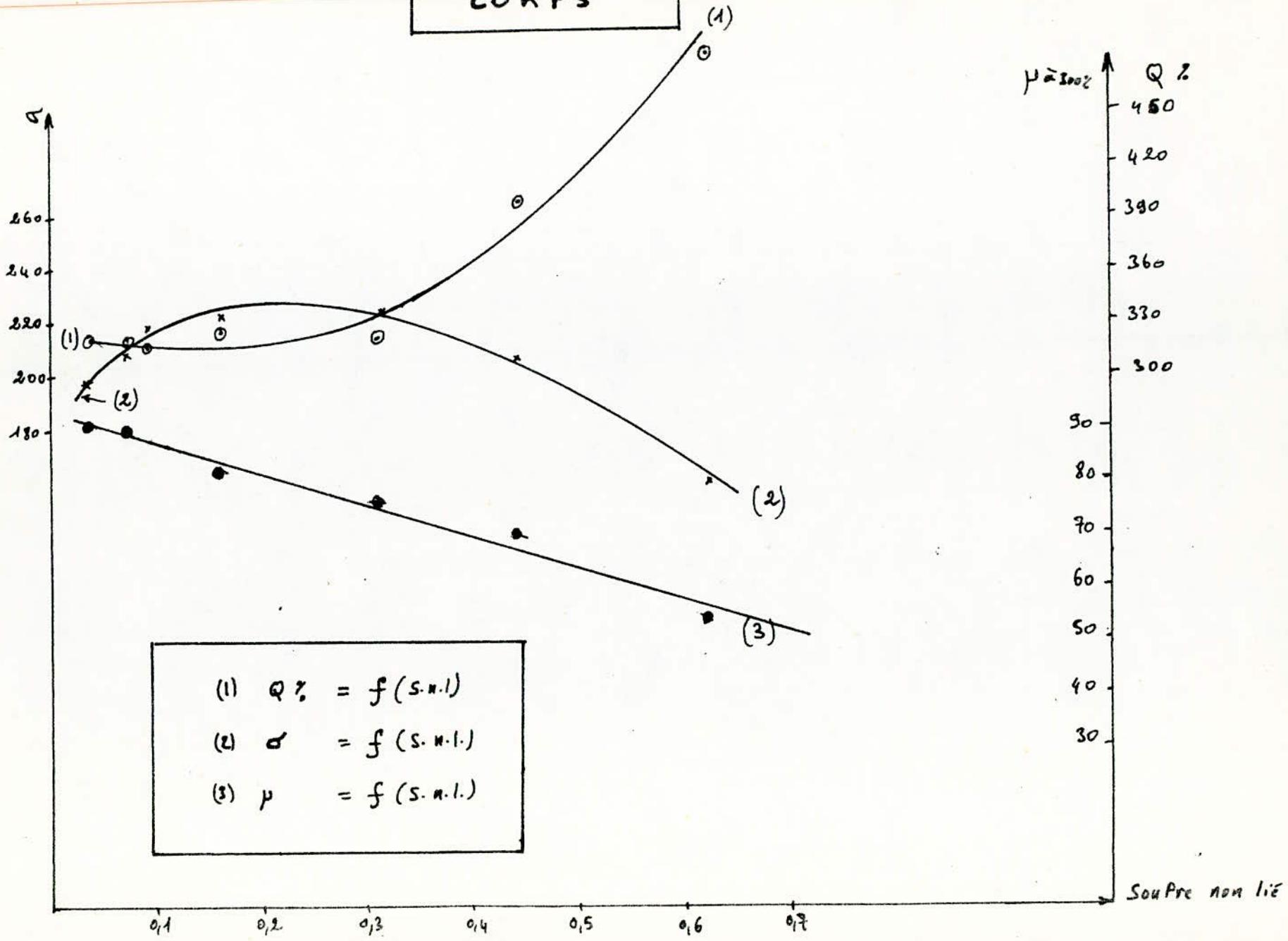
$$(2) E = f(\tau)$$

$$(3) D = f(\tau)$$

$$(4) R = f(\tau)$$

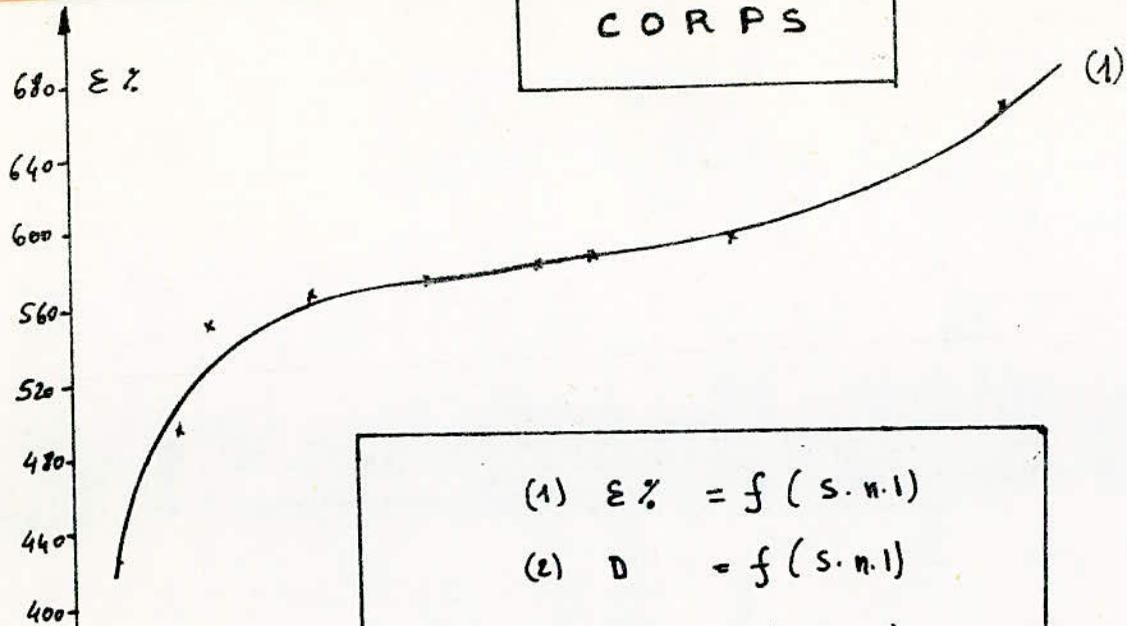


CORPS

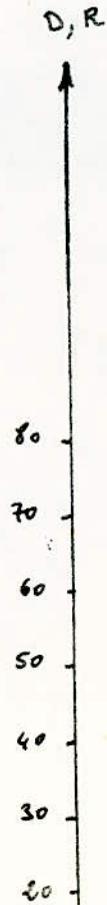


(1) $Q\% = f(S.N.L.)$
 (2) $\sigma = f(S.N.L.)$
 (3) $\mu = f(S.N.L.)$

CORPS



(1) $E\% = f(S.N.I)$
 (2) $D = f(S.N.I)$
 (3) $R\% = f(S.N.I)$



a) - Soufre non lié en fonction du temps vulcanisation page (44)

On constate que la vitesse de vulcanisation est plus grande que celle de la bande de roulement . Cette augmentation est due à la presence de plus d'accélérateur de la vulcanisation dans le corps que dans la bande de roulement bien que la température de vulcanisation du corps dans la presse soit moins élevée que celle de la bande de roulement .

b) - Resistance a la repture en fonction du temps de vulcanisation page 44

Les variations de dans le cas du corps et de la bande de roulement sont à peu près les mêmes, la difference est que la valeur maximale de la resistance à la repture se manifeste à un temp de vulcanisation de 25 mn.

c) - Module en fonction du temps de vulcanisation page (44)

Le module de corps augmente sans cesse jusqu'à à une vulcanisation de 45 mn, après il reste à peu près le même . Ce resultat signifie que pour 90 mn de vulcanisation on reste toujours dans la plage de vulcanisation, mais on est près de la survulcanisation .

d) - Taux de gonflement en fonction du temps de vulcanisation page (45)

Pour le taux de gonflement, l'optimum est plus visible et se manifeste à 25 mn, puis il reste invariant avec le temps de vulcanisation .

e) - Dureté en fonction du temps de vulcanisation page (45)

La dureté augmente sans cesse pendant la vulcanisation on note que la dureté de corps comme le module d'ailleur sont moins élevés par rapport à celui de la bande de roulement .

f) - σ et $Q\%$ en fonction du temps de vulcanisation page (45)

L'élasticité optimale de vulcanisation est obtenue à 25 mn. Elle reste ensuite constante. Notons qu'elle est plus élevée que celle de la bande de roulement. La grande élasticité du corps permet de diminuer les efforts soumis par la carcasse à cause des déformations et des différentes secousses.

g) - σ et $Q\% = f$ (soufre non lié) montre que l'optimum se trouve à 0,33 % de soufre non lié.

h) - μ en fonction de soufre non lié page (46)

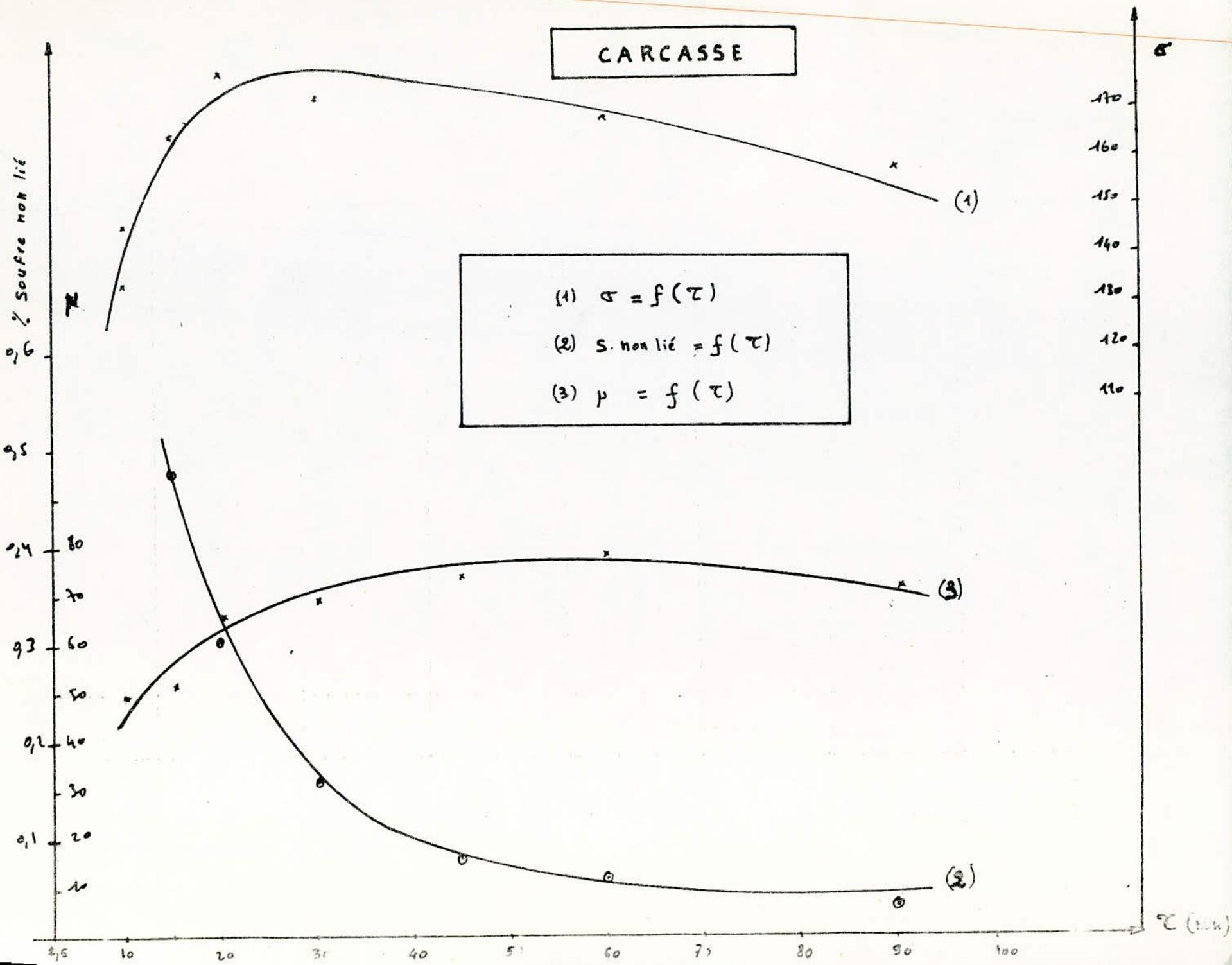
Le module U diminue sans cesse avec l'augmentation de soufre non lié.

i) - $\epsilon\%$ et D en fonction de soufre non lié page (47)

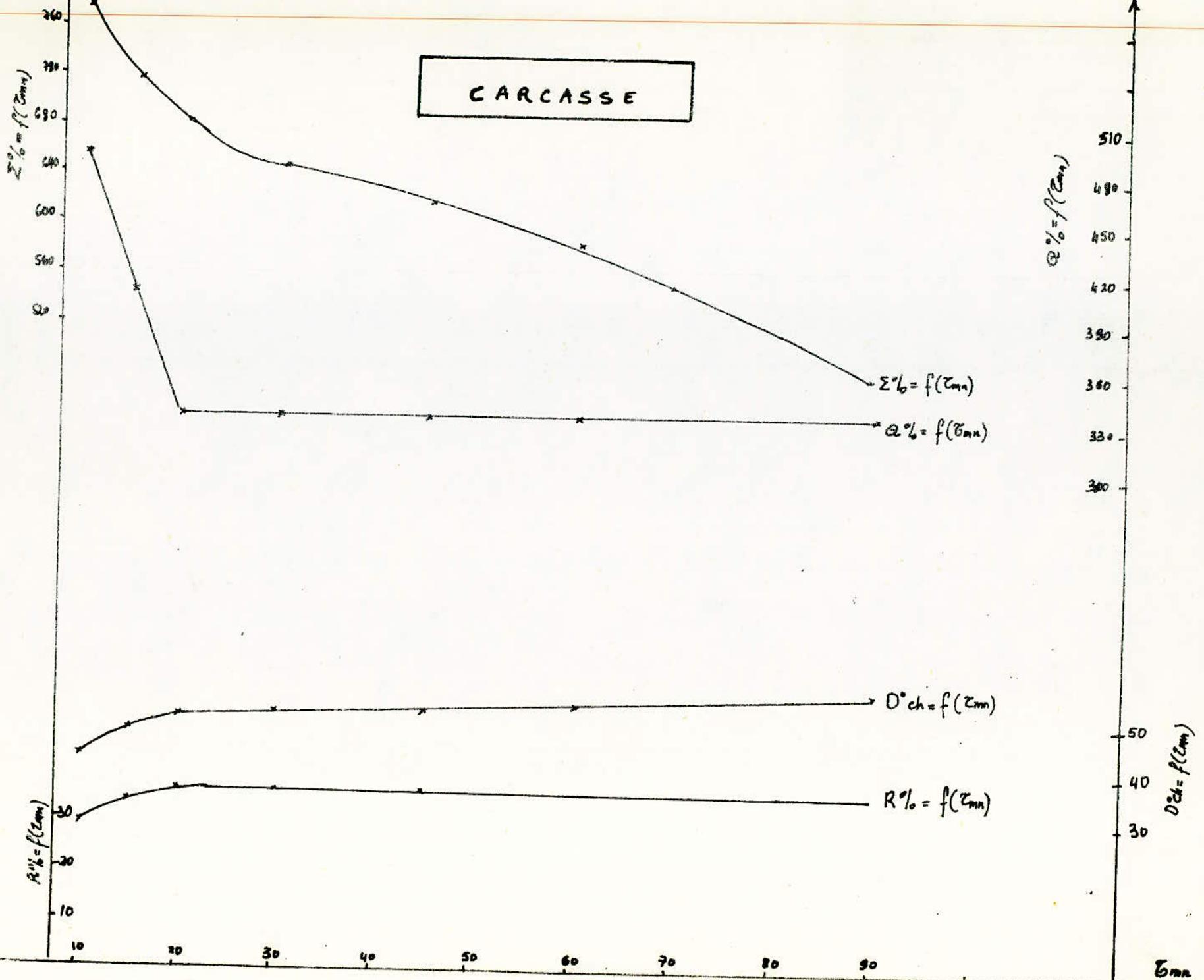
$\epsilon\%$ et D changent vite avec la diminution de soufre en deçà de 0,09 % bien que l'on se trouve théoriquement dans la plage de vulcanisation puisque le module ne diminue pas avec la disparition de soufre non lié. Il est donc assez clair que la plage de vulcanisation est limitée.

C A R C A S S EV. 6 RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS A LA CARCASSE

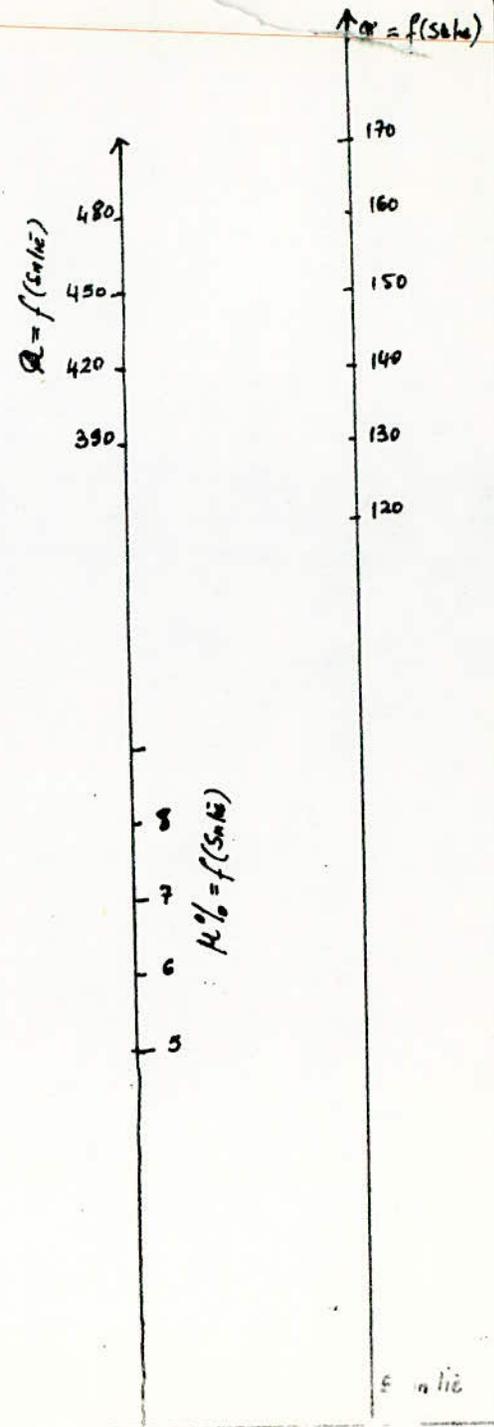
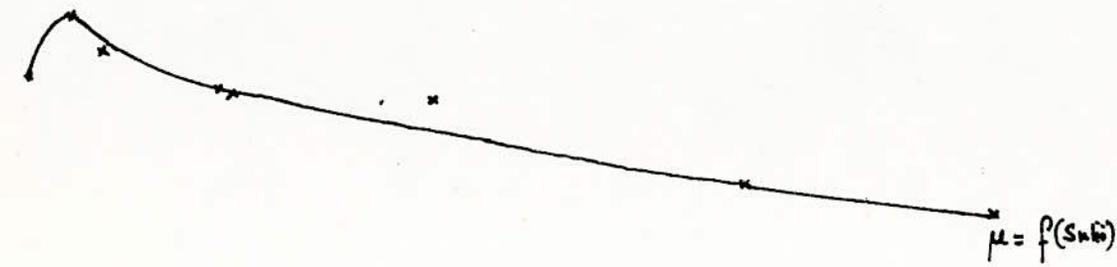
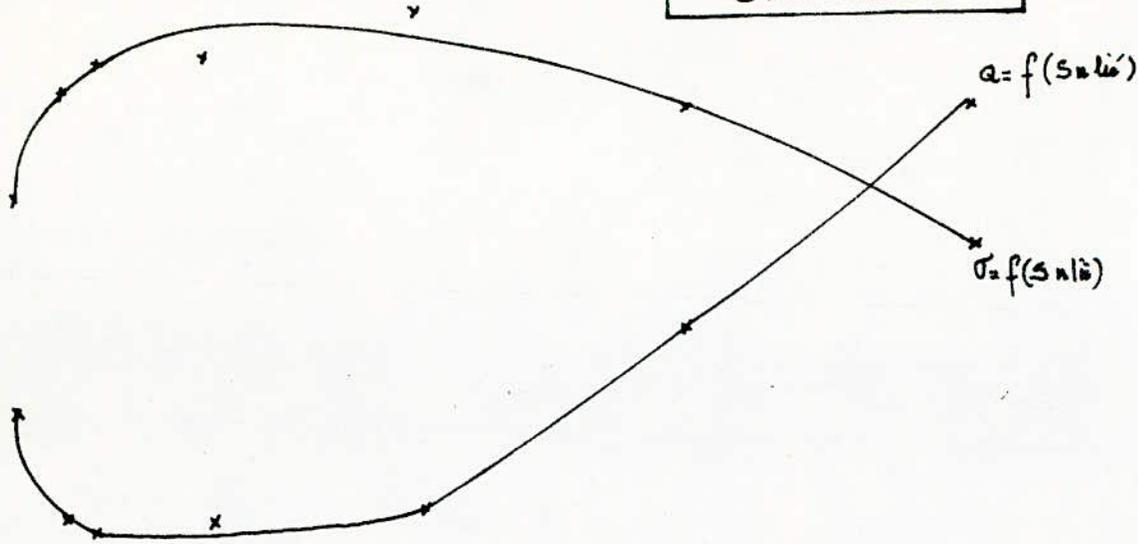
C min	Sn lie	■ Kg/cm ²	U à 300 %	Q %	Σ %	D° ch	R %
10	0,67	146	49	492	777	42	29
15	0,48	165	51	408	715	48	33
20	0,30	178	66	335	682	51	36
30	0,16	172	68	336	644	52	35
45	0,08	172	73	332	614	52	36
60	0,06	168	77	335	586	53	37
90	0,03	154	70	362	468	56	32



CARCASSE



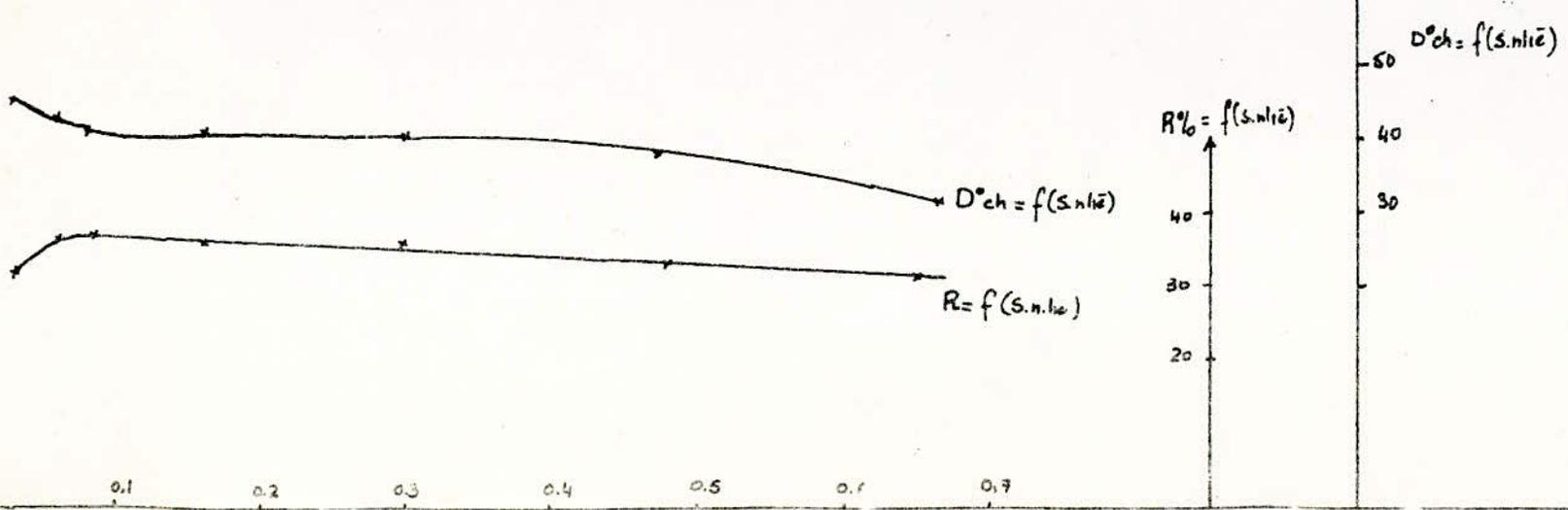
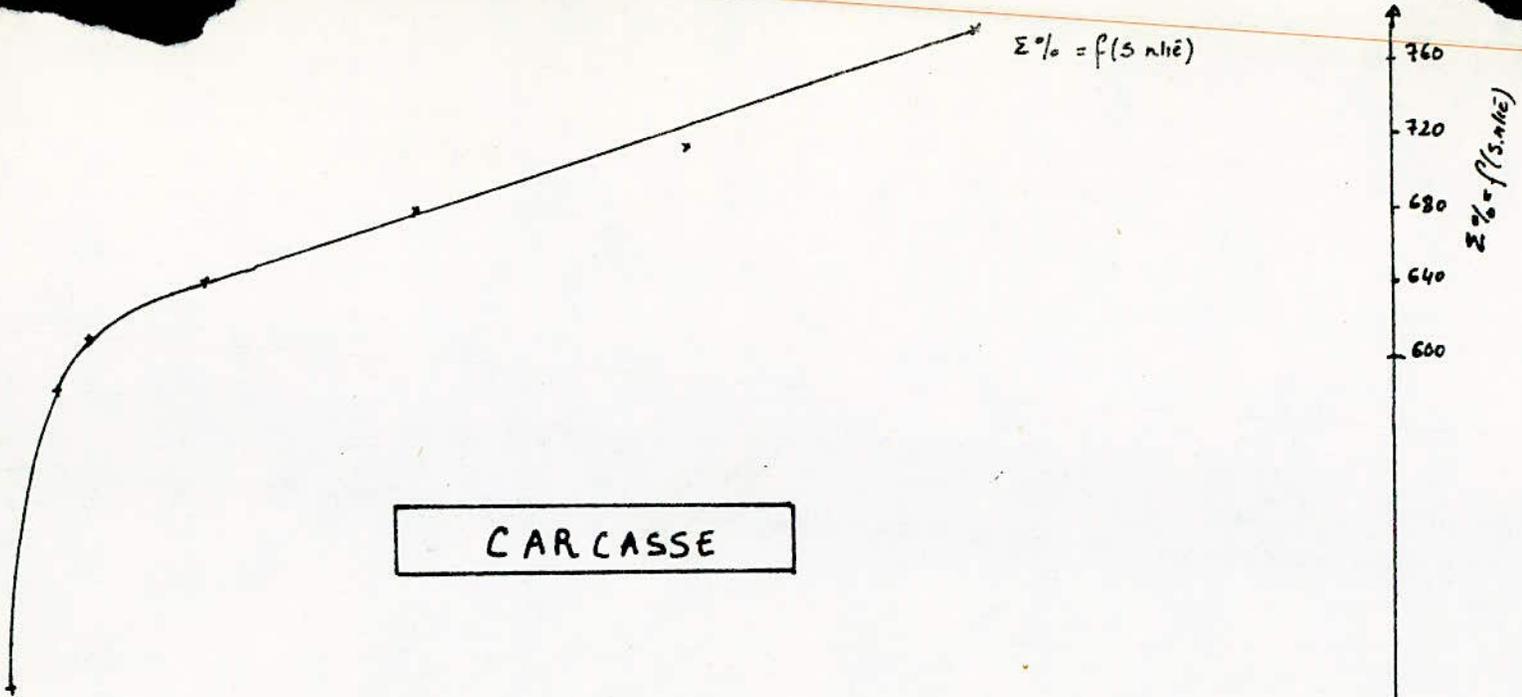
CARCASSE



0 0.2 0.3 0.4 0.5 6 0

Sn li

CARCASSE



V. 6 - 2 INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS A LA CARCASSE

a) - Soufre non lié en fonction du temps de vulcanisation page (51)

La courbe qui exprime la diminution de soufre non lié pendant la vulcanisation à peu près la même allure et même forme que celles obtenues pour la bande de roulement et du corps . Cependant la vitesse de disparition de soufre est plus élevée . Ceci montre la présence d'un plus grand pourcentage d'accélérateur dans le mélange qui constitue la carcasse .

b)- Resistance a la repture en fonction du temps de vulcanisation page (51)

Le mélange dont est fait la carcasse contient beaucoup de lubrifiants cela influe sur les propriétés mécanique de caoutchouc vulcanisés . La resistance à la repture est moins grande que pour la bande de roulement ou du corps. Ceci n'est pas important car la carcasse contient beaucoup de fibres métalliques ou textiles qui assurent une resistance à la repture généralement très élevée . On trouve l'optimum de vulcanisation située à 20 mn ce qui correspond à une vulcanisation assez accélérée . Pour 90 mn de vulcanisation, la resistance à la repture n'est déjà plus satisfaisante (hors de la plage de vulcanisation) .

c) - Le module en fonction du temps de vulcanisation page (51)

Le module de mélange diminue après une vulcanisation de 60 mn c'est à dire que la plage de vulcanisation comprend en temps de vulcanisation à partir de 20 mn jusqu'à 60 mn à la température choisie de 145 °C

d) - Le taux de gonflement en fonction du temps de vulcanisation page (52)

Le changement de taux de gonflement montre un optimum de la vulcanisation à 20 mn. Après ce temps, de vulcanisation, le taux de gonflement reste invariant .

e) - Dureté en fonction du temps de vulcanisation page (52)

La dureté augmente sans cesse pendant la vulcanisation alors que l'élasticité augmente au début pour diminuer à la fin de la vulcanisation .

f) - $\left. \begin{array}{l} U \\ Q \end{array} \right\}$ désignent en fonction de soufre non lié page (53)

Ils montrent d'une façon claire où se trouve la plage de vulcanisation (entre 0,3 et 0,006 % du soufre non lié)

g) - $\left. \begin{array}{l} \Sigma \% \\ D^2 \text{ chorr} \\ R \end{array} \right\}$ en fonction du soufre non lié page (54)

La survulcanisation est clairement déterminée par les courbes ,D,R en fonction du soufre non lié .

La fin de la plage de vulcanisation est mieux définie que le début de fait de la variation des propriétés mécaniques en fonction du soufre non lié . La vulcanisation est assez rapide pour la carcasse à cause de la survulcanisation subit par les échantillons vulcanisés à 90 mm . Compte tenu de la grande concentration en accélérateur dans la carcasse, la survulcanisation est atteinte plus rapidement que dans la cas du corps ou de la bande de roulement .

V. 7.

CONCLUSION

La bande de roulement a un module d'allongement et une dureté plus grande que les autres parties du pneu à cause du fort pourcentage de la charge (noir de carbone actif) nécessaire pour assurer une grande résistance à l'abrasion .

L'élasticité R de la carcasse est moins grande par ce qu'elle contient beaucoup de lubrifiants .

Le demi temps de vulcanisation augmente en fonction du soufre non lié. Ceci s'explique par la diminution d'accélérateurs libres présents dans le mélange .

La survulcanisation et la fin de la plage de vulcanisation sont obtenues en fonction du soufre non lié. Notons qu'il n'est pas possible de suivre la survulcanisation en fonction du soufre non lié, compte tenu des faibles quantités de soufre a doser incompatibles avec la sensibilité de notre méthode de dosage .

Le taux de gonflement au point optimum est moins grand pour la bande de roulement parce que ce vulcanisant contient plus de charge (noir de carbone actif) que les autres parties . Les noirs de carbones ne gonfle pas par contre ils absorbent une partie du caoutchouc à sa surface et de cette façon ils contribuent à diminuer la taux de gonflement .

On trouve toujours l'optimum à 0,30 % du soufre non lié pour les trois parties de pneu par ce que la quantité du soufre total dans chaque partie est à peu près égale . On a la même type d'accélérateur, seule les quantités sont différentes ce qui influe sur la vitesse de vulcanisation .

La survulcanisation des échantillons commence après une vulcanisation de 90 mn pour le mélange contenant le plus d'accélérateur (la carcasse) .

La résistance à la rupture dépend de quelques facteurs

- a) - du type de caoutchouc quant il est cristalisable (polyisoprènes) la résistance à la rupture est plus grande
- b) - du pourcentage et de l'activité de la charge (noir de carbone) ou autre
- c) - la résistance à la rupture diminue généralement quand le pourcentage de lubrifiant augmente .

/// CONCLUSION /// GENERALE

o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o-o

/) Nous avons élaboré une méthode analytique pour le dosage du soufre non lié dans le vulcanisant : elle est commode d'emploi et donne des résultats satisfaisants.

Nous avons analysé différents échantillons de trois parties principales de pneumatique à savoir : la bande de roulement, le corps et la carcasse .

Nous avons déterminé le taux de gonflement en fonction du temps de vulcanisation des trois parties de pneu .

Par comparaison de taux de gonflement et la résistance à la rupture, nous avons déterminé l'optimum de vulcanisation à une température de 145°C pour chacun des trois mélanges de pneu .

- a) - Pour la bande de roulement 30 minutes
- b) - Pour le corps 25 minutes
- c) - Pour la carcasse 20 minutes

Nous avons exprimé toutes les propriétés mécaniques du vulcanisant pour les valeurs optimales de δ en fonction du soufre non lié les résultats sont comparables indépendamment de la température et de temps de vulcanisation ainsi que de l'épaisseur de l'échantillon analysé .

Le degré de vulcanisation est meilleur quand les échantillons ou bien les pneus sont issus du même mélange qui contient 0,15 à 0,30 % du soufre non lié .

Ces conclusions permettent de corriger le temps de vulcanisation dans l'usine, d'ajuster le degré de vulcanisation et de cette façon d'améliorer les propriétés mécaniques du pneu . On peut également obtenir cette amélioration en diminuant le temps de vulcanisation .



B I B L I O G R A P H I E

- (1) LEVITIN I. & KIELEVA L.
Bulletin technique de l'usine de pneus de MOSCOU
Vol. I , 4^e année , 1957 ; pages : 10 à 15
- (2) MOCKER,
kautschuk und cummi
KUNSTS TFFE , 1966, N° 7 , 403- 414.
- (3) STANDARD BULGARE N° 14358, année 1977 .
- (4) HARDMAN & BARBEMAN
Chemistry ,
N°1 , January , 1953 , 160 - 165 .
- (5) E. M. FETTERS
" Chemical reaction of polymers "
John Wiley & Sons , NEW- YORK, 1963 .
- (6) G. ALLIGER & I.J. SJOTHUN
" Vulcanisation of elastomers "
Reinhold Book Corp. , NEW - YORK , 1964
- (7) L. BATEMAN
" The chemistry and physics of rubber like substances "
John Wiley & Sons , NEW- YORK , 1963
- (8) L. BATEMAN , C.G. MOORE , M. PORTER.
J. chemical Soc. , 2866 ; 1958
- (9) G. GENIN & B. MORISSON
Encyclopédie technologique de l'industrie du caoutchouc
T.2 , Dunod- PARIS , 1960 .
- (10) Encyclopédie Internationale des Sciences et des techniques , FRANCE 1970 .

