

8/81
2er

Département de Genie Chimique

Projet de Fin d'Étude

DIPLÔME D'INGÉNIORAT

**SYNTHÈSE D'AMINES
ACCÉLÉRANT LA VULCANISATION**

Proposé et

Suivi par : *M. GUEORGUIEV*

Étudiée par : BOUALAM Rania

JANVIER 1981

**UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DE LA TECHNOLOGIE
USTHB**

**ÉCOLE NATIONALE
POLYTECHNIQUE**

Département de Génie Chimique

Projet de Fin d'Étude

DIPLÔME D'INGÉNIORAT

**SYNTHÈSE D'AMINES
ACCÉLÉRANT LA VULCANISATION**

Proposé par : M. GUEOGUIEV

Étudiée par : BOUALA  Rania

~Dédicaces~

Pour

- Mon très cher PÈRE, Ma mère bien-aimée.
- Mes frères et sœurs, mon Mari Kamel.
- Mes beaux parents et beau frère El-Hodj pour
leurs aides inestimables
- Ma tante Malika et son Mari
- Mes parents et amies.

faites le 25 janvier 1981

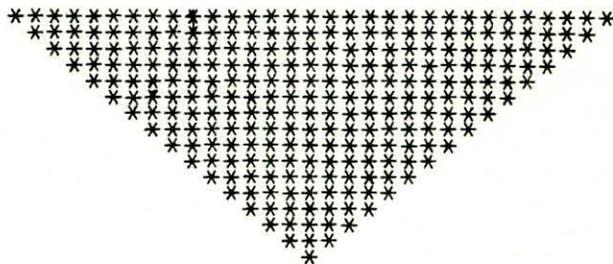
Rania E.

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

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur GUEORGUIEV qui a proposé et dirigé ce travail.

Je tiens à remercier également tous ceux qui ont contribué à ma formation.

Enfin, mes remerciements vont à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce sujet.



I T O M M A I R E

INTRODUCTION

	PAGE
- Généralités :	
I - DEVELOPPEMENT HISTORIQUE DE LA VULCANISATION	5
II- MECANISME DE LA VULCANISATION	7
III- VULCANISATION AU SOUFRE NON ACCELERE	8
- Partie théorique :	
I - LES ACCELERATEURS	10
II - MECANISME D'ACTION DES ACCELERATEURS	11
III - MECANISME D'ACTION DES ACCELERATEURS SANS SOUFRE	13
IV - VULCANISATION AVEC LES DITHIOCARBAMATES	16
V - VULCANISATION DU POLYCHLOROPRENE	18
VI - OBTENTION DES ACCELERATEURS	26
VII - RHEOMETRE DE MONCANTO - MODELE TM - 100	28
- 1 Description	4.
- 2 Interprétation des rhéogrammes	4.
. Différentes méthodes de détermination du soufre non lié	32..
. Partie expérimentale :	35
Introduction	4.
I - SYNTHESE DES DITHIOCARBAMATES	36
II - PREPARATION DES ECHANTILLONS DE CAOUTCHOUC	39
Vulcanisat et ébonite.	
III - DETERMINATION DU POURCENTAGE EN SOUFRE NON LIE	40
- 1 Appareillages et produits nécessaires	4.
- 2 Manipulation	4.
2-1 - Extraction	4.
2-2 - Oxydation	4.
- 3 Calcul du pourcentage en soufre non lié	4.
- 4 Résultats expérimentaux relatifs aux échantillons de vulcanisat	43
- 5 Résultats expérimentaux relatifs aux échantillons d'ébonite	45
- 6 Action du soufre sur les accélérateurs utilisés ..	47
a) S + cyclohexyl éthylamine	
b) Effet du soufre sur la morpholine.	
IV.- <u>RHEOGRAMMES</u> :	50...
- <u>CONCLUSIONS</u>	60
<u>CONCLUSION GENERALE</u> :	61..

INTRODUCTION

Actuellement les elastomères sont des polymers, qui, dans une large limite de température, ont une élasticité prononcée c'est-à-dire qu'ils sont capable de subir des déformations réversibles jusqu'à 1.000 % et d'avantage. Cette propriété est observée entre la température de fusion et la température de solidification. Dans ces limites, l'élastomère se trouve dans un état visqueux élastique et en dehors de ces limites, il se trouve dans un état visqueux liquide.

Les élastomères utilisés dans l'industrie sont linéaires, leurs masses moléculaires moyennes sont de quelques dizaines de milles à quelques millions. Il y a aussi des polymers liquides, leurs masses moléculaires moyennes sont de deux milles à dix sept milles (le notre a une masse moléculaire d'environ soixante dix milles ce qui lui confère d'ailleurs de bonnes propriétés physiques et chimiques).

Les propriétés élastiques se révèlent totalement à l'état vulcanisé. Pendant le processus de vulcanisation, les molécules linéaires de polymer brut se lient entre elles par liaisons chimiques et leurs structures changent en tridimensionnelles (1).

De la découverte de la vulcanisation en 1839 par GOODYEAR à nos jours, le processus étudié est de plus en plus perfectionné.

On utilise non seulement le soufre comme agent de vulcanisation mais aussi des peroxydes (2): On utilise encore des accélérateurs organiques de vulcanisation (les accélérateurs inorganiques sont déjà abandonnés).

Actuellement, on connaît des centaines de produits chimiques organiques ayant une action accélératrice, leur utilisation permet d'améliorer différemment le processus de vulcanisation et les propriétés du caoutchouc vulcanisé. D'une part on raccourcit la durée de la vulcanisation et d'autre part on abaisse aussi la température de réaction, ce qui protège le caoutchouc de la destruction thermique.

Enfin, en présence d'accélérateurs on diminue la quantité de soufre, et ainsi on évite sa diffusion désagréable sur la surface avant la vulcanisation.

Après la vulcanisation, on obtient des ponts entre les macromolécules mono et disulfides et non polysulfides, cela augmente la stabilité du caoutchouc vulcanisé surtout au vieillissement thermique.

Un autre résultat de l'application des accélérateurs organiques et de la diminution de la quantité de soufre est l'obtention d'une large plage de vulcanisation (plateau de vulcanisation). De cela résulte l'obtention de produits manufacturés nettement mieux vulcanisés.

On diminue de cette façon la survulcanisation à la surface surtout si le produit manufacturé est épais.

Les accélérateurs organiques ont une action beaucoup plus grande sur le caoutchouc synthétique puisqu'il vulcanise plus lentement que le caoutchouc naturel.

Les recherches dans le domaine des accélérateurs de la vulcanisation continuent sans cesse. Bref, le but est d'obtenir des vulcanisat~~ions~~ à propriétés mécaniques plus améliorées à une température plus basse et en peu de temps.

GENERALITES

I - DEVELOPPEMENT HISTORIQUE DE LA VULCANISATION

La vulcanisation, un mot dérivé de la mythologie romaine du feu et du métal travaillé, est utilisée pour décrire par quel moyen une gomme réagit avec le soufre pour produire un réseau de chaînes de polymères reliées par des ponts S (19).

La gomme est connue depuis 450 années, mais ce n'est qu'au commencement des années 1800 qu'elle a été connue universellement suite à la découverte du processus de la vulcanisation

Avant cette découverte, le caoutchouc était utilisé à des fins semblables à l'étanchéité, les chaussures, etc... Il a cependant une tendance à "ramollir" en été, à "durcir" en hiver et à développer des odeurs sur une période relativement courte.

La découverte de la vulcanisation est attribuée communément à Charles GOODYEAR des Etats-Unis et Thomas HANCOCK d'Angleterre.

Le caoutchouc vulcanisé présente un perfectionnement remarquable dans ses propriétés physiques et chimiques, comparé au non vulcanisé.

HANCOCK a prétendu que seul le soufre vulcanisé le caoutchouc : dans l'introduction d'une feuille de caoutchouc dans du soufre fondu, il observa que celui-ci migre lentement à travers toute la feuille.

A partir de ces études, HANCOCK a découvert l'ébonite techniquement importante.

D'un autre côté, GOODYEAR a dissout du caoutchouc dans la térébenthine et l'a mélangé à une suspension de soufre et de plomb (dans un même solvant). (18).

GOODYEAR, en dehors de sa réalisation, a utilisé le premier accélérateur inorganique : le carbonate de plomb.

Bien que les matériaux caoutchoutés développés à partir de la formulation de GOODYEAR et HANCOCK sont forts supérieurs dans un grand nombre, de voies, comparés au non vulcanisé, ils ne sont pas encore les plus supérieurs.

La survulcanisation, qui conduit à une détérioration marquée des propriétés physiques, est un sérieux problème ; les vulcanisats sont enclins au bloomage et présentent une faible résistance au vieillissement. La vulcanisation non accélérée est alors un processus vérita-

blement inefficace.

Une nouvelle voie a été tracée avec la découverte d'accélérateurs organiques vers les années 1900.

Le premier brevet d'invention d'accélérateurs organiques a été discerné à la firme allemande de Bayer et Co, il recouvre l'usage d'amines aliphatiques, cycloaliphatiques et hétérocycliques.

Les chimistes allemands VOLFGANG et WALTER OSWALD se servaient de bases organiques pour des possibilités d'application comme antioxydants quand ils observèrent l'effet d'accélération de la pipéridine. Ils ont ensuite observé que l'addition de bases organiques accélère fortement la vulcanisation (19).

Indépendamment des chimistes allemands, OENSLAGER de la Co. DIAMOND RUBBER a déjà découvert en 1906 des accélérateurs organiques mais ses résultats n'ont été publiés qu'après la première guerre mondiale. OENSLAGER a utilisé au début de l'amiline, mais à cause de sa toxicité, il lui a substitué la thiocarbanilide et d'autres composés qui sont moins toxiques.

Après la guerre mondiale, une énorme activité s'est développée dans le domaine des accélérateurs chimiques.

Les dithiocarbamates, qui sont classés parmi les ultra accélérateurs, se sont acquis de leur importance aux alentours de l'année 1918.

L'importance de l'oxyde de zinc et des acides gras comme activateurs a été découverte en 1920 pour les systèmes d'accélération à base de thiuram.

D'autre part, le développement des accélérateurs à base de mercaptobenzothiazole est attribué conjointement à C.W. BEDFORD et L.B. SEBRELL des Etats-Unis, et simultanément à G. BRUNI et E. ROMANI d'Italie durant les années 1920. Ils ont découverts que le mercaptobenzothiazole, son dérivé disulfide MBTS et leurs sels métalliques (par exemple le sel de zinc) sont en vérité des accélérateurs efficaces dont l'avantage majeur est qu'ils présentent une propriété de délai de scorch (qui est un facteur exceptionnellement important dans l'industrie pour l'obtention de bons caoutchoucs).

Les efforts pour optimiser les propriétés de délai de scorch du mercaptobenzothiazole résultent dans le développement en 1932 d'un nouveau groupe important d'accélérateurs: les sulfenamides. Le soufre mercaptan du mercaptobenzothiazole est substitué d'une amine, et de cela résulte un retard de la vulcanisation.

Ces accélérateurs se sont révélés de grande valeur, et ils sont probablement à présent de loin les plus utilisés.

II - LE MECANISME DE LA VULCANISATION AU SOUFRE

Malgré le fait qu'il y a maintenant plus de 130 ans depuis que GOODYEAR et HANCOCK ont découvert la vulcanisation au soufre, le mécanisme n'est pas encore complètement élucidé. Il peut paraître plutôt surprenant que, vu l'importance de la technique du caoutchouc, la volumineuse littérature et le nombre de chimistes intéressés par le processus de la vulcanisation, de nombreuses questions restent encore sans réponses.

L'un des problèmes majeurs a été la caractérisation chimique des réseaux résultant de la vulcanisation. Pour ce, il a fallu employé des techniques analytiques conventionnelles. (19)

Généralement, les techniques instrumentales n'ont pas été très utiles pour la caractérisation chimique des vulcanisats de caoutchouc, mais à ce sujet quelques méthodes ont été employées par spectroscopie RMN.

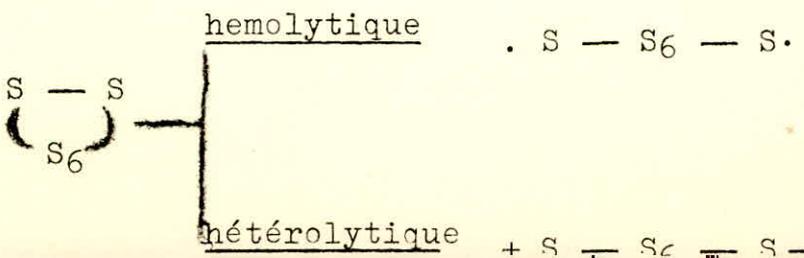
Apartir des composés introduits comme suit :

caoutchouc naturel	100	parties	en	masse
noir de carbon	50	"	"	"
oxyde de zinc (activateur).....	5.0	"	"	"
acide stéarique (activateur).....	3.0	"	"	"
Soufre (agent vulcanisant).....	2.5	"	"	"
Phenyl-B-naphthylamine (antioxydant	1.0	"	"	"
N-nitroso diphenylamine (retardeur)	1.0	"	"	"
N-cyclohexyl benzothiazole(2-sulfenamide	0.5	"	"	"

il se forme une multitude d'intermédiaires. Les réseaux résultant sont très complexes (20).

Pendant que la complexité des formulations augmente, l'incorporation d'accélérateurs organiques et d'activateurs réduit celle des réseaux résultant (19).

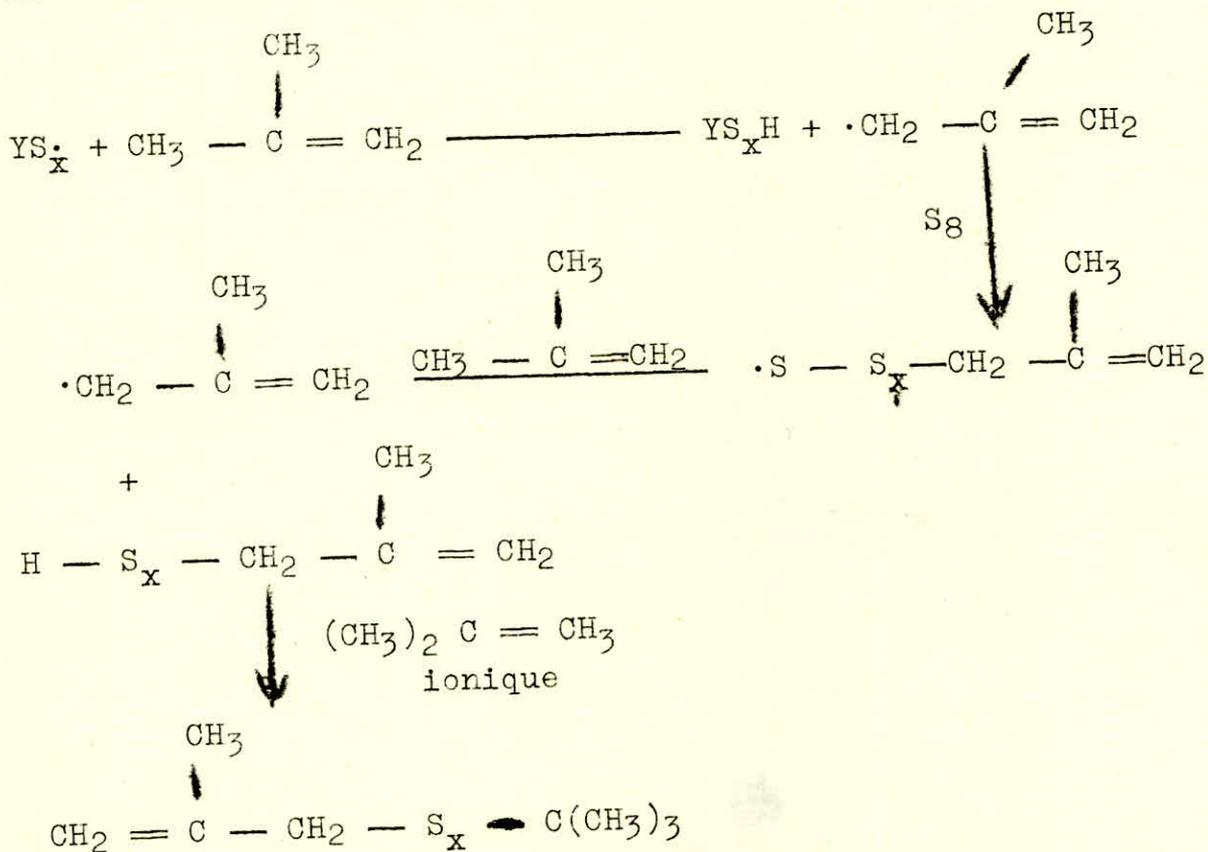
La question majeure concernant le mécanisme de la vulcanisation au soufre est de déterminer si la réaction prédominante est de nature radicalaire ou ionique. Ceci est dû au fait que l'anneau de soufre a soit le potentiel de la fission homolytique, soit celui de la fission hétérolytique.



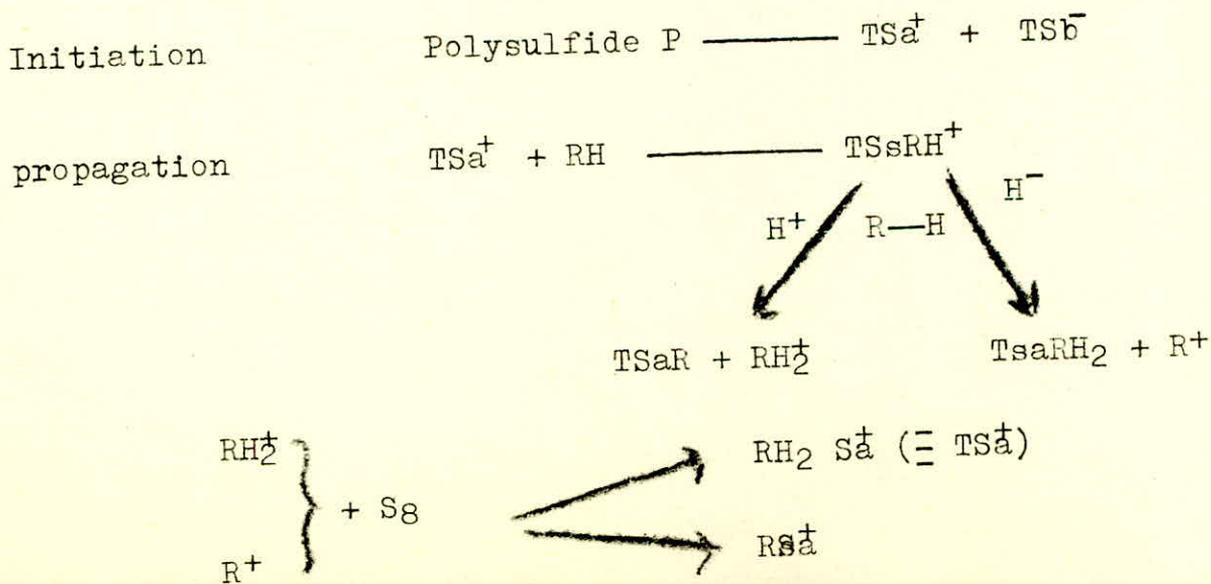
III - VULCANISATION AU SOUFRE NON ACCELEREE

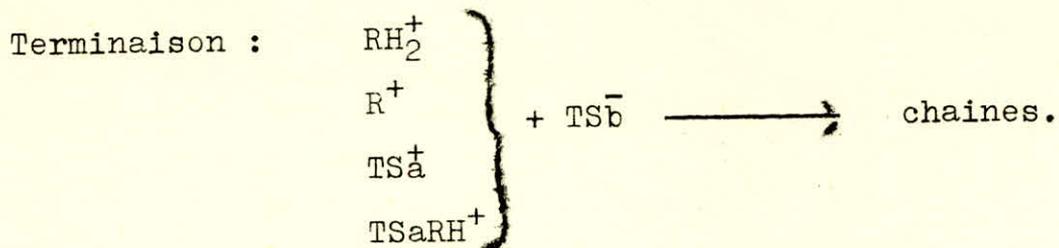
La connaissance du mécanisme de la vulcanisation au soufre non accélérée vient presque exclusivement des études de sulfuration sur les modèles oléfiniques.

Un mécanisme radicalaire a été proposé par FARMER et SHIPLEY qui ont étudié la réaction du soufre sur des oléfines comme l'isobutylène : (19).

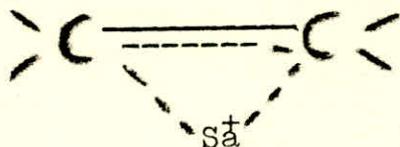


Dans ce cas l'hydrogène alkyl polysulfide intermédiaire n'a pas été détecté. Le groupe NRPA a par contre proposé un mécanisme ionique qui est illustré à partir d'une oléfine hypothétique R-H





TSa^\ddagger s'ajoute à la double liaison en formant :



T

Des recherches très poussées ont montré que le mécanisme de la vulcanisation au soufre non accélérée est de prédominance ionique.

PARTIE THEORIQUE

LES ACCELERATEURS DE VULCANISATION

-----oOo-----

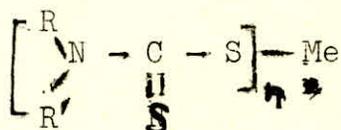
I. Classification et nomenclature des Accelérateurs :

On connaît aujourd'hui quelques milliers de produits chimiques organiques aptes à accélérer le processus devulcanisation. Il y a parmi eux différents types de produits chimiques.

Dans la littérature on trouve le plus souvent la classification suivante (1) :

-1 Dithiocarbamates :

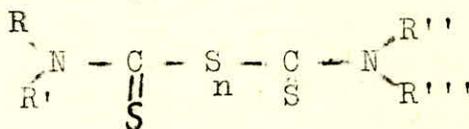
Dont la formule générale est :



où les radicaux R et R' sont soit des radicaux alkyls, aryls ou autres et Me représente un métal, - NH₂ ou autre. Le nombre n est la valence de Me

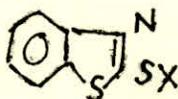
-2 Thiurams

Leur formule générale est :



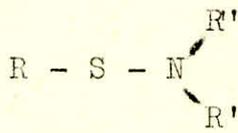
où R, R', R'' et R''' sont des radicaux alkyls, aryls ou autres et n est le nombre d'atomes de soufre (le plus souvent n = 1 ou 2)

- 3 Thiazoles :



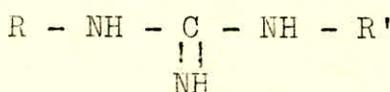
X est un métal, ou H, ou un radical organique.

- 4 Sulfetramides :



Dans ce cas R est un thiazole, et R', R'' sont alkyls ou aryls.

- 5 Guanidines : de structure générale



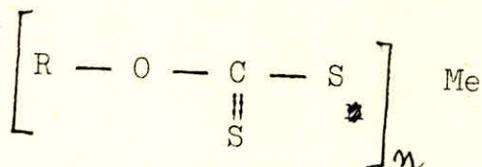
R et R' étant des radicaux aryls.

6 - Amines - Aldehydes :



Les radicaux R et R' sont aromatiques ou aliphatiques. Le groupement R' - CH = représente le radical provenant de l'aldehyde.

7 - Xantogénates : dont la formule chimique générale est comme suit :



Le radical R est alkyl et Me est un métal, le nombre n représente quant à lui la valence du métal Me.

On peut rattacher au groupe des guanidines beaucoup d'amines comme par exemple l'accélérateur HX (cyclohexyleshylamine) de structure.

Les amines peuvent être utilisées plutôt dans des combinaisons avec d'autres accélérateurs que seuls.

D'après leur influence sur la vitesse de la réaction de vulcanisation on peut diviser les accélérateurs en trois groupes :

a) Ultra-accélérateurs : groupes des xantogénates, des dithiocarbamates et des thiatams.

b) accélérateurs à grandes activités, groupes des thiazoles, des sulferramides et des aldehydes-amines.

c) accélérateurs d'activités moyennes : groupes des guanidines et des amines.

Les accélérateurs de faible activité ne sont pas intéressants, à cause de cela ils ne sont pas étudiés.

II - Mécanisme d'action des accélérateurs :

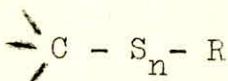
Au début les accélérateurs étaient pris pour des catalyseurs classiques pour la réaction de vulcanisation.

Maintenant, il est sûr que des fragments d'accélérateurs se lient aux macromolécules. Pendant la vulcanisation des accélérateurs subissent des changements (3).

De ce fait, la vulcanisation nécessite un grand nombre d'ingrédients. Il se passe beaucoup de réactions chimiques, parallèles et successives menant à la formation de ponts entre les macromolécules. Le processus complet peut être divisé en ces parties :

1°) L'interaction entre le soufre, l'accélérateur et l'activateur est la formation d'un complexe sulfuré qui représente le vrai agent de vulcanisation.

2°) Réaction entre le complexe formé et le caoutchouc par suite de laquelle des groupes de chaînes polysulfides liés aux radicaux d'accélérateurs (et qui se trouvent en bout de chaîne) se forment dans les macromolécules de polymer :

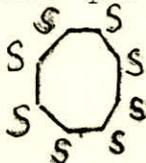


3°) Formation de ponts entre les macromolécules par suite de la réaction entre les groupes formés ou bien entre eux et des groupes fonctionnels de polymer.

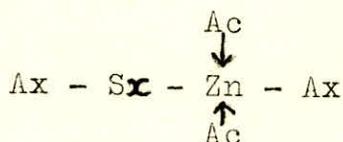
4°) Réaction qui diminue la polysulfidité des ponts.

5°) Décomposition thermique des ponts.

Encore au moment du mélange, les accélérateurs peuvent réagir avec les activateurs, l'acide stéarique y prend part aussi, il joue le rôle de dispersateur du complexe accélérateur-activateur. Ce dernier ouvre l'anneau de soufre moléculaire qui se compose de huit atomes :

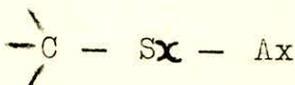


De cette façon on obtient un complexe sulfuré de structure générale présentée par le schéma :

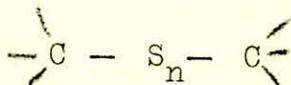


où Ax est un radical d'accélérateur, Ac l'acide stéarique et x est égal le plus souvent à 8.

Avec les doubles liaisons du caoutchouc ou avec ses atomes d'hydrogène les plus mobiles, le complexe ci-dessus réagit en rapprochant les chaînes polysulfidiques aux chaînes de macromolécules.

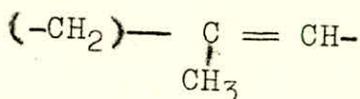


comme la stabilité augmente quant le nombre x d'atomes de soufre diminue, l'anneau de soufre s'ouvre et on obtient un groupe analogue d'atomes de soufre et un pont désiré :



avec n moins grand que x (le plus souvent $n < x = 8$).

Cette réaction peut être répétée plusieurs fois, le caoutchouc intervient par ses doubles liaisons ou par des groupements (-CH₂) méthyliques en position par rapport aux doubles liaisons :



En présence d'activateur (ZNO ou autre), les deux macromolécules réagissent par leurs groupements polysulfides.

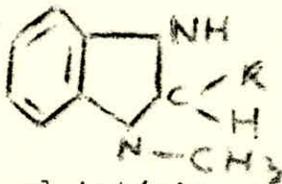
On suppose que les chaînes polysulfides formées sont mieux retenues à la surface du complexe ou à la surface de l'oxyde de zinc quand x est plus grand. On peut expliquer cela de la façon suivante : les plus longues chaînes polysulfides sont plus polaires. Ainsi absorbées, elles sont toutes proches les unes des autres, ce qui facilite la réaction qui est de même facilitée par l'influence catalytique des ions de zinc. La formation de chaînes polysulfides liées peut avoir lieu aussi bien par voie ionique que par voie radicalaire, cela dépend déjà de l'accélérateur (3).

III - Mécanisme de vulcanisation avec les accélérateurs : Ne contenant pas de soufre

L'efficacité des accélérateurs ne contenant pas de soufre est souvent liée à la présence de groupes aminés dans la molécule.

La présence d'un atome d'hydrogène dans le groupe amine peut indiquer la possibilité qu'un tel produit chimique peut développer une action accélératrice dans le processus de vulcanisation.

Les benzimidazolines de formule générale :



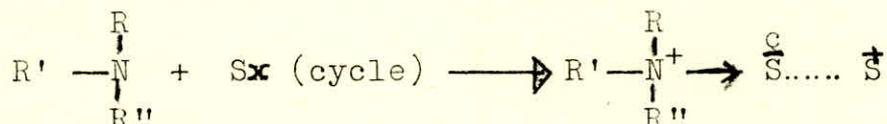
représentent un grand intérêt. Leur application en tant qu'accélérateurs de la vulcanisation augmente la résistance des vulcanisats au vieillissement thermique et diminue de la même façon leur vieillissement provoqué par des charges dynamiques.

Suivant la qualité du radical R, les benzimidazolines sont divisés en groupes classés suivants leurs activités décroissantes (9)

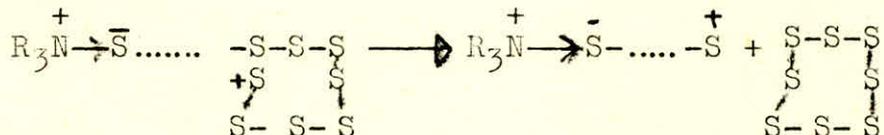
R= Groupements phenyls > furyls > oxyphenyls > propenyls > méthyls

Le mécanisme d'action des accélérateurs ne contenant pas de soufre est un sujet discuté de beaucoup d'auteurs. Les uns supposent qu'il y a réactions chimiques entre les accélérateurs et le soufre avec la formation de polysulfides instables se décomposant avec formation de fragments de soufre actif (4). D'autres pensent que ces accélérateurs ont adsorbés des particules de soufre par suite de quoi celui-ci est moins dispersé dans le caoutchouc, et l'action accélératrice des amines provient de ce phénomène physique.

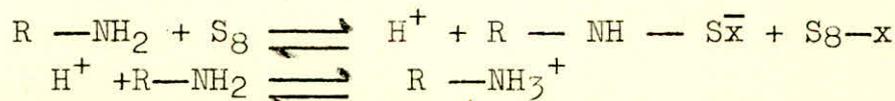
Pour la compréhension du mécanisme d'action des amines dans le processus de la vulcanisation, on oriente les recherches sur les différentes modifications allotropiques du soufre. Le soufre insoluble contient des cycles de grandes masses moléculaires, il est donc nécessaire qu'ils s'ouvrent pour que le soufre devienne soluble. Ce processus est réalisé par voie thermique ou catalytique, il mène à la formation d'ions polysulfides possédant une grande activité. Il est constaté que les amines catalysent la modification du soufre de l'état insoluble à l'état soluble. On obtient enfin des anneaux de 8 atomes de soufre, mais les produits intermédiaires sont très actifs, ils forment un complexe intermédiaire aminopolysulfide ; entre l'azote et le soufre se crée une liaison semi-polaire :



Le changement accéléré du soufre de la forme allotropique insoluble en forme allotropique soluble en présence d'amines se passe comme une réaction en chaîne(4). Les deux extrémités du cycle ouvert sont très actifs ; la réaction en chaîne avec formation des aminopolysulfides continue jusqu'à ce qu'il y ait dans le système des ions polysulfides :



La vulcanisation avec le soufre en présence d'amines peut être décrite par un mécanisme ionique suivant le schéma suivant :



En générale, on peut dire que l'influence accélératrice des amines ne contenant pas de soufre est provoquée par les facteurs suivants (4) :

1°) Les accélérateurs aminés par suite des réactions avec le soufre et des réactions d'oxydo-réduction forment des radicaux libres provoquant la formation de ponts entre les chaînes.

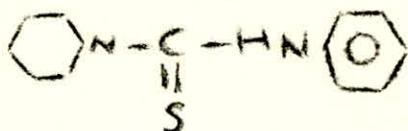
2°) Les accélérateurs aident les réactions d'échanges et rendent le soufre nettement plus actif en formant des complexes intermédiaires aminopolysulfides qui se décomposent avec la formation de fragments de soufre donnant des ponts.

L'accélération de la vulcanisation est le résultat de toutes ces réactions menant quant à elles à des structures tridimensionnelles.

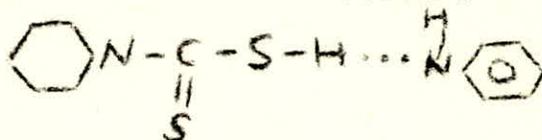
IV - Vulcanisation avec les dithiocarbamates :

Les recherches sur la polarité des dérivés des acides dithiocarbamiques a permis d'obtenir des données précieuses sur la structure stérique et la situation des différents groupes dans ces molécules. Ces recherches nous permettent d'éclaircir l'influence de la structure des molécules sur l'efficacité des produits chimiques comme accélérateurs de la vulcanisation.

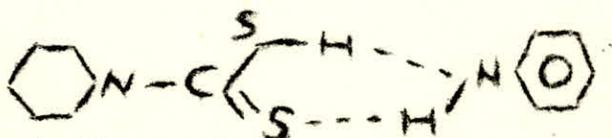
La structure des sels des acides alkyls-dithiocarbamiques avec des amines est donnée par mesure de la polarité et par l'analyse en spectroscopie infra-rouge du pentaméthylène-dithiocarbamique de pyridine :



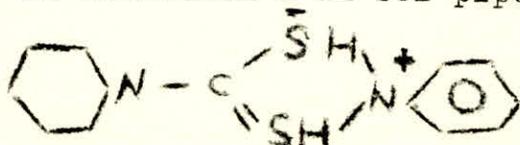
A l'état solide le spectre infra-rouge se caractérise par une raie d'absorption bien prononcée à 2536 cm^{-1} qui correspond aux vibrations de valence du groupe SH et une autre bande d'absorption à 3205 cm^{-1} qui correspond aux mêmes vibrations du groupe NH. Alors à l'état solide le pentaméthylène dithiocarbamique de pyridine représente un produit chimique moléculaire qui peut avoir aussi bien une configuration trans avec une interaction :



qu'une configuration cis avec la formation d'un cycle mobile grâce aux ponts d'hydrogènes créés :



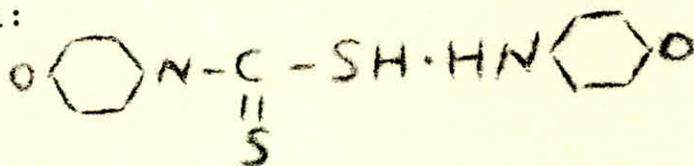
Quant il est dissout dans l'eau, la bande d'absorption du spectre infra-rouge à 2536 cm^{-1} disparaît complètement, ce qui montre un passage de l'hydrogène lié au soufre vers l'azote et la formation d'un sel pipéridinique :



Alors les molécules des sels des acides dithiocarbamiques auront des structures différentes suivant les conditions de leurs applications. Quel est alors le milieu adéquat (acide ou basique) et quel est le caoutchouc (polair ou non polair) soumis à la vulcanisation ?

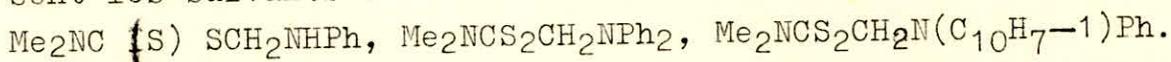
La comparaison entre l'activité accélératrice du pentaméthylène-dithiocarbamique de pyridine et celle du morpholine dithiocarbamique de morpholine a montré que le remplacement d'un groupement CH₂ par un atome d'oxygène baisse fortement l'activité de l'accélérateur.

La formule du morpholine dithiocarbamique de morpholine est la suivante:



En traitant les amines comme la pipéridine, morpholine ou autre avec du disulfure de carbone en présence de produits chimiques ayant une double liaison active comme les vinyls, les cétones, acrylates et autres, on obtient des esters des acides dithiocarbamiques. Quelques uns d'entre eux sont utilisés comme additifs dans les huiles, comme accélérateurs, comme insecticides et produits chimiques pharmaceutiques (5).

On obtient des accélérateurs assez actifs de la vulcanisation du caoutchouc à basse température par l'action réciproque des dialkyls amines, sulfure de carbone, formaldéhyde et des amines aromatiques. Quelques uns d'entre eux sont les suivants :



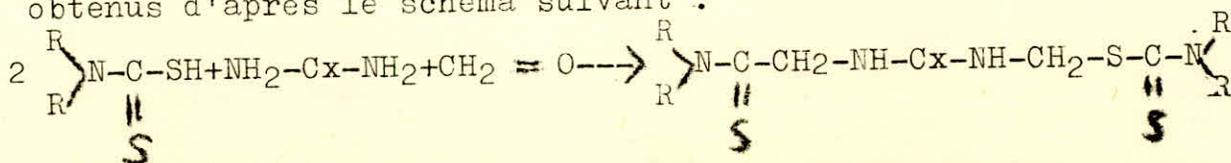
Les vulcanisats obtenus en présence de ces accélérateurs ont une grande résistance au vieillissement (6).

Il est constaté que les polythiodiméthylène dithiocarbamates obtenus à partir des dialkyls amines, sulfure d'hydrogène, soufre, formaldéhyde et sulfure de carbone, peuvent être des accélérateurs de vulcanisation pour les caoutchoucs non saturés (7).

L'aptitude du pentaméthylène dithiocarbamique de pyridine à causer une vulcanisation prématurée à 70 - 100°C, peut être fortement abaissée par l'échange du cycle de pyridine en un métal.

L'efficacité du sel de l'acide dithiocarbamique dépend de sa constante de dissociation, si celle-ci est plus grande alors l'activité accélératrice est plus grande et inversement.

Les produits de la condensation de l'acide dialkyl-dithiocarbamique avec amines et les formaldéhydes sont de bons accélérateurs de la vulcanisation, ils peuvent être obtenus d'après le schéma suivant :



L'activité de ces produits dépend de la nature des radicaux R et de l'amine, comme il a été mentionné, le diméthylthiocarbamate de zinc et les sels de l'acide dithiocarbamique avec les amines sont des accélérateurs actifs de la vulcanisation.

Leur grande activité peut être expliquée par le fait que pendant le processus de la vulcanisation, ils se décomposent avec dégagement des amines et des radicaux de l'acide dithiocarbamique aminés, ^{de} est expliquée par l'action parallèle processus (4):

1°) Formation des complexes polysulfides et aminopolysulfides du dithiocarbamate instables qui se décomposent en dégageant des fragments actifs de soufre.

2°) En présence de l'acide stéarique et d'autres acides organiques, les dithiocarbamates se décomposent avec formation de produits chimiques qui entrent en réaction d'échange avec les atomes de soufre ou donnent des radicaux libres.

La réaction avec les amines mène au même résultat.

3°) Une conséquence de la décomposition thermique des sels de l'acide dithiocarbamique aminé : les aminés se dégagent et le soufre est plus actif.

Cette décomposition donne des complexes aminopolysulfides et aide les réactions d'échange.

Les mécanisme de la vulcanisation énumérés sont valables pour tous les caoutchoucs sauf le polychloroprène dont l'agent de vulcanisation n'est pas le soufre mais des oxydes métalliques, voilà pourquoi le mécanisme de vulcanisation qui n'est pas tout à fait clair, est très différent.

Vulcanisation du polychloroprène :

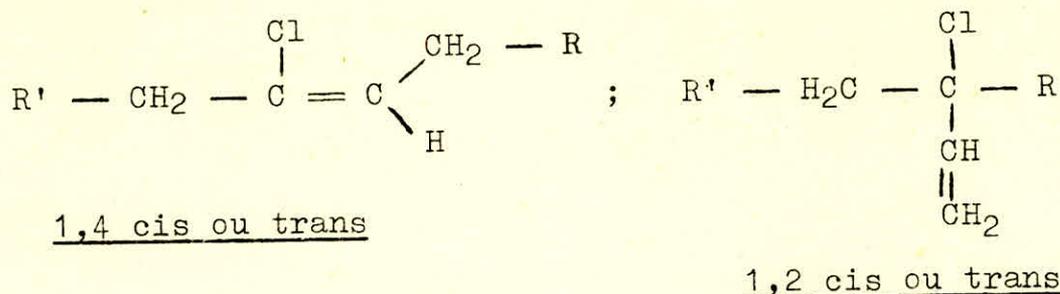
Le plus souvent, on utilise comme agent de la vulcanisation un mélange de 5 parties en masse d'oxyde de zinc et de 4 parties en masse d'oxyde de magnésium.

L'effet des oxydes métalliques comme agents de la vulcanisation dépend de leur surface dans le mélange.

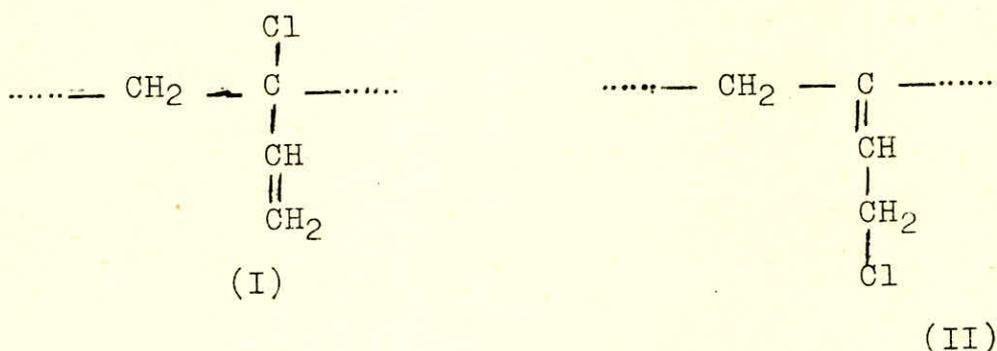
Pendant le processus de vulcanisation, il se forme du chlorure de zinc et les données spectrales montrent que l'oxygène se lie au polymer.

En se basant sur ces données, on peut conclure que les oxydes des métaux prennent part directement dans la formation des ponts entre les macromolécules de polychloroprène qui réagissent grâce à leurs chlorures.

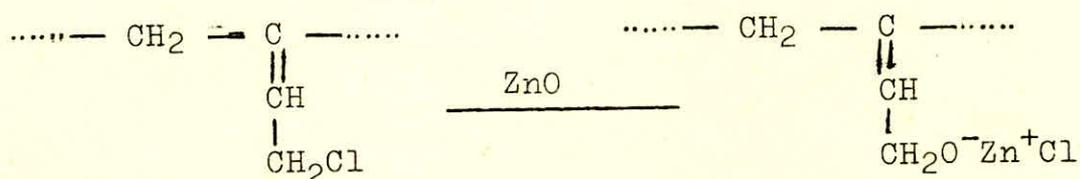
Les sites de polychloroprène peuvent présenter soit la structure 1,4, soit la structure 1,2 :



Pour la structure 1,2, nous avons :

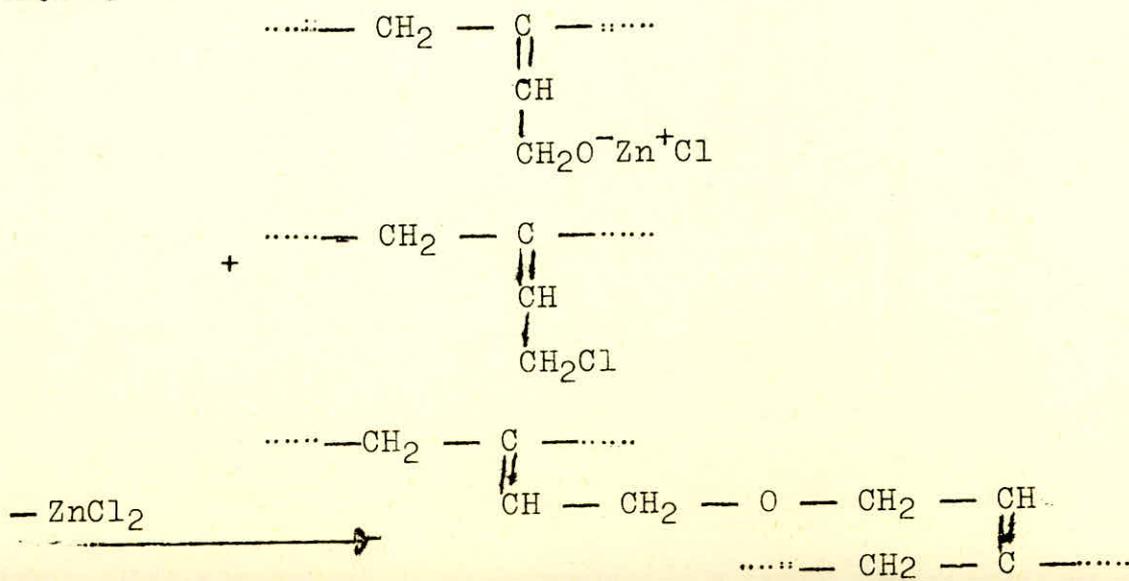


Les sites ayant la structure 1,2 réagissent plus probablement avec l'oxyde de zinc ; la réaction chimique est décrite par le schéma :



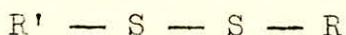
Les groupes ainsi formés restent adsorbés sur la surface de l'oxyde.

L'étape suivante de la réaction consiste en une formation de liaisons entre les macromolécules de type éthylique :



Le fait que la vulcanisation du caoutchouc polychloroprène est due à la présence de sites monomériques ayant la structure 1,2 est confirmée par la mobilité de la liaison Cl- qui est la conséquence d'une réaction avec des bases organiques ; la vitesse de vulcanisation diminue dans ce cas.

Il faut aussi savoir que les oxydes des métaux causent une décomposition des liaisons S — S dans le polychloroprène



qui sont présentes puisque la polymérisation a lieu avec le soufre. Pour la vulcanisation d'un tel caoutchouc il est nécessaire de mettre une quantité d'oxyde métallique plus grande que la quantité théorique (pour provoquer la décomposition des liaisons S — S), la masse moléculaire moyenne diminue alors.

Les liaisons éthyliques C — O — C formées entre les molécules de polychloroprène pendant la vulcanisation avec des oxydes métalliques sont caractérisées par une énergie de liaison vers 60 K cal/mole, et leur formation est l'une des causes de l'obtention de vulcanisats présentant de bonnes propriétés dynamiques. Quand la masse moléculaire moyenne du caoutchouc polychloroprène est réglée par le soufre, la vulcanisation se fait mieux en présence d'accélérateurs (avec les oxydes métalliques).

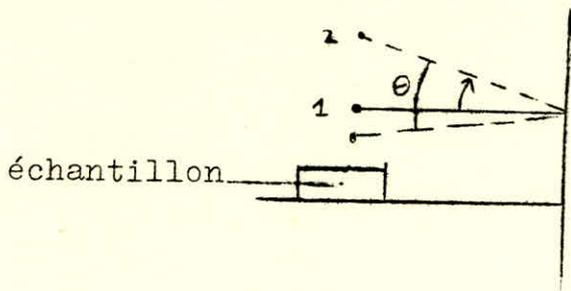
Quand la masse moléculaire moyenne n'est pas réglée par le soufre la présence d'accélérateurs est absolument nécessaire. On peut expliquer cela par le fait qu'ils ont une moins grande tendance à vulcaniser.

On utilise le plus souvent comme accélérateur de vulcanisation de caoutchouc polychloroprène le 2-merceptoimidazoline qui est appelé aussi éthylène-thio-carbamique, son nom commercial est le NA-22. Les vulcanisats en sa présence se caractérisent par :

- un très grand module
- une grande résistance à l'accroissement de la fente (c'est un essai mécanique qui consiste à faire une fente dans un échantillon de caoutchouc, et d'exercer par la suite des forces afin d'élargir cette fente. On observe alors le temps au bout duquel, elle est doublement élargie).

- une basse déformation
- Une très grande élasticité de rebond :

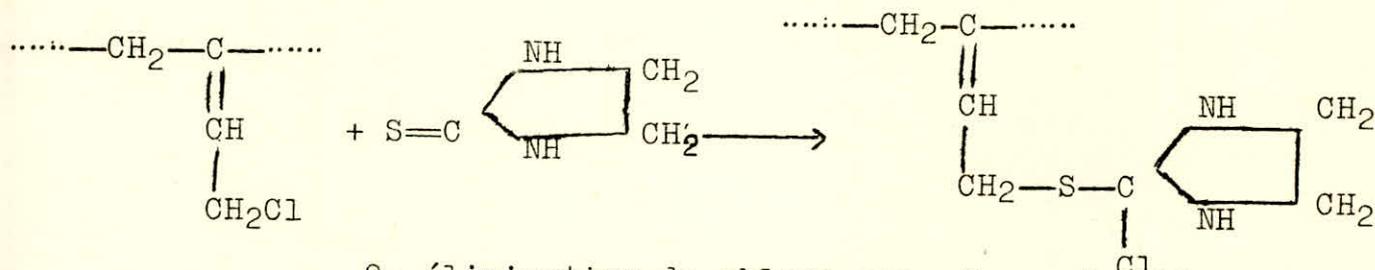
(il s'agit là de prendre un échantillon circulaire de 5mm d'épaisseur et de procéder à l'opération suivante :



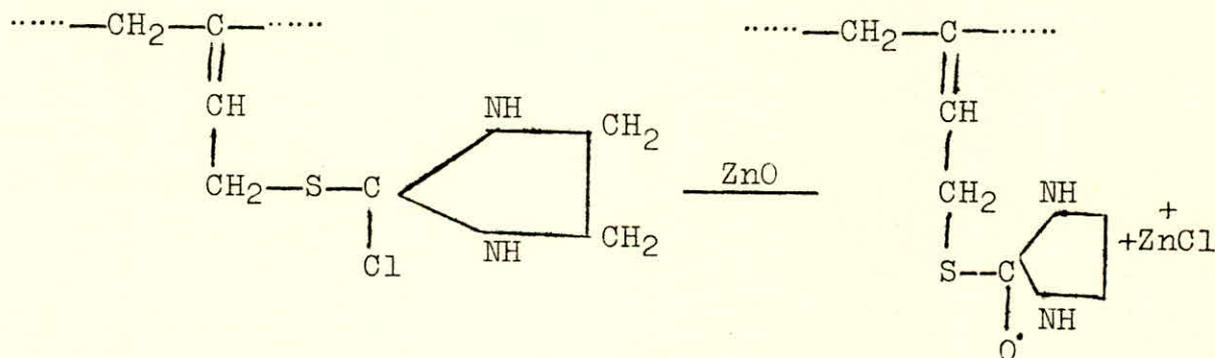
On remonte la barre ayant une bille au bout, on le lâche ensuite sur l'échantillon, elle rebond. On mesure alors l'angle θ dit de rebond.

La réaction de vulcanisation se fait par remplacement du chlore alkyl lié à un radical de l'accélérateur d'après le schéma :

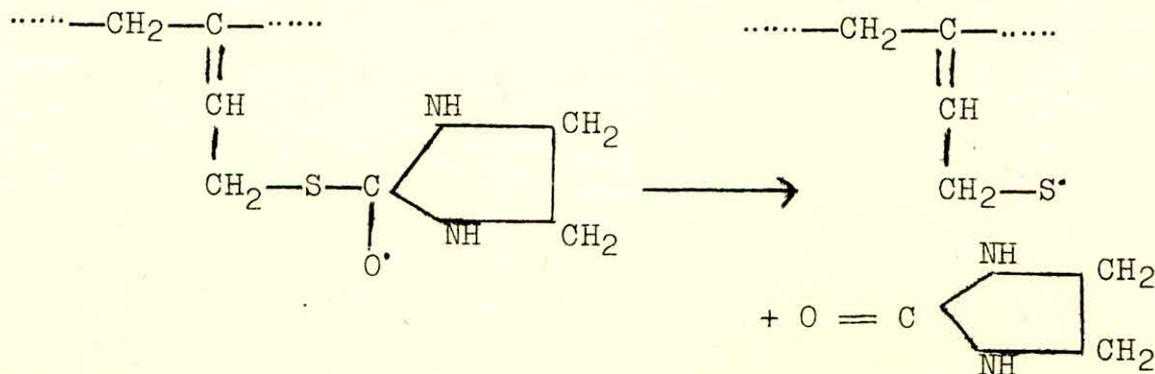
1- attaque du 2-mercepto imidazoline



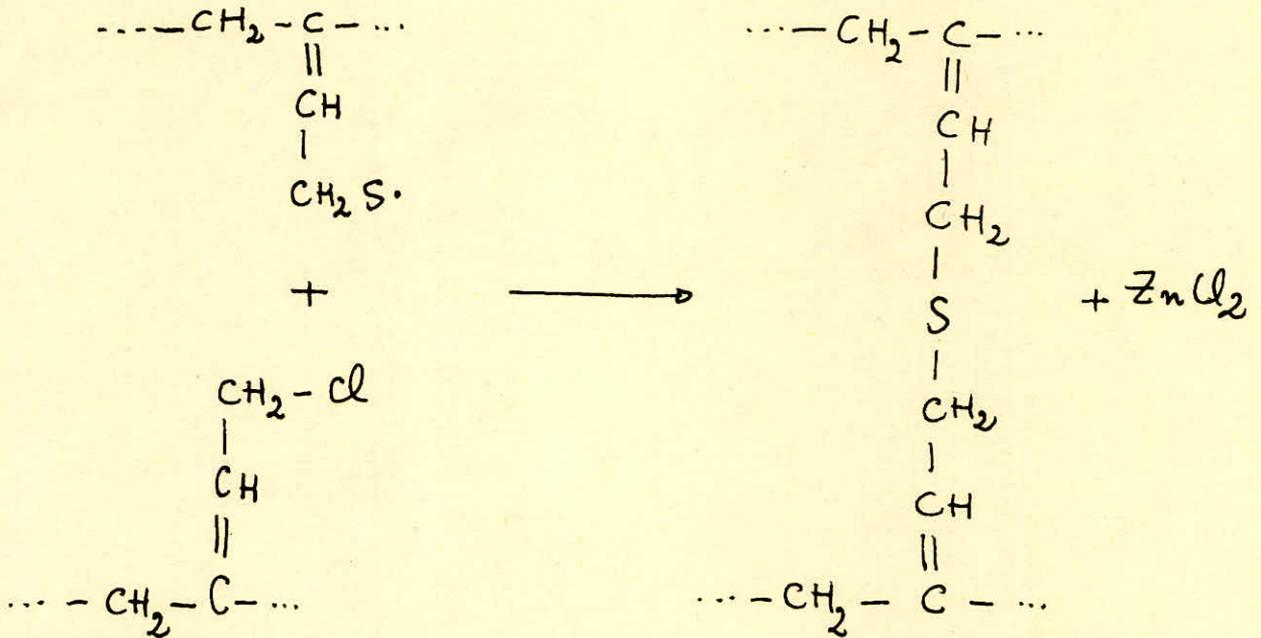
2- élimination du chlore sous forme de chlorure de zinc :



3- détachement de l'accélérateur sous forme d'ethylène carbamide :



4- La vraie vulcanisation



La formation de chaleur durant les déformations successives dans les vulcanisats de polychloroprène (surtout vulcanisés avec le 2-mercaptoimidazoline) est moins grande que dans les vulcanisats des autres caoutchoucs synthétiques sauf pour le caoutchouc naturel, le caoutchouc 1,4 cis polyisoprène et le caoutchouc 1,4 cis polybutadiène.

Les vulcanisats ainsi obtenus ont une résistance au vieillissement provoquée par des charges dynamiques ou par chauffage.

Sans charge active le caoutchouc polychloroprène vulcanisé a une grande résistance à la rupture par suite d'une cristallisation partielle, il est stéréorégulier 1,4 trans. Les charges actives comme le noir de carbon et la suie augmentent légèrement la résistance à la rupture du caoutchouc polychloroprène vulcanisé, et, augmentent beaucoup la résistance au déchirement. En général, l'influence des charges actives sur les propriétés du polychloroprène vulcanisé est moins grande que leur influence dans les vulcanisats des caoutchoucs stéréoréguliers non cristallisables.

Les inconvénients du caoutchouc polychloroprène sont sa grande densité et sa basse résistance au froid par suite d'une cristallisation au dessus de -40 à -45°C .

Grâce à sa polarité, le caoutchouc polychloroprène résiste assez bien contre le gonflement dans les huiles, les essences.

Actuellement, le Docteur Assen ZLATOROV étudie l'effet des oligomeramines sur la vitesse de vulcanisation du caoutchouc polychloroprène (8). Il réduit des nitro oligomères avec le Ni de Raney et l'acétate de zinc par chauffage en milieu organique.

Pour une température d'environ 50 à 65°C et un temps de réaction de 4h à 6h, 50 à 70% de la réduction des groupes nitro a été atteinte avec tous les systèmes ; le taux en groupes amines dans les oligomereamines monte à 2 jusqu'à 8%. La réduction des doubles liaisons avec l'hydrogène est accompagnée d'une hydrolyse des groupes azotés.

Les oligomeramines agissent sur le caoutchouc polychloroprène comme ramificateurs. En combinaison avec les accélérateurs de vulcanisation classiques : ZnO , MgO , 2-mercaptoimidazoline et l'imidazoline ; elles augmentent leur extention relative et inhibissent leur vieillissement thermique.

Les mono, di et polyamines jouent le rôle d'agent de vulcanisation pour quelques espèces d'élastomères spéciales

présentant des groupements carboxyles libres dans leurs chaînes latérales.

Le tableau ci-dessous résume les expériences suivantes :

-1- Réduction des nitrooligomères du caoutchouc polychloroprène SKI-3 avec l'hydrogène activé catalytiquement.

Cette réduction a lieu en présence de 3g de Nickel de Raney à 50°C durant 5h.

L'oligomeramine obtenue est séchée à 40°C.

-2- Réduction des nitro-oligomères à l'hydrogène.

Elle se fait en présence d'acétate de zinc, sous une température de 65°C et dure 6heures. De même que précédemment l'oligomeramine obtenue est séchée à 40°C.

Nickel de Raney (5°C, 5h)			Acétate de zinc (65°C, 6h)			Bandes d'adsorption caractéristique en IR (cm ⁻¹)
Produit (%)	N (%)	NH ₂ (%)	Produit (%)	N (%)	NH ₂ (%)	
85	9,0	6,0	90	9,2	5,9	3600, ... 3000, 1640 1550, 1380, 850

Solubilité dans l'acétone, l'ester, le diméthane, solubilité partielle dans l'eau et les acides.
Le taux d'azote dans les nitrooligomères restant à la fin (8%).

La spectroscopie IR des oligomeramines obtenues est donnée par la Fig.A. le fractionnement est effectué par adsorption chromatographique sur du silicagel.

Le spectre des fractions d'oligomeramines est caractérisé par de grandes adsorptions dans le domaine 3600...3000 cm⁻¹. Les bandes situées à 1110 et 1040 cm⁻¹ correspondent aux vibrations de valence des liaisons C—N (1230...1030 cm⁻¹).

Le spectre 3 présente l'intensité la plus élevée à 1550 cm⁻¹.

A 1640 cm⁻¹, figure la bande des vibrations de déformation de la liaison N—H.

L'hydrogénation catalytique au Ni de Raney se fait partiellement sur la double liaison et les groupes carbonyles, par conséquent l'intensité des bandes 850 cm⁻¹ et 1700 cm⁻¹ sont affaiblis ; tandis que dans le spectre 3 manque une dernière bande (8).

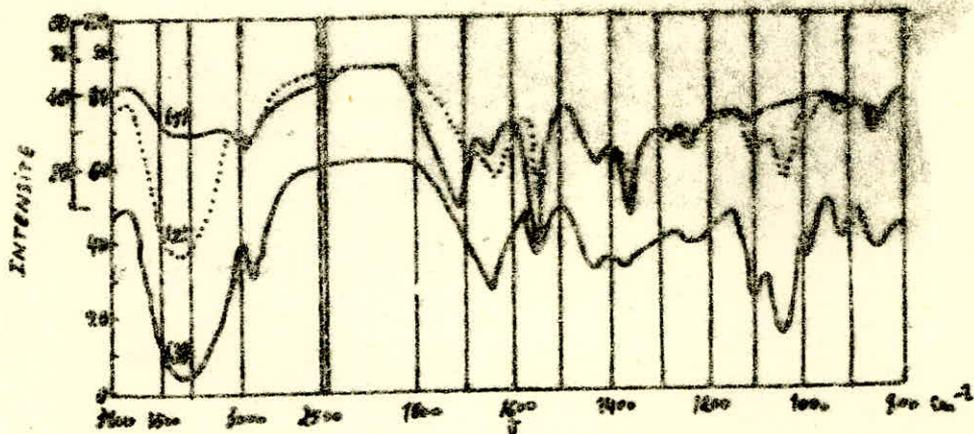


FIG-A-

Spectre infra-rouge d'oligomeramine
Réduction à l'hydrogène activé catalytiquement,
(nickel de Raney)

- (1) Nitrooligomeres
- (2) 4. fraction d'oligomeramine
- (3) 5. " "

La spectroscopie infra-rouge des oligomeramines et de leurs fractions reflètent donc les plus grandes adsorptions dans le domaine 3600...3300 cm^{-1} .

L'introduction de groupes aminés dans la molécule de notrooligomère, les changements de l'insaturation et du taux de carbonyles conduisent à un changement de la stabilité thermique (8).

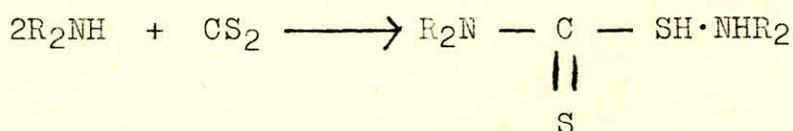
Dans le tableau ci-dessous figurent des mélanges à base de caoutchouc polychloroprène, ainsi que leurs propriétés relatives.

Composition des mélanges et propriétés des vulcanisats		mélanges		
		1	2	3
caoutchouc polychloroprène (p.m) (m.m. 180.000 à 200.000)		100	100	100
oxyde de zinc		5	--	5
" de manésium		2	--	2
2-mercaptoimidazoline		0.5	0.5	0.5
phenyl-B-naphthylamine		2	2	2
acide stéarique öL PN—6 Sch		0.5	0.5	0.5
Suie PGM-33		5	5	5
Oligomeramine (% en groupe aminé=6%)		--	6	4
Module à 300 % (kg/cm^2)	-a) avant le vieillissement	33	45	30
	-b) après " " "	45	85	42
Résistante à la rupture (kg/cm^2)	-a) avant le vieillissement	170	130	170
	-b) après " " "	142	100	155
Elongation de rupture (%)	-a) avant le vieillissement	670	450	780
	-b) après " " "	590	320	700
Elasticité	-a) avant le vieillissement	11	12	12
	-b) après " " "	8	6	10
Dureté (°Sh)	-a) avant le vieillissement	54	55	54
	-b) après " " "	55	56	55
Module dynamique (kg/cm^2)		25	35	26
Module de frottement intérieure (kg/cm^2)		8	7	6

D'après les résultats obtenus, les vulcanisats contenant 4...6% en masse d'oligomeramine (6% en groupe amino) présentent des propriétés optimales. Les différences entre les vulcanisats 2, 3 et le vulcanisat 1 sont assez importantes. On peut alors conclure que les oligomeramines ont un effet très positif sur la vulcanisation du caoutchouc polychloroprène.

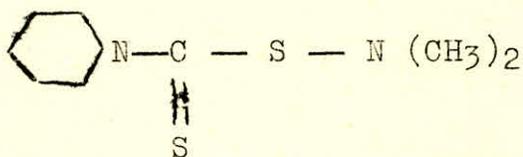
VI - SYNTHÈSE DES ACCELERATEURS

On obtient les accélérateurs dithiocarbamiques par action réciproque du disulfure de carbon avec les amines(10):

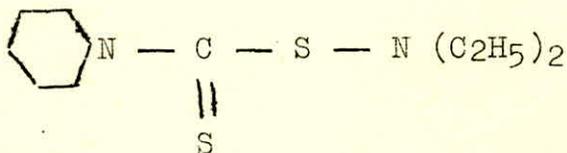


On a fait la synthèse de quelques produits chimiques hétérocycliques N-thiocarbamium sulfenedialkylamide (11) par action réciproque de la pipéridine, la morpholine et la pipérazine avec le sulfure de carbon dans un milieu basique et par condensation oxydante des produits obtenus avec des amines aliphatiques.

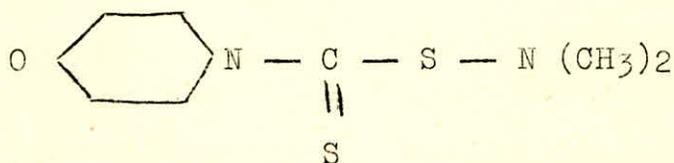
On a obtenu les produits chimiques suivants :



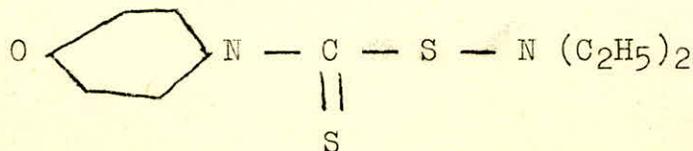
1- pipéridine thiocarbamiunsulfenediméthylamide



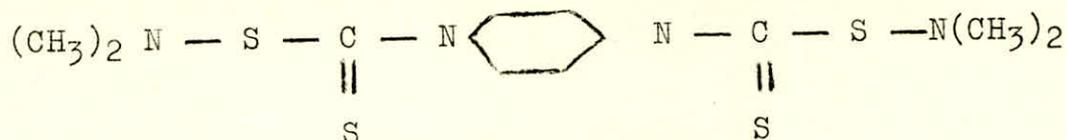
1- pipéridine thiocarbamiunsulfenediethylamide



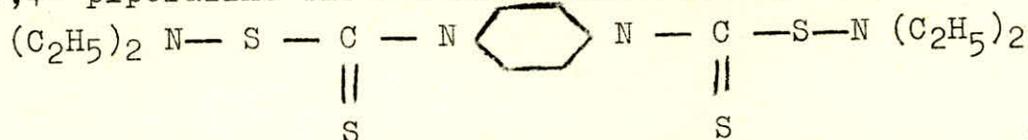
4- morpholine thiocarbamiunsulfenediméthylamide



-4- morpholine thiocarbaniumsulfenediethylamide



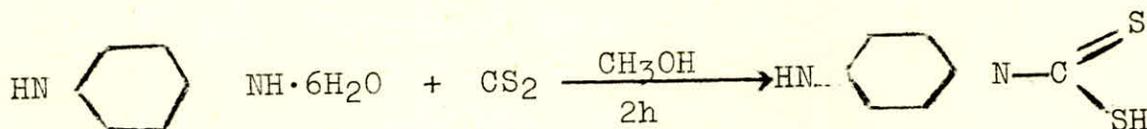
1,4- piperazine bithiocarbaniumsulfenediméthylamide



1,4-pipérazine bithiocarbaniumsulfenediethylamide

Les hétérocycliques N-thiocarbaniumsulfenedialkylamide contenant les radicaux de piperazine et de morpholine sont des accélérateurs très actifs pour la vulcanisation des mélanges de caoutchouc naturel et de caoutchouc butadiène-styool. Et grâce à cela, on obtient des vulcanisats ayant des modules très élevés.

A partir de la pipérazine et du disulfure de carbon en présence de méthanol on obtient l'acide de pipérazine N-dithiocarbamique (12).



La pipérazine dithiocarbamique de sodium réagit avec une partie équivalente de disulfure de carbon et de soude caustique et donne le NN'-pipérazine bisdithiocarbamique disauidique (13) qui cristallise en présence d'éthanol avec 2 molécules d'éthanol.

Quand on traite un mélange stoechiométrique de morpholine ou une autre amine et de sulfure de carbon se trouvant dissouts dans un solvant commun avec une solution à 30% de soude caustique dans l'alcool se trouvant aussi dans un rapport stœchiométrique, et quant on agite énergiquement pendant une heure à une température de 20 à 30°C on obtient le dithiocarbamate de sodium (14).

On obtient le produit chimique d'association avec un rendement de 95%, quand l'imidazoline contenant 6 moles d'eau est traitée avec une quantité équivalente de CS₂ dans un milieu basique.

Les sels des acides dialkyldithiocarbamiques avec les métaux alcalino-terreux sont utilisés comme inhibiteurs

de la corrosion des métaux (16). On peut obtenir d'autres inhibiteurs de la corrosion des métaux ferreux en mélangeant des quantités équimolaires des dérivés N-alkylimidazolines ou de N(aminoalkyl) imidazoline avec le disulfure de carbon à froid (17).

VII - RHÉOMETRE DE MONSANTO - MODELE TM-100

-1 Description (Fig. 6 (a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h) (i) (j) (k) (l) (m) (n) (o) (p) (q) (r) (s) (t) (u) (v) (w) (x) (y) (z) (aa) (ab) (ac) (ad) (ae) (af) (ag) (ah) (ai) (aj) (ak) (al) (am) (an) (ao) (ap) (aq) (ar) (as) (at) (au) (av) (aw) (ax) (ay) (az) (ba) (bb) (bc) (bd) (be) (bf) (bg) (bh) (bi) (bj) (bk) (bl) (bm) (bn) (bo) (bp) (bq) (br) (bs) (bt) (bu) (bv) (bw) (bx) (by) (bz) (ca) (cb) (cc) (cd) (ce) (cf) (cg) (ch) (ci) (cj) (ck) (cl) (cm) (cn) (co) (cp) (cq) (cr) (cs) (ct) (cu) (cv) (cw) (cx) (cy) (cz) (da) (db) (dc) (dd) (de) (df) (dg) (dh) (di) (dj) (dk) (dl) (dm) (dn) (do) (dp) (dq) (dr) (ds) (dt) (du) (dv) (dw) (dx) (dy) (dz) (ea) (eb) (ec) (ed) (ee) (ef) (eg) (eh) (ei) (ej) (ek) (el) (em) (en) (eo) (ep) (eq) (er) (es) (et) (eu) (ev) (ew) (ex) (ey) (ez) (fa) (fb) (fc) (fd) (fe) (ff) (fg) (fh) (fi) (fj) (fk) (fl) (fm) (fn) (fo) (fp) (fq) (fr) (fs) (ft) (fu) (fv) (fw) (fx) (fy) (fz) (ga) (gb) (gc) (gd) (ge) (gf) (gg) (gh) (gi) (gj) (gk) (gl) (gm) (gn) (go) (gp) (gq) (gr) (gs) (gt) (gu) (gv) (gw) (gx) (gy) (gz) (ha) (hb) (hc) (hd) (he) (hf) (hg) (hh) (hi) (hj) (hk) (hl) (hm) (hn) (ho) (hp) (hq) (hr) (hs) (ht) (hu) (hv) (hw) (hx) (hy) (hz) (ia) (ib) (ic) (id) (ie) (if) (ig) (ih) (ii) (ij) (ik) (il) (im) (in) (io) (ip) (iq) (ir) (is) (it) (iu) (iv) (iw) (ix) (iy) (iz) (ja) (jb) (jc) (jd) (je) (jf) (jg) (jh) (ji) (jj) (jk) (jl) (jm) (jn) (jo) (jp) (jq) (jr) (js) (jt) (ju) (jv) (jw) (jx) (jy) (jz) (ka) (kb) (kc) (kd) (ke) (kf) (kg) (kh) (ki) (kj) (kk) (kl) (km) (kn) (ko) (kp) (kq) (kr) (ks) (kt) (ku) (kv) (kw) (kx) (ky) (kz) (la) (lb) (lc) (ld) (le) (lf) (lg) (lh) (li) (lj) (lk) (ll) (lm) (ln) (lo) (lp) (lq) (lr) (ls) (lt) (lu) (lv) (lw) (lx) (ly) (lz) (ma) (mb) (mc) (md) (me) (mf) (mg) (mh) (mi) (mj) (mk) (ml) (mm) (mn) (mo) (mp) (mq) (mr) (ms) (mt) (mu) (mv) (mw) (mx) (my) (mz) (na) (nb) (nc) (nd) (ne) (nf) (ng) (nh) (ni) (nj) (nk) (nl) (nm) (nn) (no) (np) (nq) (nr) (ns) (nt) (nu) (nv) (nw) (nx) (ny) (nz) (oa) (ob) (oc) (od) (oe) (of) (og) (oh) (oi) (oj) (ok) (ol) (om) (on) (oo) (op) (oq) (or) (os) (ot) (ou) (ov) (ow) (ox) (oy) (oz) (pa) (pb) (pc) (pd) (pe) (pf) (pg) (ph) (pi) (pj) (pk) (pl) (pm) (pn) (po) (pp) (pq) (pr) (ps) (pt) (pu) (pv) (pw) (px) (py) (pz) (qa) (qb) (qc) (qd) (qe) (qf) (qg) (qh) (qi) (qj) (qk) (ql) (qm) (qn) (qo) (qp) (qq) (qr) (qs) (qt) (qu) (qv) (qw) (qx) (qy) (qz) (ra) (rb) (rc) (rd) (re) (rf) (rg) (rh) (ri) (rj) (rk) (rl) (rm) (rn) (ro) (rp) (rq) (rr) (rs) (rt) (ru) (rv) (rw) (rx) (ry) (rz) (sa) (sb) (sc) (sd) (se) (sf) (sg) (sh) (si) (sj) (sk) (sl) (sm) (sn) (so) (sp) (sq) (sr) (ss) (st) (su) (sv) (sw) (sx) (sy) (sz) (ta) (tb) (tc) (td) (te) (tf) (tg) (th) (ti) (tj) (tk) (tl) (tm) (tn) (to) (tp) (tq) (tr) (ts) (tu) (tv) (tw) (tx) (ty) (tz) (ua) (ub) (uc) (ud) (ue) (uf) (ug) (uh) (ui) (uj) (uk) (ul) (um) (un) (uo) (up) (uq) (ur) (us) (ut) (uu) (uv) (uw) (ux) (uy) (uz) (va) (vb) (vc) (vd) (ve) (vf) (vg) (vh) (vi) (vj) (vk) (vl) (vm) (vn) (vo) (vp) (vq) (vr) (vs) (vt) (vu) (vv) (vw) (vx) (vy) (vz) (wa) (wb) (wc) (wd) (we) (wf) (wg) (wh) (wi) (wj) (wk) (wl) (wm) (wn) (wo) (wp) (wq) (wr) (ws) (wt) (wu) (wv) (ww) (wx) (wy) (wz) (xa) (xb) (xc) (xd) (xe) (xf) (xg) (xh) (xi) (xj) (xk) (xl) (xm) (xn) (xo) (xp) (xq) (xr) (xs) (xt) (xu) (xv) (xw) (xx) (xy) (xz) (ya) (yb) (yc) (yd) (ye) (yf) (yg) (yh) (yi) (yj) (yk) (yl) (ym) (yn) (yo) (yp) (yq) (yr) (ys) (yt) (yu) (yv) (yw) (yx) (yy) (yz) (za) (zb) (zc) (zd) (ze) (zf) (zg) (zh) (zi) (zj) (zk) (zl) (zm) (zn) (zo) (zp) (zq) (zr) (zs) (zt) (zu) (zv) (zw) (zx) (zy) (zz) (aa) (ab) (ac) (ad) (ae) (af) (ag) (ah) (ai) (aj) (ak) (al) (am) (an) (ao) (ap) (aq) (ar) (as) (at) (au) (av) (aw) (ax) (ay) (az) (ba) (bb) (bc) (bd) (be) (bf) (bg) (bh) (bi) (bj) (bk) (bl) (bm) (bn) (bo) (bp) (bq) (br) (bs) (bt) (bu) (bv) (bw) (bx) (by) (bz) (ca) (cb) (cc) (cd) (ce) (cf) (cg) (ch) (ci) (cj) (ck) (cl) (cm) (cn) (co) (cp) (cq) (cr) (cs) (ct) (cu) (cv) (cw) (cx) (cy) (cz) (da) (db) (dc) (dd) (de) (df) (dg) (dh) (di) (dj) (dk) (dl) (dm) (dn) (do) (dp) (dq) (dr) (ds) (dt) (du) (dv) (dw) (dx) (dy) (dz) (ea) (eb) (ec) (ed) (ee) (ef) (eg) (eh) (ei) (ej) (ek) (el) (em) (en) (eo) (ep) (eq) (er) (es) (et) (eu) (ev) (ew) (ex) (ey) (ez) (fa) (fb) (fc) (fd) (fe) (ff) (fg) (fh) (fi) (fj) (fk) (fl) (fm) (fn) (fo) (fp) (fq) (fr) (fs) (ft) (fu) (fv) (fw) (fx) (fy) (fz) (ga) (gb) (gc) (gd) (ge) (gf) (gg) (gh) (gi) (gj) (gk) (gl) (gm) (gn) (go) (gp) (gq) (gr) (gs) (gt) (gu) (gv) (gw) (gx) (gy) (gz) (ha) (hb) (hc) (hd) (he) (hf) (hg) (hh) (hi) (hj) (hk) (hl) (hm) (hn) (ho) (hp) (hq) (hr) (hs) (ht) (hu) (hv) (hw) (hx) (hy) (hz) (ia) (ib) (ic) (id) (ie) (if) (ig) (ih) (ii) (ij) (ik) (il) (im) (in) (io) (ip) (iq) (ir) (is) (it) (iu) (iv) (iw) (ix) (iy) (iz) (ja) (jb) (jc) (jd) (je) (jf) (jg) (jh) (ji) (jj) (jk) (jl) (jm) (jn) (jo) (jp) (jq) (jr) (js) (jt) (ju) (jv) (jw) (jx) (jy) (jz) (ka) (kb) (kc) (kd) (ke) (kf) (kg) (kh) (ki) (kj) (kk) (kl) (km) (kn) (ko) (kp) (kq) (kr) (ks) (kt) (ku) (kv) (kw) (kx) (ky) (kz) (la) (lb) (lc) (ld) (le) (lf) (lg) (lh) (li) (lj) (lk) (ll) (lm) (ln) (lo) (lp) (lq) (lr) (ls) (lt) (lu) (lv) (lw) (lx) (ly) (lz) (ma) (mb) (mc) (md) (me) (mf) (mg) (mh) (mi) (mj) (mk) (ml) (mm) (mn) (mo) (mp) (mq) (mr) (ms) (mt) (mu) (mv) (mw) (mx) (my) (mz) (na) (nb) (nc) (nd) (ne) (nf) (ng) (nh) (ni) (nj) (nk) (nl) (nm) (nn) (no) (np) (nq) (nr) (ns) (nt) (nu) (nv) (nw) (nx) (ny) (nz) (oa) (ob) (oc) (od) (oe) (of) (og) (oh) (oi) (oj) (ok) (ol) (om) (on) (oo) (op) (oq) (or) (os) (ot) (ou) (ov) (ow) (ox) (oy) (oz) (pa) (pb) (pc) (pd) (pe) (pf) (pg) (ph) (pi) (pj) (pk) (pl) (pm) (pn) (po) (pp) (pq) (pr) (ps) (pt) (pu) (pv) (pw) (px) (py) (pz) (qa) (qb) (qc) (qd) (qe) (qf) (qg) (qh) (qi) (qj) (qk) (ql) (qm) (qn) (qo) (qp) (qq) (qr) (qs) (qt) (qu) (qv) (qw) (qx) (qy) (qz) (ra) (rb) (rc) (rd) (re) (rf) (rg) (rh) (ri) (rj) (rk) (rl) (rm) (rn) (ro) (rp) (rq) (rr) (rs) (rt) (ru) (rv) (rw) (rx) (ry) (rz) (sa) (sb) (sc) (sd) (se) (sf) (sg) (sh) (si) (sj) (sk) (sl) (sm) (sn) (so) (sp) (sq) (sr) (ss) (st) (su) (sv) (sw) (sx) (sy) (sz) (ta) (tb) (tc) (td) (te) (tf) (tg) (th) (ti) (tj) (tk) (tl) (tm) (tn) (to) (tp) (tq) (tr) (ts) (tu) (tv) (tw) (tx) (ty) (tz) (ua) (ub) (uc) (ud) (ue) (uf) (ug) (uh) (ui) (uj) (uk) (ul) (um) (un) (uo) (up) (uq) (ur) (us) (ut) (uu) (uv) (uw) (ux) (uy) (uz) (va) (vb) (vc) (vd) (ve) (vf) (vg) (vh) (vi) (vj) (vk) (vl) (vm) (vn) (vo) (vp) (vq) (vr) (vs) (vt) (vu) (vv) (vw) (vx) (vy) (vz) (wa) (wb) (wc) (wd) (we) (wf) (wg) (wh) (wi) (wj) (wk) (wl) (wm) (wn) (wo) (wp) (wq) (wr) (ws) (wt) (wu) (wv) (ww) (wx) (wy) (wz) (xa) (xb) (xc) (xd) (xe) (xf) (xg) (xh) (xi) (xj) (xk) (xl) (xm) (xn) (xo) (xp) (xq) (xr) (xs) (xt) (xu) (xv) (xw) (xx) (xy) (xz) (ya) (yb) (yc) (yd) (ye) (yf) (yg) (yh) (yi) (yj) (yk) (yl) (ym) (yn) (yo) (yp) (yq) (yr) (ys) (yt) (yu) (yv) (yw) (yx) (yy) (yz) (za) (zb) (zc) (zd) (ze) (zf) (zg) (zh) (zi) (zj) (zk) (zl) (zm) (zn) (zo) (zp) (zq) (zr) (zs) (zt) (zu) (zv) (zw) (zx) (zy) (zz)

Le rhéomètre de Monsanto avec un disque oscillant est un instrument de mesure qui détermine rapidement et précisément l'aptitude du caoutchouc à la transformation et à la vulcanisation pendant son plein cycle.

Le disque a une fréquence d'oscillation de 100 ± 2 cycles/mn et une amplitude de $\pm 3^\circ$, qui assure un enregistrement discontinu du module de scission par rapport au temps de vulcanisation.

Les limites de température dans lesquelles l'appareil fonctionne se trouvent entre 30 et 200°C avec une précision de $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Il est recommandé pour un mélange ordinaire que la température de teste soit entre 100 et 200°C.

Dans la cuvette de chauffage du rhéomètre on place l'échantillon de caoutchouc à analyser ; les oscillations causent des déformations sinusoidales de scission de l'échantillon. La force de torsion nécessaire à l'oscillation du disque est proportionnelle à la dureté (le module de scission de l'échantillon).

Dans le processus de vulcanisation, le module augmente et l'appareil enregistreur trace sur le papier le module en fonction du temps, et on obtient la courbe (schéma B).

-2 Interprétation des courbes de vulcanisation :

Le schéma B présente un rhéogramme typique (graphe de la cinétique de la vulcanisation) et sur lequel est donné l'interprétation suivante :

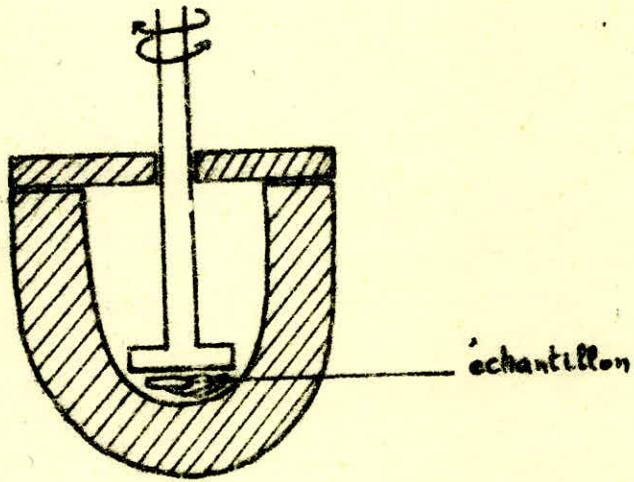
- le temps écoulé de t_0 à t_1 correspond à la préparation de l'échantillon de caoutchouc et à un abaissement de la viscosité.

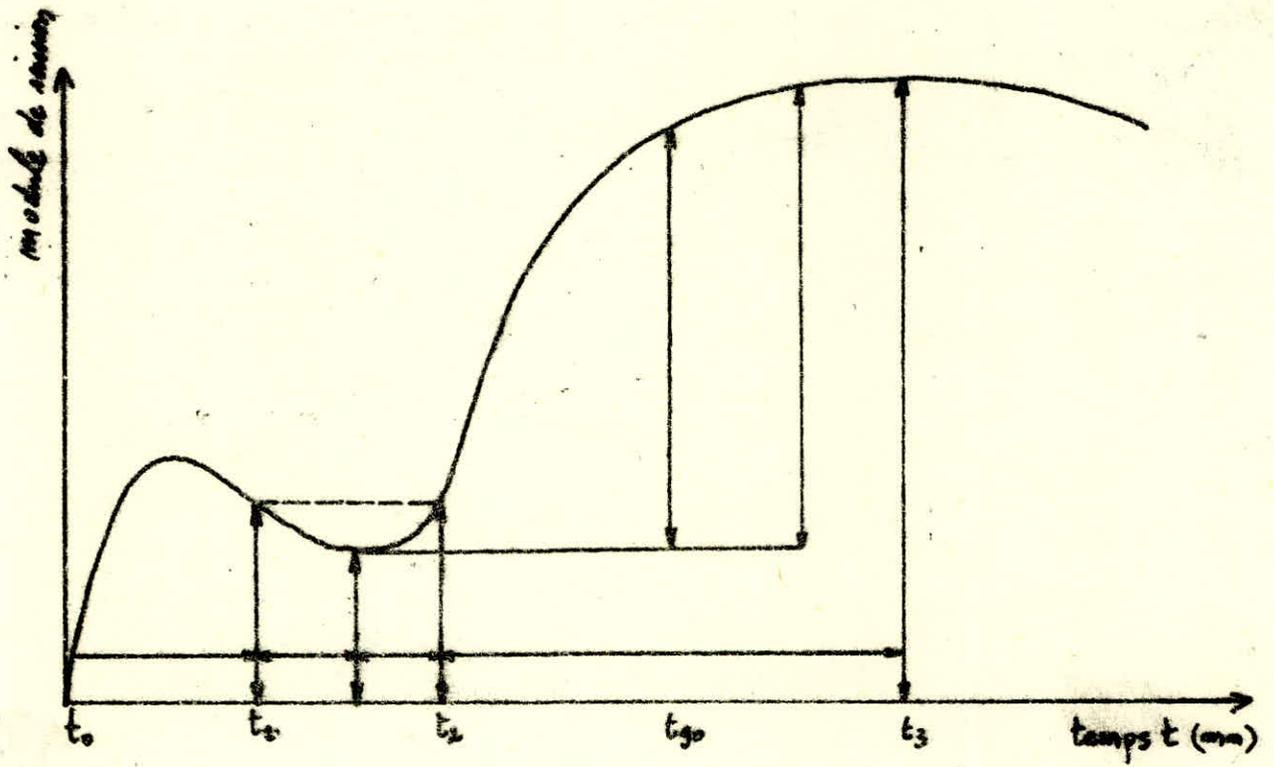
Entre t_1 et t_2 , correspond la période d'induction (temps de la vulcanisation prématurée - scorching -) ; le module de scission correspond à la viscosité du mélange de caoutchouc non vulcanisé.

Entre t_2 et t_3 se fait la vulcanisation. Au temps t_3 on atteint l'optimum de vulcanisation suivi d'une augmentation du module de scission et d'une diminution de la courbe

FIG 6

RHEOMETRE DE MONSANTO





Rhéogramme d'un échantillon quelconque

par suite de la survulcanisation (c'est peu sensible).

D'un rhéogramme on peut tirer les données suivantes:

- 1 viscosité initiale F_N
- 2 viscosité minimale F_0
- 3 point de scorching t_2 (il est déterminé comme le temps nécessaire pour augmenter F_0)
- 4 temps d'induction de scorching = $t_2 - t_1$ (mn)
- 5 degré maximal de vulcanisation = $\hat{\quad} F_{00}$
- 6 degré optimal de vulcanisation = 0,9 ($F_{00} - F_0$)
- 7 temps optimal de vulcanisation = t_{90}
- 8 vitesse de vulcanisation (mn^{-1}) :
$$V = \frac{100}{t_{90} - t_2}$$

Sur le rhéogramme, la vitesse du processus est donnée par l'inclinaison de la partie lineaire de l'isotherme de vulcanisation dans le secteur de temps (t_2, t_{90})?

par suite de la survulcanisation (c'est peu sensible).

D'un rhéogramme on peut tirer les données suivantes:

- 1 viscosité initiale F_N
- 2 viscosité minimale F_0
- 3 point de scorching t_2 (il est déterminé comme le temps nécessaire pour augmenter F_0)
- 4 temps d'induction de scorching = $t_2 - t_1$ (mn)
- 5 degré maximal de vulcanisation = $\hat{\quad} F_{00}$
- 6 degré optimal de vulcanisation = 0,9 ($F_{00} - F_0$)
- 7 temps optimal de vulcanisation = t_{90}
- 8 vitesse de vulcanisation (mn^{-1}) :
$$V = \frac{100}{t_{90} - t_2}$$

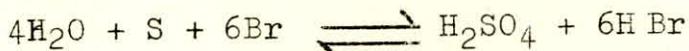
Sur le rhéogramme, la vitesse du processus est donnée par l'inclinaison de la partie lineaire de l'isotherme de vulcanisation dans le secteur de temps (t_2, t_{90})?

DIFFERENTES METHODES POUR LA
DETERMINATION DU SOUFRE NON LIE

-----Oo-----

Première méthode :

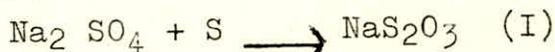
Un échantillon de caoutchouc est soumis à l'extraction par solvant (l'acétone) pendant 24 heures. Le soufre extrait est ensuite oxydé par le brome en présence d'eau pour donner l'acide sulfurique suivant la réaction.



On ajoute par la suite du dichlorure de baryum qui précipite avec le soufre sous forme de sulfate de baryum insoluble en milieu aqueux. Après filtration et dessiccation, on pèse le produit pour déterminer la quantité de soufre. Cette dernière est la somme du soufre non lié et celui des ingrédients solubles. De plus cette méthode est longue.

Deuxième méthode :

Elle a été mise au point en 1933 par les chercheurs soviétiques BLOTNIKOV et GOUROVA c'est la méthode universelle utilisée actuellement. L'extraction du soufre non lié se fait au moyen du sulfate disodique (Na₂ SO₄) selon la réaction

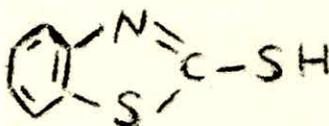


On procède ensuite à un dosage à l'iode pour pouvoir déterminer la quantité du soufre.

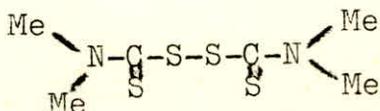
L'excès de NaS₂O₃ issu de la réaction (I) doit être cependant éliminé, car lui aussi réagit en même temps que le thiosulfate avec l'iode.

Cette élimination s'opère grâce au formaldéhyde ($\begin{matrix} H \\ \diagdown \\ C = O \\ \diagup \\ H \end{matrix}$).

Les accélérateurs tels que le 2-mercaptobenzothiazole de formule :



réagissant aussi avec l'iode pour donner le dibenzothiazyl-disulfide ; un autre type d'accélérateur, le tétraméthylethiuram de formule ci-après :



perturbe quant à lui le dosage.

Pour éviter cet inconvénient, le tétraméthylthiuram disulfide est absorbé par du charbon actif.

Troisième méthode :

En Angleterre, HARDMAN et BARBEHAN (5), ont mis au point une nouvelle méthode déposée au British-Standard. Cette méthode recommande l'extraction à l'aide d'acétone dans le quel est plongé de la tournure de cuivre très mince. Le soufre non lié va réagir avec le cuivre pour donner CuS . L'action de l'acide chlorhydrique sur CuS libère le soufre sous forme de H_2S 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.

Quatrième 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'éthanol et de toluène dans les proportions volumiques respectives 70% et 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 un four tubulaire à une température aux alentours de $1100^{\circ}C$ et dans lequel circule un courant d'air qui libère le soufre sous forme de SO_2 ou SO_3 .

Ces gaz recueillis à la sortie du four vont barboter dans de l'eau oxygénée où ils donneront l'acide sulfurique. 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).

Remarques :

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 mm^3 .

2°) Pour savoir si l'opération d'extraction est achevée, ou non à un instant donné, on continue l'opération pendant 15mm sans cuivre, on introduit ensuite un petit copeau de cuivre, s'il noircit c'est que l'extraction n'est pas finie.

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 trempée 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

INTRODUCTION

Dans le cadre de cette étude on se propose de synthétiser, à partir d'amines et du disulfure de carbon des acides dithiocarbamiques afin d'étudier par la suite leur effet sur la vitesse de la réaction de vulcanisation:

En parallèle, on étudiera les effets de la morpholine et du cyclohexyl éthyamine sur la vulcanisation du caoutchouc.

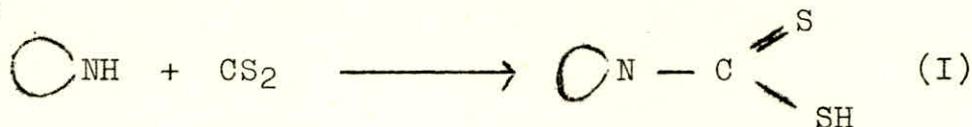
Pour cela, on préparera des échantillons de vulcanisats et d'ébonite. Les expériences sur ces échantillons **seront** orientées en vue d'obtenir les pourcentages en soufre lié ou non lié en fonction du temps de vulcanisation.

On note que le cyclohexyl éthylamine, de nom commercial HX, est utilisé actuellement à l'échelle industrielle.

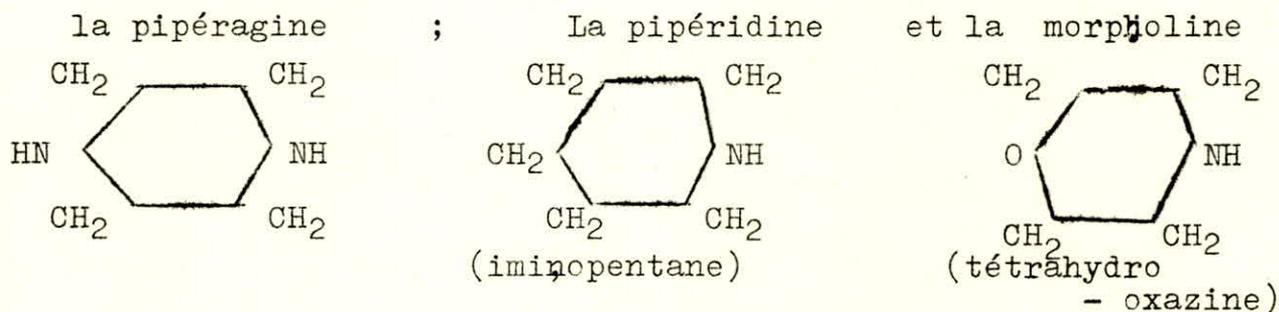
N'ayant pas de rhéomètre à notre disposition, on complètera nos résultats par des rhéogrammes de différents couples caoutchouc/accélérateur fournis par les expériences. Ils donnent les variations du module de torsion en fonction du temps de vulcanisation. On a dans chaque cas un plateau de vulcanisation.

I - SYNTHESE DES ACCELERATEURS :

Il s'agit surtout des acides dithio carbamiques. Leur préparation a lieu généralement suivant la réaction du type :



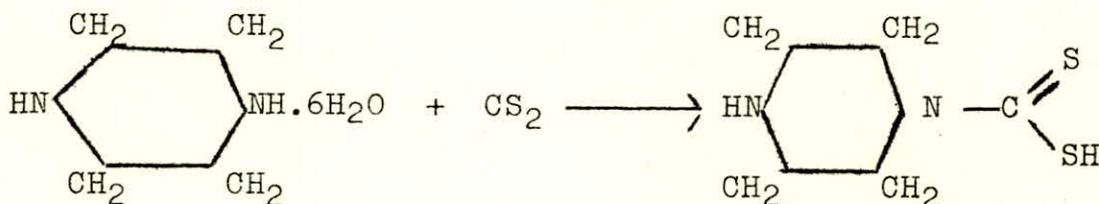
où les composés $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NH}$ représentent dans notre cas les amines telles que :



Toutes ces amines donnent avec le disulfure de carbone des acides dithio carbamiques de structure (I).

- 1°) Obtention de l'acide de piperazine dithiocarbamique :

La réaction a lieu en présence de méthanol et dure environ deux heures. Une agitation continue est strictement nécessaire afin d'obtenir un mélange réactionnel homogène. Il faut aussi refroidir à la glace durant les deux heures pour éviter des pertes (de vapeurs) dues à l'exothermicité de la réaction qu'on schématise comme suit :



Il faut dissoudre d'abord la pipérazine hydratée dans de l'alcool méthylique très pur, ensuite la faire réagir avec le disulfure de carbone qu'il faut ajouter goutte à goutte pendant une heure et demie à deux heures :

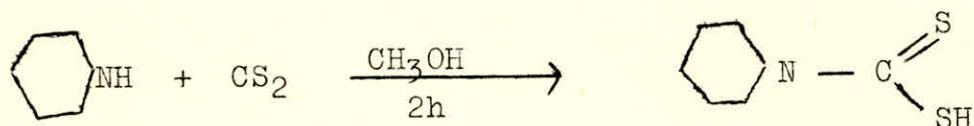
Nous avons utilisé les quantités suivantes :

pipérazine hydratée 205 g
 alcool méthylique 680 ml
 disulfure de carbone 81 g

A la fin de la réaction, nous avons obtenu des cristaux verdâtres qu'il faut séparer du filtrat par filtration sur Buckner. Un lavage à l'éther et un séchage à une température d'environ 60°C sont nécessaires au produit.

2°) Synthèse de l'acide pentaméthylène dithio-
carbamique :

Il s'obtient par réaction de la pipéridine et du disulfure de carbone en présence d'alcool méthylique (qui a d'ailleurs pour rôle de faciliter la réaction).



Dans cette deuxième partie nous avons utilisé :

Pipéridine 41 g
Méthanol 900 ml
Disulfure de carbone 17,5 g

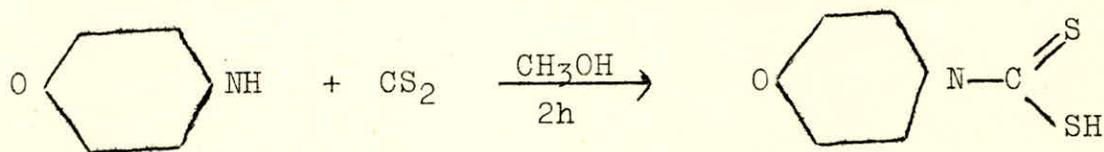
Les conditions opératoires sont exactement les mêmes qu'au (I) :

- agitation continue pendant deux heures
- refroidissement à la glace
- le CS₂ est ajouté goutte à goutte après avoir préalablement dissout la pipéridine dans le méthanol.

L'acide pentaméthylène dithio carbamique se présente sous forme de cristaux jaunâtres, en aiguilles et brillants.

Comme il a été déjà mentionné, on sépare ce produit de son filtrat par filtration sur Buckner, on le lave ensuite à l'éther et on le sèche à 60°C.

3°) Synthèse de l'acide morpholine dithiocarbamique :



Il a fallu pour cela :

- 141,5 g de morpholine
- 198,1 g de disulfure de carbone
- et 300 ml de méthanol pur (99%)

Le produit synthétisé a l'aspect d'une poudre blanche, mais en principe il doit présenter une structure cristalline si on se réfère aux deux résultats précédents.

4°) Propriétés de ces acides :

a) Dans une première étape, nous avons procédé à la mesure de leurs températures de fusion :

(A) :	Acide pipérazine dithio carbamique	205°C
(B) :	" pipéridine " "	169°C
(C) :	" morpholine " "	175°C

b) Nous avons essayé de dissoudre ces acides dans différents solvants. A cet effet, nous avons dressé le tableau suivant :

SOLVANT	P R O D U I T S		
	A	B	C
Benzène	peu soluble	soluble	insoluble
Tétrachlorure de carbon	insoluble	soluble	" "
Eau distillée	Soluble	" "	" "
Disulfure de carbon	insoluble	" "	" "

II - Préparation des échantillons de caoutchouc :

Vulcanisat et Ebonite

Le mélange du caoutchouc brut est constitué de diverses substances organiques et minérales désignées sous le nom général d'ingrédients. Il est important pour que l'objet fabriqué possède en définitive des qualités bien déterminées, de bien préparer le mélange initial. Il est évident que le principal constituant du mélange sera le caoutchouc auquel on ajoutera :

- une substance vulcanisante (le soufre)
- Des accélérateurs de vulcanisation (diphénylgnani-
dine ; altax ou dithiobenzothiazole ; bisulfure de tétramé-
thyl thiuranium ; mercapto ou captax).

- des charges actives telles que le Kaolin.

- des adoucisseurs.

- des anti-vieillisseurs.

- des colorants

Pour nos essais, nous avons préparé le mélange suivant

- pour 100 grammes de caoutchouc liquide

- 20 grammes d'oxyde de zinc

- ~~2~~ 2 grammes d'acide stéarique,

On l'a partagé en deux parties égales à lesquelles on a ajouté (à chacune) trois grammes de pextra N et 0,5 gramme de coptax, dans l'une nous avons ajouté 4 grammes de soufre (substance vulcanisante) et dans l'autre 40 grammes (il s'agit là de l'ébonite). Chacun de ces deux mélanges est divisés également en trois parties :

- dans la première on a mis 2 grammes de morpholine comme accélérateur additionnel,

- dans la seconde 2 grammes de cyclohexyléthylamine dont le nom commercial est HX,

- le troisième échantillon n'aura pas d'accélérateur additionnel.

Pour chacun de ces six échantillons, il s'agit de déterminer la variation du pourcentage en soufre non lié en fonction du temps écoulé depuis leur préparation.

L'opération de mélangeage des ingrédients s'est faite à froid, (c'est-à-dire à température ambiante). Nous avons laissé ces échantillons à l'air libre à une température moyenne de 18°C durant une semaine. Nous avons constaté au toucher qu'au cours du temps leur constitution est restée pratiquement la même. Nous avons donc conclu que la température est assez basse pour que la réaction de vulcanisation puisse avoir bien. Pour parer à cela, nous avons mis les échantillons

à 30°C et au bout d'un laps de temps d'environ 10 heures, le caoutchouc avait déjà un autre aspect.

Nous avons alors travaillé à 30°C et tous nos résultats sont à cette température qui est d'ailleurs très basse vis à vis de ce qui se fait habituellement (T =150°C).

III - Détermination du % en soufre non lié :

-1°) Appareillages et produits nécessaires :

Pour la détermination du pourcentage en soufre non lié nous avons besoin des appareillages de la Fig. 1 et Fig. 2.

Nous utiliserons aussi du fil de cuivre, d'un mélange AET (alcool éthylique 70% en volume et toluène 30% en volume) de la soude QOUN, de méthylorange comme indicateur et d'eau oxygénée à 5%.

-2°) Manipulation :

. 2-1 Extraction :

L'extraction du vulcanisat se fait dans l'appareillage représenté par la figure 1 avec le mélange AET en présence de cuivre. Le fil est posé dans une nacelle et réduit par le soufre ; il faut en principe 0,7 gramme de cuivre pour un milligramme de soufre.

Au préalable, le fil de cuivre est chauffé jusqu'au rouge et plongé ensuite dans du méthanol : cette opération a pour but principal d'éliminer des impuretés éventuellement présentes.

La fin d'extraction peut être constatée à l'aide d'un bout de fil en cuivre plongé dans l'AET, il ne doit pas noircir, indiquant de ce fait que tout le soufre a réagi.

. 2-2 Oxydation :

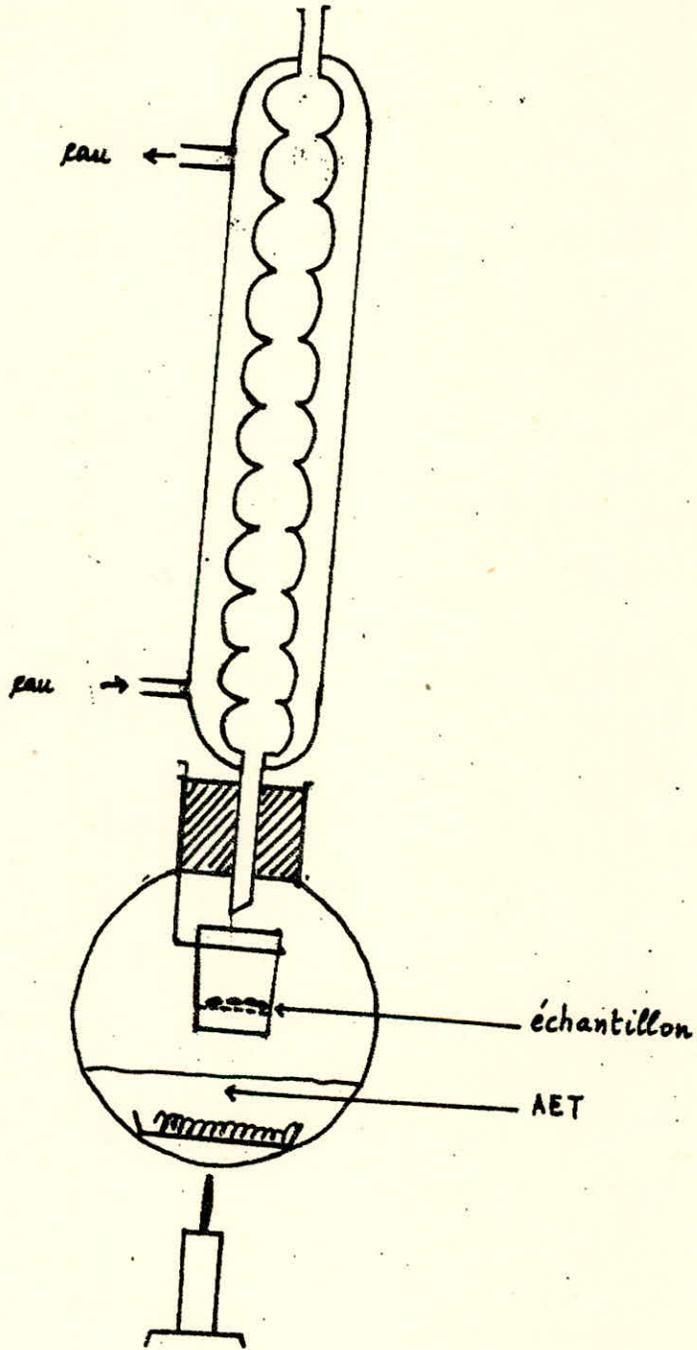
On retire de l'AET, la nacelle contenant le fil de cuivre puis on le sèche dans l'étuve à environ 104°C pendant 30 minutes. On verse 25cc d'eau oxygénée à 5% dans le flacon d'adsorption de la Fig. 2 et une à deux gouttes d'indicateur.

On place la nacelle au milieu du tube chauffé à plus de 1000°C et on fait passer à l'aide d'une pompe à eau une circulation d'air. Le SCN est oxydé respectivement en SO₂ puis en SO₃ et ~~xx~~ enfin en H₂SO₄, ce qui permet de faire un dosage acidobasique.

-3°) Calcul du pourcentage en soufre non lié :

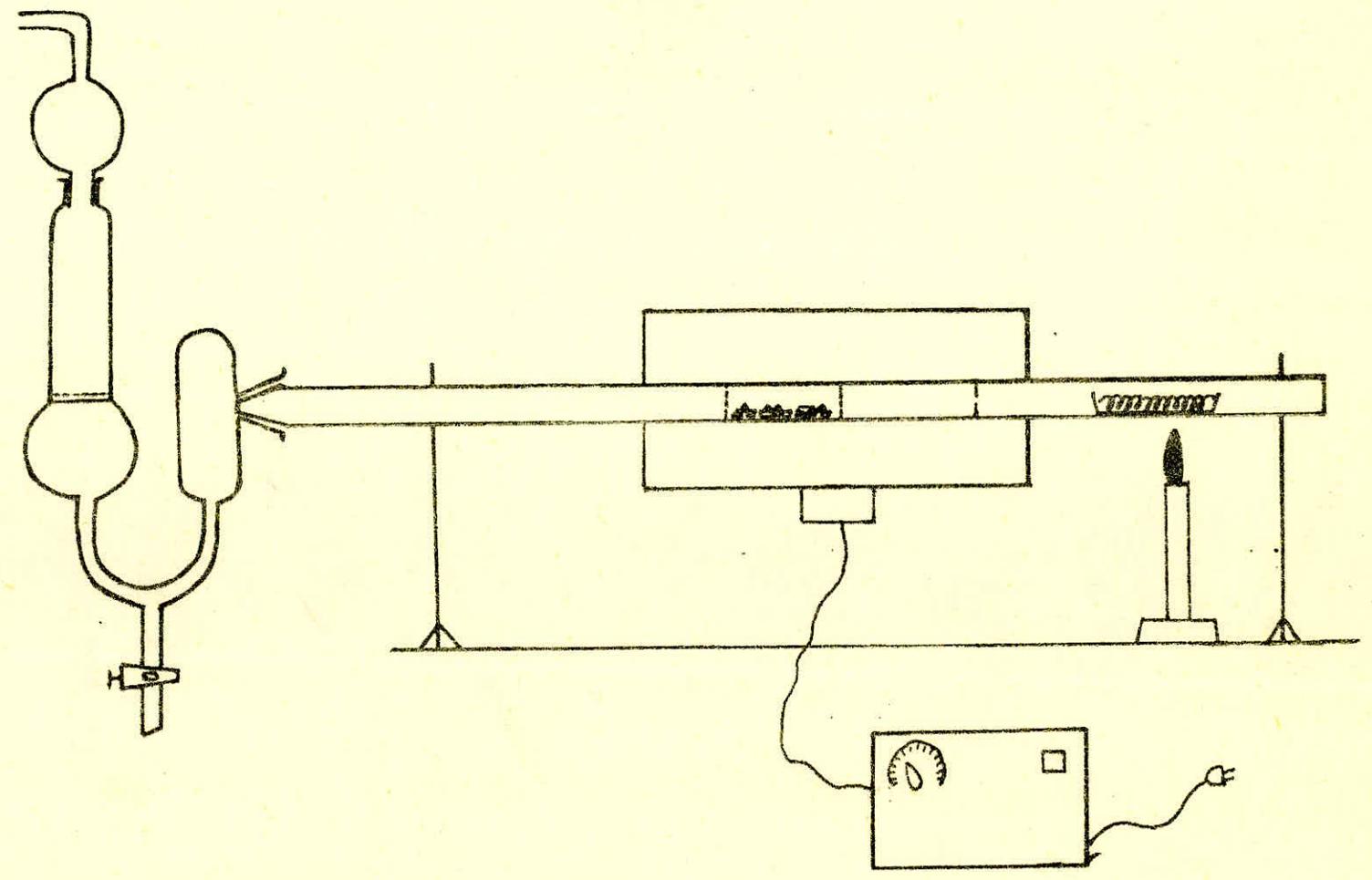
Dans la solution d'acide sulfurique, recueillie après oxydation du SCN, de normalité N_A, il y a $\frac{N_A}{2}$ mole de H₂SO₄. On déduit donc la quantité de soufre égale $\frac{2}{2}$ à $\frac{N_A}{2} 32g = 16N_{AS}$.

Fig-1.



Appareil d'extraction du soufre non lié

Fig 2



Donc pour un échantillon de masse Me soumis à l'extraction du soufre, le pourcentage en soufre non lié est :

$$\%S_{nl} = 16N_A \cdot \frac{100}{Me} = \frac{1600 N_A}{Me}$$

et N_A (la normalité de la solution acide) est donnée à partir des résultats du dosage acido-basique : $N_A = \frac{N_B V_B}{V_A}$

avec $N_B = 0,04 N$ (soude) et $V_A = 25cc$ ——— $N_A = 0,0016V_B$

d'où : $\%S_{nl} = \frac{2,56 V_B}{Me}$

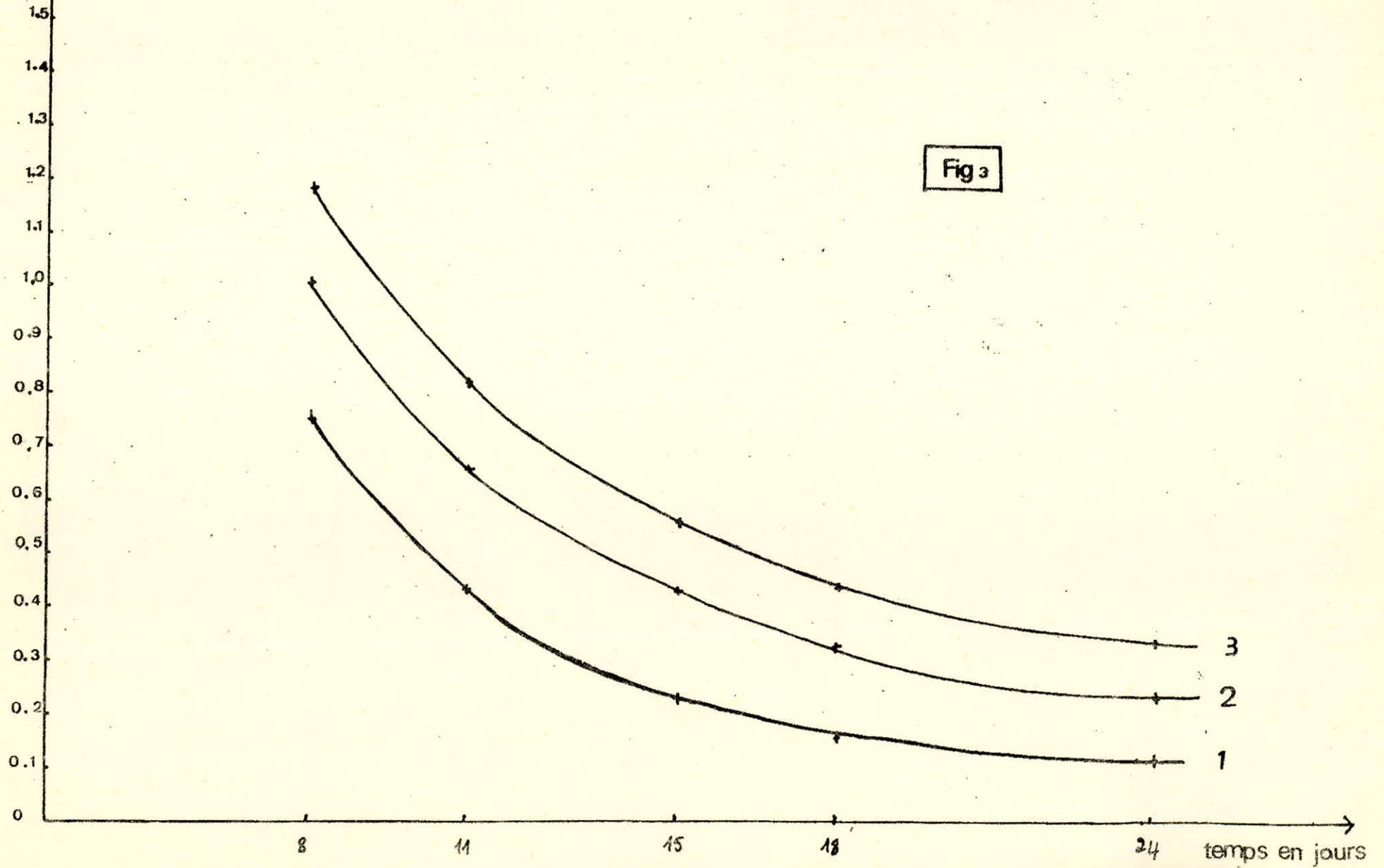
- 4°) Résultats expérimentaux relatifs aux échantillons de Vulcanisats :

TAB.1	Vulcanisat avec Cyclohexylethylamine			Vulcanisat avec Morpholine			vulcanisat sans accélérateur additionnel			
	Temps (jours)	V_B (ml)	Me (g)	$\%S_{nl}$	V_B (ml)	Me (g)	$\%S_{nl}$	V_B (ml)	Me (g)	$\%S_{nl}$
	8	0,31	1,06	0,75	0,37	0,952	1	0,46	1	1,17
	11	0,17	1	0,43	0,22	0,859	0,65	0,32	1,001	0,815
	15	0,09	1,0073	0,228	0,15	0,8885	0,432	0,17	0,7874	0,552
	18	0,075	1,2465	0,154	0,125	1,002	0,32	0,20	1,179	0,435
	24	0,042	0,9955	0,11	0,07	0,7626	0,23	0,12	0,9357	0,328

- Voir Graphe Fig. 3

VULCANISATS
vulcanisation à 30°C
courbes du % en soufre non lie en fonction du temps
1 HX
2 morpholine
3 sans accélérateur additionnel

Fig 3



5°) Résultats expérimentaux relatifs aux échantillons d'ébonite :

TAB.2 Temps (jours)	Ebonite sans accélérateur additionnel			Ebonite Cyclohexylethylam			Ebonite Morpholine		
	V _B (ml)	Me (g)	%Snl	V _B (ml)	Me (g)	%Snl	V _B (ml)	Me (g)	%Snl
8	0,72	1,0017	1,84	0,71	1,165	1,56	0,41	1,363	0,77
11	0,33	1,0015	0,86	0,28	1,0015	0,72	0,16	0,9637	0,425
15	0,21	1,0143	0,53	0,20	1,1130	0,46	0,09	1,0017	0,23
18	0,17	1,007	0,44	0,15	1,071	0,36	0,08	1,2047	0,17
24	0,16	0,9966	0,41	0,12	1,0364	0,29	0,06	1,07	0,14

Voir Graphe Fig. 4

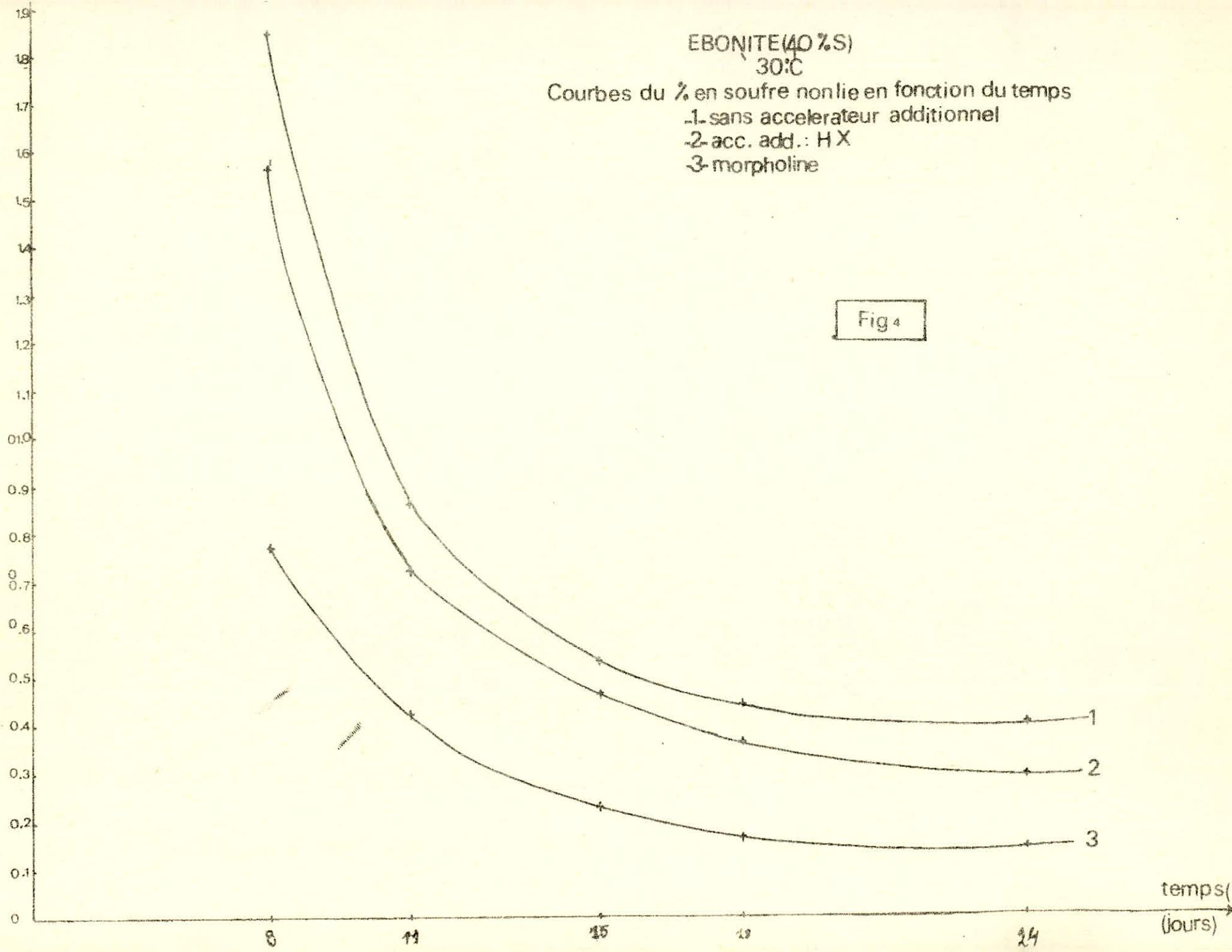
D'après ces résultats nous constatons que la morpholine est un accélérateur beaucoup plus intéressant dans le cas de l'ébonite que le cyclohexyl éthylamine ; au bout d'un temps déterminé le pourcentage en soufre non lié est beaucoup plus élevé en présence de HX qu'en présence de morpholine.

Pour affirmer cet important résultat, nous nous sommes proposés de préparer d'autres échantillons d'ébonite (avec la même composition que les précédents) afin de procéder à la détermination du pourcentage en soufre non lié.

EBONITE (40% S)
30°C

Courbes du % en soufre non lie en fonction du temps
-1- sans accélérateur additionnel
-2- acc. add.: HX
-3- morpholine

Fig 4



D'où les résultats suivants :

Temps (jours)	Ebonite sans accélérateur additionnel			Ebonite Cyclohexyl- éthylamine			Ebonite morpholine		
	VB (ml)	Me (g)	%Sn1	VB (ml)	Me (g)	%Sn1	VB (ml)	Me (g)	%Sn1
3	3,26	1,2005	6,96	2,5	1,011	6,34	1,9	1,0575	4,6
5	1,11	1,1715	2,44	0,8	1,010	2,04	0,43	0,995	1,1
9	0,75	1,170	1,64	0,7	1,339	1,34	0,38	1,394	0,7
16	0,65	1,155	1,44	0,5	1,205	1,06	0,74	1,2375	1,54

VOIR GRAPHE 5

6) Action du soufre sur les accélérateurs utilisés

Nous avons fait réagir le soufre sur la morphine et sur le cyclohexyléthylamine. En principe nous devons obtenir des complexes dont on pourrait déterminer les compositions à l'aide de méthodes conventionnelles.

a/ Action du soufre sur le cyclohexyléthylamine

Nous avons utilisées de petites quantités (0,25g) que le rapport molaire soit de 1 : 1. Le produit obtenu, après addition du S_{80} , est un liquide jaunâtre présentant l'aspect du beurre fondu.

b/ Action du soufre sur la morphine.

De même que précédemment, nous avons fait réagir des quantités de soufre et d'accélérateurs dans un rapport molaire = 1.

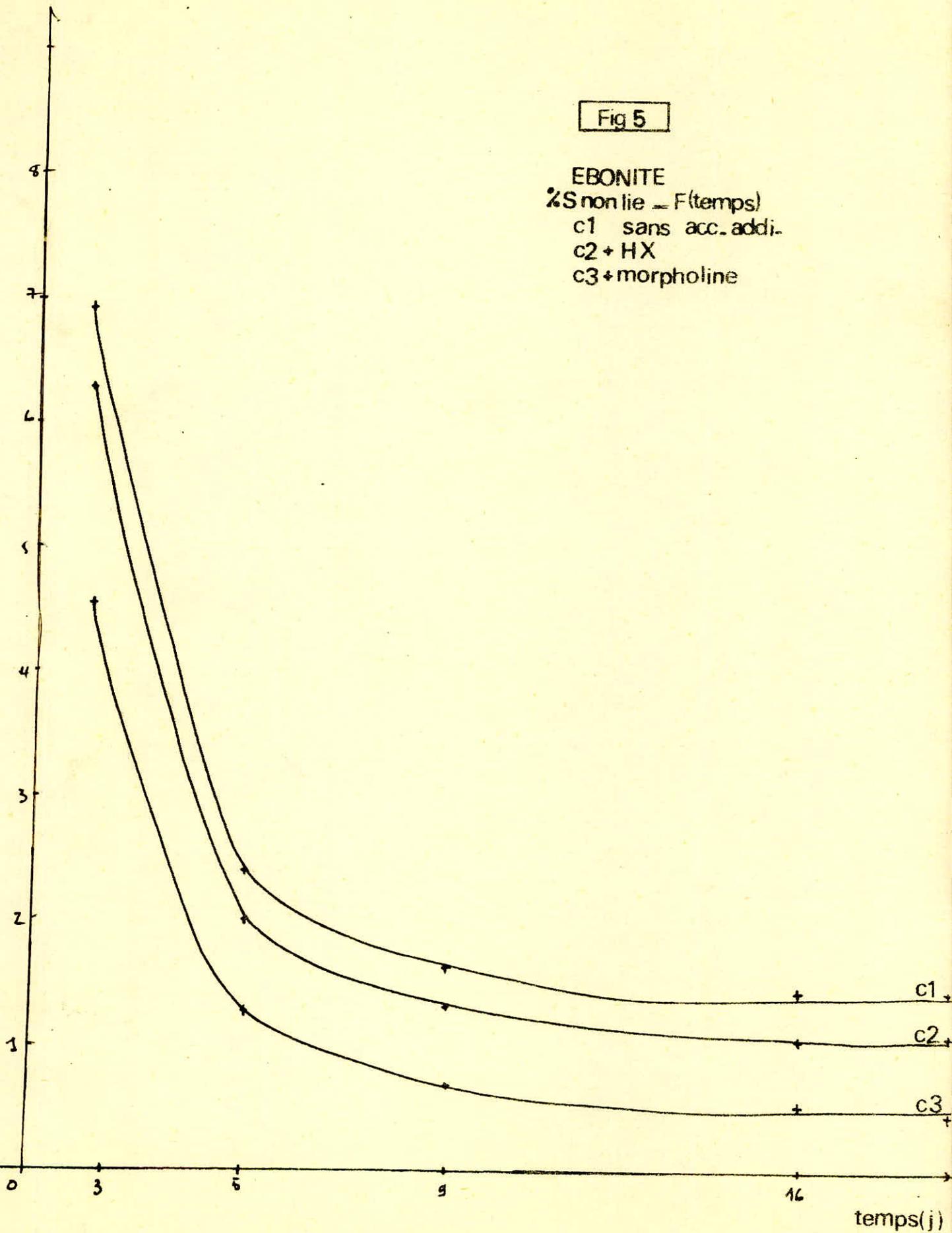
Le produit final est rougeâtre et a l'aspect assez visqueux, sa formation est nettement plus rapide que le précédent (pour celui-ci il nous a fallu agiter énergiquement).

Un peut dorés et déjà avancer que très probablement il y a formation de complexes entre le soufre et ces accélérateurs.

% S non lie

Fig 5

EBONITE
%S non lie = F(temps)
c1 sans acc. addi.
c2 + HX
c3 + morpholine



IV - RHEOGRAMMES

Ces résultats nous ont été fournis afin de compléter les nôtres (18) comme il a été déjà mentionné, un rhéogramme présente le graphe de la cinétique de vulcanisation en fonction du temps. Il fournit des indications sur le module (en kg/cm²) sur le temps de scorching, sur le temps optimal de vulcanisation...

Les graphes des figures 7, 8, 9, 10, 11, 12 et 13 représentent les cinétiques de vulcanisation des caoutchoucs 1,4 polyisoprène, SBR et polychloroprène.

Les trois premiers graphes nous donnent l'influence de différents accélérateurs sur la vulcanisation de ces caoutchoucs. le reste fournit par contre des renseignements sur l'effet de la quantité d'accélérateur utilisé.

1°) A partir de la Fig.7 on peut conclure que le N-cyclohexyl-2-benzothiazole-sulfenamide accélère mieux la vulcanisation du caoutchouc 1,4 polyisoprène : le module est le plus élevé ; et on a dans ce cas un plateau de vulcanisation assez prononcé. Par contre le temps optimal de la vulcanisation est plus élevé que celui obtenu avec la morpholine.

2°) La figure n° 8 donne un résultat tout à fait contraire : la morpholine est beaucoup plus intéressante en tant qu'accélérateur du caoutchouc SBR que le N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide.

Le temps de scorching (t₂) est plus petit, de même pour le temps optimal de vulcanisation (t₉₀) dont le plateau est très net.

On peut affirmer d'après ces résultats que la vitesse de vulcanisation est nettement plus grande en présence de morpholine. le vulcanisat obtenu présente quant à lui un très bon module de scission.

3°) Vulcanisation du caoutchouc Denca polychloroprène avec :

- a - le NA-22
- b - la morpholine
- c - Centocure de more (accélérateur français)

Dans ce cas précis, ces trois accélérateurs ont pratiquement le même effet, les différences étant peu sensibles.(Fig.9)

Mais néanmoins, en présence du NA-22 la vulcanisation est meilleure :

- temps de scorching plus faible (t₂)
- temps optimal de vulcanisation plus faible (t₉₀).

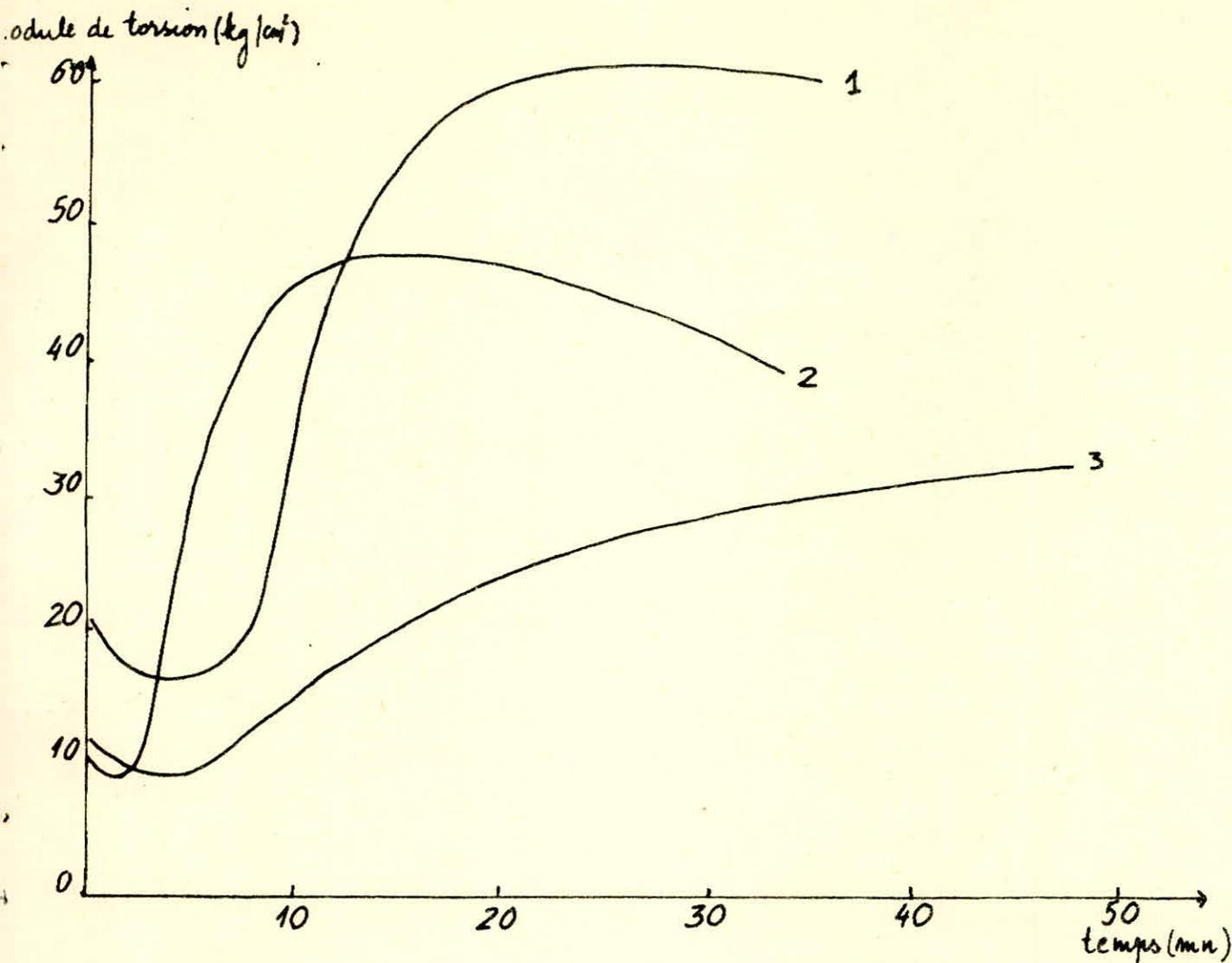


fig 7

Vulcanisation du 1,4 cis polyisoprène (100 grammes)

1. N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (accélérateur) (2 grammes)
2. Morpholine (2 grammes).
3. Guanidine (").

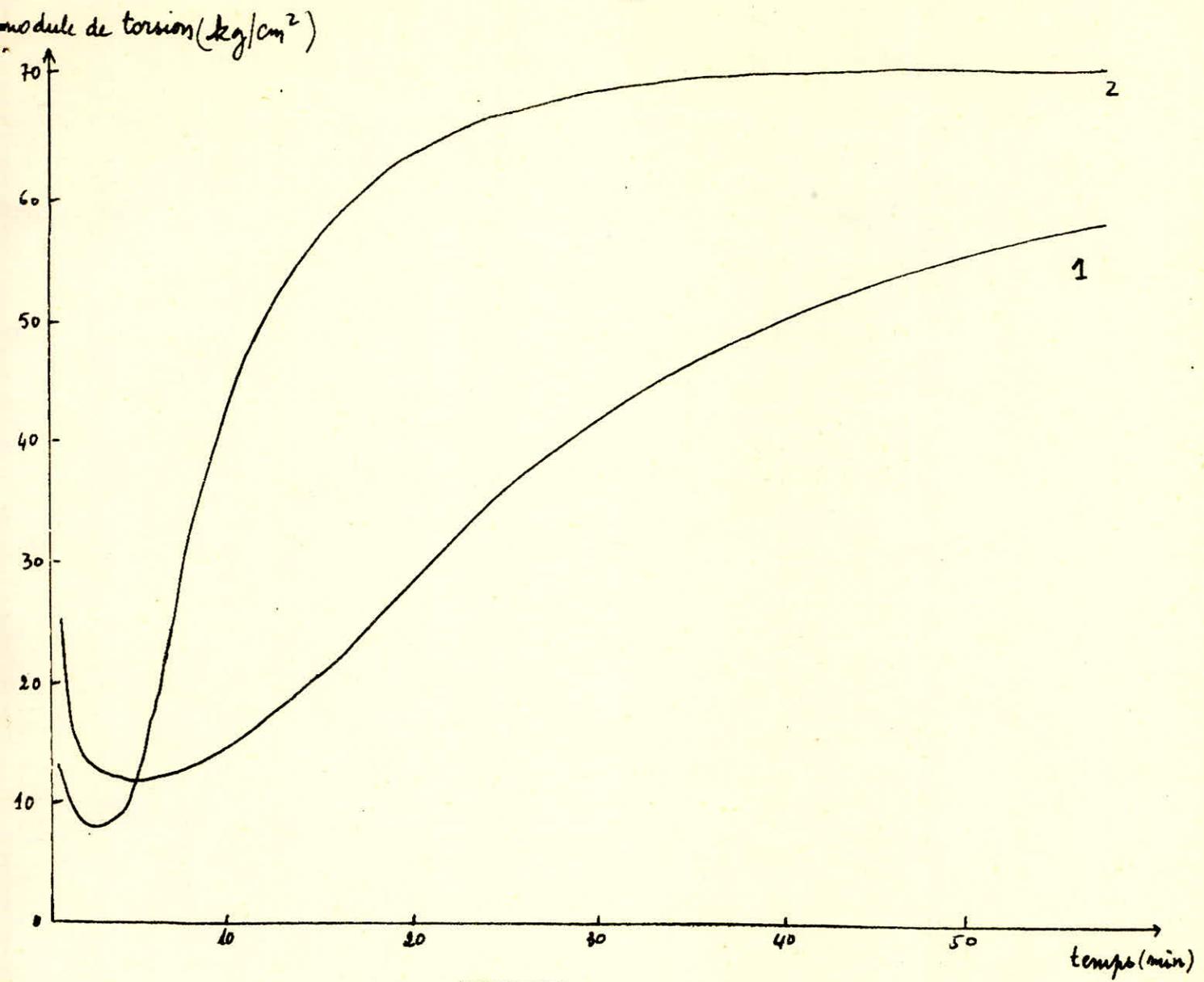


fig 8

Vulcanisation du copolymère butadiène-styrène (SBR)

1. N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide
2. Morpholine.

module de torsion (kg/cm²)

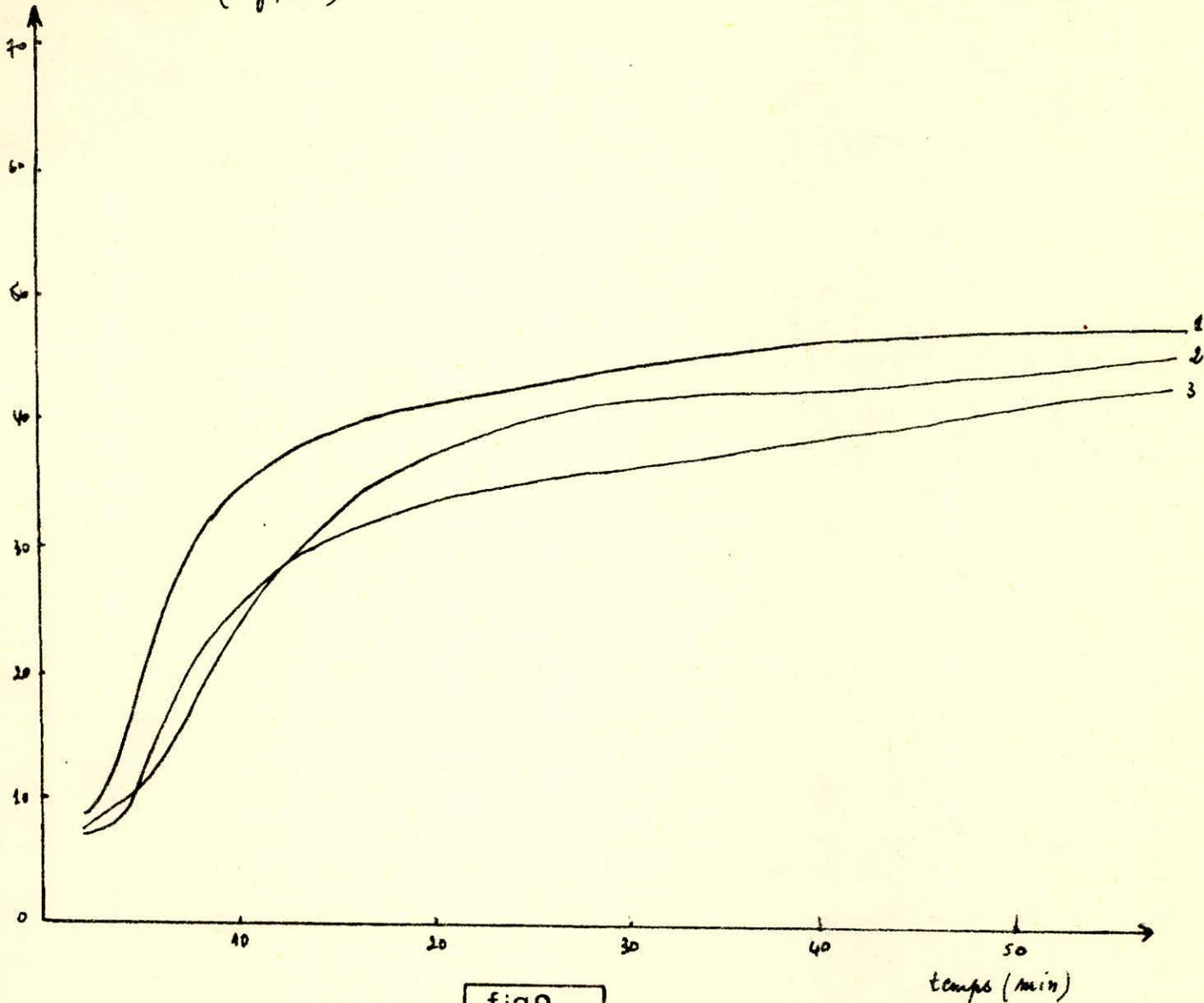


fig9

Vulcanisation du polychloroprène.

1. N.A-22
2. Morpholine
3. Centocure Mor (accélérateur français)

D'où une vitesse de vulcanisation plus élevée.
De toute façon, il fallait s'attendre à un tel résultat vu que toutes les recherches ont abouti au fait que le NA-22 est un très bon accélérateur pour le caoutchouc polychloroprène.

4°) Effet de la quantité de NA-22 sur la vulcanisation de polychloroprène :

La vulcanisation avec 0,5 partie en masse ou 1 partie en masse de NA-22 augmente très sensiblement le module de scission comparée à celle ayant eu lieu sans accélérateur (Fig.10).

Il est donc suffisant d'utiliser 0,5 p.m. de NA-22 pour 100 pm de caoutchouc polychloroprène.

5°) Par contre les différences entre le vulcanisat sans accélérateur, et ceux contenant 0,5 partie en masse et 1 partie en masse de morpholine sont très peu sensibles. En utilisant 2 parties en masse de morpholine, la vulcanisation se fait très mal, et on obtient des vulcanisats ne présentant pas de bonnes propriétés mécaniques.

Dans ce cas il est alors important de ne pas dépasser 0,5 pm de morpholine. (Fig.11)

6°) Les acides dithiocarbamiques ont un effet positif sur la vulcanisation du caoutchouc Denca polychloroprène quand ils sont présents en faible quantité. C'est le cas de l'acide de pipéridinedithiocarbamique, dont l'effet se fait sentir à 0,5 p.m. (Fig.12), Un excès (environ 2 p.m) d'acide p.d.t.c. diminue sensiblement les propriétés du vulcanisat à base de caoutchouc polychloroprène (Fig.12). Il en est de même avec l'acide 4-méthyl pipérazine dithiocarbamique, et 0,5 p.m. à 1 p.m. de cet accélérateur suffit largement pour la vulcanisation du Denca polychloroprène, les modules de scission étant dans ces deux cas les plus élevés (Fig.13).

Le tableau I présente les propriétés mécaniques de différents vulcanisats. Les vulcanisats ne contenant pas d'accélérateur ont les propriétés mécaniques les moins satisfaisantes.

En comparant les effets des accélérateurs NA-22 (0,5 p.m) et du 4 pppte (0,5 p.m), on constate qu'ils ont sensiblement tendance à améliorer de la même manière les propriétés mécaniques des vulcanisats.

Vulcanisation du polychloroprène / NA 22

1. pas d'accélérateur
NA 22
2. 0,5 g pour 100g de polymère
3. 1 g pour " " " "

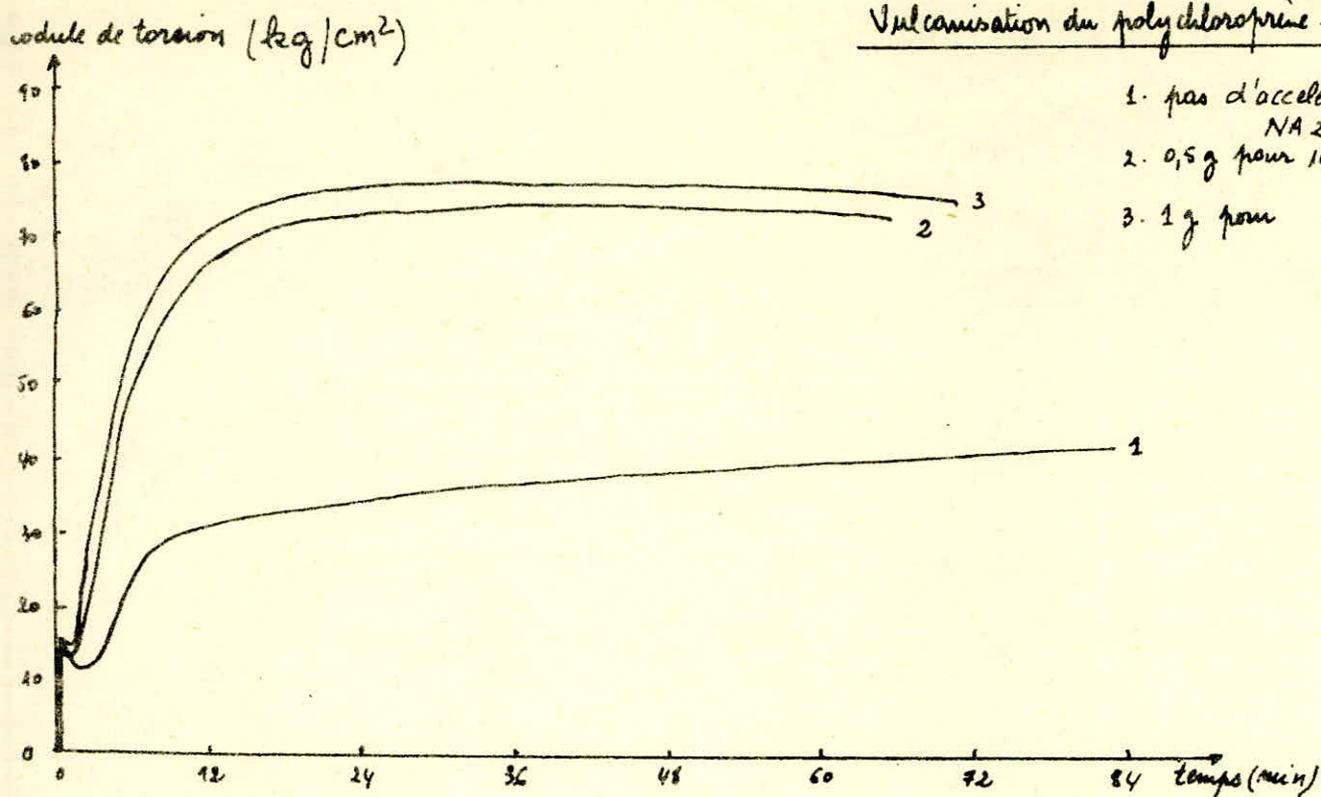


fig 10

Vulcanisation du polychloroprène / morpholine

1. sans morpholine
2. 0,5 parties en masse de morpholine
3. 1 " " " " "
4. 2 " " " " "

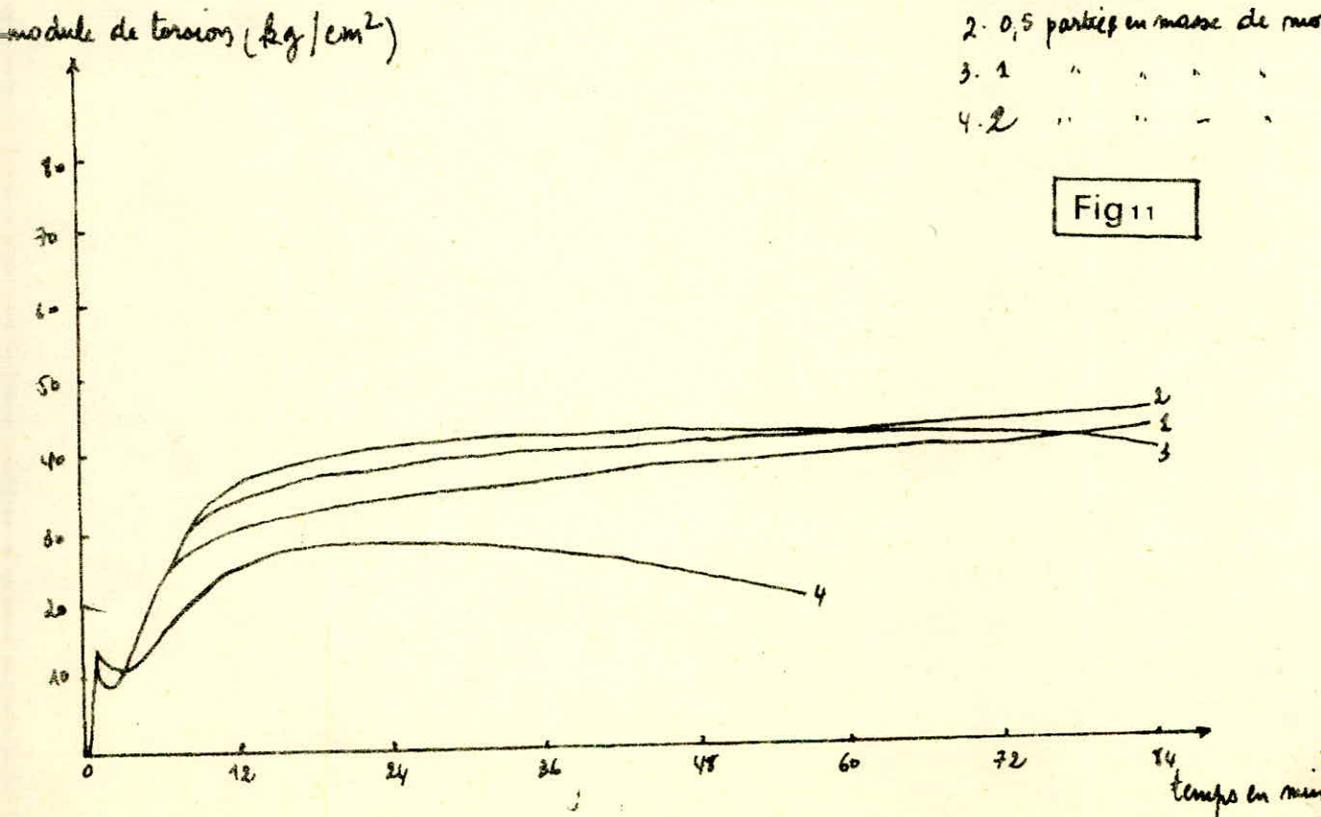


Fig 11

FIG 12

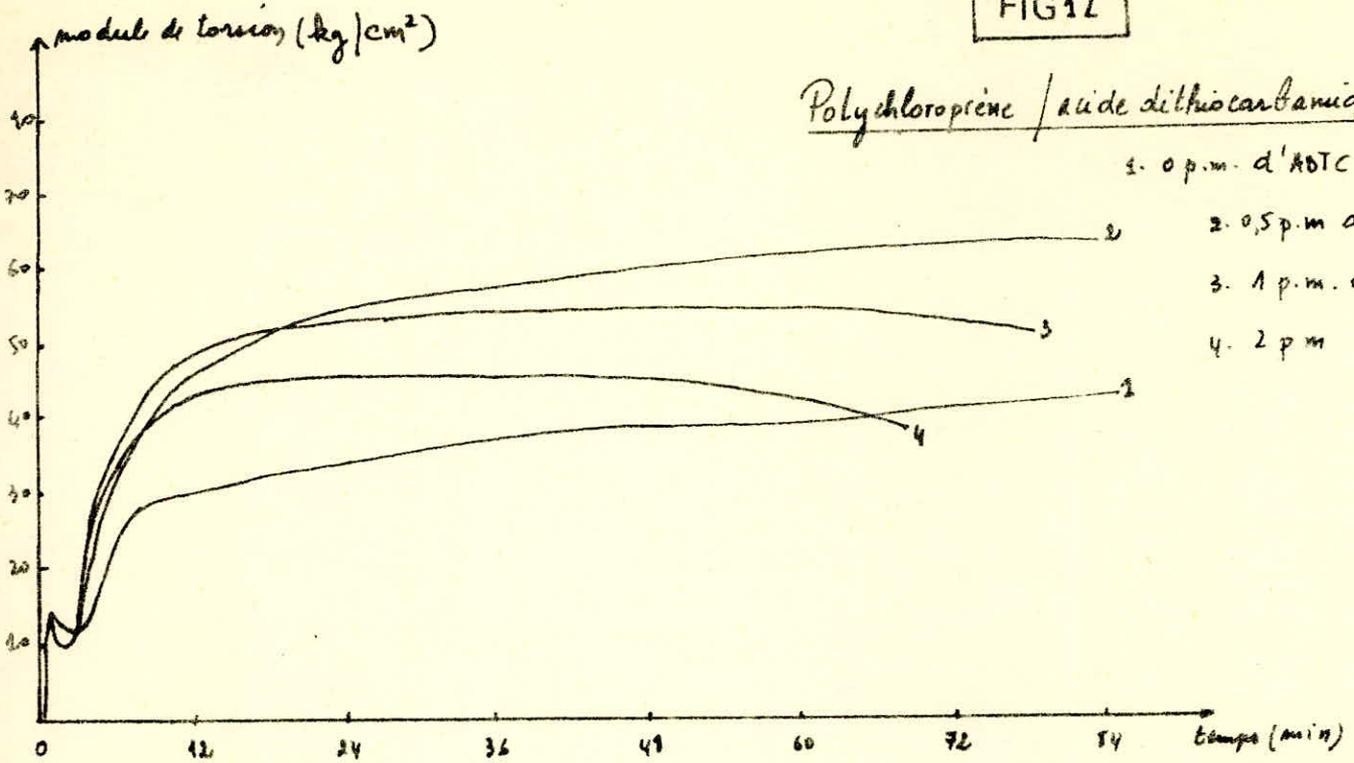


FIG 13

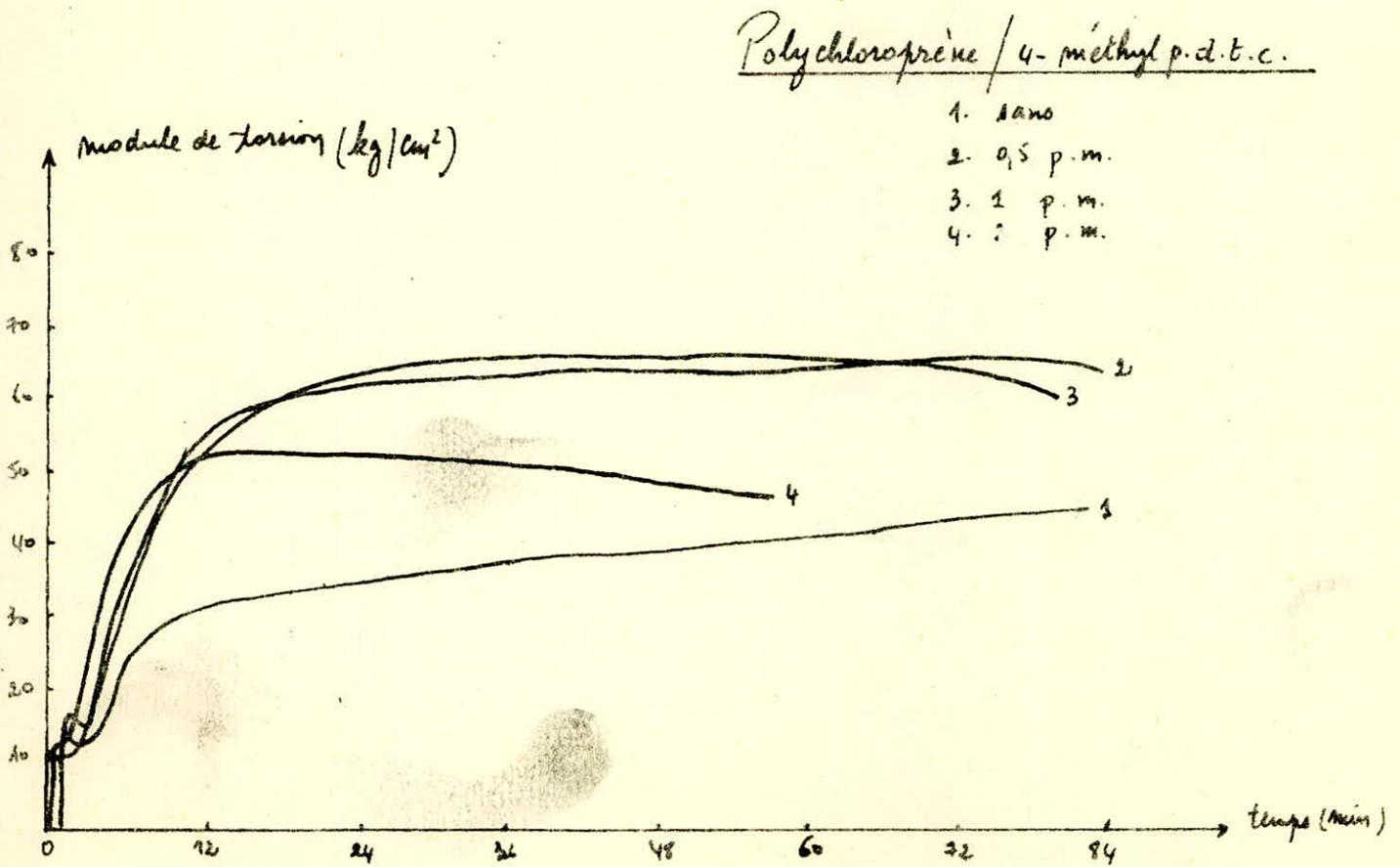


TABLEAU I

ACCELERATEUR	SANS	NA - 22		4-METHYL PIPERAZINE DITHIOCARBAMIQUE		
pm dans 100 pm de caoutchouc	0	0,5	1,0	0,5	1,0	2,0
temps de scor- ching (min)	2,8	1,2	1,1	1,8	1,7	1,9
temps optimal de vulcanisat. (min)	172,2	14,6	11,2	15,2	23,2	9,0
vitesse de vulcanisation (min ⁻¹)	0,59	8,70	10,60	7,9	4,8	14,7
module de scission (kg/cm ²)	49,7	68,0	69,6	59,0	58,7	47,4
résistance à la rupture (kg/cm ²)	25	10	10	10	15	10
	9,8	11,0	10,8	17,5	16,0	15,8
élongation (%)	940	7,0	800	840	920	880
module à 300% d'élongation (kg/cm ²)	2,2	4,2	3,8	3,3	3,2	3,0
dureté (shor)	51	54	54	52	52	53
élasticité (%)	42	44	45	45	46	46

C O N C L U S I O N S :

1°) Nous avons obtenu des acides dithiocarbamiques dont les synthèses sont très aisées et rapides, elles ne demandent pas un appareillage sophistiqué.

2°) Les pourcentages en soufre non lié diminuent en fonction du temps écoulé. Et nous constatons que la morpholine accélère la vulcanisation des échantillons de vulcanisats mais moins bien que le Cyclohexyléthylamine. Par contre dans l'ébonite, elle a une action plus accélératrice que le HX qui a d'ailleurs un effet positif sur la vitesse de réaction si on compare ce dernier résultat à celui fourni par l'échantillon ne contenant pas d'accélérateurs additionnel.

3°) Les réactions du soufre avec les accélérateurs aboutissent à des complexes accélérateurs - activateurs prévus d'ailleurs par la théorie. Avec la morpholine la réactivité du soufre est nettement plus élevée.

4°) Nous avons préparé des échantillons à une température très basse, ce qui ne se fait pas habituellement; l'avantage majeur est qu'on évite les brûlures superficielles dans le cas de l'ébonite

5°) Les rhéogrammes τ présentant les cinétiques des réactions de vulcanisation τ des caoutchoucs 1,4 polyisoprène, S B R et Dencapoly - chloroprène vulcanisés différemment à 150°C nous permettent de conclure

- pour le caoutchouc 1,4 polyisoprène, la présence de morpholine réduit le temps de vulcanisation prématurée et le temps optimal de vulcanisation. Elle permet d'avoir une vitesse de réaction plus grande qu'avec le N cyclohexyl - 2 - benzothiazole sulfenamide.

- pour le caoutchouc SBR; la morpholine est le meilleur accélérateur (temps de scorching diminué, vitesse de vulcanisation élevée, large plateau de vulcanisation, meilleures propriétés mécaniques).

- pour le Denca polychloroprène, la morpholine est un bon accélérateur mais néanmoins pas meilleur que le 2 - mercaptoimidazoline. Les acides dithiocarbamiques tels que le 4 - méthylpiperazine dithiocarbamique permettent la diminution du temps de scorching (faible vis à vis du reste qui est un facteur exceptionnellement important dans l'industrie du caoutchouc et l'obtention d'une large plage de vulcanisation, les propriétés mécaniques de ces vulcanisats se révèlent légèrement supérieurs en moyenne à ceux préparés en présence de morpholine.

6°) La morpholine agit donc comme un accélérateur plus actif dans les conditions choisies que le meilleur des accélérateurs connu actuellement : le cyclohexyléthylamine.

C O N C L U S I O N G E N E R A L E

Pour la détermination du soufre non lié, nous avons ~~la~~ une méthode d'un emploi très commode et qui donne des résultats très satisfaisants.

Les résultats expérimentaux nous permettent de conclure que la morphine est un bon accélérateur de la réaction dans le cas de l'ébonite. Pour affirmer cet important résultat, nous avons fait à 2 reprises les essais de détermination du soufre non lié.

En présence d'un excès de soufre (ex : de l'ébonite) le cyclohexyléthylamine est moins actif, ce qui n'est pas le cas avec la morphine : ceci explique le fait qu'à un temps donné le pourcentage en soufre non lié en présence de HX soit nettement supérieur au pourcentage en soufre non lié en présence de morphine.

Donc avec la morphine et à une température de 30°c nous avons obtenu des résultats satisfaisants. Les avantages d'un tel procédé sont d'une part la considérable économie d'énergie et d'autre part on évite ainsi la destruction thermique qui a fréquemment lieu aux températures élevées et surtout si l'échantillon est épais.

L'ébonite présentant une très grande résistance au vieillissement et préparée à froid pourrait avoir diverses applications dont l'échanchéité.

Mêmes aux températures élevées et en combinaison avec d'autres accélérateurs tels que les sulfenamides, la morphine donne de meilleurs résultats que les sulfenamides combinés à la diplénylguanidine; entre ces 2 possibilités la ntre est la meilleure.

00000000000000000000000000000000

00000000000000000000000000000000

00000000000000000000000000000000

00000000000000000000000000000000

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

- 1- Doguaton B.A. "Chimie des elastomers"
9-14 Editions Chimia. Moscou, 1972.
- 2- Guofman V. "Vulcanisation et agents de vulcanisation"
115 - 123 Editions chimia. Leningrad 1968
- 3- DOGUATKIN B.A. "Chimie des elastomers"
230 - 237 Edition Technica. Sofia 1978
- 4- BLOCHK G.A. "Accélérateurs organiques de la vulcanisation du caoutchouc"
355 - 382 Edition Chimia Leningrad 1972
- 5- BREVET USA N° 2786866 - 57
- 6- BREVET USA N° 2496941 - 50
- 7- BREVET FRANCAIS N° 2130839
- 8- PROF.DOCTEUR ASSEN ZLATAROW, BURGAS. Plaste und Kantschuk
13 - 14 26 Jahrgang - Heft 1/1979
- 9- BLOCHK G.A. "Accélérateurs organiques de la vulcanisation du caoutchouc"
74 - 86 Edition Chimia. Leningrad 1972
- 10- NIKOLINSKI P. "La Technologie du caoutchouc"
Edition Technina - 1962
- 11- BREVET USA N° 2318482 - 43
- 12- RJCH, 17 , 64489, 1959.
- 13- BREVET USA N° 2563007 - 51
- 14- CHEMICAL ABSTRACT, 48, 2073, 1954
- 15- BREVET POLONAIS, N° 40971- 58
- 16- BREVET USA N° 2721843 - 55
- 17- " " N° 2785126 - 57
- 18- INSTITUT BULGARE DE CHIMIE ORGANIQUE - SOFIA
- 19- MICHAEL M.COLEMAN, *1 J.REID SHELTON And Jack L.Koenig.
"Sulfur Vulcanisation of hydro carbon diene elastomers"
Industrial & engineering Chemistry product rescandr
and development Vol - 13. N° 3 Sept. 1974.
- 20- TOBOLSKY et MARK "POLYMER AND MATERIELS".

