REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE MEDEA

FACULTE DES SCIENCES



Mémoire

Présenté pour obtenir le diplôme de **Master**

En chimie

Spécialité : Chimie macromoléculaire

Par :

ADMANE Khadidja
CHOUIHI Hadjer

Thème :

Elaboration d'un composite à base de caoutchouc

Evalué à distance par le jury composé de :

GASMI Sara Nawel	MCB	Université de Médéa	Présidente
OUAZIB Farid	MAB	Université de Médéa	Examinateur
BOULOUDENE Mohamed	CD	Trecyplast	Invité
EULDJI Amel	MAB	Université de Médéa	Encadreur

Année universitaire : 2019/2020

إعداد مؤلف قائم على المطاط

ملخص

تم تخصيص هذا العمل البحثي ذي الاهتمام الصناعي للاستجابة لمشكلة استخراج أفضل تأليفةلمركب يلبي على النحو الأمثل متطلبات صناعة قاعدة السكك الحديدية. قمنا بتصنيع 5 تركيبات من القاعدات ، في كل مرة قمنا بتغيير المكونات (طبيعة التعزيز-الكمية) ، أعطتنا الصيغة الأولى A نتائج جيدة ، لكننا نفتقد التقرير النهائي للتحليلات حتى نتمكن من تقديم تفسيرنا لـ لأسباب بحتة مضادة للبيروقراطية، كانت الصيغ الثلاثة الأخرى (BCE) سيئة للعين المجردة، حيث لاحظنا هشاشةالصفائح المصنعة التي تم الحصول عليها، وكانت الصيغة (D) هي الأفضل للتكيف مع الاستخدام الصناعي، وتم إجراء التحليلات ولكن لأسباب الوباء و أخرى مضادة للبيروقراطية مرة أخرى، لم نتمكن من تحليل ومناقشة عملنا الذي تم على محمل الجد.

كلمات مفتاحية:مؤلف، مطاط، تأليفة، قاعدةالسكة حديدية.

Elaboration d'un composite à base de caoutchouc

RESUME

Ce travail de recherche à intérêt industriel, a été consacré à répondre à la problématique qui est d'extraire la meilleure formulation de composite qui répond d'une manière optimale aux exigences de l'industrie des semelles de rails. On a fabriqué 5 formulations de semelles, en changeant à chaque fois les composantes (nature de renfort-quantité), la première formule (A) nous a donné de bons résultats avec rapport final des analyses, les trois autres formules (B-C-E) ont été mauvaises à l'œil nu en remarquant le type cassant des feuilles de semelles obtenues, la formule (D) était la meilleure à adapter à l'usage industriel, les analyses ont été faites mais pour des raisons de la pandémie et antibureaucratiques encore une autre fois, on n'a pas pu analyser et discuter notre travail qui a été fait avec beaucoup de sérieux.

Mots clés :composite, caoutchouc, formulation, semelle de rail.

Elaboration of a rubber-based composite

ABSTRACT

This research work of industrial interest was devoted to responding to the problem of extracting the best composite formulation that optimally meets the requirements of the rail base industry. We manufactured 5 formulations of soles, each time changing the components (nature of reinforcement-quantity), the first formula A gave us good results, but we are missing the final report of the analyzes in order to be able to make our interpretation for purely anti-bureaucratic reasons, the other three formulas (B-C-E) were bad to the naked eye noticing the brittle type of the sole sheets obtained, the formula (D) was the best to adapt to industrial use, the analyzes were made but for reasons of the pandemic and anti-bureaucratic situation yet again, we could not analyze and discuss our work which was done very seriously.

Keywords :composite, rubber, formulation, rail sole.

REMERCIEMENTS

Nous tenons tout d'abord à remercier, le bon DIEU, pour nous avoir donné le courage et la détermination nécessaire pour finaliser ce travail de recherche qui compte tant pour notre avenir intellectuel et professionnel.

Nous tenons tout particulièrement à adresser nos vifs remerciements à notre directrice de thèse, Madame EULDJI Amel, pour nous avoir proposé ce sujet de recherche et surtout pour ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici l'expression de notre profond respect.

C'est avec une certaine sincérité que nous voudrions remercier le Directeur Général de la filiale TRECYPLAST du groupe ENPC, Monsieur NAAB Mohamed, qui nous a accueilli au sein de sa société, ainsi qu'à l'ensemble d'équipe, spécialement Monsieur BOULOUDENE Mohamed, Directeur de la production et Madame Chahra Mensour, la responsable technique de la société, qui ont sacrifié de leurs temps pour nous suivre, et pour tout ce qu'ils nous ont appris sur le domaine des caoutchoucs. Qu'ils trouvent ici l'expression de notre sincère reconnaissance.

Nous sommes très sensibles à l'honneur que nous a fait Madame GASMI Sara Nawel, maitre de conférences à l'université de Médéa, pour l'intérêt qu'elle accordé à ce travail en acceptant de présider le jury.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur BOULOUDENE Mohamed, et à Monsieur OUAZIB Farid, maitre-assistant à l'université de Médéa, pour nous avoir honorés de leurs suggestions en acceptant de juger ce travail. Leurs critiques seront certainement constructives.

Ce serait manqué à un devoir très important que de ne pas remercier toutes les personnes qui nous ont soutenu, de près ou de loin, tout au long de notre cursus.

DEDICACES

Khadidja

Je dédie ce travail à ma famille particulièrement à

Cher papa M'haned l'homme de ma vie ;

La perle Maman qui souffre pour moi sans me laisser souffrir Ghalia ;

A mes sœurs, qui m'ont soutenu et m'ont toujours poussé au mieux Ratiba , Nassima , Yassmine , Kenza ;

A mes beaux-frères Samir et Soufiane ;

A l'adorable nièce Maya et mon neveu le prince Sido ;

A tous mes collègues et mes amis spécialement, Hanane boukhatem et Soumia ;

Finalement, je dédie ce mémoire à ma binôme Chouihi hadjer, je la remercie pour sa patience et sa compréhension au cours de ce travail.

DEDICACES

Hadjer

Je dédie ma remise de diplôme à mon père et ma mère .

A ma sœur Fatima Zohra et son mari Houssine, Sara et son mari Sofiane, Soumia et Meriem.

Je le dédie particulièrement à ma binôme ADMANE Khadidja.

LISTE DES ABREVIATIONS

NR	Caoutchouc naturel
IR	Polyisoprène de synthèse
SBR	Copolymèresbutadiène-styrène
BR	Polybutadiènes
CR	Polychlorprène
NBR	Copolymèresbutadiène acrylonitrile
EPDM	Ethylène-propylène-diène monomère
RSS	Rubber (feuille fumé)
CBC	N-cyclohexyl-2-benzothiazolesolfonamide
TMTD	Tétraméthylethiruramdisulfride
TMQ	2,2,4-triméthyl-1,2dihyroquinoléine
T	Température
Tg	Température de transition vitreuse
$\overline{MP}$	Masse moyenne en masse
$\overline{Mn}$	Masse moyenne en number

NOMENCLATURES ET SYMBOLES

NOMENCLATURES

Echantillon A	Formule SDR N°1(Figure III.4)
Echantillon B	Formule SDR N°2 (Figure III.10)
Echantillon C	Formule SDR N°3 (Figure III.12)
Echantillon D	Formule SDR N°4 (Figure III.14)
Echantillon E	Formule SDR N°5 (Figure III.15)

SYMBOLES

°C	Degré Celsius
°F	Degré Fahrenheit

INDICES

g	Vitreux
W	Watt

Abstract/Résumés/ملخص

Remerciements

Dédicaces

Glossaire

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des schémas

INTRODUCTION GENERALE

1. Contexte de l'étude a

2. Objectifs du mémoire et organisation du manuscrit b

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ELASTOMERES ET LEURS PROCEDES DE TRANSFORMATION

I.1. Introduction 2

1.2. Historique 2

1.3. Définition d'un élastomère 5

1.4. Procédé d'élaboration 5

I.4.1. De l'arbre à la gomme 5

I.4.2. Formulation et mélangeage 6

I.4.3. La vulcanisation 6

I.5. Types d'élastomères 8

I.5.1. Les caoutchoucs à usages généraux 8

I.5.2. Les caoutchoucs à usages spéciaux 8

I.5.3. Les caoutchoucs à usages très spéciaux 9

I.6. Nomenclature 9

I.6.1. Le groupe « R » 9

I.6.2. Le groupe « M » 9

I.6.3. Les caoutchoucs renfermant un halogène dans la chaine polymérique 10

I.6.4. Le groupe « O » 10

I.6.5. Le groupe « Q » 10

I.6.6. Le groupe « U » 11

I.7. Principaux élastomères 11

II.8. Fiches techniques pour principaux élastomères 12

I.8.1. Le caoutchouc naturel -NR- (Poly isoprène cis 1-6) 12

a. Formule chimique 12

b. Origine végétale 12

c. Différents grades 12

d- Caractéristiques physico-chimiques 12

e- Mise en oeuvre 12

f- Propriétés à l'état cru 13

g- Vulcanisation 13

h- Propriétés à l' état vulcanisé 13

i- Principaux pays producteurs 13

j- Applications 13

I.8.2. Polyisoprène de synthèse -IR- 13

a. Formule chimique 13

b- Polymérisation 13
c- Différents grades 14
d- Caractéristiques physicochimiques 14
e- Mise en oeuvre 14
f- Propriétés à l' état cru 14
g- Vulcanisation 14
h- Propriétés à l état vulcanisé 14
i- Applications 15
I.8.3. Polybutadiène -BR- 15
a- Formulation chimique 15
b- Polymérisation 15
c- Différents grades 15
d- Caractéristiques physicochimiques 15
e- Mise en oeuvre 15
f- Propriétés à l' état cru 16
g- Vulcanisation 16
h- Propriétés à l' état vulcanisé 16
i- Applications 16
I.8.4. Copolymère de butadiène styrène -SBR- 16
a- Formulation chimique 16
b- Polymérisation 16
c- Différents grades 17
d- Caractéristiques physico- chimiques 17
I.8.5. Propriétés mécaniques des élastomères 18

I.9. Procédés de transformation des élastomères 19

I.9.1. Définition de formulation 19

I.9.2. La nécessité de formuler 19

I.9.3. Principe de base de rétablissement d'une formule de mélange 20

I.9.4. Composition globale d'un mélange 20

I.9.5. Caractéristiques exigées 20

I.9.6. Formule de mélange 22

I.9.7. Définition des différents ingrédients 22

a- Charges 22

b- Accélérateurs 22

c- Les plastifiants 22

d- Activateur 22

e- Lubrifiant 22

f- Les paraffiniques 4

g- Stabilisant 24

h- Agent de vulcanisation 24

i- TMTD 24

j- CBS 24

k- Flectol TMQ 24

l- Acide stéarique 24

m- Noir de carbone 24

n- SBR 24

I.9.8. Comment mélanger les différents composants 25

I.9.9. Le caoutchouc dans tous ses états 26

I.9.10. Présentation de la formulation et pesage des ingrédients 26

I.9.11. Transformation des formulations élaborées 28

a- La mise en forme par extrusion 28

b- La mise en forme par moulage 29

c- La mise en forme par calandrage 30

1.8. Conclusion 30

CHAPITRE II. CARACTERISATION DES ELASTOMERES

II.1. Introduction 31

II.2. Processabilité 31

II.2.1. Viscosimètre Mooney, indice de durcissement 31

II.2.2. Rhéomètre à disque oscillant (ODR) 33

II.3. Tests de vulcanisation 35

II.3.1. Dureté 35

II.3.2. Propriétés de contrainte-déformation / traction 36

II.3.3. Résistance à la chaleur 38

II.3.4. Déformation rémanente à la compression 39

II.3.5. Résistance à l'abrasion 40

II.3.6. Résistance à la déchirure 41

II.3.7. Résilience 42

II.3.8. Changement de dureté 43

II.3.9. Résistance aux chocs 43

II.3.10. Résistance à la flexion 44

II.3.11. Accumulation de chaleur et fatigue par compression 46

II.4. Tests de résistance aux intempéries et à l'ozone 47
II.4.1. Exposition à l'extérieur 47
II.4.2. Météo-Omètre et Fade-Omètre 48
II.4.3. Détérioration due à l'ozone 48
II.5. Vieillissement accéléré 49
II.5.1. Four à air 49
II.5.2. Chauffage dans l'air dans un tube à essai 49
II.5.3. Détérioration par la chaleur et l'oxygène 50
II.6. Résistance aux fluides 50
II.6.1. Résistance aux fluides (résistance aux produits chimiques) 51
II.6.2. Résistance à l'huile 52
II.6.3. Propriétés à basse température 52
a- Température de fragilité 53
b- Rigidité à la torsion 53
c- Rétraction de température 54
II.7. Conclusion 54
BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE I 55

PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III. PROBLEMATIQUE ET MODE OPERATOIRE

III.1. Introduction 59
III.2. Matières de base utilisée 59
III.3. Instrument et Machine utilisée 62
III.3.1. Balance 62
III.3.2. Mélangeur à 2 cylindres 63

III.3.3. Presse de compression 63

III.4. Procédés de fabrication 64

III.4.1. Formule A 64

a- Etapes de fabrication 64

b- Périmètre d'application : Atelier PCM 65

c- Résultats d'analyses 66

III.4.2. Formule B 67

a- Etapes de fabrication 67

b- Périmètre d' application : Atelier PCM 68

III.4.3. Formule C 69

a- Etapes de fabrication 69

b- Périmètre d'application : Atelier PCM 70

III.4.4. Formule D 71

a- Etapes de fabrication 71

b- Périmètre d'application : Atelier PCM 72

III.4.5. Formule E 72

a- Etapes de fabrication 72

b- Périmètre d'application : Atelier PCM 73

III.5. Conclusion 73

BIBLIOGRAPHIE DE LA PARTIE II 84

CONCLUSION GENERALE

Conclusions de la thèse 85

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ELASTOMERES ET LEURS PROCEDES DE TRANSFORMATION

I.1	Hévéa	5
I.2	Caoutchouc naturel cru	6
I.3	Elastomère réticulé	7
I.4	La vulcanisation au soufre	8
I.5	L' influence de taux du soufre sur les propriétés mécaniques	8
I.6	Présentation des différents composants	26
I.7	Préparation de la formulation et pesage des ingrédients	27
I.8	Processus de mélange	28
I.9	Présentation d' une extrudeuse	29
I.10	Présentation d' une série de fours de maturation/vulcanisation	30
I.11	La mise en forme par moulage	30
I.12	La mise en forme par calandrage	31

CHAPITRE II. CARACTERISATION DES ELASTOMERES

II.1	Courbe typique de viscosité Mooney	32
II.2	Trace typique d' ODR	34
II.3	Duromètre de type A	35
II.4	Courbe typique « Contrainte-Déformation »	37
II.5	Machine d'essai d'abrasion de caoutchouc	41
II.6	Oscillographe Yerzley	42
II.7	Test Izod de résistance aux chocs	44
II.8	Testeur de flexion Dematti a	45
II.9	Testeur de flexion Ross	45
II.10	Flexomètre Goodrich	46

II.11 Étuve de vieillissement à tubes à essais 50

II.12 Testeur Clash-Berg 53

II.13 Testeur de rigidité à la torsion Gehman 54

PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III. PROBLEMATIQUE ET MODE OPERATOIRE

III.1 Balance 62

III.2 Calandre 63

III.3 Presse de compression 63

III.4 Malaxation de l'RSS à l'aide d'une calandre 65

III.5 Les feuilles de caoutchoucs refroidies 65

III.6 Le moulage des feuilles 65

III.7 Les feuilles moulées 66

III.8 Tableau des analyses de formule A 67

III.9 Plaque semelle fini 69

III.10 Plaque semelle fini 71

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ELASTOMERES ET LEURS PROCEDES DE TRANSFORMATION

I.1	Le groupe « R » des caoutchoucs	9
I.2	La groupe « M » des caoutchoucs	10
I.3	Les caoutchoucs renfermant un halogène	10
I.4	Le groupe « O » des caoutchoucs	11
I.5	La groupe « Q » des caoutchoucs	11
I.6	La groupe « U » des caoutchoucs	11
I.7	Les principaux élastomères	12
I.8	Les caractéristiques physico-chimiques du caoutchouc naturel	13
I.9	Les caractéristiques physico-chimiques du poly isoprène de synthèse	14
I.10	Les caractéristiques physico-chimiques du polybutadiène	16
I.11	Les caractéristiques physico-chimiques du copolymère butadiène-styrène	18
I.12	Composition globale d'un mélange.	21

PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III. PROBLEMATIQUE ET MODE OPERATOIRE

III.1	Matières utilisées dans la fabrication des rails à base de caoutchouc	60
III.2	Formule SDR N° 1	64
III.3	Formule SDR N° 2	68
III.4	Formule SDR N° 3	70
III.5	Formule SDR N° 4	72

III.6 Formule SDR N° 5 73

PARTIE 1 : ETAT DE L'ART

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ELASTOMERES ET LEURS PROCEDES DE TRANSFORMATION

I.1 Une formule de mélange 24

PARTIE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III. PROBLEMATIQUE ET MODE OPERATOIRE

I.1	A propos des déférentes sociétés	85
I.2	Résultat des analyses de la formules SD N°1	88
I.3	Logigramme des procédés de fabrication de semelle de rails	89
I.4	Normes français NF F50-025	91

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères constituent notre quotidien,on les retrouve dans de nombreux secteurs d'activité comme l'automobile, l'aéronautique, l'informatique,le médical, le bâtiment, l'électronique…,grâce à leurs performances, les plastiques contribuent chaque jour à l'amélioration de notre qualité de vie. Les plastiques se sont déclinés pour répondre à des exigences toujours supérieures en termes de propriétés physiques, propriétés mécaniques, propriétés chimiques …donc on se trouvait dans la nécessité de créer une nouvelle gamme de matériaux qui sont dits « les composites ».

Les composites à base de polymères se sont avérés avoir d'excellentes performances de frottement et d'usure après avoir été modifiés avec des charges fonctionnelles et des renforts. Cet avantage les rend flexibles dans de nombreuses applications industrielles.

Aujourd'hui, il existe une grande variété de polymères de caoutchouc, chacun avec son propre ensemble d'attributs caractéristiques, et chacun est proposé avec des modifications conçues pour améliorer un ou plusieurs de ces attributs. Dans la plupart des cas, néanmoins, l'élastomère en lui-même ne possède pas une ou plusieurs propriétés nécessaires pour produire un produit vendable. Un certain nombre de matériaux doivent être ajoutés pour le rendre un composite commercialement utile. La composition est le moyen par lequel l'élastomère et les additifs sont combinés pour assurer une fabrication efficace du meilleur produit possible. La conception d'une formule composée est la fonction de base de la technologie du caoutchouc.

Le mélange des produits en caoutchouc commence par le choix de l'élastomère, de la charge (de renforcement ou d'extension), des produits chimiques de réticulation et de divers additifs qui, lorsqu'ils sont mélangés ensemble, fourniront un composé avec les propriétés et les performances souhaitées. Le mélange est suivi d'opérations de formage telles que le fraisage, l'extrusion et le calandrage. Celles-ci conduisent à l'étape finale de traitement de vulcanisation ou de durcissement dans laquelle le composé passe d'un état thermoplastique à un état thermodurcissable ou réticulé.

La première étape d'un mélange efficace est la sélection de l'élastomère approprié. Les propriétés inhérentes à chaque élastomère déterminent son aptitude à une application donnée. Ces propriétés sont fonction de la chimie des élastomères, qui à son tour est déterminée par la manipulation des variables de synthèse. La synthèse du polymère de caoutchouc naturel est, bien entendu, dictée par la nature et la génétique, bien que des ajustements au processus de conversion du latex en caoutchouc solide permettent une certaine latitude dans la modification des propriétés.

Dans le cadre de ce travail de fin d'étude,nous venons de nous familiariser avec le

domaine de caoutchouc, en faisant un stage au niveau de l'ENPC de Rouiba (Trecyplast), donc après une période d'initiation, nous avons entamé notre sujet de recherche intitulé : Elaboration d'un composite à base de caoutchouc rentrant dans la fabrication des semelles utilisées dans les rails. Ces semelles sont fabriquées à partir d'élastomère non renforcé a une durée de vie réduite. Ainsi, notre but de ce travail concerne la synthèse de plusieurs formulations afin d'avoir les meilleures caractéristiques en suivant les exigences des normes internationales et voir l'influence de renforts (nature et nombre) sur les propriétés mécaniques et morphologiques de ces composites. Ce travail est structuré en trois chapitres dont :

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ELASTOMERES ET LEURS PROCEDES DE TRANSFORMATION, qui rappelle les différentes notions sur les élastomères et les principes de l'établissement d'une formulation de composite.

CHAPITRE II : CARACTERISATION DES ELASTOMERES, consacré aux essais usuels qui permettent de caractériser les élastomères.

CHAPITRE III : PROBLEMATIQUE ET MODE OPERATOIRE, qui a pour objectif de présenter d'une part, les matériaux utilisés dans cette étude, la préparation des échantillons de plaques de rails formé d'un composite de caoutchouc, en détaillant toutes les étapes de mise en forme, et les diverses techniques qui ont permis la caractérisation des composites préparés.

PARTIE 1 :

ETAT DE L'ART

Cette partie rappelle les éléments indispensables à la compréhension et à l'étude du sujet. Un état de l'art sur les élastomères à travers une synthèse bibliographique est présenté dans le chapitre I. Ce chapitre rappelle l'apparition des élastomères, leur historique, les procédés d'élaboration, leurs types, et les caractéristiques des principaux élastomères utilisés dans l'industrie dans un premier lieu, puis on cite les procédés de mélangeage et transformation des élastomères afin d'élaborer les composites.

Des éléments succincts mais indispensables sur les analyses des élastomères sont rappelés dans le Chapitre II, et notamment ceux intéressant les diverses techniques physiques les plus répandues qui permettent la caractérisation des élastomères et leurs composites.

CHAPITRE I :

GENERALITES SUR LES ELASTOMERES ET LEURS PROCEDES DE TRANSFORMATION

I.1. Introduction

Du fait de la grande richesse de leurs comportements, l'utilisation de matériaux élastomères, ou plus généralement de milieux dont le comportement peut être considéré en première approximation comme hyper élastique, est de plus en plus répandue dans de nombreux domaines d'industries de pointe. La plupart du temps, ces milieux interviennent dans la réalisation de structures devant assumer des taches de suspension, de liaison et/ou d'amortissement. Parmi les nombreuses applications de ces milieux, on peut mentionner les pneumatiques et les supports de moteurs en industrie automobile, la suspension secondaire de voitures de TGV pour ce qui concerne l'industrie ferroviaire. Afin de remédier au caractère grandement déformable de ces milieux, qui constitue paradoxalement, une des raisons essentielles de leur utilisation dans les domaines précités, un moyen actuellement très répondu consiste à leur adjoindre des éléments renforçant,pouvant apparaître sous des formes et des rigidités diverses. Il en résulte que le dimensionnement optimal de ces milieux hétérogènes,ou plus exactement des structures qu'ils constituent,pose de grandes difficultés au concepteur, du fait qu'il est difficile d'estimer les bénéfices à retrier de telles opérations de renforcement. Les raisons à l'origine de ces difficultés sont diverses : nature fortement hétérogène des milieux ainsi construits, non linéarité de leur comportement mécanique et nécessite, le plus souvent, de résoudre des problèmes de géométrie tridimensionnelle en grandes déformation.

I.2. Historique

La première utilisation du caoutchouc a été faite par les cultures indigènes de la Méso-Amérique. Les premières preuves archéologiques de l'utilisation de latex naturel de l'arbre Hévéa proviennent de la culture olmèque, dans laquelle le caoutchouc a été utilisé pour la première fois pour fabriquer des balles pour le jeu de balle méso-américain. Le caoutchouc a ensuite été utilisé par les cultures maya et aztèque - en plus de fabriquer des balles, les Aztèques utilisaient du caoutchouc à d'autres fins, comme la fabrication de récipients et l'imperméabilisation des textiles en les imprégnant de sève de latex.[1,2]

- **1736-1747 :** Les naturalistes français Charles Marie de La Condamine et François Fresneau de la Gataudière effectuent les premières études scientifiques sur le caoutchouc naturel au Pérou, où, en quechua *Cao* signifie bois et *tchu* qui pleure, en Équateur et en Guyane.[3]
- **1770 :** Le chimiste anglais Joseph Priestley découvre que l'on peut effacer des marques d'encre en les frottant avec du caoutchouc. Cette découverte sera à l'origine des premières gommes à effacer. [4]

- **1783 :**Le chimiste français Jacques Charles, lancé dans une compétition avec les frères Montgolfier pour réaliser le premier vol habité, fait construire un ballon, on disait alors un « *globe* » fait d'une étoffe de soie imperméabilisée par un vernis à base de caoutchouc.[5]
- **1790 :**Le scientifique anglais Samuel Peal a découvert la dissolution du caoutchouc dans la térébenthine, ce qui a créé une boue qui, une fois séchée, a amélioré les qualités d'étanchéité de la substance. Le problème était que les boues étaient toujours collantes et jamais totalement sèches.[6]
- **1811 :** L'Autrichien Johann Nepomuk Reithoffer (1781-1872) fabrique les premiers produits en caoutchouc.
- **1820 :** L'Anglais Thomas Hancock découvre que la plasticité du caoutchouc est augmentée suite à la mastication de celui-ci et que cela permet la mise en forme du produit ultérieurement.[7]
- **1823 :** La découverte du procédé d'imperméabilisation des tissus par dissolution du caoutchouc dans un solvant (du naphte porté à ébullition) permet au chimiste écossais Charles Macintosh (1766- 1843) de confectionner les premiers imperméables. La matière brevetée prit le nom de son inventeur et devint même en Grande- Bretagne synonyme du mot « imperméable ». [8]
- **1842 :** Charles Goodyear découvre la vulcanisation, qui permet de stabiliser le caoutchouc afin qu'il résiste mieux aux écarts de température.[1]
- **10 décembre 1845 :**L'écossais Robert William Thomson invente le premier pneumatique à partir de bandage en caoutchouc collé sur une jante, dont il obtient un brevet en France en 1846 et aux États-Unis en 1847. [9] Hélas, le manque de robustesse du pneu et l'impossibilité de trouver une application pratique à son invention, font que William Thomson abandonne son brevet de « roue à air ».
- **1853 :** L'Américain Hiram Hutchinsonachète les brevets de Charles Goodyear et adapte le caoutchouc aux bottes.[10]
- **1854 :** Hiram Hutchinson ouvre la première usine utilisant le caoutchouc en France, dans l'usine de L'anglée, à Châlette-sur-Loing (Loiret).[11]
- **1868 :** Invention des pneus pleins pour vélocipèdes.
- **1870 :** Apparition des premiers préservatifs à base de caoutchouc de latex.

[1]Charles Goodyear est reconnu comme étant l'inventeur de la vulcanisation, mais il tarda à déposer des brevets internationaux. Thomas Hancock fut plus rapide que lui pour le dépôt du brevet en Angleterre.

- **1876 :** Culture de l'hévéa à Ceylan.
- **1887 :** A Belfast, le vétérinaire John Boyd Dunlop imagine un tube souple gonflé pour remplacer les pneus pleins.
- **23 juillet 1888 :** John Boyd Dunlop dépose un brevet qui permettrad'utiliser le caoutchouc pour la fabrication de pneumatiques. C'est la naissance du pneu à valve.
- **1892 :** Les frères Michelin présentent les premiers pneus démontables pour vélos et autos.
- **24 juillet 1904 :** Création d'une commission internationale pour enquêter sur les pratiques utilisées dans la production du caoutchouc.
- **1909 :** Première synthèse du caoutchouc.
- **1915 :** L'Allemagne produit environ 2 500 tonnes d'un autre caoutchouc synthétique.
- **1929 :** L'Allemagne réussit à produire un polymère de butadiène et du styrène (en présence de sodium comme catalyseur).
- **1939 :** L'Allemagne et les États-Unis améliorent le caoutchouc synthétique.
- **1946 :** Michelin dépose un brevet sur le pneu radial, mieux adapté au caoutchouc naturel qu'au synthétique. Quelques décennies plus tard, alors que les premières usines Michelin s'installent outre-atlantique, les États-Unis pourront regretter la fermeture d'un centre de recherche sur l'hévéa et le caoutchouc à Turrialba (Costa Rica) lors du maccarthysme.[12]
- **1958 :** entrée de la France dans la production synthétique.
- **1980 :** le guayule naturel mexicain peut être mécanisable avec un rendement supérieur à l'hévéa.
- 2003 : Amerityre Corporation développe les pneus increvables (no-flat, air-no-air), basés sur le polyuréthane.



Figure I.1. Hévéa

I.3. Définition d'un élastomère[13]

Un élastomère est un polymère (élastique) : il supporte de très grandes déformations (>> 100%) (Presque) totalement réversibles. La plupart des élastomères sont des polymères organiques. Les élastomères silicones se distinguent par leur nature minérale et non pas organiques. Les élastomères les plus fréquente sont le caoutchouc naturel collecté dans les plantations d'hévéas et son équivalent synthétique. Les **composés élastomères** comme les pneumatiques sont souvent un mélange de caoutchouc naturel et de caoutchouc synthétique.

Le caoutchouc naturel est resté longtemps le seul élastomère connu. Le terme de caoutchouc est un synonyme usuel d'élastomère.

Les élastomères contiennent de 50 à 60% de polymères. Le reste est composé de charges, agents de vulcanisation, accélérateurs, produits retardant le vieillissement et d'autres additifs qui permettent de modifier la matière première, afin de répondre aux exigences d'une application définie.

Ce qui rend les élastomères spéciaux, c'est leur capacité de collision élastique tels le rebondissement et l'étirement élastique, qui leur permet de reprendre leur forme initiale après étirement. Cette caractéristique spéciale est acquise par l'enchevêtrement de longues chaînes polymériques.

I.4. Procédé d'élaboration[14]

Avant de devenir un matériau industriel performant qui pourra être mis en forme,le caoutchouc naturel, subit différentes étapes qui sont décrites ci- dessous :

I.4.1. De l'arbre à la gomme

Alors que le caoutchouc de synthèse est obtenu industriellement, le caoutchouc naturel requiert une phase préliminaire. En effet, le caoutchouc naturel n'est pas un matériau prêt à l'emploi, il nécessite diverses opérations de préparation avant de pouvoir être utilisé industriellement. En effet, il est obtenu à partir du latex, extrait de l'hévéa qui se présente sous la forme d'un liquide d'apparence laiteuse qui est un sérum aqueux contenant des substances minérales et organiques dans lesquelles des particules de caoutchouc sont dispersées. L'extraction du caoutchouc du latex est faite par un traitement à l'acide qui permet la coagulation des particules de caoutchouc. On obtient une masse spongieuse qui est alors laminée, lavée et séchée en plaques.



Figure I.2. Caoutchouc naturel cru

I.4.2. Formulation et mélangeage

La formulation est une activité industrielle consistant à fabriquer des produits homogènes, stables et possédant des propriétés spécifiques, en mélangent différentes matières premières (on utilise l'expression : formuler un produit). Cette activité concerne notamment les produits cosmétiques, les médicaments, les parfums, les peintures, les matières plastiques et même les produits de l'industrie.

L'opération de mélangeage a pour but d'incorporer à la gomme crue, de caoutchouc naturel ou d'un polymère synthétique,l'ensemble des additifs qui vont lui conférer les propriétés mécaniques et chimiques souhaitées. Les additifs sont déterminés en fonction de l'application future du matériau.Ainsi, plus de vingt catégories de produits entrent dans la formulation d'une « recette »de caoutchouc : gomme naturelle ou synthétique, agent de cuisson pour la vulcanisation (principalement le soufre),charges (par exemple une poudre de noir de carbone),agents de mise en œuvre (par exemple des plastifiants) et autre ingrédients tels que les accélérateurs de cuisson, les pigments, les anti dégradants.

Le mélange des matières premières est une étape fondamentale de la production de caoutchouc car, s'il est bien fait, il permet d'obtenir une masse de caoutchouc homogène répondant aux propriétés exigées.

Une formulation contient de 10 à 15 produits (ces deux chiffres couvrent la moyenne de l'ensemble des formules). On peut cependant rencontrer des formules plus dépouillés 6 ingrédients (pour des élastomères très spéciaux) ou plus riches, 18 à 20 ingrédients pour lesquels on pourra se poser la question si tous sont vraiment bien utiles.

I.4.3. La vulcanisation

Les élastomères, à température ambiante, peuvent subir de grandes déformations pour de relativement faibles contraintes tout en rentrant dans le domaine quasi-élastique. On qualifie ce comportement d'hyper élastique. Nous présenterons en quoi la vulcanisation joue un rôle sur les caractéristiques de ce comportement.

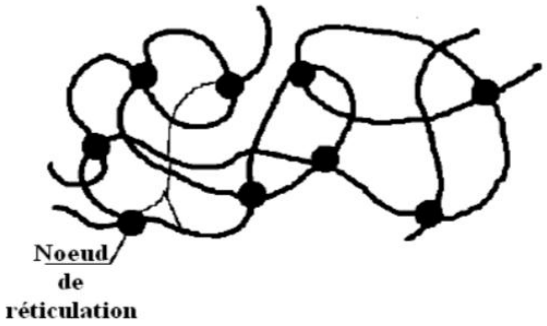


Figure I.3. Elastomère réticulé

La réticulation, appelée vulcanisation, lorsqu'elle est faite au soufre, a été introduite pour créer un réseau tridimensionnel stable qui favorise ce qu'on appelle le rebond élastique.

La réticulation est la formation des liaisons covalentes (liaisons entre deux atomes par partage le plus souvent d'une paire d'électrons) entre les différentes chaines du polymère, qui les réunis en une seule molécule en réseau. Quand les chaîne de polymères sont réunies de cette façon, il est très difficile de les tirer hors de leur position d'origine, et l'échantillon reprend d'autant mieux sa forme d'origine. Il convient de noter que le taux de réticulation (nombre de liaison créées) pilote le comportement global du matériau.

La vulcanisation se fait selon le schéma suivant :

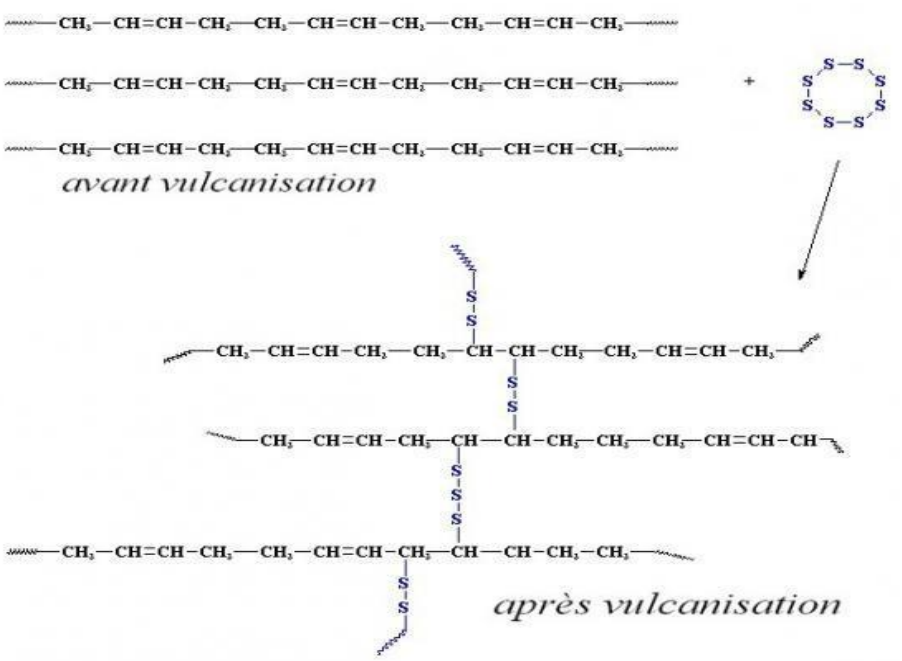


Figure I.4. La vulcanisation au soufre[14]

L'influence de taux de soufre sur les propriétés mécaniques est résumée sur la figure suivante :

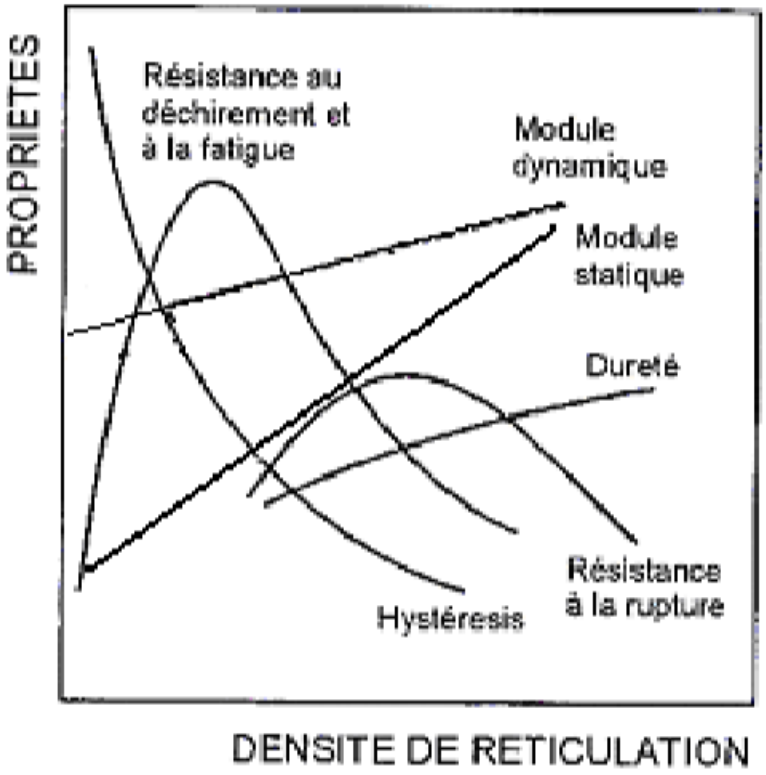


Figure I.5. L'influence de taux du soufre sur les propriétés mécaniques[14]

I.5. Types d'élastomères [15]

Tous les caoutchoucs ne présentent pas des propriétés identiques, leurs structures chimiques (compositions) déterminent en grande partie leurs propriétés. Ainsi, la performance d'un produit élastomérique passe d'abord par une sélection adéquate du caoutchouc de base en fonction de son utilisation future. Le caoutchouc naturel vulcaniséest considéré comme un matériau à usage général. Ses propriétés sont considérées comme intéressantes, ce qui en fait un élastomère de choix dans diverses applications et ce à moindre coût. Les caoutchoucs synthétiques se divisent en trois grandes catégories :

I.5.1. Les caoutchoucs à usages généraux

Et non résistants aux huiles, il s'agit de caoutchouc naturel (NR) et de son homologue, le polyisoprène de synthèse (IR), des copolymères butadiène-styrène (SBR), des polybutadiènes (BR).

I.5.2. Les caoutchoucs à usages spéciaux

Présentant en particulier une bonne résistance vis-à-vis des liquides agressifs (solvants, acides, bases....) d'une part, ou vis à vis des huiles et carburants d'autres part ainsi qu'un meilleur comportement à haute température. Il s'agit des terpolymères d'éthylène, de propylène (IIR), des polychlorprènes (CR), et des copolymères butadiène acrylonitrile (NBR).

I.5.3. Les caoutchoucs à usages très spéciaux

Qui présentent le plus souvent d'excellente tenue thermique et /ou une inertie chimique remarquable. On peut citer les élastomères de silicone, les polyacryliques, les polyépichlorhydrines, les polyéthylènes chlorés et chlorosulfonés, les élastomères fluorés et les polyuréthanes. Cette catégorie représente environ 5% de la consommation totale.

I.6. Nomenclature [16]

Extrait de la norme ISO 1629 1995(F),la désignation des groupes est :

I.6.1. Le groupe « R »

Sous la forme sèche et sous la forme « latex », est définie par insertion du nom du (ou des)monomère(s) avant le mot « caoutchouc » (Rubber), à partir duquel il est préparé (excepté pour le caoutchouc naturel).

Tableau I.1. Le groupe « R » des caoutchoucs[15]

Abréviation	Nomenclature
BR	Caoutchouc butadiène.

CR	Caoutchouc chloroprène.
IIR	Caoutchouc iso butène-isoprène (habituellement dénommé caoutchouc butyle).
IR	Caoutchouc isoprène synthétique.
NBR	Caoutchouc butadiène-ne nitrile acrylique (habituellement dénommé caoutchouc nitrile).
NR	Caoutchouc isoprène, naturel ; caoutchouc naturel.
SBR	Caoutchouc butadiène-styrène.
HNBR	NBR hydrogène (conservant une certaine instauration).

I.6.2. Le groupe « M »

Comprend les caoutchoucs ayant une chaine saturée du type polyéthylène.

Tableau I.2. La groupe « M » des caoutchoucs[15]

Abréviation	**Nomenclature**
ACM	Copolymère d'acrylate (ou d'autres acrylates) avec une petite quantité d'un monomère qui facilite la vulcanisation.
Abréviation	**Nomenclature**
AEM	Copolymère d'acrylate d'éthyle (ou d'autre acrylates) et d'éthylène.
CM	Polychlorythylène.
CSM	Polyéthylène chlorosulfone.
EVM	Copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.
EPDM	Terpolymère d'éthylène propylène et d'un diène dont la partie non saturée est dans la chaine latérale.
EPM	Copolymère d'éthylène-propylène.
FKM	Caoutchouc comportant des groupes fluorons et fluorons et fluoroalkyl ou fluoroalkoxy (Caoutchouc fluorés substitué sur la chaine polymérique par des groupes fluorés, perfluoroalkylés ou perfluoroalkoxylés).
NBM	Copolymère de butadiène et de nitrile acrylique totalement hydrogène.

I.6.3. Les caoutchoucs renfermant un halogène dans la chaine polymérique

Sont classés de la façon suivante :

Tableau I.3. Les caoutchoucs renfermant un halogène[15]

Abréviation	**Nomenclature**

BIIR	Caoutchouc iso butadiène-isoprène brome.
CIIR	Caoutchouc iso butène-isoprène chlore.

I.6.4. Le groupe « O »

Comprend les caoutchoucs renfermant de l'oxygène dans la chaînepolymériques.

Tableau I.4. Le groupe « O » des caoutchoucs[15]

Abréviation	Nomenclature
CO	Polychlorométhyloxyrane (habituellement dénommé caoutchouc d'épichlo-rhydrine).
ECO	Copolymère d'oxyde d'éthylène (oxyrane) et de chlorométhyleoxyrane (aussi dénommé copolymère ou caoutchouc d'epychlorhydrine).
GECO	Ter polymère d'epychlorhydrine, d'oxyde d'éthylène et d'éther allyliqueglycidylique.

I.6.5. Le groupe « Q »

Est définit par insertion du nom d'un groupe substitué sur la chaine polymérique avant la désignation des silicones.

Tableau I.5. La groupe « Q » des caoutchoucs[15]

Abréviation	Nomenclature
FVMQ	Caoutchouc silicone comportant des groupes méthyle, vinyle et fluor substitués sur la chaine polymérique.
PVMQ	Caoutchouc silicone comportant des groupes méthyle et phényle substitués sur la chaine polymérique.
VMQ	Caoutchouc silicone comportant des groupes méthyle et vinyle substitués sur la chaîne polymérique.

I.6.6. Le groupe « U »

Comprend les caoutchoucs renfermant du carbone, de l'oxygène et de l'azote dans la chaine polymérique.

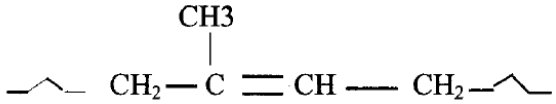
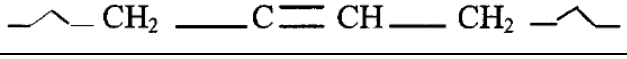
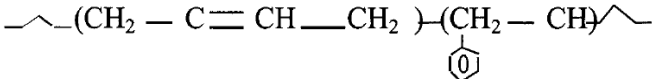
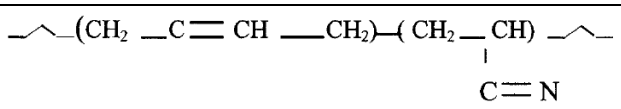
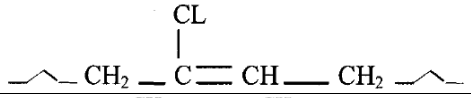
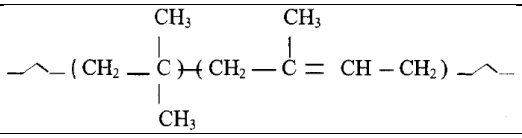
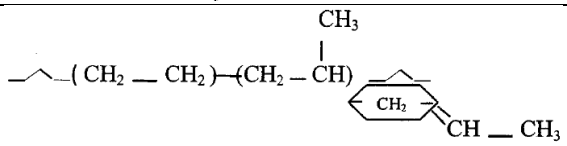
Tableau I.6. La groupe « U » des caoutchoucs [15]

Abréviation	Nomenclature
AU	Polyester uréthane
EU	Polyéther uréthane

I.7. Principaux élastomères [17]

Le tableau suivant nous montre les principaux élastomères utilisés dans la vie courante :

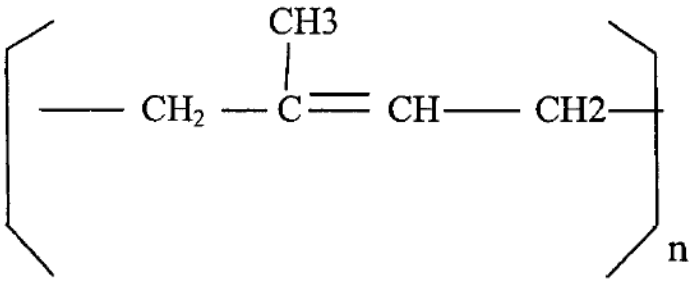
Tableau I.7. Les principaux élastomères

Elastomères	Formules	Tg (°C)
Poly isoprène caoutchouc naturel **IR NR**		**-70 à-75**
Polybutadiène **BR**		**-85à-105**
Copolymère butadiène styrène **SBR**		**-54 à -64**
Copolymère butadiène acrylonitrile **NBR**		**-9 à-40**
Polychloroprène **CR**		**-43 à -45**
Copolymère iso butylènes isoprène **IIR**		**-67 à -75**
Ter polymère éthylène propylène diène **EPDM**		**-50 à -60**

II.8. Fiches techniques pour principaux élastomères

I.8.1.Le caoutchouc naturel -NR- (Poly isoprène cis 1-6)[18]

a. Formule chimique



b. Origine végétale

Issu d'une poly condensation pseudo biologique au sein de l'HEVEA BRASILIENSIS (arbre à caoutchouc).

c. Différents grades

On distingue :

- **Les caoutchoucs obtenus à partir du latex** (feuilles fumées ou séchées à l'air chaud, crêpes blancs, caoutchouc compacts 5,5L, à viscosité stabilisée CV ou à basse viscosité LV).
- **Les caoutchoucs obtenus à partir de coagulas** (crêpes bruns, caoutchoucs compacts 10-

20-50).

Selon les grades :

- le pourcentage d'impuretés varie de 0,03 à 0,5%.
- Les viscosités Mooney ML (1+4) à 100°C de 45 à 100.

d- Caractéristiques physico-chimiques

Tableau I.8. Les caractéristiques physico-chimiques du caoutchouc naturel

Microstructure :	~ 99% de cis 1-4/ polymères semi-cristallin
Mp :	3,4 à 10,2. 10^5
Mn :	2,5 à 27. 10^5
Distribution :	Très large et bimodale ; présence de micro gel.
Tg :	- 70 à - 75 °C

e- Mise en œuvre

- Nécessite un étuvage préalable des balles en étuvage (plusieurs heures à 40-50°C) pour inhiber la cristallisation.
- Sensibilité au travail mécanique et à la thermoxydation -plastification à 82-100°C.

f- Propriétés à l'état cru

- Densité : 0,92.
- Excellent collant de confection.
- Excellent résistance à cru (cohésion) dû à sa cristallinité.

g- Vulcanisation

- Le NR vulcanise facilement et peut être relativement « grillant ».
- Système au soufre (classique -semi EV-EV).
- Accélérateurs type thiazole, sulfinamides, donneurs de soufre.
- Température : 140 à 180 C° maxi-sensible à la réversion.

h- Propriétés à l'état vulcanisé

- Bonne propriétés en mélange non charges (cristallisation).
- Résilience et élasticité exceptionnelles (application en régime dynamique).
- Résistance à la rupture, à l'abrasion, à la déchirure élevée.
- Bonne tenue à basse température (mais rigidification importante).
- Faible résistance au vieillissement.

i- Principaux pays producteurs

Thaïlande, Indonésie, Malaisie, Inde, Chine, Vietnam, Sri Lanka, Côte d'ivoire, Nigéria.

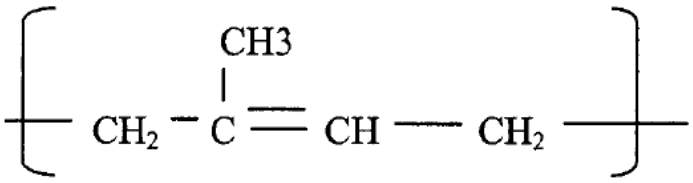
j- Applications

- Mélanges pour carcasses, ceinture et flancs de pneumatiques (en particulier poids lourd et aviation).

- Appuis de pont, supports moteurs, balais d'essuie-glace, gants demélange et de chirurgie, préservatifs, etc

I.8.2.Poly isoprène de synthèse -IR-[19]

a. Formule chimique



b- Polymérisation

- En solution dans un milieu polaire avec un amorceur anionique :Butyle lithium.

-En solution dans un milieu non polaire avec une catalyse Ziegler Natta à base de Ti/AI.

c- Différents grades

Ils varient essentiellement par leur % de structure cis I-4(stéro- régulation), leur masse molaire moyenne et leur distribution.

d- Caractéristiques physicochimiques

Tableau I.9. Les caractéristiques physico-chimiques du polyisoprène de synthèse

Abréviation	$\overline{MP}$	$\overline{Mn}$	% 1-4 Cis	% 1-4 Trans	% 3-4
Butyle lithium	2.106	1.106	92	1,5	5-6
Ziegler-Natta	1,4.106	3,4.105	6-98		2-4

Les polymères préparés par catalyse Ziegler-natta, semi-cristallin, sont ceuxqui se rapprochent le plus du NR.

e- Mise en œuvre

- Plastification à 80- 100°C plus rapide que celle du NR.

- Sensibilité au malaxage et à la thermoxydation.

- Une fois plastifié, la mise en œuvre est facile.

f- Propriétés à l'état cru

- Densité : 0,92.

- Pour ceux qui se rapproche du NR, bon collant de confection, mais résistance à cru inférieur à celle de NR.

g- Vulcanisation

- Système au soufre (classique-semi EV-EV).

- Accélérateur types : thiazoles, sulfamides donneurs de soufre.

En général un peu plus long à vulcaniser que le NR et moins sensible à la réversion.

h- Propriétés à l'état vulcanisé

- Propriétés mécaniques (résistance rupture, déchirement) légèrement inférieur à celle du caoutchouc naturel.

- Très faible déformation rémanente à la compression, meilleur que celles de NR.

- Faible résistance au vieillissement (oxygène-ozone-chaleur).

- Faible résistance aux solvants hydrocarbonés et huiles.

- Bonne résistance au solvant oxygénés, acide et bases diluées.

- Plage d'utilisation en température :-50 à +70°C.

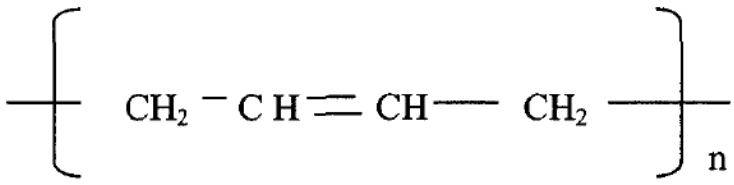
i- Applications

- Sensiblement les mêmes que celle du caoutchouc naturel pour celui qui s'en rapproche le plus.

- Le poly isoprène anionique sert d'adjuvant peu amélioré le fluage du caoutchouc naturel.

I.8.3.Polybutadiène -BR-[20]

a- Formulation chimique



b- Polymérisation

1- En solution dans l'hexane avec un amorceur anionique butyle lithium.

2- En solution dans un milieu non polaire avec des associations catalytiques.

Du type Ziegler Natta Ti /Al-Co /Al-Ni/Al-Ni /Al-Nd /Al.

c- Différents grades

Ils varient essentiellement par leur pourcentage de structures cis 1-4 (stéro-régularité), leur masse molaire moyenne et leur distribution.

d- Caractéristiques physicochimiques

La microstructure varie selon le procédé de polymérisation.

Tableau I.10. Les caractéristiques physico-chimiques du polybutadiène

Système catalytique	Cis 1-4 (%)	Trans 1-4 (%)	Vinyle 1-2 (%)	$\overline{Mp}$	$\overline{Mn}$
A base de :					
Ni	98	1	1	5.10^5	$1,5.10^5$
Co	97	2	1	Variable	Variable
Ti	90-93	4	3	Variable	Variable
Nd	>98		>1	Variable	Variable

Ce sont les polybutadiènes de type Ziegler Natta qui sont les plus utilisés Tg ~90°C.

e- Mise en œuvre

- Délicate et difficile s'il s'agit du polymère de type anionique (car distribution étroite et faible masse molaires).

- Malaxage à chaud (65–70°C) pour les polybutadiènes anioniques, à basse température ~40°C pour les autres, insensible au travail mécanique.

- Utilisés essentiellement en association avec d'autres caoutchoucs diéniques (SBR-NR).

f- Propriétés à l'état cru

- Densité : 0,90.

- Collant de confection très faible sauf pour les grades au Nd.

- Faible résistance à l'état cru sauf pour les grades au Nd qui sont cristallisables.

g- Vulcanisation

- Système au soufre les plus utilisés.

- Les BR vulcanisent comme les SBR et nécessites en général moins de soufres que le NR, le système de vulcanisation dépendra toutefois de la teneur en cis.

- Bonne résistance à la réversion.

h- Propriétés à l'état vulcanisé

- Très faible échauffement interne.

- Remarquable tenue à basse température.

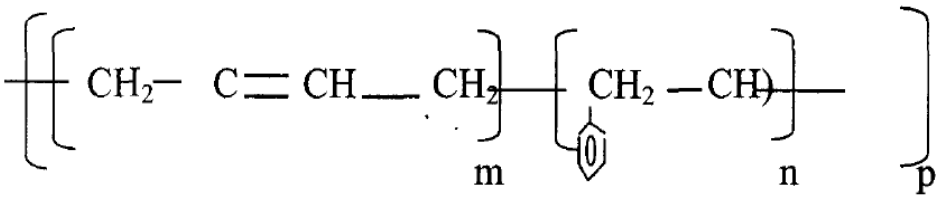
- Excellente résistance aux flexions pour les grades au Nd.
- Propriétés mécanique au mélangeage charges plus faible que celle du NR et du SBR.
- Résistance au vieillissement (air chaud, ozone) identique ç celle du SBR.
- Faible résistance aux hydrocarbures et aux huiles.

i- Applications

- Le pneumatique (bande de roulement, flanc) les transporteuses, le polystyrène choc, la balle de golf.

I.8.4. Copolymère de butadiène styrène -SBR-[21]

a- Formulation chimique



- Le taux de styrène : 5 à 45 % le plus souvent 23,5%.
- Il existe aussi des résines à haute teneur en styrène ~60%.

b- Polymérisation

1- Radicalaire en émulsion à chaud (50°C) avec un amorceur « persel », à froid (5°C) avec un système « redox ».
2- Anionique en solution dans un solvant hydrocarboné avec un amorceur «butyl lithium».

c- Différents grades

Il existe une nomenclature normalisée qui permet de différencier les grades selon leurs paramètres de fabrication. On distingue ainsi 9 familles :

- Série 1000 : SBR polymérises en émulsion (50°C).
- Série 1500 :SBR polymérises en émulsion à froid (5°C).
- Série 1700 : SBR poly merise à froid et étendus aux huiles (37,5 ou 50pccd'huile naphténique ou hautement aromatises).
- Série 1600 : SBR polymérises en émulsion à froid contenant du noir de carbone et de plus 14 PCC d'huile.
- Série 1800 : SBR polymérises en émulsion à froid contenant du noir de carbone et de

plus 14 PCC d'huile.

- Série 1900 : SBR polymérises en émulsion a froid contenant du noir de carbone et de plus 14 PCC d'huile.
- Série 1200 : SBR à très haute teneur en styrène (résine).
- Série 2000 :latex de SBR polymérises à chand.
- Série 2100 :latex de SBR polymérises à froid.

Dans les séries : 1000, 1500,1700, on trouve de plus des grades qui varient par :

- Leur consistance mooney,

- Leur taux de styrène,

- Leur type de savons de polymérisation,

- Leur couleur (clair ou fonces).

d- Caractéristiques physico- chimiques

- Les polymères en émulsion sont statiques, les « chauds »sont ramifiés et contiennent du gel le types de froid sont moins ramifiés et contiennent peu de gel, leur distribution moléculaire est large, leur caractère est amorphe.

- Des distributions étroite ou modérés ;

- Des structures linéaires ou branches (en T, en X, en étoile).

Une configuration des chaines statiques ou partiellement blocs :

Tableau I.11. Les caractéristiques physico-chimiques du copolymère butadiène-styrène

	SBR émulsion à froid	**SBR solution statiques**
Configuration (en % du polymère totale)	9,5 % Cis 1-4 55 % trans 1-4 12 % vinyle 1-2	25 à 30 % Cis 1-4 30 à 40 % Trans 1-4 6 à 20 % Vinyle 1-2
Masse moyenne	$\overline{Mn}$ 1,5.10^5 $\overline{Mp}$ 7.10^5	$\overline{Mn}$ 1 à 1,5.10^5 $\overline{Mp}$ 3.10^5

Tg~ -54 à 64°C (selon le taux de styrène)

I.8.5. Propriétés mécaniques des élastomères [22]

Un élastomère est un polymère « élastique » : il supporte de très grandes déformations (≫100%) presque totalement réversibles. Au contraire, un polymère rigide qui serait déformé de 100% gardera de façon permanente une déformation importante : il sera qualifié de « élasto-plastique ».

Cette distinction entre les élastomères et les autres polymères correspond au comportement que Ton observe à température ambiante. En effet, le comportement des polymères dépend de la température et de la vitesse de sollicitation.

- Les élastomères sont incompressibles (ou très peu compressibles) ce qui équivaut à un coefficient de poisson de 0,5.

Exemple d'application joint d'étanchéité.

- De part leur grande déformabilité, les élastomères induisent une décélération progressive.

Exemple : balle de pelote basque

Point de vu microstructural

Un élastomère est constitué de longues chaines moléculaires, au repos, en « pelotes ». Ces chaines sont reliées entre elles par des points de réticulation, des enchevêtrements ou encore des liaisons polaires avec des charges minérales. Elles forment un réseau.

Les propriétés mécaniques des élastomères dépendent en premier lieu de la longueur des chaines entre les nœuds du réseau. Plus cette longueur est faible (réseau dense) plus l'élastomère est raide.

I.9. Procédés de transformation des élastomères

Les caoutchoucs ne peuvent pas être utilisés seuls et nécessitent obligatoirement l'adjonction de différents produits au rôle relativement bien défini.

Le choix du type et quantité de chaqu'un des produits à ajouter est en général effectué par des chimistes, cette opération appelée (formulation) demande, d'une part l'acquisition de principes de bases passant par une bonne connaissance des caoutchoucs et, d'autres part, un certain art pour associer ces produits entre eux.

En effet, le fait de mélanger entre eux différents produits en gendrent un certain empirisme en ce qui concerne le résultat final souhaité et il faut, dès le début de l'enseignement formulation, bien comprendre que seul l'expression de plusieurs années dans ce domaine fera de vous un bon formulateur. La formulation du caoutchouc n'est donc pas

une science exacte et de ce fait si un débutant se sent souvent frustré de ne pas avoir une ou plusieurs équations lui permettant de passer sans problèmes, le côté empirique de la formulation, pourra lui développer son sens de l'imagination et de ne pas l'empêcher de traiter son problème d'une façon rationnelle et cohérente. [23]

I.9.1. Définition de formulation [24]

La formulation est une activité industrielle consistant à fabriquer des produits homogènes, stables et possédant des propriétés spécifiques, en mélangeant différentes matières premières (on utilise l'expression : *formuler un produit*). Cette activité concerne notamment les produits cosmétiques, les médicaments, les parfums, les peintures, les matières plastiques et même les produits de l'agro-alimentaire. Le secteur industriel qui s'occupe de la formulation des produits issus de l'industrie chimiques (hors industries pharmaceutique et cosmétique) s'appelle la parachimie. La formulation est aujourd'hui une des branches les plus importantes de la chimie.

I.9.2. La nécessité de formuler [24]

Contrairement à un plastomère, un élastomère brut, même vulcanisé, ne possède pas de propriétés suffisantes pour des utilisations industrielles (exceptions faites pour le caoutchouc naturel et le polychloprène semi-cristallins, qui peuvent être utilisés à l'état brut ou pure gomme, c'est à dire sans être renforcés, dans la fabrication des gants de chirurgie et d'adhésifs, par exemple).

Ces faibles propriétés à l'état brut ainsi que l'obligation de vulcaniser, nécessitent l'incorporation aux élastomères d'un certain nombre d'additifs ayant tous un rôle bien défini. C'est ce que l'on appelle la formulation. Celle-ci, malgré un certain empirisme, relève de beaucoup de savoir- faire pour maîtriser au mieux l'ajustement de certaines propriétés, parfois antagonistes, que réclament certaines applications.

I.9.3. Principe de base de rétablissement d'une formule de mélange [25]

Au nombre de trois, ils doivent être tout le temps à l'esprit du formulateur :

- ✓ La formule doit passer les caractéristiques exigées par la pièce ou les spécifications relatives à un cahier des charges quand il y en a, ce qui est souvent le cas.
- ✓ La formule doit se mettre en œuvre facilement : ceci est plus souvent difficile à réaliser car du laboratoire à l'atelier, le mélange est traité un peu différemment (choc thermique dû à l'effet de masse, au mélange, à l'ébauchage, etc, dispersion au sein du mélange, etc).
- ✓ La formule doit pouvoir rivaliser en prix matière avec celle des concurrents potentiels,

sinon elle ne sera pas acceptée.

Il convient toutefois d'être prudent. Le prix matière est très important dans le cas de certaines fabrications (pièces moulées) et beaucoup moins pour d'autres (profilé). il faut savoir économiser intelligemment.

I.9.4. Composition globale d'un mélange [26]

Une formulation contient de 10 à 15 produits (ces deux chiffres couvrent la moyenne de l'ensemble des formules). On peut cependant rencontrer des formules plus dépouillés, 5 à 6 ingrédients (pour des élastomères très spéciaux) ou plus riches, 18 à 20 ingrédients pour lesquelles on pourrait se poser la question si tous sont vraiment bien utiles.

Dans le cas le plus classique, une formule aura la composition suivante (en nombre de produits) :

Tableau I. 12. Composition globale d'un mélange. [26]

Désignation des composants	Nombre de composants
Elastomère(s)	1 à2
Charge(s)	1 à 2
Plastifiants)	1
Système de vulcanisation (au soufre)	5 à 6 ou 7
Agent de mise en œuvre	1 à 2
Système de protection	1 à 2

I.9.5. Caractéristiques exigées [27]

Deux cas peuvent se présenter :

❖ **Il y a une spécification technique :**

Les garants secteurs utilisateurs comme l'automobile, la R.A.T.P, la S.N.C.F, le bâtiment exigent le respect de cahier des charges bien précis. Ces cahiers de charges mentionnent des propriétés sur les essais normalisés et parfois même imposent des essais particuliers auxquels le caoutchoutier devra se soumettre ou qu'il devra sous-traiter.

❖ **Il y'a pas de spécifications techniques :**

C'est le cas de pièces à utilisation ponctuelles ou très spécifiques. Le client devra alors fournir au caoutchoutier un maximum d'information sur l'utilisation de la pièce et sur son environnement, ce qu'il ne lui est pas parfois pas facile de préciser. Le caoutchoutier devra alors se débrouiller au mieux pour satisfaire, aux conditions d'utilisation de la pièce, et donc à son client, le dialogue sera donc indispensable.

Pour en revenir aux caractéristiques exigées elles peuvent être variées parfois même se contrarier et on recherchera toujours le meilleur compromis.

En général, les propriétés mécaniques sont souvent demandées à la température ambiante, mais il faut toujours penser à chaud, ces propriétés seront en général beaucoup plus faibles.

Les propriétés demandées sont en fait « la spécification mélange » qui résultent d'une étude préalable sur la fabrication de la pièce à fabriquer, sur son coût, sur son marché (quantité annuelle) sur son enjeu économique (est- elle intéressante et pourquoi ?) etc.

Cette spécification a nécessité de s'informer sur un minimum de conditions d'utilisation de la pièce qui sont :

- Le milieu d'utilisation :

- fluides minéraux, organiques et les problèmes liés aux gonflements ou extraction.

- gaz (perméabilité ou non, extraçibilité).

- produits divers en contact avec les pièces et pouvant réagir (adhésion indésirable sur les métaux ou autre matrice par exemple).

- La température :

En dehors de la température nominale d'utilisation, il est intéressant d'avoir les températures maximales et minimale auxquelles seront soumises les pièces et pendant combien de temps.

- La pression (nominale, min et max, temps).

Viendront s'ajouter à ces données des caractéristiques ayant trait :

- au montage de la pièce (déchirement, extension, importante, etc).

- à la durée de vie requise.

- à des contraintes particulières d'aspect, d'alimentarité, d'ignifugation, etc).

En définitive, les propriétés que l'on peut rencontrer dans les spécifications techniques seront :

- les propriétés mécaniques classiques (résistance rupture, allongement, etc), modules, déchirement, duretés, déformation rémanente en traction (DRA) ou en compression (DRC).

- des résistances chimiques (huile ASTM 1,2 ou 3, fuel A, B, C, N, acides, bases, etc).

- des résistances au vieillissement. (Chaleur, ozone, lumière, etc).

- des propriétés particulières (résistance au froid, à la fatigue, à l'abrasion).

- des propriétés dynamiques (facteur de perte et revivification dynamique, module dynamique).

- des propriétés d'adhérence à différents supports.

En fin, il faut se rendre compte que la mise au point d'une formulation correspondra à environs 20% du temps nécessaire à la sortie de la pièce en présérie.

I.9.6. Formule de mélange [25]

Le schéma I.1 est un organigramme qui montre les différents constituants d'une formulation de caoutchouc, leurs rôles et les ingrédients les plus utilisés dans les formulations usuelles.

I.9.7. Définition des différents ingrédients [26]

a- Charges

La charge est un matériau solide, pouvant être ajouté sous forme finement divisée en quantité relativement élevée à un polymère. La charge est utilisée pour réduire les coûts de production ou pour modifier les propriétés d'un mélange.

b- Accélérateurs

L'accélérateur est un produit chimique employé en petite quantité pour accélérer, traiter ou vulcaniser des mélanges élastomères.

c- Les plastifiants

Un plastifiant est une substance incorporée à un matériau pour en augmenter la malléabilité, la flexibilité ou la densité.

d- Activateur

Un produit chimique utilisé en petites quantité lors du mélange des élastomères pour augmenter l'efficacité d'un accélérateur.

e-Lubrifiant

Internes, ils réduisent la tendance à coller à l'équipement de traitement ou l'accumulation de la chaleur lors de la flexion. Externe**s, ils réduisent la tendance à coller à un moule.**

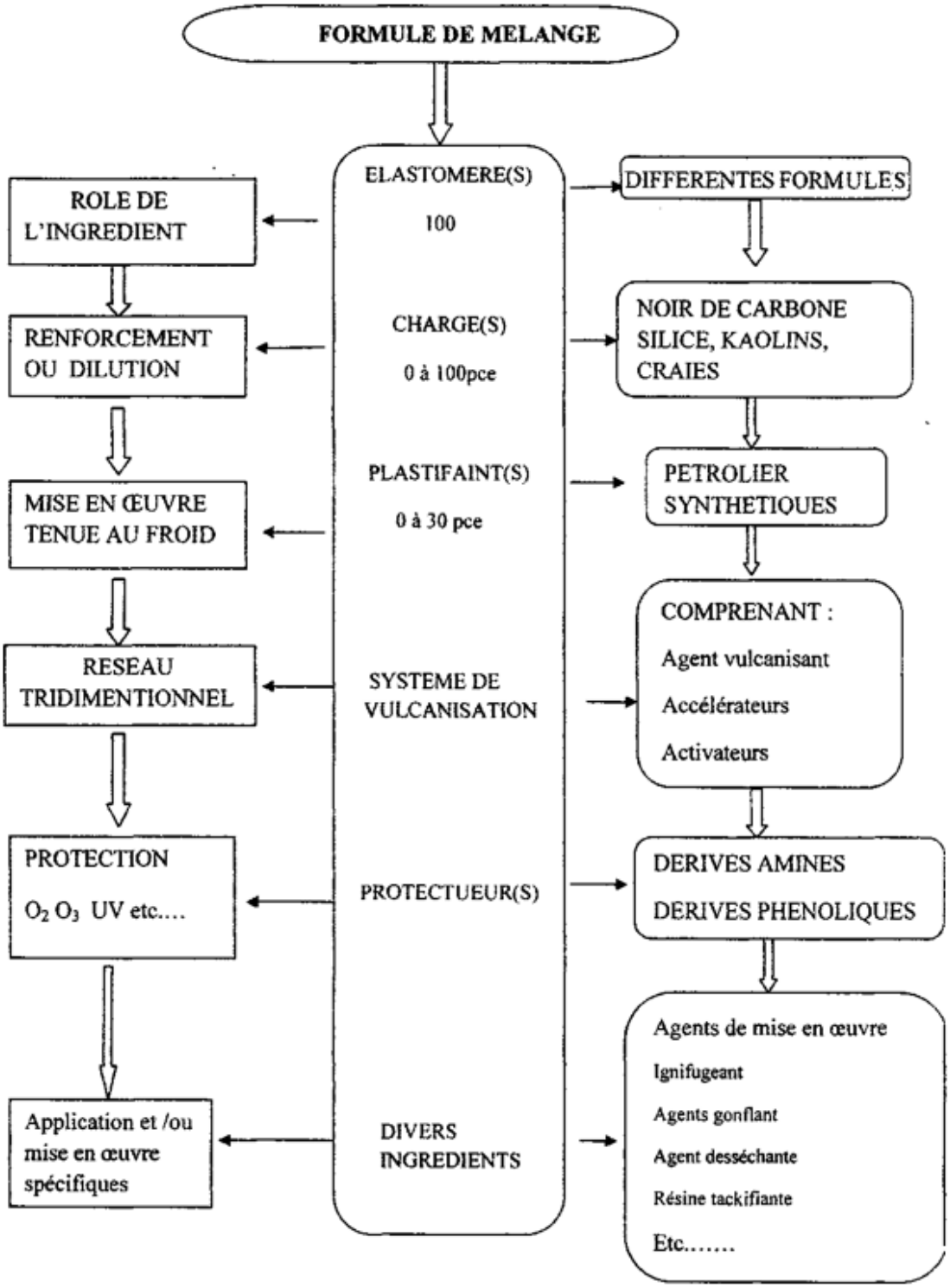


Schéma I.1. Une formule de mélange [25]

f- Les paraffiniques

Huile minérale d'origine pétrolière, sont extraites des coupes pétrolières appelées distillats auxquelles on fait subir des opérations de raffinage composées de chaines carbonées linéaires au ramifiées et saturées ayant une bonne stabilité à l'oxydation et point de congélation élevé leur pouvoir solvant limite joue un rôle de plastifiant dans la production des caoutchoucs.

g- Stabilisant

Un produit chimique utilise pour empêcher et retarder la dégradation du caoutchouc de polymères à la suite d'une exposition à la chaleur, à la lumière ou atmosphérique.

h- Agent de vulcanisation

Agent de vulcanisation est n'importe quel matériau qui peut produire, dans le caoutchouc, le changement des propriétés physiques connu sous le nom de vulcanisation, tel que le soufre, des peroxydes, des poly sulfures, etc.

i- TMTD

Poudre ou granules de couleur blanche à chamois clair. Le TMTD accélère la vulcanisation des mélanges SBR et en augmente le module.

j- CBS

Dans la fabrication de caoutchouc, le CBS est utilisé comme un accélérateur secondaire.

k- Flectol TMQ

Antioxydant ou antiCH_3 dégradant, protecteur du caoutchouc contre d'oxydation.

l- Acide stéarique

C'est un acide gras saturé, à température ambiante, il forme un solide blanc. Sa température de fusion est d'environ 70°C, sa structure chimique est $C_{18}H_{36}O_2$. L'acide stéarique est utilisé comme lubrifiant interne dans la production de caoutchouc.

m- Noir de carbone

Le noir de carbone est une poudre noire, il joue le rôle d'un bon mélange plus lisse et plus brillant en surface.

n- SBR

C'est un copolymère, très utilise dans la fabrication des pneus. Il a une grande résistance à l'abrasion .il représente 60 % du caoutchouc synthétique produit dans le monde. Le polybutadiène BR est utilisé comme produit de couplage pour les caoutchoucs naturels (10.7

% de la production totale).

I.9.8. Comment mélanger les différents composants [27]

Les caoutchoucs ne sont pas des matériaux « prêts à l'emploi ». Les transformateurs de caoutchouc assurent classiquement différentes opérations complémentaires.

La première consiste à mettre au point, en laboratoire, une formulation adaptée aux spécifications issues du cahier des charges de la pièce. Cette formulation est basée sur l'adjonction à une gomme brute de nombreux ingrédients. La formulation correspond à un réel savoir-faire des caoutchoutiers, en moyenne, un transformateur en utilisant régulièrement plus d'une centaine, voire nettement plus. Une fois la formulation validée, elle sera utilisée pour produire industriellement un mélange cru.

Il s'agit d'un mélange solide qui se présente généralement sous la forme de bandes, voire de granulés.

Dans un second temps, de façon continue ou non, ce mélange cru sera mis en forme, soit par moulage, calandrage ou extrusion, puis de façon simultanée ou non, vulcanisé, c'est-à-dire porté à haute température.

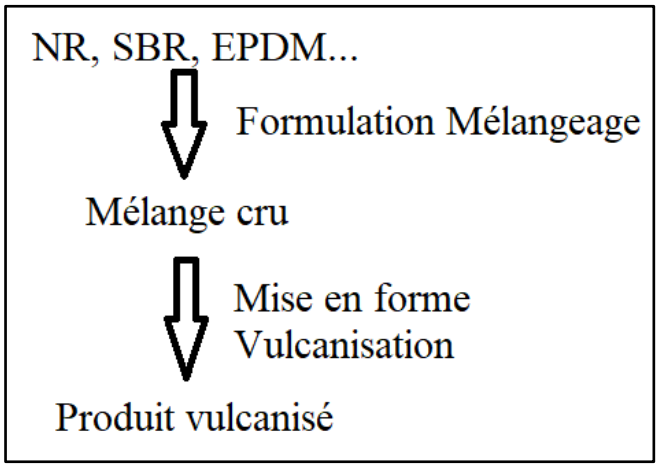
Les mélanges réalisés ont la particularité d'avoir une durée de vie relativement courte. Certaines entreprises sous- traitent néanmoins leurs mélanges à des spécifications dont l'activité est entrée uniquement sur la fourniture de mélanges à façonner.



Figure I.6. Présentation des différents composants [27]

I.9.9. Le caoutchouc dans tous ses états [28]

Gomme brute : ex



Le terme de caoutchouc est souvent utilisé de façon indifférenciée pour désigner à la fois la gomme brute, c'est-à-dire le produit de base, le mélange : résultat de l'incorporation dans la gomme brute de nombreux ingrédients et le produit fini, c'est-à-dire mis en forme et vulcanisé. Les caoutchoux sont également appelés « élastomères », ils appartiennent à la grande famille des élastomères.

I.9.10. Présentation de la formulation et pesage des ingrédients [29]

C'est à l'opérateur du mélangeur que revient la responsabilité de réaliser la recette de caoutchouc. Il s'agit d'une étape importante de la production puisque la qualité des produits qui sortiront de l'usine est directement liée à la qualité de ce mélange.

La recette de caoutchouc à réaliser est fournie à l'opérateur du mélangeur sous forme de fiche de contrôle où sont inscrits les noms des ingrédients qui composeront le mélange, la quantité de ces ingrédients ainsi que l'ordre dans lequel ils doivent être incorporés dans le mélangeur. Cette recette comprend aussi des conditions d'opération des équipements du mélange.



Figure I.7. Préparation de la formulation et pesage des ingrédients [29]

L'opérateur dispose de différents instruments pour mesurer les ingrédients de la recette. Les poudres sont pesées sur des balances analogiques ou numériques, Selon le type de machinerie de l'usine, les huile sont mesurées manuellement à l'aide d'une chaudière graduée ou mises dans le mélangeur à l'aide d'un système d'alimentation automatique. Les polymères sont pesés, au besoin, leur quantité est ajustée à l'aide d'une guillotine. Le principe de fonctionnement d'un mélangeur interne est relativement simple et ressemble, à bien des points de vue, au fonctionnement d'un mixeur utilisé dans la préparation des pâtes à tarte. Les ingrédients de la recette sont d'abord incorporés dans le mélangeur par un réservoir en forme d'entonnoir appelé trémie de chargement. Un pilon (ram) actionné par un cylindre â air comprimé pousse et maintient les matières premières à l'intérieur d'une chambre close applée *chambre interne de mélange*.

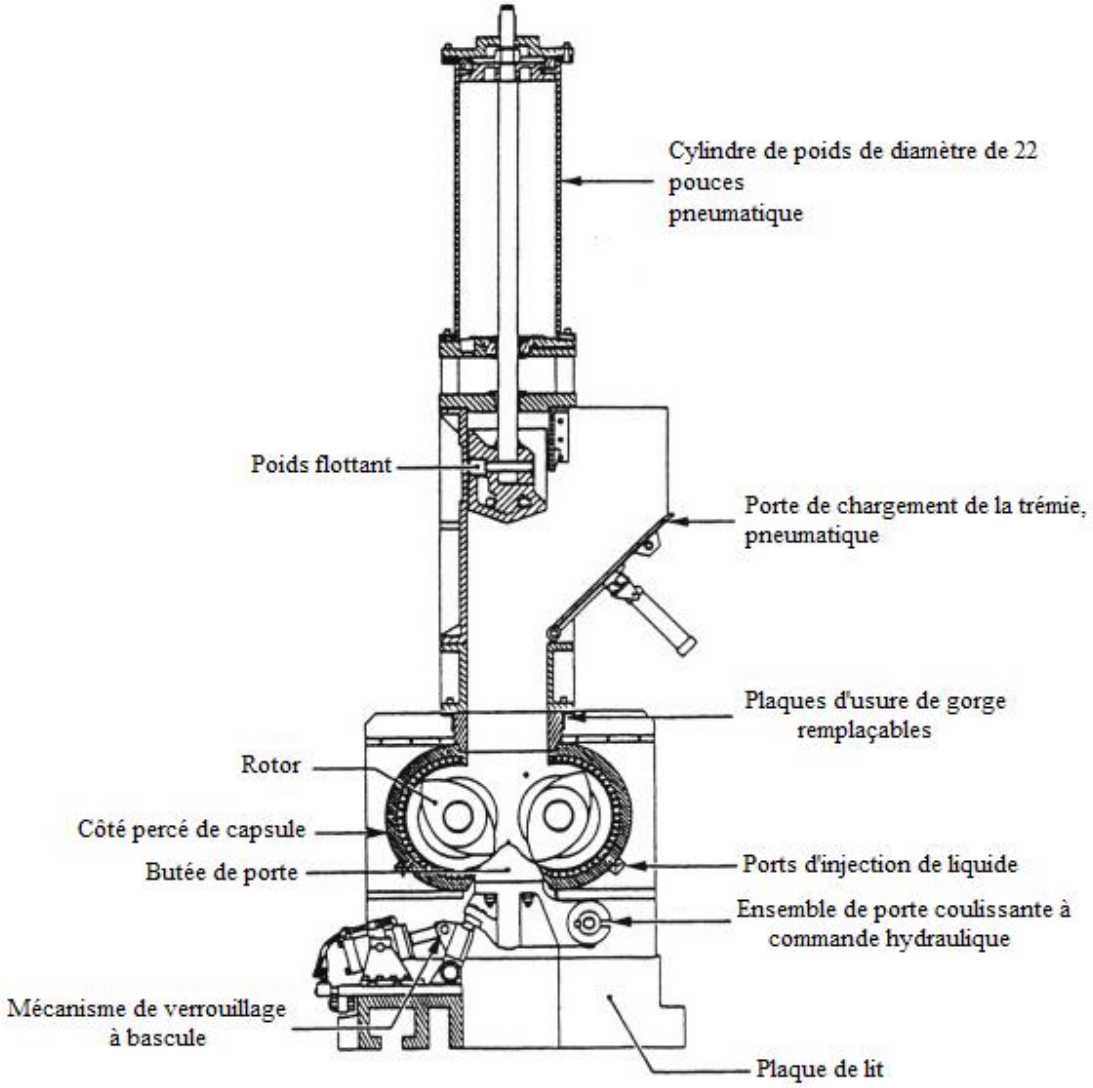


Figure I.8. Processus de mélange [29]

Entourée d'un système de refroidissement à l'eau situé dans ses parois, la chambre de mélange renferme deux grosses pièces de métal en forme d'hélice : les rotors. Muent par un puissant moteur, ces rotors ont pour fonction de briser les matières premières en fines particules, de les disperser puis, de les homogénéiser en masse uniforme. Lorsque le temps de résistance et la température du mélange exigés pour la recette ont été atteints, une porte de déchargement située à la base du mélangeur s'ouvre et laisse le caoutchouc tomber sur le moulin.

Le moulin est constitué de deux cylindres parallèles tournant en sens inverse l'un de l'autre et de guides gommes conçus pour diriger le mélange de caoutchouc entre les cylindres. L'intérieur des cylindres est creux et permet la circulation de liquides qui servent à en contrôler la température. L'écart entre les cylindres peut être modifié selon le type de caoutchouc à produire.

I.9.11. Transformation des formulations élaborées

a- La mise en forme par extrusion [30]

L'extrusion est un procédé de mise en forme du caoutchouc qui consiste à pousser une bande de mélange à travers une filière de façon à créer un profilé. On l'utilise pour la fabrication de pièces dont la longueur est importante et qui, par conséquent, sont difficile à mouler. Il s'agit d'un procédé qui permet également de produite des pièces de caoutchouc incorporant une bande de métal ou de plastique. Les joints d'étanchéités pour les voitures et les fils électriques recouverts de gaine de caoutchouc sont deux exemples de produits fabriqués sur une ligne d'extrusion, il est refroidi dans un bassin d'eau froide puis asséché.



Figure I.9. Présentation d'une extrudeuse [30]

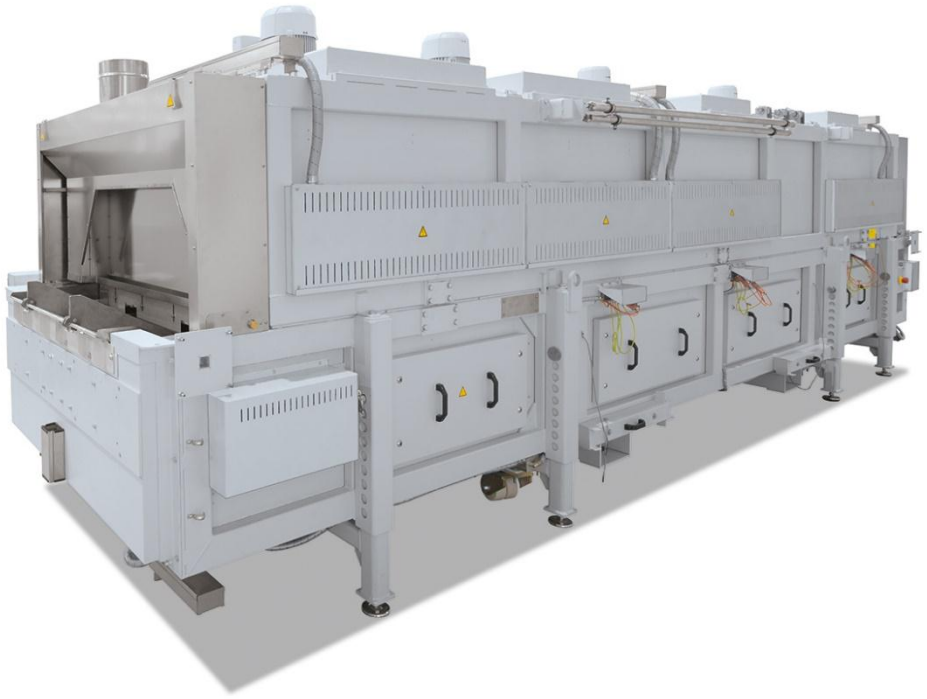


Figure I.10. Présentation d'une série de fours de maturation/vulcanisation [30]

b- La mise en forme par moulage [31]

Le moulage est une technique de mise en forme du caoutchouc qui consiste à presser et à cuire du mélange de caoutchoucs entre les empreintes d'un moule chauffé, On l'utilise pour la fabrication de petites pièces et pour joindre des pièces de caoutchouc déjà moulées ou extradées. Il permet également l'insertion dans le caoutchouc de support ou de renforts métalliques ou textiles.



Figure I.11. La mise en forme par moulage[31]

c- La mise en forme par calandrage[32]

Le calandrage est un procédé de mise en forme du caoutchouc qui permet de fabriquer des feuilles de caoutchouc dont l'épaisseur et la largeur sont consistantes. On utilise également le calandrage pour recouvrir une feuille de tissu d'une mince couche de caoutchouc ou pour imprimer un dessin sur la feuille ou lui donner une texture.



Figure I.12. La mise en forme par calandrage[32]

I.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons d'abord donné un coup d'œil sur l'historique du caoutchouc, son évolution au cours du temps et ses procédés d'élaboration. Puis nous avons montré les différents types d'élastomères et leurs principaux genres utilisés dans la vie courante, en détaillant leurs caractéristiques et propriétés.

Puis dans un second lieu, on a étudié la formulation des élastomères en détaillant les différents composés utilisés dans une formule, en élucidant leurs rôles et les différentes étapes suivies dans les procédés d'élaboration des caoutchoucs afin d'avoir des produits qui engendrent un certain empirisme en ce qui concerne le résultat final souhaité.

CHAPITRE II :

CARACTERISATION DES ELASTOMERES

II.1. Introduction

La plupart des essais de caoutchouc et de composés de caoutchouc sont effectués pour déterminer les caractéristiques de traitement ou pour mesurer les propriétés physiques après vulcanisation. L'aptitude au traitement d'un composé de caoutchouc dépend de la viscosité et de l'élasticité du composé. En général, les propriétés physiques des composés de caoutchouc vulcanisé sont mesurées par des tests mécaniques statiques et dynamiques conçus pour simuler les conditions mécaniques des produits finis en caoutchouc. Voici les procédures de test et les instruments les plus largement utilisés pour mesurer et évaluer la transportabilité et les propriétés finies.

II.2. Processabilité[33]

La fabrication de produits en caoutchouc implique généralement le mélange et le traitement de composés non vulcanisés au moyen d'un équipement complexe. Les tests pour mesurer l'aptitude au traitement du caoutchouc non vulcanisé concernent principalement les propriétés rhéologiques. C'est-à-dire la réponse du composé de caoutchouc aux forces et aux températures qui lui sont imposées pendant les opérations de mélange, d'extrusion, de calandrage et de durcissement. En général, ces tests sont utilisés à des fins de contrôle dans les opérations en usine pour garantir que les étapes ultérieures de traitement et de durcissement sont effectuées de manière uniforme.

Le viscosimètre à disque de cisaillement est le plus ancien et toujours l'un des instruments rhéologiques les plus populaires. Ceci est généralement appelé le viscosimètre Mooney nommé d'après Melvin Mooney (1893–1968) de U.S. Rubber.

II.2.1. Viscosimètre Mooney, indice de durcissement[34]

Le viscosimètre Mooney est largement utilisé dans l'industrie du caoutchouc comme instrument standard pour déterminer la viscosité relative du caoutchouc et des matériaux caoutchouteux à l'état brut ou composé (mais non durci). Il est également utilisé pour déterminer les caractéristiques de durcissement des composés vulcanisables. Le viscosimètre mesure la force, ou le couple, nécessaire pour faire tourner un disque métallique, ou rotor, dans une cavité cylindrique peu profonde remplie de composé de caoutchouc (ASTM D-1646).

Une courbe typique d'un test de viscosimètre Mooney est illustrée à la figure II.1 :

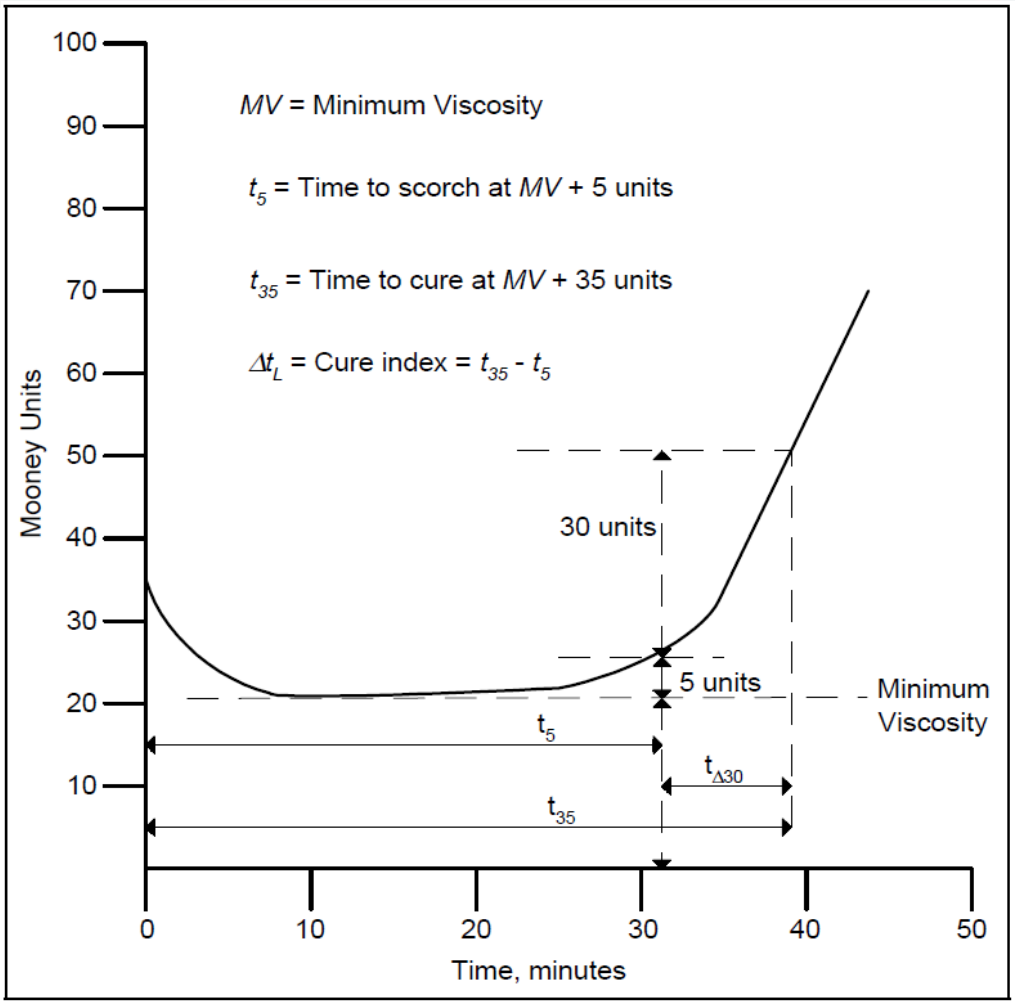


Figure II.1. Courbe typique de viscosité Mooney[34]

Les termes utilisés dans toute l'industrie du caoutchouc pour décrireles caractéristiques de flux de stock et de durcissement y sont définies et discutées plus en détail ci-dessous. La viscosité Mooney est indiquée en unités Mooney, qui sont liées au couple requis pour faire tourner le disque. La valeur indiquée n'est pas une viscosité réelle, mais elle indique la viscosité relative, ou la résistance à l'écoulement, des composés mesurés dans les mêmes conditions. La température d'essai et le temps de fonctionnement au moment de la mesure de la viscosité doivent être définis lors de la comparaison des valeurs de viscosité Mooney de différents composés. Une température de test courante est de 100 °C (212 °F). Le temps de fonctionnement doit être suffisamment long pour que la viscosité rapportée soit la viscosité minimale (MV) sur la courbe. Quatre minutes est une durée courante. Certains transformateurs de caoutchouc utilisent des temps et des températures différents.

MooneyScorch Time, est le temps de fonctionnement total pour atteindre une viscosité de cinq ou dix unités au-dessus du minimum (t5 ou t10). Il est utilisé comme une mesure approximative de la durée de vie transformable d'un composé dans des conditions de

traitement normales - plus le temps de grillage est long, plus la durée de vie traitable est longue. Une température de test courante pour les mesures Mooney Scorch est de 121 °C (250 °F), mais certains processeurs peuvent utiliser des températures différentes en raison de l'expérience particulière de l'usine.

Le temps de séchage Mooney est défini comme le temps de fonctionnement total pour atteindre une viscosité de 35 unités au-dessus du minimum (t35). Il est utilisé pour estimer le temps de durcissement à la température d'essai.

L'indice de durcissement, tL, est la différence entre le temps de durcissement et le temps de grillage (t35-t5). Il est utilisé comme mesure du taux de durcissement du composé - plus l'indice de durcissement est petit, plus le taux de durcissement est rapide.

Le test du viscosimètre Mooney est l'un des tests de processabilité les plus anciens de l'industrie du caoutchouc. De nombreux processeurs préfèrent maintenant le rhéomètre à disque oscillant (ODR) pour mesurer le temps de durcissement et la vitesse de durcissement, mais le viscosimètre Mooney est généralement préféré pour les mesures de viscosité et de temps de grillage.

II.2.2. Rhéomètre à disque oscillant (ODR)[35]

Le rhéomètre à disque oscillant mesure les caractéristiques de durcissement complet d'un composé élastomère, d'une pâte verte (non durcie) à un vulcanisat entièrement durci, à une température spécifiée (ASTM D-2084). Les données de l'ODR sont souvent utilisées en conjonction avec la viscosité Mooney et le grillage pour caractériser le comportement de traitement et de durcissement des composés élastomères. Les mesures du viscosimètre Mooney sont généralement effectuées à des températures de traitement, tandis que les mesures ODR sont généralement effectuées à des températures de durcissement.

L'ODR mesure la force (couple) nécessaire pour faire osciller un rotor biconique d'avant en arrière dans une cavité peu profonde remplie de composé de caoutchouc. Au fur et à mesure que le composé durcit, sa viscosité augmente et plus de couple est nécessaire pour déplacer le rotor. L'instrument trace une courbe continue du couple en fonction du temps. Cette courbe est souvent appelée trace ODR. À partir d'une trace ODR, le mélangeur de caoutchouc peut estimer la viscosité du stock, le temps de grillage, le taux de durcissement et l'état de durcissement. Les variables d'essai importantes sont l'arc à travers lequel le disque oscille, la vitesse d'oscillation et la température d'essai. L'arc habituel est de 1° (c'est-à-dire de 1o de chaque côté du point de départ, ou un swing total de 2°); certains laboratoires utilisent 3° ou 5°. La fréquence d'oscillation normale est de 100 cycles par minute.

La température d'essai doit être proche de la température de durcissement attendue. Une trace ODR typique est illustrée à la Figure II.2.

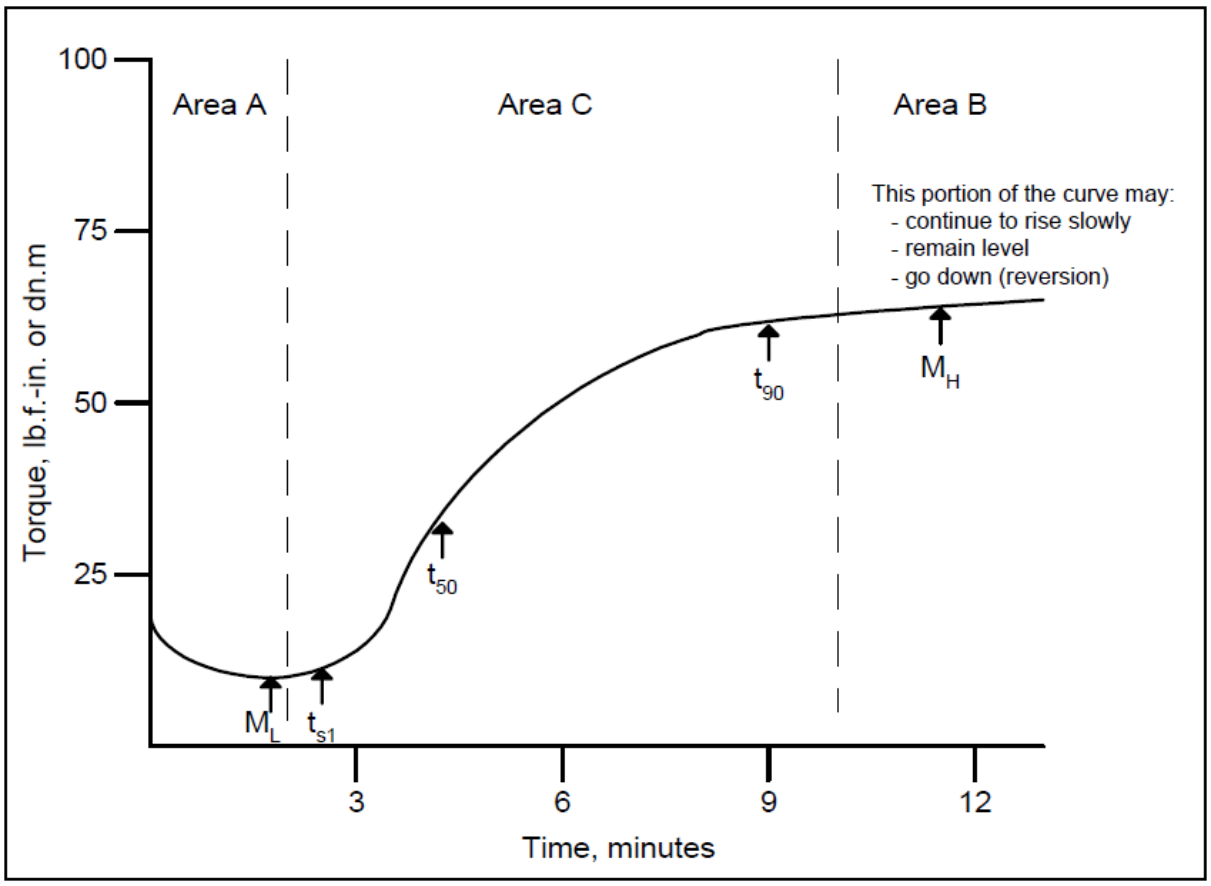


Figure II.2. Trace typique d'ODR[35]

Les mesures qui peuvent être faites à partir de cette trace et les termes utilisés pour les décrire sont:

- ✓ Zone A - Cela donne une indication de la viscosité du composé.
- ✓ Zone B - Ceci indique le taux de durcissement du composé.
- ✓ Zone C - Ceci indique l'état de durcissement du vulcanisat.
- ✓ ML, Couple minimum - Une mesure de la viscosité du composé non durci
- ✓ MH, Couple maximal - Une mesure de l'état de durcissement. Avec certains composés, le couple maximal peut être lié au module de vulcanisation et à la dureté.
- ✓ ts1 - Temps pour que le couple augmente de 1 dn.m (0,1 N.m) ou 1 lbf-in au-dessus de ML - une mesure du temps de grillage ou de la sécurité de traitement. Certains laboratoires utilisent ts2 (c'est-à-dire le temps nécessaire pour que le couple augmente de 2 dN.m ou 2 1 lbf-in au-dessus de ML) au lieu de ts1.
- ✓ t50, t90 - Temps pour atteindre 50% ou 90% du développement de couple maximal, calculé comme un temps à 0,5 MH ou 0,9 MH - une mesure du taux de durcissement

ou une estimation du temps de durcissement à la température d'essai. Plus le temps est court, plus le taux de durcissement est rapide.

Certains préparateurs de caoutchouc utilisent d'autres mesures du taux de durcissement et du temps de durcissement qui peuvent être dérivées de la trace ODR. Par exemple :

t'50, t'90 - Temps pour que le couple atteigne ML + 0,5 (MH - ML) ou ML + 0,9 (MH - ML).

Indice de taux de guérison - La pente de la partie linéaire de la courbe montante entre ts1 et t90.

II.3. Tests de vulcanisation

Les propriétés du caoutchouc de loin les plus fréquemment mesurées sont la dureté, la résistance à la traction et l'allongement. Celles-ci sont souvent appelées les propriétés physiques d'un vulcanisat. Celles-ci sont complétées par des tests supplémentaires conçus pour être plus ou moins prédictifs des performances de service et de la durée de vie réelles.

II.3.1. Dureté[36]

La dureté, appliquée aux produits en caoutchouc, est la résistance relative de la surface à l'indentation dans des conditions spécifiées. La dureté du caoutchouc est généralement mesurée avec une petite jauge de dureté à ressort connue sous le nom de duromètre (ASTM D-2240). Le duromètre peut être portable ou monté sur un support. La mesure est effectuée en appuyant sur l'indenteur contre l'échantillon et en lisant l'échelle, qui est étalonnée en unités arbitraires allant de 0 (souple) à 100 (dur).



Figure II.3. Duromètre de type A[36]

Un duromètre de type A (Figure II.3) est utilisé pour la plupart des produits en caoutchouc souple; il existe également un duromètre de type D pour caoutchouc duret des

matériaux de type plastique. Sur l'échelle A, un élastique en caoutchouc mesurerait environ 40, une bande de roulement de pneu 60 et une semelle de chaussure 80.

La dureté est probablement la propriété la plus souvent mesurée des vulcanisats élastomères. Il apparaît dans presque toutes les spécifications et est largement utilisé par les fabricants de produits en caoutchouc pour le contrôle qualité. Cependant, sa signification pratique est discutable, car l'indentation de la surface a rarement un rapport avec les performances d'utilisation finale. De plus, la dureté est une mesure très imprécise ; il n'est pas rare de trouver une différence de 5 points ou plus dans les lectures effectuées par différentes personnes sur le même morceau de caoutchouc. Néanmoins, la dureté restera probablement un test standard dans l'industrie du caoutchouc car elle est simple et rapide à mesurer et a été corrélée avec la qualité du produit au cours de nombreuses années d'expérience.

II.3.2. Propriétés de contrainte-déformation / traction[37]

Un peu plus significatives et utiles pour l'industrie sont les données de contrainte-déformation ou les propriétés de traction. Les courbes de contrainte-déformation sont générées par la traction (ou la traction) d'un «haltère» (ASTM D-412). Cet haltère est écoulé d'une feuille durcie plate d'environ 2 mm d'épaisseur. La contrainte nécessaire pour casser l'haltère est la résistance à la traction. La déformation ou le% d'étirement enregistré au moment de la rupture est appelé allongement ultime, ou simplement allongement. Il est courant d'enregistrer et de tabuler les valeurs de contrainte à 100%, 200%, etc. au lieu de tracer des courbes.

Les propriétés de traction sont normalement mesurées à température ambiante (environ 23 °C). Un équipement est disponible pour le faire à des températures plus basses ou plus élevées, qui ont un effet prononcé sur la dureté et la rigidité d'un vulcanisat.

La résistance à la traction est définie comme la force par unité de la section transversale d'origine qui est appliquée au moment de la rupture d'une éprouvette d'essai. Il est exprimé en livres-force par pouce carré, en kilogrammes de force par centimètre carré ou en mégapascals. La résistance à la traction est une caractéristique importante en tant qu'outil pour le développement de composés, le contrôle de la fabrication et la détermination de la sensibilité à la détérioration par l'huile, la chaleur, les intempéries et d'autres facteurs environnementaux. Ce n'est pas nécessairement une indication de qualité, mais il est souvent utilisé comme tel. Il est vrai que la plage basse des valeurs de résistance à la traction indique des composés de faible qualité et la plage haute indique une qualité élevée. Cependant, dans le milieu de

gamme (environ 1500 à 3000 psi), il est difficile de corréler la résistance à la traction avec d'autres propriétés mécaniques.

L'allongement ultime ou l'allongement à la rupture est une autre propriété mesurée conjointement avec la résistance à la traction. L'allongement, ou déformation, est défini comme l'extension entre les repères produite par une force de traction appliquée à une éprouvette. Elle est exprimée en pourcentage de la distance d'origine entre les repères. L'allongement ultime est l'allongement au moment de la rupture. Tout comme la résistance à la traction, l'allongement est utilisé comme outil de contrôle qualité et de détermination de la résistance aux effets environnementaux.

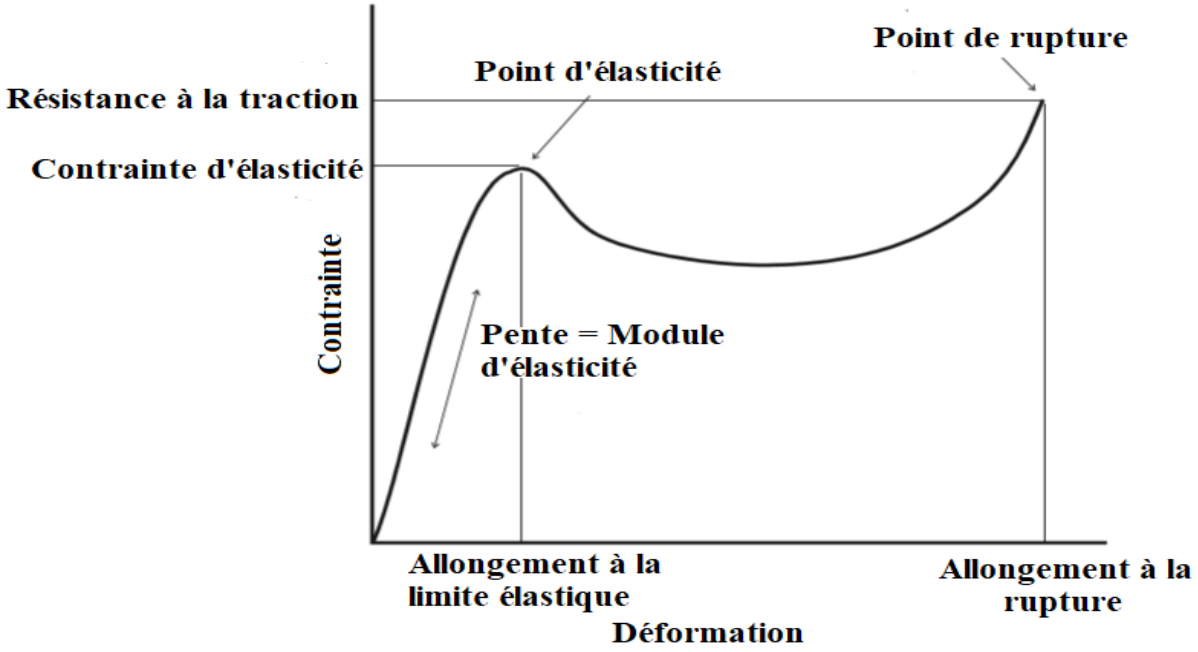


Figure II.4. Courbe typique « Contrainte-Déformation »[37]

À l'exception des élastiques, les produits en caoutchouc sont rarement étirés près de leur allongement ultime.La contrainte de traction, plus communément appelée module, est la contrainte requise pour produire une certaine déformation, ou allongement. Les valeurs de module peuvent être prises à n'importe quel allongement de la courbe de contrainte / déformation. Dans les tests de caoutchouc, le module est généralement indiqué comme un module de 100%, un module de 300% ou un module de 600%, ce qui signifie la contrainte à un allongement de 100%, 300% ou 600%.

Les propriétés de contrainte-déformation sont normalement mesurées sur les vulcanisats. Les propriétés de traction des stocks non durcis sont parfois utilisées comme

mesure de la résistance à l'état vert - i. e., la résistance du stock pour la manipulation avant le durcissement.

La forme d'essai de traction la plus couramment utilisée est l'haltère. Cependant, une bande droite, un joint torique moulé ou un anneau découpé dans une dalle peuvent également être utilisés. Puisque les résultats des essais de traction sont quelque peu variables, il est courant de tester deux ou trois éprouvettes de chaque dalle durcie et de faire la moyenne des résultats.

Les machines d'essai de traction varient des appareils simples, qui enregistrent simplement la force requise pour étirer l'éprouvette pendant que l'opérateur mesure l'allongement manuellement, aux instruments complexes qui tracent la totalité de la courbe contrainte-déformation ou calculent et impriment automatiquement les principales propriétés de traction. Fondamentalement, l'échantillon est serré entre deux poignées, puis une poignée s'éloigne de l'autre à une vitesse contrôlée, étirant l'échantillon jusqu'à ce qu'il se brise. Le taux de déformation standard (taux auquel les poignées sont séparées) pour le caoutchouc est de 8,5 millimètres par seconde, ou 20 pouces par minute.

II.3.3. Résistance à la chaleur[38]

L'expression «résistance à la chaleur», telle qu'elle est utilisée dans l'industrie du caoutchouc, signifie en réalité la résistance aux changements irréversibles de propriétés résultant d'une exposition prolongée à des températures élevées. Un vulcanisat de caoutchouc chauffé à haute température peut subir deux types différents de changements temporaires ou réversibles: l'expansion et le ramollissement (écoulement plastique). Un vulcanisat de caoutchouc vieilli à haute température peut subir des modifications chimiques irréversibles: réticulation supplémentaire, clivage des chaînes polymères par oxydation, ou perte de certains ingrédients par évaporation ou migration. Les comparaisons de résistance thermique portent généralement sur la stabilité chimique du polymère vulcanisé en termes de réticulation et d'oxydation. Les élastomères actuels du commerce diffèrent considérablement par leur résistance à la chaleur inhérente.

Le moyen normal de mesurer la résistance à la chaleur est de déterminer les propriétés de contrainte-déformation avant et après le vieillissement thermique. L'interprétation des résultats se fait de diverses manières, en fonction de ce que le préparateur ou l'utilisateur final considère comme le plus pertinent. La résistance à la chaleur s'exprime de plusieurs manières:

- Changement en pourcentage de l'allongement causé par le vieillissement thermique.

- Variation en pourcentage de la résistance à la traction causée par le vieillissement thermique.

- Changement de points de dureté causé par le vieillissement thermique.

- Pourcentage d'allongement d'origine conservé par vieillissement thermique.

- Temps de vieillissement en heures jusqu'à ce que l'allongement à la rupture tombe à 100%.

Dans un élastomère qui durcit au cours du vieillissement thermique, la perte de flexibilité semblable au caoutchouc est assimilée à une réduction de l'allongement à 100%.

II.3.4. Déformation rémanente à la compression[39]

La déformation rémanente à la compression est définie comme la déformation résiduelle d'un matériau après élimination d'une contrainte de compression appliquée. La résistance à l'ensemble de compression est la capacité d'un matériau élastomère à retrouver son épaisseur d'origine après avoir été comprimé pendant une période prolongée.

Pour des performances optimales en service, les valeurs de consigne de compression doivent être aussi basses que possible. Des valeurs de réglage faibles signifient que le matériau a récupéré presque à sa hauteur d'origine et qu'il y a très peu de déformation résiduelle.

Ceci est particulièrement important dans les applications où une pièce en caoutchouc est censée fournir un joint sous une force de compression, et la force d'étanchéité est supprimée et réappliquée à plusieurs reprises.

Les essais de jeu de compression peuvent être exécutés en appliquant une force constante connue à l'éprouvette d'essai (méthode A de l'ASTM D-395) ou en comprimant l'éprouvette à une déformation constante connue (méthode B d'ASTM D-395).

L'échantillon est maintenu dans la position comprimée pendant une période de temps spécifiée à une température spécifiée, après quoi la force de compression est supprimée et l'échantillon est autorisé à récupérer à température ambiante pendant 30 minutes. Dans la méthode A, le jeu de compression est la différence entre l'épaisseur originale et finale de l'éprouvette, exprimée en pourcentage de l'épaisseur originale. Dans la méthode B, le jeu de compression est calculé en exprimant la différence entre l'épaisseur d'origine et finale de l'éprouvette en pourcentage de la déformation à laquelle l'éprouvette a été soumise. L'éprouvette standard pour un essai de compression est une pastille rondeLes joints toriques de dimensions spécifiées peuvent également être testés.

Les tests des ensembles de compression sont généralement exécutés à des températures élevées, pour simuler les conditions ou les effets du vieillissement. Les conditions de test courantes sont 70 heures à 70 °C (158 °F) ou 100 °C (212 °F), bien que les matériaux résistants à la chaleur tels que les fluoros élastomères puissent être testés pendant de plus longues périodes à des températures allant jusqu'à 200 °C (392 °F) ou plus. Si le produit final est censé fonctionner à basse température, par ex. en dessous de 0 °C (32 °F), le jeu de compression est mesuré à la température de service prévue.

Bien qu'il existe des divergences d'opinion sur sa validité, le test de déformation rémanente à la compression est le plus simple à exécuter et donc la méthode la plus populaire pour mesurer la capacité d'un composé à retrouver sa forme et ses dimensions d'origine après avoir été déformé pendant une longue période. Les données de jeu de compression faible ne sont pas nécessairement en corrélation avec une résilience élevée ou un faible fluage.

II.3.5. Résistance à l'abrasion[40]

La résistance à l'abrasion est définie comme la résistance d'une composition de caoutchouc à l'usure par contact avec une surface abrasive en mouvement. Il est généralement indiqué comme un indice de résistance à l'abrasion, qui est un rapport de la résistance à l'abrasion du composé d'essai par rapport à celle d'un étalon de référence mesuré dans les mêmes conditions d'essai.

La résistance à l'abrasion est mesurée dans des conditions définies de charge, de vitesse et de type de surface abrasive. Les tests de laboratoire standard ne peuvent généralement pas être utilisés pour prédire la durée de vie, car les facteurs affectant l'abrasion sont complexes et varient considérablement d'une application à l'autre. Néanmoins, les tests de résistance à l'abrasion sont utiles pour effectuer des contrôles de qualité sur les produits en caoutchouc destinés à un service brutal.

Le testeur d'abrasion le plus fréquemment utilisé est le National Bureau of Standards (NBS) Abrader. Les échantillons d'essai sont pressés sous une charge spécifiée contre un tambour rotatif recouvert de papier abrasif. Le nombre de tours du tambour requis pour user une épaisseur spécifiée de l'éprouvette d'essai est enregistré et comparé au nombre de tours requis pour user la même épaisseur de matériau de référence standard (ASTM D-1630).

Le Pico Abrader est utilisé pour mesurer la résistance à l'abrasion des composés de caoutchouc vulcanisé souple et d'autres matériaux élastomères. Une paire de couteaux en carbure de tungstène de géométrie spécifiée et d'une netteté contrôlée est frottée sur la surface d'un échantillon en forme de pastille de manière rotative dans des conditions contrôlées de

charge, de vitesse et de temps. La perte de volume du matériau d'essai est mesurée et comparée à un composé de référence (ASTM D-2228).

La Taber Abrader mesure l'usure en poids et / ou la perte d'épaisseur.

Les meules abrasives spécifiées sont maintenues sous une charge de 500 ou 1000 grammes contre une éprouvette d'essai montée sur un plateau tournant. L'équipement est décrit dans ASTM D-1044, mais la méthode complète n'est pas suivie pour les évaluations d'élastomères.



Figure II.5. Machine d'essai d'abrasion de caoutchouc[40]

II.3.6. Résistance à la déchirure[41]

La résistance à la déchirure du caoutchouc est définie comme la force maximale requise pour déchirer une éprouvette d'essai dans une direction normale (perpendiculaire à) la direction de la contrainte. La résistance à la déchirure est exprimée en force par unité d'épaisseur de l'éprouvette - force en livres par pouce (bf / po), en kilogrammes de force par centimètre (kgf / cm) ou en kilo Newtons par mètre (kN / m).

Il existe plusieurs types d'échantillons de larmes, sans corrélation apparente entre les types. Certains sont coupés (entaillés) pour fournir un point de départ pour le déchirement, tandis que d'autres ne le sont pas. L'échantillon le plus fréquemment utilisé est un échantillon à angle de 90 degrés non sélectionné répertorié dans la norme ASTM D-624 sous le nom de Die C et parfois appelé Graves Tear. D'autres spécimens utilisés sont un spécimen de croissant entaillé au rasoir - Die A de ASTM D-624, également appelé Winkleman Tear - et un spécimen de déchirure de pantalon, ainsi appelé parce qu'il ressemble à un pantalon pour homme, de l'ASTM D-470.

Les éprouvettes de test de déchirure sont tirées sur un testeur de traction à une vitesse transversale de 8,5 millimètres par seconde (20 pouces par minute). La force maximale requise pour déclencher ou propager la déchirure est enregistrée sous forme de force par unité d'épaisseur.

La résistance à la déchirure est fréquemment utilisée pour indiquer la ténacité relative de différents composés. Cependant, il est difficile d'établir une corrélation avec les performances de l'utilisation finale.

II.3.7. Résilience[42]

La résilience est l'énergie renvoyée par un élastomère vulcanisé lorsqu'il est soudainement libéré d'un état de déformation ou de déformation. La haute résilience est ce qui provoque le rebond ou le claquement souvent associé aux produits en caoutchouc naturel. En termes plus spécifiques, la résilience est définie comme le rapport de l'énergie abandonnée lors de la récupération de la déformation à l'énergie nécessaire pour produire la déformation, et est généralement exprimée en pourcentage.

Les élastomères sont utilisés dans de nombreuses applications en raison de leurs propriétés de résilience. Une résilience élevée ou faible peut être requise, selon l'application. Plus la résilience est faible, moins les vibrations sont transmises. Une faible résilience est requise dans les amortisseurs, tandis qu'une résilience élevée est nécessaire dans les pneus pour économiser du carburant (faible résistance au roulement).

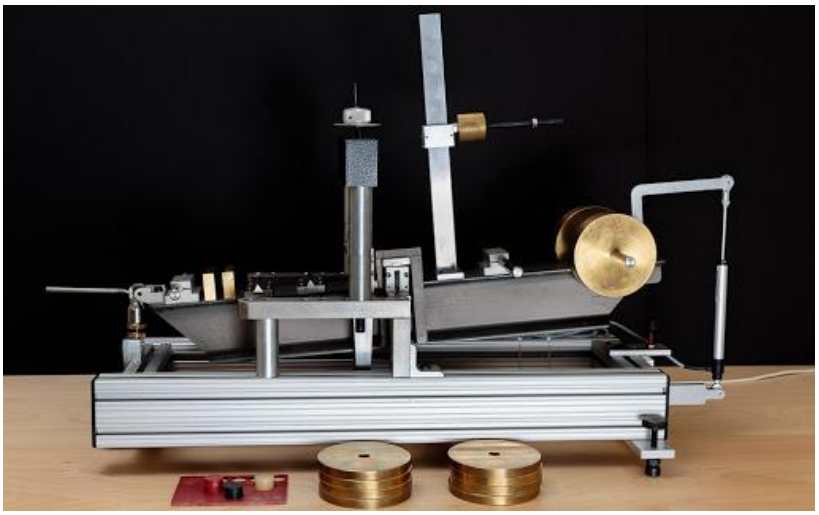


Figure II.6. Oscillographe Yerzley[42]

Un instrument utilisé pour mesurer la résilience est un testeur de rebond vertical. Dans cet essai, un piston en métal peut tomber sur l'éprouvette et la hauteur à laquelle le piston

rebondit est enregistrée (ASTM D-2632). Un autre instrument utilisé pour mesurer la résilience est l'oscillographe Yerzley (Figure II.6). Outre la résilience, cet instrument peut être utilisé pour mesurer d'autres propriétés mécaniques telles que le module statique et dynamique, l'énergie cinétique et le fluage (ASTM D-945). Les échantillons sont chargés par un levier déséquilibré et les réflexions cycliques résultantes sont enregistrées sur une carte. Les tests peuvent être effectués sur une plage de températures de -40 °C à + 121 °C (-40 °F à + 250 °F).

II.3.8. Changement de dureté[43]

La dureté du duro mètre est parfois utilisée pour suivre les changements de rigidité à basses températures. Il s'agit d'une technique simple et peut être utile pour vérifier les opérations en usine, mais elle n'est pas très précise.

II.3.9. Résistance aux chocs[44]

La résistance aux chocs est la résistance d'un matériau à la fracture sous un impact soudain ou une force de choc. C'est une mesure de la ténacité du matériau.

La résistance aux chocs n'est généralement déterminée que pour les plastiques et les composés élastomères durs (c'est-à-dire ceux dans la plage de dureté du duromètre D), où la résistance aux chocs du matériau en service réel est importante. Les composés élastomères souples se plient, ne se cassent pas, à l'impact à moins qu'ils n'aient été refroidis en dessous de leur température de fragilité. Plusieurs types de testeurs d'impact et de méthodes d'essai sont disponibles. Fondamentalement, ils mesurent toute l'énergie nécessaire pour briser une éprouvette en un seul coup sec et peuvent être effectués sur une plage de température de -70 à + 120 °C (-94 à + 248 °F).

Les tests les plus utilisés sont Izod Impact et Charpy Impact, les deux procédures sont données dans ASTM D-256.

Dans le test d'Izod Impact, un spécimen rectangulaire est serré solidement à une extrémité, puis frappé par un poids à l'extrémité d'un pendule. Pendant que le pendule continue son oscillation, il déplace un pointeur qui enregistre la quantité de force utilisée pour briser l'échantillon. La résistance aux chocs est exprimée en force par unité de largeur de l'éprouvette (par exemple, N / m ou 1 bf / po). L'échantillon est généralement entaillé au centre, mais les échantillons non entaillés peuvent également être testés.

Le test d'impact Charpy est similaire au test Izod, sauf que l'échantillon est supporté aux deux extrémités comme une simple poutre. La force de frappe oscille sur un pendule. La résistance aux chocs est exprimée en force par unité de largeur.



Figure II.7. Test Izod de résistance aux chocs[44]

II.3.10. Résistance à la flexion[45]

Le terme résistance à la flexion signifie la capacité de résister à de nombreux cycles de flexion sans dommage ni détérioration. La résistance aux fissures flexibles est la capacité de supporter de nombreux cycles de flexion sans l'apparition de fissures dans la surface dues aux contraintes et à l'attaque de l'ozone. La résistance à la croissance par coupure flexible est la capacité de résister à de nombreux cycles de flexion avec une coupure dans la surface sollicitée avec peu ou pas de croissance de cette coupure.

Le type de défaillance ou de dommage le plus courant résultant de la flexion est la formation de fissures superficielles, appelées fissures flexibles. Les semelles de chaussures et les pneus sont des exemples de produits en caoutchouc qui peuvent présenter des fissures dues à la flexion.

Un autre mode de défaillance dû à la flexion est la séparation du caoutchouc du tissu dans un produit supporté par un tissu tel qu'une bande transporteuse.

Les deux tests de résistance à la flexion les plus couramment utilisés sont le test Dematttia Flex (ASTM D-813) (Figure II.8) et le test Ross Flex (ASTM D-1052) (Figure II.9). Le fléchisseur Dematttia pousse alternativement l'éprouvette de test ensemble, la plie au milieu, puis la tire vers l'arrière pour la redresser. Le flexeur de Ross plie à plusieurs reprises

le spécimen sur une tige métallique, puis le redresse. Dans les deux essais, une petite entaille ou une petite entaille de la taille et de la forme prescrites peut être faite au centre de l'éprouvette. Les données générées à partir de ces tests comprennent: la durée de vie flexible, le nombre de cycles d'essai qu'une éprouvette peut supporter avant d'atteindre un état de défaillance spécifié, et la vitesse de croissance des fissures, la vitesse à laquelle la coupe se propage lorsque l'échantillon est fléchi. Ces tests sont particulièrement utiles pour évaluer des compositions destinées à être utilisées dans des produits qui subiront des flexions ou des flexions répétées en service.

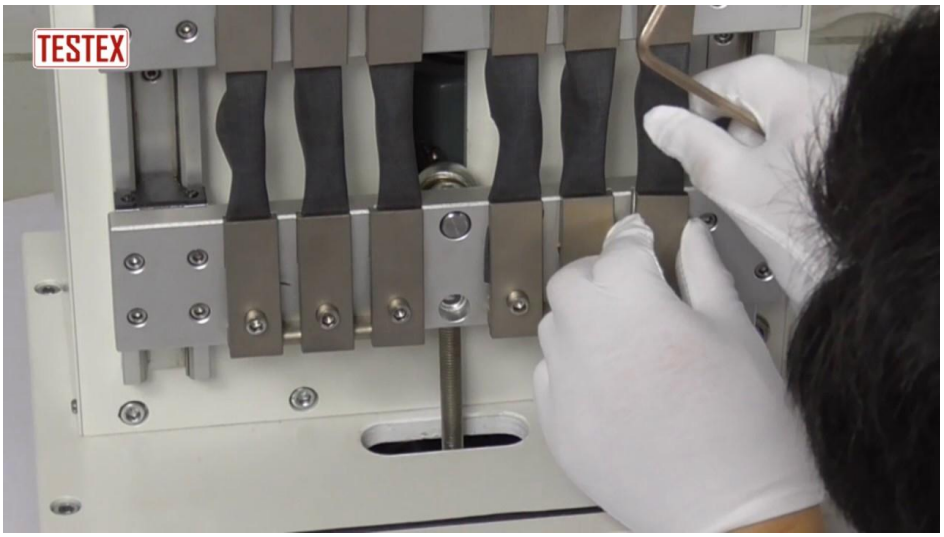


Figure II.8. Testeur de flexion Dematti[45]



Figure II.9. Testeur de flexion Ross[45]

Un autre test, plus élaboré, est le testeur de fatigue Monsanto.Cet instrument mesure la durée de vie en fatigue ultime en tant que cycles jusqu'à la rupture.

Les échantillons de type traction sont fléchis ou étirés à 100 cycles par minute à un rapport d'extension présélectionné. Les échantillons peuvent être étendus sur une plage de

10% à 120%. Les performances de fatigue des composés peuvent être mesurées et comparées soit à rapport d'extension constant (déformation), soit à énergies de déformation constantes (entrée de travail). Cet instrument est plus susceptible d'être utilisé comme outil de recherche et développement que comme testeur de contrôle d'usine.

II.3.11. Accumulation de chaleur et fatigue par compression[46]

L'accumulation de chaleur dans les élastomères est l'accumulation d'énergie thermique et l'augmentation de température résultante dans un produit en caoutchouc en raison du frottement interne lorsque le produit est soumis à une déformation cyclique rapide et répétée. La perte de propriétés d'un élastomère due à l'accumulation de chaleur et à d'autres effets moléculaires de la déformation dynamique est appelée fatigue. Les compositions élastomères qui présentent le moins d'accumulation de chaleur et le moins de changement de propriétés dû à la fatigue sont généralement considérées comme les meilleurs candidats pour une utilisation dans des applications dynamiques, telles que les pneus.

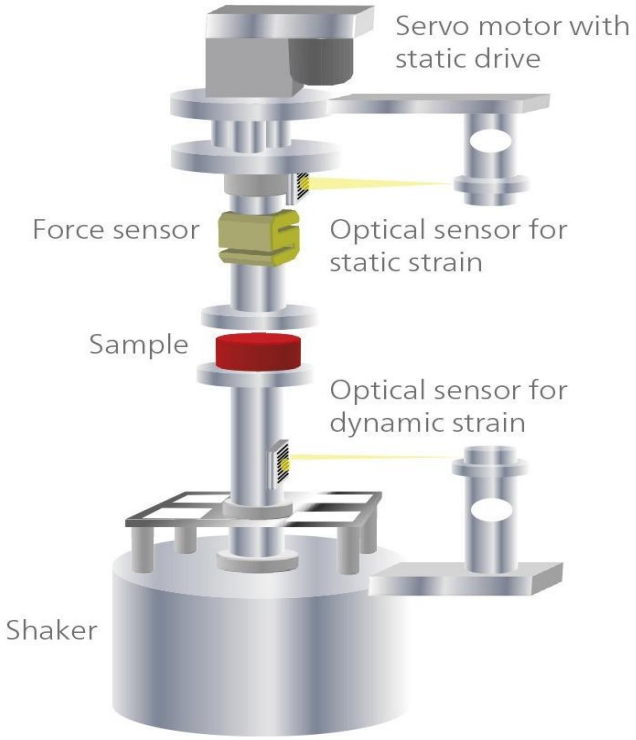


Figure II.10. Flexomètre Goodrich[46]

Le flexomètre Goodrich (Figure II.10) est utilisé pour les tests d'accumulation de chaleur (ASTM D-623). Une éprouvette cylindrique est alternativement comprimée puis relâchée par cycles rapides pendant une période de temps spécifiée. L'élévation de température à l'intérieur de l'éprouvette est enregistrée. Les données supplémentaires obtenues

sont le jeu permanent et la compression statique. Le test de flexomètre Goodrich est parfois appelé test de fatigue par compression, car l'éprouvette est fatiguée ou affaiblie par la contrainte de compression à cyclage rapide.

II.4. Tests de résistance aux intempéries et à l'ozone

L'altération est une combinaison complexe d'érosion et d'oxydation induite par la lumière UV. Aucun élastomère n'est à l'abri de cela, surtout s'il est très chargé et de couleur claire. L'attaque de l'ozone, par contre, ne se produit que sur les vulcanisats stressés de polymères insaturés lorsque l'ozone est présent dans l'atmosphère. Les élastomères saturés, comme l'EPDM, sont pratiquement immunisés contre les attaques d'ozone.

Les tests de résistance aux intempéries et à l'ozone dépendent de l'observation visuelle des spécimens (par exemple, pour l'apparition ou la croissance de carreaux ou de fissures), et sont donc quelque peu inexacts et qualitatifs. Les différences sont généralement si grossières, néanmoins, qu'elles peuvent être démontrées de façon spectaculaire. Une atmosphère contenant de l'ozone donnée peut provoquer une attaque visible sur un vulcanisat en quelques minutes et aucune attaque sur un autre en une semaine.

II.4.1. Exposition à l'extérieur[47]

Les compositions d'élastomère se dégradent progressivement en propriétés physiques lors d'une exposition prolongée aux éléments (air, lumière du soleil, pluie, etc.) en raison de changements chimiques dans la molécule d'élastomère. Ces changements sont accélérés par l'oxydation de l'ozone et de l'oxygène dans l'atmosphère, par les rayons ultraviolets, par les variations de température et d'autres facteurs environnementaux, mais se produiraient dans une certaine mesure simplement avec le passage du temps. Les effets typiques sont le durcissement de surface, le craquelage et la fissuration, ainsi que des changements progressifs de la résistance à la traction, de l'allongement et d'autres propriétés physiques. Certains élastomères deviennent mous et gommeux, d'autres deviennent durs et inflexibles.

Afin de déterminer les effets réels de l'altération normale, les spécimens sont exposés à l'extérieur dans différents endroits avec des climats différents. Les changements de couleur, les fissures, les craquelures, le farinage, la croissance de moisissure et les propriétés de contrainte-déformation sont enregistrés à divers intervalles de temps. Les périodes de contrôle typiques sont 1, 2, 5, 10 et 20 ans d'exposition. Les éprouvettes sont généralement étirées à de faibles contraintes et montées sur des supports en bois pour une exposition à l'extérieur.

Trois procédures sont spécifiées par ASTM D-518:

- Procédure A - Bandes droites allongées à 20%.

- Procédure B - Boucles pliées, où l'allongement varie de 0 à 25% en différents points de la boucle.
- Procédure C - Échantillons coniques allongés à des souches de 10 à 20%.

Les spécimens dans leurs supports sont généralement exposés face au sud pour un ensoleillement maximal à un angle de 45 °. Les échantillons peuvent également être enfouis dans le sol pour déterminer la résistance à l'humidité, aux produits chimiques du sol, aux insectes, aux bactéries et aux effets d'oxydation en l'absence de lumière directe du soleil.

II.4.2. Météo-Omètre et Fade-Omètre[47]

Le météo-Omètre est une machine dans laquelle les éprouvettes sont exposées en continu ou par intermittence à des projections d'eau et à la lumière artificielle. La lumière, produite par un arc de carbone, a essentiellement les mêmes longueurs d'onde que la lumière naturelle du soleil, mais avec une intensité accrue dans la gamme des ultraviolets. Dans le Fade-Omètre, les spécimens sont exposés à une humidité contrôlée constante (au lieu d'un jet d'eau), ainsi qu'à la lumière artificielle. Les échantillons peuvent être exposés sans contrainte ou sous un léger allongement.Les deux tests sont décrits dans ASTM D-570.

Comme dans les autres tests de vieillissement accéléré, les propriétés de traction sont mesurées après vieillissement et comparées aux propriétés d'origine. De plus, des observations visuelles sont effectuées pour détecter des fissures, des craquelures ou des changements de couleur, comme cela se fait avec des spécimens vieillis à l'extérieur. L'intensité lumineuse dans le météo-Omètre et Fade-Omètre peut être liée à l'intensité de la lumière du soleil à divers endroits dans le monde.

II.4.3. Détérioration due à l'ozone[47]

L'ozone est un gaz hautement réactif qui peut provoquer la fissuration et la défaillance prématurées des produits en caoutchouc à moins qu'ils ne soient protégés par des antiozonants ou constitués d'un élastomère résistant à l'ozone. L'ozone est présent dans l'atmosphère et est produit en permanence par la formation d'arc dans les appareils électriques à haute tension.

Pour tester la résistance à l'attaque de l'ozone, les échantillons sont étirés à 20 ou 40% de contrainte sur un support d'essai, ou pliés en boucle pour produire une contrainte de surface.

Les échantillons sont ensuite placés dans la chambre d'ozone, un four spécial équipé d'un générateur d'ozone. La concentration d'ozone dans la chambre peut être contrôlée à n'importe quel niveau souhaité - les concentrations d'essai habituelles sont de 0,5, 1, 3 ou 100 ppm (parties d'ozone par million de parties d'air en volume). La température d'essai est

généralement de 40 °C (104 °F). Les éprouvettes sont inspectées à différents intervalles de temps jusqu'à ce que la fissuration initiale se produise. Les tests peuvent continuer jusqu'à ce que l'échantillon se brise réellement, ou peuvent être arrêtés à un certain degré d'attaque prédéterminé.

Les tests dynamiques fournissent un test plus rigoureux pour l'attaque de l'ozone. Ici, un spécimen spécial à dos de tissu est continuellement fléchi sur un rouleau dans la chambre d'ozone. Tous les films chimiques protecteurs qui pourraient s'accumuler sur la surface de l'échantillon lors des essais statiques sont rapidement rompus par la flexion continue. L'interprétation des résultats est la même que pour les tests statiques.

ASTM D-1149 couvre les tests statiques et ASTM D-3395 couvre les tests dynamiques dans une atmosphère d'ozone contrôlé.

II.5. Vieillissement accéléré

Les technologues en caoutchouc ne peuvent généralement pas, ou ne veulent pas, attendre cinq, dix ou vingt ans pour savoir dans quelle mesure leurs composés résisteront aux ravages du temps et du temps. Par conséquent, divers tests de vieillissement accéléré en laboratoire ont été développés pour prédire la durée de vie et les caractéristiques de vieillissement des élastomères et des matériaux de type caoutchouc. Ces tests accélérés ne donnent généralement pas de corrélations exactes avec les performances du service, mais ils permettent le criblage et la comparaison de composés sur une échelle de temps pratique. De plus, des corrélations utiles ont été établies avec des études sur le vieillissement en extérieur à long terme. Certains des tests de vieillissement accéléré les plus courants sont:

II.5.1. Four à air[48]

Les échantillons sont exposés à l'influence détériorante de l'air dans un four à des températures élevées spécifiées pendant des périodes de temps connues, leurs propriétés physiques sont déterminées selon (ASTM D573). Celles-ci sont comparées aux propriétés déterminées sur les échantillons originaux (non vieillis).

Les changements de dureté et les variations en pourcentage de la résistance à la traction et de l'allongement à la rupture sont signalés.

II.5.2. Chauffage dans l'air dans un tube à essai[49]

Dans cette méthode (ASTM D-865), les éprouvettes sont chauffées à l'air, mais elles sont confinées dans des tubes à essai individuels. L'isolement fourni par le tube à essai empêche la contamination croisée des composés due à la perte de matières volatiles (par

exemple, des antioxydants ou des agents curatifs) et leur migration ultérieure dans d'autres échantillons de caoutchouc testés. Avec ce test, les caractéristiques peuvent être déterminées d'une manière qui est exempte de certaines des complications inhérentes aux dispositifs de vieillissement de type communautaire où de nombreux composés sont vieillis dans la même enceinte. Là encore, les propriétés de dureté et de traction mesurées après vieillissement sont comparées aux propriétés d'origine et le pourcentage de changement est calculé.



Figure II.11. Étuve de vieillissement à tubes à essais[49]

II.5.3. Détérioration par la chaleur et l'oxygène[47]

Dans cet essai (ASTM D-572), de l'oxygène pur sous pression est utilisé pour accélérer la détérioration par oxydation de l'échantillon de caoutchouc. Les éprouvettes sont placées dans un récipient en métal conçu pour retenir une atmosphère interne d'oxygène gazeux pur sous une pression allant jusqu'à 2070 kPa (300 psi) à des températures de 70 ° ou 80 °C (158 ° ou 176 °F). Après la période de vieillissement prescrite, la dureté et les propriétés de traction sont mesurées et comparées aux propriétés d'origine. Habituellement, un changement de dureté et un changement en pourcentage de la résistance à la traction et de l'allongement sont signalés.

II.6. Résistance aux fluides

Aucun élastomère ne peut résister et contenir tous les fluides connus de l'industrie. En d'autres termes, tout élastomère peut être gravement attaqué et rendu inutilisable par un fluide ou un liquide sélectionné. La mesure de la résistance des fluides nécessite la définition de

termes. Un élastomère est meilleur qu'un autre uniquement en référence à une classe de fluides chimiquement similaires, comme les huiles aromatiques, les cétones, les acides oxydants ou le liquide de frein.

II.6.1. Résistance aux fluides (résistance aux produits chimiques)[50]

La résistance aux fluides est un terme général décrivant dans quelle mesure un produit en caoutchouc conserve ses caractéristiques physiques d'origine et sa capacité à fonctionner lorsqu'il est exposé à de l'huile, des produits chimiques, de l'eau, des fluides organiques ou tout autre liquide susceptible à rencontrer en service réel. Les tests de résistance des fluides peuvent ne pas donner une corrélation directe avec les performances de service, car les conditions de service ne peuvent pas être facilement définies ou contrôlées. Cependant, ils fournissent des données comparatives sur lesquelles baser des jugements sur les performances attendues, et ils servent d'outils utiles pour cribler des composés pour des conditions de service particulières.

La détermination de la résistance des fluides consiste à mesurer le poids, le volume et les propriétés physiques d'un échantillon avant et après l'exposition aux fluides sélectionnés pendant un temps spécifié à une température spécifiée. L'effet du fluide sur l'échantillon est évalué sur la base du pourcentage des propriétés d'origine conservées ou perdues. Les propriétés les plus souvent vérifiées sont le changement de volume, le changement de poids et les changements de dureté, de résistance à la traction et d'allongement à la rupture. Les modifications de la résistance au déchirement, du jeu de compression et des propriétés à basse température sont également fréquemment évaluées.

ASTM D-471 décrit le test du caoutchouc en contact avec des fluides. Il énumère également la composition de divers fluides qui ont reçu des désignations ASTM spéciales et sont utilisés comme normes de référence dans toute l'industrie du caoutchouc.

Les huiles ASTM sont des huiles spécifiques à base de pétrole qui ont différents points d'aniline couvrant la gamme des huiles lubrifiantes commerciales. Le point d'aniline d'une huile de pétrole semble être en corrélation avec l'action de gonflement de cette huile sur un élastomère. En général, plus le point d'aniline est bas, plus l'action de gonflement est sévère. Les carburants de référence ASTM ont été sélectionnés pour fournir les effets de gonflement maximum et minimum produits par les essences commerciales. Le carburant de référence A a un effet modéré sur les vulcanisats élastomères et produit des résultats du même ordre que les essences à distillation directe hautement paraffiniques. Le carburant de référence B provoque un gonflement plus important, dépassant l'action de gonflement de l'essence commerciale. Le

carburant de référence C provoque un gonflement encore plus sévère et est typique des qualités aromatiques haut de gamme de l'essence automobile.

Les fluides de service ASTM sont des fluides spéciaux qui ne sont pas du pétrole ou qui sont composés de fractions d'hydrocarbures pétroliers spéciaux. Ils ont des caractéristiques de gonflement en dehors de la gamme des huiles ASTM ou des combustibles de référence.

II.6.2. Résistance à l'huile[51]

La résistance à l'huile est un cas particulier de résistance aux fluides. Au sens large, la résistance à l'huile est la capacité d'un produit en caoutchouc à remplir sa fonction prévue au contact de l'huile. Cela reconnaît que l'élastomère peut être gonflé ou affaibli dans une certaine mesure par l'huile.

Les caoutchoucs de pneu (caoutchouc naturel, SBR), lorsqu'ils sont placés dans l'huile, absorbent le fluide lentement jusqu'à ce que l'huile soit complètement partie ou que le caoutchouc se désintègre.

Ils n'atteignent jamais l'équilibre. Les élastomères dits résistants à l'huile absorbent un peu d'huile, en particulier à température élevée, mais seulement en quantité limitée. Avec certains, cela peut être négligeable. La plupart des utilisations finales nécessitant des élastomères résistants à l'huile peuvent tolérer un gonflement ou une augmentation de volume appréciable. Par conséquent, l'augmentation de volume n'est pas une manière très significative de mesurer la capacité d'un article en caoutchouc à remplir sa fonction prévue dans l'huile.

II.6.3. Propriétés à basse température[52]

Lorsque les compositions élastomères sont refroidies en dessous de la température ambiante, elles se rigidifient et deviennent plus difficiles à plier, à tordre ou à étirer. Ce raidissement est progressif jusqu'à ce que la température de raidissement (également appelée température de transition du second ordre) soit atteinte. Ensuite, une diminution supplémentaire de la température entraîne une très forte augmentation de la rigidité. A de très basses températures, la composition élastomère devient cassante et se fissurera ou se cassera si elle est soumise à un choc soudain ou à une flexion; la température à laquelle cela se produit est connue sous le nom de point de fragilité ou température de fragilité.

Le point de fragilité n'a aucune relation avec la rigidité, comme le montrent les courbes de rigidité en fonction de la température. Par exemple, les mesures de rigidité peuvent indiquer un degré élevé de flexibilité à une certaine température, mais des essais de choc peuvent montrer que la composition est cassante à la même température ou à une température plus élevée. Cette absence de relation n'est cependant pas surprenante, car les mesures de

rigidité impliquent un chargement à faible vitesse et une faible déformation, tandis que les tests de fragilité impliquent un chargement à grande vitesse et à haute déformation.

Voici quelques-uns des tests utilisés pour déterminer le comportement de flexibilité des compositions élastomères à basses températures. Les résultats peuvent être utilisés pour prédire les performances réelles sur le terrain.

a- Température de fragilité

Ce test (ASTM D-746) est utilisé pour déterminer la température à laquelle la composition présente une rupture fragile. Une petite bande rectangulaire est serrée dans un support à une extrémité et refroidie à une température prédéterminée dans un bain de liquide refroidi. Le spécimen reçoit alors un coup sec et brutal par un bras de frappe actionné par solénoïde. Si l'échantillon ne se fracture pas, la température du bain liquide est abaissée et le processus est répété jusqu'à ce que l'échantillon se brise lorsqu'il est frappé.

b- Rigidité à la torsion

Les tests de rigidité à la torsion mesurent le module de rigidité d'une composition élastomère sur une large plage de températures. Deux tests largement utilisés sont l'ASTM D-1043, qui utilise le testeur Clash-Berg, et l'ASTM D-1053, qui utilise le testeur de rigidité à la torsion Gehman.



Figure II.12. Testeur Clash-Berg[52]



Figure II.13. Testeur de rigidité à la torsion Gehman[52]

Dans les deux tests, l'échantillon est refroidi à une température prédéfinie, puis tordu avec une force connue. La quantité de torsion est mesurée et liée à la rigidité (module de rigidité) de l'échantillon. La température d'essai est ensuite modifiée et l'essai est répété, jusqu'à ce qu'une courbe complète de rigidité en fonction de la température soit tracée. La température qui produit une rigidité de 69 MPa (10000 psi) est parfois considérée comme la température de rigidité.

c- Rétraction de température

Ce test (ASTM D-1329) peut être utilisé pour mesurer les propriétés viscoélastiques des élastomères et des matériaux caoutchouteux à basse température, ainsi que pour évaluer les effets de cristallisation. L'éprouvette d'essai est étirée jusqu'à un allongement spécifié et congelée à -70 °C (-94 °F).

Ensuite, il se réchauffe progressivement jusqu'à ce qu'il commence à se rétracter vers ses dimensions non étirées. La température à laquelle l'échantillon se rétracte de 10% s'est avérée être en corrélation avec la température de fragilité.

II.7. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à décrire la plupart des tests et essais qui servent à caractériser les élastomères et ses composites, en montrant les normes suivies et les appareils utilisés en décrivant les conditions et modes opératoire de chaque méthode d'analyse.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1] Keoke, E. D., & Porterfield, K. M. (2009). Encyclopedia of American Indian contributions to the world: 15,000 years of inventions and innovations. Infobase Publishing.

[2] Tully, J. (2011). The devil's milk: A social history of rubber. NYU Press.

[3] Charles Marie De La Condamine, sur le site : http://www.bouncing-balls.com, consulté le 05/06/2020.

[4] Ritter, S. (2002). Erasers. Chemical & engineering news, 80(50), 33-33.

[5] Science and Society, Medal commemorating Charles and Robert's balloon ascent, Paris, 1783.

[6] Courtenay A. (2015). Amazon Men: The World's Greatest Forest that Has Eluded and Deluded Explorers for 500 Years. Endeavour Media.

[7] Thomas Hancock, sur le site : https://www.britannica.com/, consulté le 22/07/2020.

[8] Charles Macintosh, sur le site : https://www.britannica.com/, consulté le 22/07/2020.

[9] Thomson, R. W. (1847). U.S. Patent No. 5,104. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[10] Soizic Briand, « Aigle prend son envol », Challenges, no 496, 3 novembre 2016, p 67.

[11] CHÂLETTE-SUR-LOING, Focus sur l'une des plus anciennes familles d'Angleterre, sur le site : https://www.larep.fr/, consulté le 25/09/2020.

[12] Schoonover, T. (2001). Richard P. Tucker. Insatiable Appetite: The United States and the Ecological Degradation of the Tropical World. », The American Historical Review, 2001, 106(5), 1757–1758.

[13] Ohm, R.F., 1990, The Vanderbilt Rubber Handbook, R.T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT.

[14] Morton, M., 1987, Rubber Technology, Van Nostrand-Reinhold, New York.

[15] Morton, M., 1959, Introduction to Rubber Technology, Reinhold, New York.

[16] Bateman, L., 1963, The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances, Wiley, NewYork.

[17] Dick, J.S., 1987, Compounding Materials for the Polymer Industries, Noyes, Park Ridge,NJ.

[18] Stephens, H.L., 1985, Textbook for Intermediate Correspondence Course, AmericanChemical Society, Rubber Division, Washington, DC.

[19] Katz, H.S., Milewski, J.V., 1987, Handbook of Fillers for Plastics, Van Nostrand-Reinhold, New York.

[20] Hagemeyer, R.W., 1984. Pigments for Paper, TAPPI Press, Atlanta.

[21] Eirich, F.R., 1978, Science and Technology of Rubber, Academic Press, New York.

[22] Mark, H.F., et al, 1971, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Interscience,New York.

[23] Houwink, R. (1956). Slipping of molecules during the deformation of reinforced rubber. Rubber Chemistry and Technology, 29(3), 888-893.

[24] Morton, M. (Ed.). (2013). Rubber technology. Springer Science & Business Media.

[25] Gent, A. N. (1996). A new constitutive relation for rubber. Rubber chemistry and technology, 69(1), 59-61.

[26] Youwai, S., &Bergado, D. T. (2003). Strength and deformation characteristics of shredded rubber tire sand mixtures. Canadian geotechnical journal, 40(2), 254-264.

[27] Treloar, L. R. G. (1975). The physics of rubber elasticity. Oxford University Press, USA.

[28] Botvinick, M., & Cohen, J. (1998). Rubber hands 'feel'touch that eyes see. Nature, 391(6669), 756-756.

[29] Gent, A. N. (2012). Engineering with rubber: how to design rubber components. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG.

[30] Mullins, L. (1969). Softening of rubber by deformation. Rubber chemistry and technology, 42(1), 339-362.

[31] Mark, J. E., Erman, B., & Roland, M. (Eds.). (2013). The science and technology of rubber. Academic press.

[32] James, H. M., &Guth, E. (1943). Theory of the elastic properties of rubber. The Journal of Chemical Physics, 11(10), 455-481.

[33] Persson, B. N. (2001). Theory of rubber friction and contact mechanics. The Journal of Chemical Physics, 115(8), 3840-3861.

[34] Brown, R. (2006). Physical testing of rubber. Springer Science & Business Media.

[35] De, S. K., & White, J. R. (Eds.). (2001). Rubber technologist's handbook (Vol. 1). iSmithersRapra Publishing.

[36] Rodgers, B., Waddell, W. H., & Klingensmith, W. (2002). Rubber compounding. Encyclopedia of polymer science and technology.

[37] Myhre, M., & MacKillop, D. A. (2002). Rubber recycling. Rubber Chemistry and Technology, 75(3), 429-474.

[38] Collyer, A. A. (Ed.). (2012). Rubber toughened engineering plastics. Springer Science & Business Media.

[39] Weinstein, B. (1983). The Amazon rubber boom, 1850-1920. Stanford University Press.

[40] Ciesielski, A. (1999). An introduction to rubber technology. iSmithersRapra Publishing.

[41] Mooibroek, H., & Cornish, K. (2000). Alternative sources of natural rubber. Applied microbiology and biotechnology, 53(4), 355-365.

[42] Siddique, R., &Naik, T. R. (2004). Properties of concrete containing scrap-tire rubber–an overview. Waste management, 24(6), 563-569.

[43] Segre, N., &Joekes, I. (2000). Use of tire rubber particles as addition to cement paste. Cement and concrete research, 30(9), 1421-1425.

[44] Saville, B. A., & Watson, A. A. (1967). Structural characterization of sulfur-vulcanized rubber networks. Rubber chemistry and technology, 40(1), 100-148.

[45] Hamed, G. R. (2000). Reinforcement of rubber. Rubber chemistry and technology, 73(3), 524-533.

[46] Deam, R. T., & Edwards, S. F. (1976). The theory of rubber elasticity. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 280(1296), 317-353.

[47] Jang, B. Z., Uhlmann, D. R., & Sande, J. V. (1985). Rubber- toughening in polypropylene. Journal of Applied Polymer Science, 30(6), 2485-2504.

[48] Halasa, A. F., Gross, B. B., Cox, J. L., & Balogh, G. F. (1989). U.S. Patent No. 4,843,120. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

[49] Beatty, J. R. (1964). Fatigue of rubber. Rubber Chemistry and Technology, 37(5), 1341-1364.

[50] Edwards, S. F., &Vilgis, T. (1986). The effect of entanglements in rubber elasticity. Polymer, 27(4), 483-492.

[51] Kammers, M. P., de Vignemont, F., Verhagen, L., &Dijkerman, H. C. (2009). The rubber hand illusion in action. Neuropsychologia, 47(1), 204-211.

[52] Carvalho, A. J. F., Job, A. E., Alves, N., Curvelo, A. A. S., & Gandini, A. (2003). Thermoplastic starch/natural rubber blends. Carbohydrate Polymers, 53(1), 95-99.

PARTIE 2 :

PARTIE EXPERIMENTALE

Cette partie expérimentale est faite en un seul chapitre car il manque les résultats des analyses obtenus de nos composites élaborés, car on ne nous a pas donné leurs rapports qui nous permettent de faire la discussion :

Chapitre III : Problématique et mode opératoire

Ce chapitre a pour objectif de présenter d'une part, les matériaux utilisés dans cette étude, la préparation des feuilles de semelles de rail sous forme de composites à base de caoutchouc, en détaillant toutes les étapes de mise en forme de ce type de polymères, et les diverses formules qui ont été suivies afin de vouloir optimiser la synthèse pour extraire la meilleure formulation qui va être par la suite utilisé par l'industrie, en faisant varier les combinaisons des différentes composantes (type de renfort-quantité), et vérifier par la suite grâce aux analyses la conformité des résultats aux références cités par les normes internationales.

CHAPITRE III :

PROBLEMATIQUE& MODE OPERATOIRE

III.1. Introduction

Ce chapitre se concentre sur l'étude des semelles en caoutchoucs à intercaler entre les rails et les selles ou entre les rails et les supports (bois, béton ou métal), elles sont destinées à répartir les pressions au niveau des tables d'appui des rails et à protéger le béton des traverses des chocs des roues sur le rail. [1]

Nous allons présenter les différentes formules pour leur élaboration, chaque formule contient une gamme de matières premières de base avec des différentes quantités. Sa matière principale est l'RSS (caoutchouc naturel d'origine végétale (transformation du latex ''Rubber'')). Et on rajoute des matières de renfort afin de subir d'avoir les caractéristiques voulues exigées par la clientèle, et à la fin confirmer ce qu'on a aboutit en les comparant avec les exigences des normes internationales.

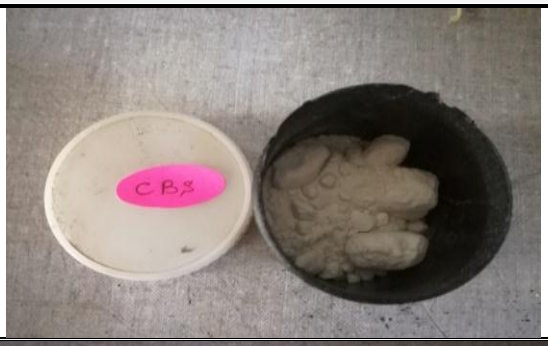
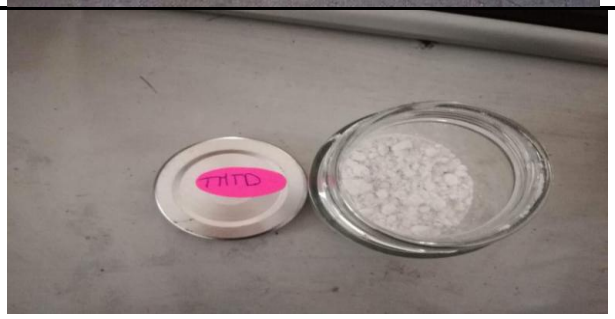
III.2. Matières de base utilisées

Nous présentons ci-dessous toutes les matières premières utilisées dans la préparation des semelles de rails.

1. Matière première caoutchouc synthétique RSS : Rubber (feuille fumée) .
2. Les charges : Carbonate de calcium, Noir de carbone, Silice.
3. Les accélérateurs : CBS, Soufre, TMTD.
4. Les plastifiants : Huile de vidange, Oxyde de zinc.
5. Les lubrifiants interne : Acide stéarique, Paraffine (ser wax).
6. Les protecteurs : Flectol TMQ.
7. Produits adhésion : Résine.

Tableau III. 1. Matières utilisées dans la fabrication des rails à base de caoutchouc

Nom	Figure
RSS	
Carbonate de Calcium	
-Noir de Carbone 330 - Noir de Carbone 550	 
silice	

CBS (N-cyclohexyl-2 benzothiazole sulfonamides)	
soufre	
TMTD tétraméthylethiuramdisulfide	
oxyde de zinc	
acide stéarique	

Paraffine (Ser Wax)	
floctol TMQ	
résine	

III.3. Instrument et Machine utilisée

III.3.1. Balance

Nous utilisons la balance pour peser les ingrédients que nous utilisons.



Figure III.1. Une balance

III.3.2. Mélangeur à 2 cylindres

Ce mélangeur convient à l'industrie moyenne de transformation et de production pour le tirage des feuilles et des plaques ou bien dans la production pour le travail de caoutchouc synthétique, Naturel, les matières en plastiques. Ce mélangeur d'une puissance totale maximale de 18 w se distingue par une charge maximal de 6 kg.



Figure III.2. Une calandre

III.3.3. Presse de compression

Pour la réalisation des composites sous formes de plaques, nous avons utilisé une presse de compression verticale industrielle.



Figure III.3. Presse de compression

III.4. Procédés de fabrication

- ✓ **Objet : semelle de rails**
- ✓ **Périmètre d'application : Atelier préparation , Atelier PCM .**

III.4.1. Formule A

a- Etapes de fabrication

1. Peser les matières premières nécessaires suivant la formule de mélange :

Tableau III.2. Formule SDR N°1

Matières utilisées	Quantité (kg)	Quantité en %
RSS	33	39.01
Noire de carbone 330	18	21.27
Silice	11	13.0
Carbonate de calcium	10	11.82
Huile de vidange	1	5.91
Oxyde de zinc	1.5	1.77
Acide stéarique	0.4	0.55
Ser wax	0.5	0.59
Flectol TMQ	3	3.54
TMTD	0.1	0.11
CBS	0.4	0.47
Soufre	0.7	0.82
Total	84.6	100

2. Introduire dans le mélangeur interne RSS puis malaxer pendant 4 min à température 32-42 C°.



Figure III.4. Malaxation de l'RSS à l'aide d'une calandre

3. Ajouter au mélangeur interne : oxyde de zinc ; la résine ; acide stéarique ; paraffine ; puis malaxer 5 min à température 42-60 C°.
4. Puis ajouter : noire de carbone ; huile naftal ; caco3 ; silice puis malaxer bien pendant 6min.
5. Après 20min de mélange ; faire descendre le mélange sur le suiveur à la température 70 °C, puis ajouter le TMQ ; TMTD ; CBS et à la fin on rajoute le soufre.
6. À la fin de l'opération ; nous obtenons une feuille de caoutchouc on le laisser refroidir .



Figure III.5. Les feuilles de caoutchoucs refroidies

b- Périmètre d'application : Atelier PCM

1. Le but de ce processus est de faire mouler les feuilles.
2. Nous mettons la feuille que nous avons préparé et laissé refroidi auparavant dans la presse.



Figure III.6. Le moulage des feuilles

3. Le moule est fermé sur la feuille à une pression 100 bar pendant 15min à 20min.
4. 15 min plus tard, nous ouvrons le moule pour nous d'obtenir des plaques de semelle.

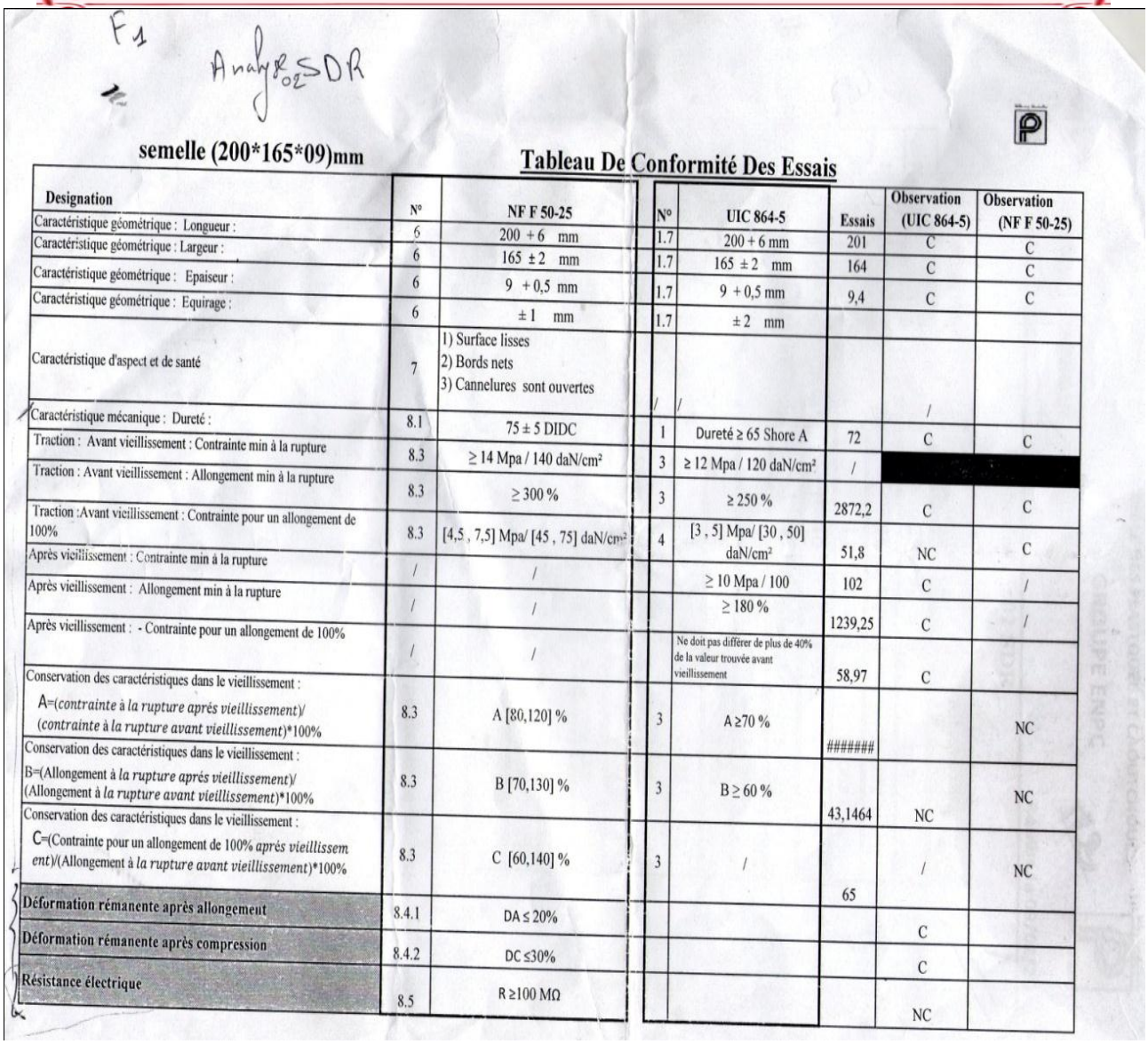


Figure III.7. Les feuilles moulées

5. À travers de cette formule nous avons obtenir une bonne semelle pour la quel l'entrepris fait quelques analyses pour cette semelle.

c- Résultats d'analyses

Voici les résultats des analyses :



F1

Analyse SDR

semelle (200*165*09)mm

Tableau De Conformité Des Essais

Designation	N°	NF F 50-25	N°	UIC 864-5	Essais	Observation (UIC 864-5)	Observation (NF F 50-25)
Caractéristique géométrique : Longueur :	6	200 + 6 mm	1.7	200 + 6 mm	201	C	C
Caractéristique géométrique : Largeur :	6	165 ± 2 mm	1.7	165 ± 2 mm	164	C	C
Caractéristique géométrique : Epaiseur :	6	9 + 0,5 mm	1.7	9 + 0,5 mm	9,4	C	C
Caractéristique géométrique : Equirage :	6	± 1 mm	1.7	± 2 mm			
Caractéristique d'aspect et de santé	7	1) Surface lisses 2) Bords nets 3) Cannelures sont ouvertes	/	/		/	
Caractéristique mécanique : Dureté :	8.1	75 ± 5 DIDC	1	Dureté ≥ 65 Shore A	72	C	C
Traction : Avant vieillissement : Contrainte min à la rupture	8.3	≥ 14 Mpa / 140 daN/cm²	3	≥ 12 Mpa / 120 daN/cm²	/		
Traction : Avant vieillissement : Allongement min à la rupture	8.3	≥ 300 %	3	≥ 250 %	2872,2	C	C
Traction :Avant vieillissement : Contrainte pour un allongement de 100%	8.3	[4,5 , 7,5] Mpa/ [45 , 75] daN/cm²	4	[3 , 5] Mpa/ [30 , 50] daN/cm²	51,8	NC	C
Après vieillissement : Contrainte min à la rupture	/	/		≥ 10 Mpa / 100	102	C	/
Après vieillissement : Allongement min à la rupture	/	/		≥ 180 %	1239,25	C	/
Après vieillissement : - Contrainte pour un allongement de 100%	/	/		Ne doit pas différer de plus de 40% de la valeur trouvée avant vieillissement	58,97	C	
Conservation des caractéristiques dans le vieillissement : A=(*contrainte à la rupture aprés vieillissement*)/ (*contrainte à la rupture avant vieillissement*)*100%	8.3	A [80,120] %	3	A ≥70 %	#######		NC
Conservation des caractéristiques dans le vieillissement : B=(Allongement à *la rupture aprés vieillissement*)/ (Allongement à *la rupture avant vieillissement*)*100%	8.3	B [70,130] %	3	B ≥ 60 %	43,1464	NC	NC
Conservation des caractéristiques dans le vieillissement : C=(Contrainte pour un allongement de 100% *aprés vieillissement*)/(Allongement à *la rupture avant vieillissement*)*100%	8.3	C [60,140] %	3	/	65	/	NC
Déformation rémanente après allongement	8.4.1	DA ≤ 20%				C	
Déformation rémanente après compression	8.4.2	DC ≤30%				C	
Résistance électrique	8.5	R ≥100 MΩ				NC	

Figure III.8. Tableau des analyses de formule A

III.4.2. Formule B

a- Etapes de fabrication

1. Peser les matières de base suivante la formule (Tableau III.10).

Tableau III.3. Formule SDR N°2

Matières utilisées	Quantité (g)	Quantité en %
RSS	2000	38.34
Noire de carbone 330	1210	23.19
Silice	720	13.80
Carbonate de calcium	600	11.50
Huile de vidange	300	5.75
Oxyde de zinc	90	1.92
Acide stéarique	20	0.38
Paraffine	60	1.15
Flectol TMQ	100	1.91
TMTD	6	0.11
CBS	10	0.19
Résine	60	1.15
Soufre	40	0.76
Total	5216	100

2. Faire monter les matières pesées par le monte-charge du mélangeur interne.
3. Dans le mélangeur interne on introduits : RSS puis malaxer pendant 4min à température environ 32C° -42C°.
4. On ajouter au mélangeur interne : Oxyde de Zinc, La résine, acide stéarique, ser wax puis malaxer pendant 5min à température 42 C° - 60 C°.
5. Ensuite on ajouter l'huile, noir de carbone 330, carbonate de calcium, silice puis malaxer le tous pendant 6 min à T environ 66 C° - 96 C°.
6. Après 15 min de mélangeage, on fait descendre le mélangeur sur le suiveur de quel la T est 70 C°, puis soupoudrer leCBS , TMTD , TMQ et on fin le soufre.
7. La gomme sera malaxée manuellement. En la tranchant et en la retournant pour parfaire son homogénéisation afin d'avoir une gomme refroidie et étalée.



Figure III.9. Plaque semelle finie

8. La gomme étalée sera transporter manuellement de suiveur vers la calandre, le passage de la gomme entre les cylindres permet l'obtention d'une feuille qui sera enfin en roulée.

(Pour éviter le collage entre les déférents plis, la gomme sera revêtue d'une feuille intercalaire de polyéthylène.

b- Périmètre d'application : Atelier PCM

1. La feuille roulée sera transportée de l'atelier préparation vers l'atelier PCM et découpée tout dépend du moule de presse.
2. On place la plaque dans le moule de presse.
3. Le moule est fermé sur la plaque avec une pression de 100 bar pendant 15 min.
4. Après ce temps on enlèvela plaque semelle et on coupe à de petites pièces et on élimine les extrémités.
5. Les articles de cette formule aporté des fissures donc ils ne seront pas analysés.

III.4.3. Formule C

a- Etapes de fabrication

1. Peser les matières de base suivante la formule (Figure III.12) :

Tableau III.4.Formule SDR N°3

Matières utilisées	Quantité (g)	Quantité en %
RSS	2000	42.60
Noire de carbone 330	1000	21.30
Silice	500	10.65
Carbonate de calcium	300	6.39
Huile de vidange	360	7.66
Oxyde de zinc	90	1.91
Acide stéarique	20	0.42
Ser wax	60	1.27
Flectol TMQ	240	5.11
TMTD	6	0.12
CBS	18	0.38
Résine	60	1.27
Soufre	40	0.85
Total	4694	100

2. Introduire dans le mélangeur interne : la feuille fumée puis malaxer pendant 4 min à T 32 C° - 42 C°.
3. Puis ajouter : Oxyde de zinc, la résine, acide stéarique, paraffine et malaxer l'ensemble pendant 5 min à T 42 C° – 60 C°.
4. Ensuite ajouter l'huile de vidange, noir de carbone 330 et silice puis malaxer pendant 6 min à T 66 C°– 96 C°.
5. Après les 15 min de mélange faire descendre le mélange sur le suiveur au niveau du quel la T est 70 C°, puis saupoudrer le CBS, TMTD, TMQ et en fin le soufre.

6. Travailler la gomme manuellement, en la tranchant et en retournant pour parfaire son homogénéisation afin d'avoir une gomme refroidie et étalée.
7. Transporter manuellement la gomme étalée du suiveur vers la calandre, son passage entre les cylindres chauffés permet l'obtention d'une feuille qui sera enroulée.

b- Périmètre d'application : Atelier PCM

1. La feuille est transportée de l'atelier préparation vers l'atelier PCM sera découper et placée tout dépend le moule de presse.
2. Le moule sera fermé sur la plaque avec une pression de 100 bar et pendant 15 min à 20 min.
3. La plaque des semelles retirées sera découpée et éliminée de ses extrémités pour obtenir une plaque de semelle finie.
4. Les articles semelles de cette formule sont un peu durs donc ils ne seront pas vérifiés par contrôle de qualité.



Figure III.10. Plaque semelle finie

III.4.4. Formule D

a- Etapes de fabrication

1. Peser les matières de base suivant la formule (tableau III.13) :

Tableau III.5. Formule SDR N°4

Matières utilisées	Quantité (kg)	Quantité en %
RSS	30	33.20
Noire de carbone 330	25	27.67
Silice	4	4.42
Carbonate de calcium	20	22.13
Huile de vidange	5	5.53
Oxyde de zinc	1	1.10
Acide stéarique	0.5	0.55
Ser wax	0.5	0.55
Flectol TMQ	3	0.32
TMTD	0.15	0.16
CBS	0.3	0.33
Soufre	0.9	0.99
Total	90.35	100

2. Faire monter les matières pesées par le monte-charge du mélangeur interne.
3. Dans le mélangeur interne on introduit la RSS puis malaxer pendant 4min à température d'environ 32C° -42C°.
4. On ajoute au mélangeur interne : Oxyde de Zinc , la résine, acide stéarique, paraffine puis malaxer pendant 5min à température 42 C° - 60 C°.
5. Puis ajouter : noire de carbone ; huile naftal ; $CaCo_3$; silice puis malaxer bien pendant 6min.
6. Après 20 min de mélange ; faire descendre le mélange sur le suiveur de quel la température 70 puis ajouter le TMQ ; TMTD ; CBS et à la fin le soufre.
7. À la fin de l'opération ; nous obtenons une feuille de caoutchouc, on la laisse refroidir.

b- Périmètre d'application : Atelier PCM

1. La feuille est transportée de l'atelier préparation vers l'atelier PCM ; nous mettons la feuille dans la presse.
2. Le moule sera fermé sur la plaque avec une pression de 100 bar et pendant 15 min à 20 min.

3. La plaque des semelles retirée sera découpée et éliminée de ses extrémités pour obtenir une plaque de semelle fini.
4. Cette formule nous a refleté une bonne qualité de semelle pour laquelle nous avons fait des analyses mais nous n'avons pas obtenu les résultats des analyses en raison de cette pandémie de corona.

III.4.5. Formule E

a- Etapes de fabrication

1. Peser les matières de base suivant la formule (Tableau III.15).

Tableau III.6. Formule SDR N°5

Matières utilisées	Quantité (g)	Quantité en %
RSS	2000	6.31
Noire de carbone 330	1500	4.73
Silice	7500	23.68
Carbonate de calcium	4500	14.21
Huile de vidange	5000	15.72
Oxyde de zinc	1300	4.10
Acide stéarique	3000	9.47
Ser wax	500	1.57
Flectol TMQ	4500	14.21
TMTD	90	0.28
CBS	270	0.85
Résine	900	2.84
Soufre	600	1.89
Total	31660	100

2. Introduire dans le mélangeur interne la RSS puis malaxer bien pendant 4 min à T 32 C° - 42 C°.
3. Après 4 min de mélange on ajoute ; Oxyde de Zinc, la résine, acide stéarique, paraffine puis malaxer pendant 5min à température 42 C° - 60 C°.

4. Puis ajouter : noire de carbone ; huile naftal ; $CaCo_3$; silice puis malaxer bien pendant 6min.
5. Après 20min de mélange ; à température 70 on ajoute le TMQ ; TMTD ; CBS et à la fin on rajoute le soufre.
6. À la fin ; nous obtenons une feuille de caoutchouc et on la laisse refroidir.

b- Périmètre d'application : Atelier PCM

1. La feuille est transportée de l'atelier préparation vers l'atelier PCM.
2. Le moule de la presse sera fermé sur la plaque avec une pression de 100 bar pendant 15 min à 20 min.
3. La plaque des semelles retirée sera découpée et éliminée de ses extrémités pour obtenir une plaque de semelle finie.
4. Les articles semelles de cette formule sont un peu souples donc ils ne seront pas vérifiés par contrôle de qualité.

III.5. Conclusion

Dans cette partie nous avons présenté les différentes matières mises en jeu dans la formulation de la semelle de rail ainsi que les machines utilisées et les différentes formules proposé pour obtenir la bonne formulation de semelle qui répond d'une manière optimale (qualité-coût) aux exigences de l'industrie en se basant sur les analyses faites de nos échantillons et les comparant aux normes internationales désignées par la clientèle.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

[1] Norme des semelles des chemins de fer, code UIC 864-5, édition 1986.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche a été consacré à répondre à la problématique qui est d'extraire la meilleure formulation de composite qui répond d'une manière optimale aux exigences de l'industrie surtout s'il s'agit d'un domaine très intéressant et dangereux comme le domaine des semelles de rails. Les facteurs déterminant la qualité d'un composite à base de caoutchouc se base sur la meilleure combinaison (nature de renfort-quantité) utilisée dans la formulation, puis rassurer la qualité obtenue en comparant les analyses faites avec la norme choisie (AFNOR-UIC).

Les semelles sont soumises, en fonction de la matière utilisée, aux essais spécifiés aux annexes qui sont à effectuer dans un laboratoire désigné par le réseau client soit dans son pays, soit dans celui de l'usine productrice suivant ce qui est précisé à la demande d'offres. Un contrôle statistique de qualité est exécuté si la demande d'offres l'impose.

Dans notre étude qui a été faite à la filiale Trecyplast du groupe ENPC, on a fabriqué 5 formulations de semelles, en changeant à chaque fois les composants, la première formule nous a donné de bons résultats, en faisant les analyses à la CNTC, mais il nous manque le rapport final des analyses afin de pouvoir faire notre interprétation pour des raisons purement antibureaucratiques, les trois autres formules (B-C-D) ont été mauvaises à l'œil nu en remarquant le type cassant des feuilles de semelles obtenues, la dernière formule était la meilleure à adapter à l'usage industriel, les analyses ont été faites mais pour des raisons antipathiques et antibureaucratiques encore une autre fois, on n'a pas pu analyser et discuter notre travail qui a été fait au niveau de la société avec beaucoup de sérieux.

La période de corona virus et la démission qu'on regrette de notre co-promoteur Mr BOULOUDENE Mohamed a fait une barrière à notre étude qui était très intéressante et à intérêt industriel qui répond vraiment à la vraie nécessité qu'on veut toujours (vraie collaboration industrie-université).

ANNEXES

Annexe 01 :A propos des déférents sociétés

a. ENPC :

Le Groupe Industriel des Plastiques & Caoutchoucs **"ENPC"**, est spécialisé dans la transformation et la commercialisation des produits plastiques et caoutchoucs. Il est composé de 11 filiales réparties à travers trois (03) régions du pays : Est (Sétif), Centre(Alger, Médéa et Tizi-Ouzou) et Ouest (Chlef).

1- Société Mère (SETIF)

2- Filiales Pôle EST (SETIF)

- **SOFIPLAST – SETIF**

Produits: Film agricole, Film pochette lait, Film conditionnement, Film retractable / Etirable, Sacherie, Mailles, Bande PEBD,...

- **SIPLAST – SETIF**

Produits: Injection / Soufflage, Emballage, Caisse 24/12 bouteilles, Casier, Caisses 1/2/3 planches (OFLA), Bac à lait 10/12/20 litres, Articles techniques,...

- **ALMOULES – SETIF**

Produits: Moules, Pièces de rechange, Prestations)

- **CALPLAST – SETIF**

Produits: Protège cahier, Feuilles souples PVC: Maroquinerie, Transparente, tapis véhicule, Etanchéité,...

3- Filiales Pôle CENTRE

- **TRANSPOLYMERES – ALGER**

Produits: Film agricole, Gaines, Sacherie, Tuyaux d'arrosage, Gaine électricité, Compound, Injection, Caisse à sardine, Caisses 12/24 bouteilles, Caisses 1/2/3 planches, Bacs à lait,...

- **TRECYPLAST – ALGER**

Produits: Produits injectés, Film agricole, Articles Caoutchoucs:Feuille néoprène, Defense d'accostage, Tuyaux, Flexibles,...

- **SOEXPLAST – MEDEA**

Produits: Film pochette lait, Film agricole, Film conditionnement, Film suremballage, Sacherie,...

- **SISCOPLAST - DRAA-EL-MIZAN**

Produits: Tube PEBD, Tube PEHD, Produits injectés, Gaine électrique, Articles souples,...

4- SOCOPLAST: Filiale de commercialisation et de distribution

- **Centre de distribution ALGER**
- **Centre de distribution ORAN**
- **Centre de distribution GUELMA**
- **Centre de distribution LAGHOUAT**

5- Filiales Pôle OUEST (CHLEF)

- **SOTUPLAST – CHLEF**

Produits: Tube PEHD, Tube PEBD, Produits injectés,...

- **FIPEXPLAST – CHLEF**

Produits: Film agricole, Film rétractable, Plaques Polystyrène Exponsé, Pistolage: Barques, Réservoirs, Plaques TN40, Grande Ondulation, Usinage,...

b. TRECYPLAST :

Société nationale spécialisé dans la transformation et la commercialisation des production de plastique et caoutchoucs ,, entreprise publique économique,, filiale de l'entreprise nationale des plastiques et caoutchoucs ENPC. Crée en 2002 , situé Zone industrielle BP N°154 Rouiba , Alger .

Parmi ces matériel :

- **Pour production de plastiques :**

- Extraction gonflage des films .
- Prestation d'impression sur différents supports.
- Injection moulage .

- **Pour production de caoutchoucs :**

- Mélangeurs interne a deux / trois cylindre .
- La calandre .
- Autoclave , cylindre , roulette métallique , pied à coulisse .
- Machine de boudinage , chalumeau , bain de silicone .
- Souffleuse ,fil de fer ,manchette .

Ces produits : produits injecté , film agricole , articles caoutchoucs :feuille néoprène , défense d'accostage , tuyaux , flexibles , semelles de rails …

a. CNTC :

Le Centre National de Technologies et de Consulting EPE/Spa CNTC (Boumerdes ville), c'est une unité du Centre Des Techniques de l'Information et de la Communication CETIC, qui a été créé le 30 mai 1998 à partir des actifs de l'Entreprise Nationale d de

Développement des Industries Manufacturière «ENEDIM» qui a été créée à partir de la Société Nationale des industries textiles «SONITEX». Ses activités sont les suivantes :

- Métrologie : Etalonnage des appareils de mesure.
- Analyses chimiques.
- Les essais physico-mécaniques et physico-chimiques des produits plastiques, cuirs et textiles.
- Les essais de conformité et de qualité.
- Etude et conseils.

Annexe 02 : Résultat des analyses de formule SDR N°1

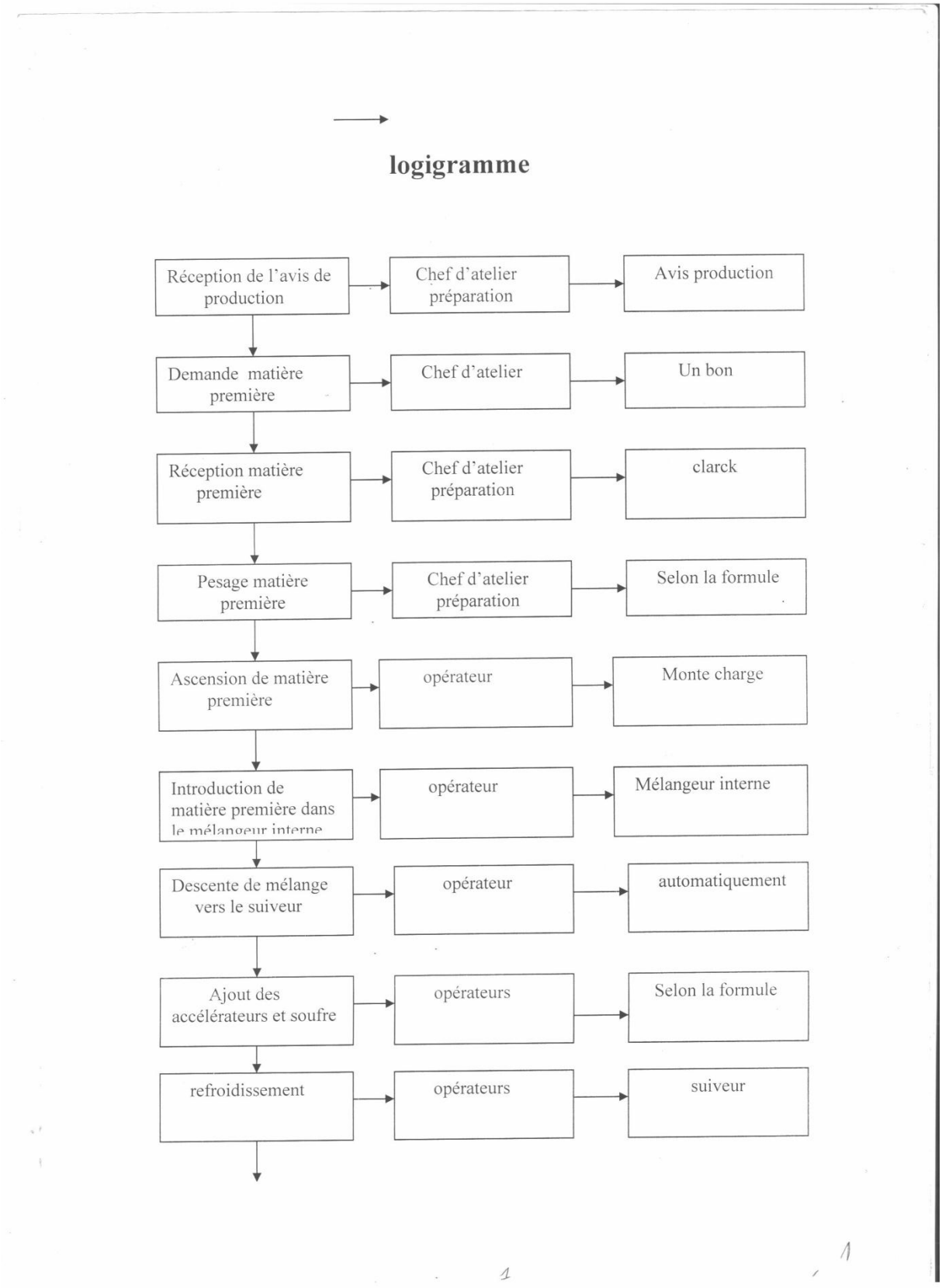
F1 Analyse SDR

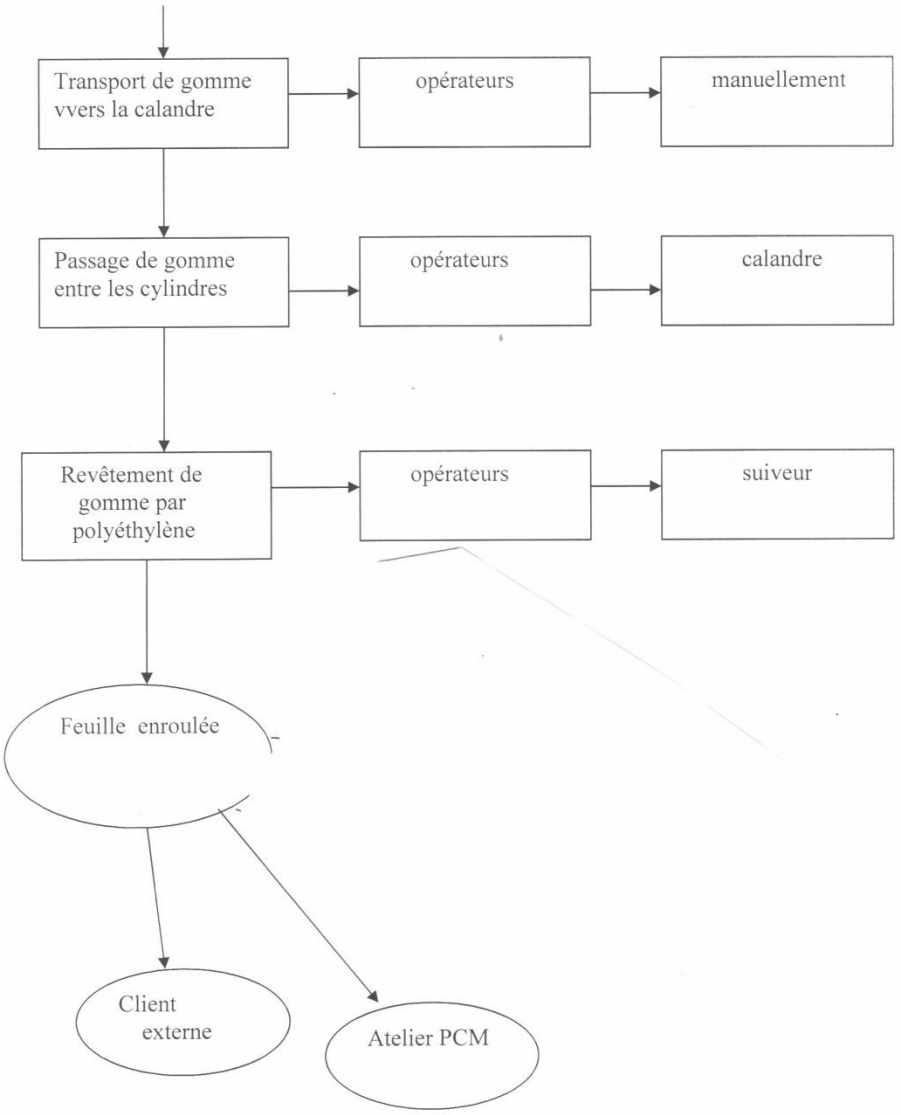
semelle (200*165*09)mm

Tableau De Conformité Des Essais

Designation	N°	NF F 50-25	N°	UIC 864-5	Essais	Observation (UIC 864-5)	Observation (NF F 50-25)
Caractéristique géométrique : Longueur :	6	200 + 6 mm	1.7	200 + 6 mm	201	C	C
Caractéristique géométrique : Largeur :	6	165 ± 2 mm	1.7	165 ± 2 mm	164	C	C
Caractéristique géométrique : Epaiseur :	6	9 + 0,5 mm	1.7	9 + 0,5 mm	9,4	C	C
Caractéristique géométrique : Equirage :	6	± 1 mm	1.7	± 2 mm			
Caractéristique d'aspect et de santé	7	1) Surface lisses 2) Bords nets 3) Cannelures sont ouvertes	/	/		/	
Caractéristique mécanique : Dureté :	8.1	75 ± 5 DIDC	1	Dureté ≥ 65 Shore A	72	C	C
Traction : Avant vieillissement : Contrainte min à la rupture	8.3	≥ 14 Mpa / 140 daN/cm²	3	≥ 12 Mpa / 120 daN/cm²	/		
Traction : Avant vieillissement : Allongement min à la rupture	8.3	≥ 300 %	3	≥ 250 %	2872,2	C	C
Traction :Avant vieillissement : Contrainte pour un allongement de 100%	8.3	[4,5 , 7,5] Mpa/ [45 , 75] daN/cm²	4	[3 , 5] Mpa/ [30 , 50] daN/cm²	51,8	NC	C
Après vieillissement : Contrainte min à la rupture	/	/		≥ 10 Mpa / 100	102	C	/
Après vieillissement : Allongement min à la rupture	/	/		≥ 180 %	1239,25	C	/
Après vieillissement : - Contrainte pour un allongement de 100%	/	/		Ne doit pas différer de plus de 40% de la valeur trouvée avant vieillissement	58,97	C	
Conservation des caractéristiques dans le vieillissement : A=(*contrainte à la rupture aprés vieillissement*)/ (*contrainte à la rupture avant vieillissement*)*100%	8.3	A [80,120] %	3	A ≥70 %	#######		NC
Conservation des caractéristiques dans le vieillissement : B=(Allongement à *la rupture aprés vieillissement*)/ (Allongement à *la rupture avant vieillissement*)*100%	8.3	B [70,130] %	3	B ≥ 60 %	43,1464	NC	NC
Conservation des caractéristiques dans le vieillissement : C=(Contrainte pour un allongement de 100% *aprés vieillissement*)/(Allongement à *la rupture avant vieillissement*)*100%	8.3	C [60,140] %	3	/	65	/	NC
Déformation rémanente après allongement	8.4.1	DA ≤ 20%				C	
Déformation rémanente après compression	8.4.2	DC ≤30%				C	
Résistance électrique	8.5	R ≥100 MΩ				NC	

Annexe 03 :Logigramme des procédés de fabrication de semelle de rails .




Transport de gomme vvers la calandre
opérateurs
manuellement
Passage de gomme entre les cylindres
opérateurs
calandre
Revêtement de gomme par polyéthylène
opérateurs
suiveur
Feuille enroulée
Client externe
Atelier PCM

Annexe 04 :Norme française NF F50-025 .

NOR le 01/07/2019 à 18:19
ur : ANOR
Date livraison : mardi 2 juillet 2019 11:50:15
Client : GROUPE ENPC TRECYPLAST

ISSN 0335 - 3931

norme française

NF F 50-025
Septembre 1994

Indice de classement : **F 50-025**

Installations fixes ferroviaires

Semelles sous rail en caoutchouc

E : Railway fixed equipment - Rubber pads

D : Ortsfeste Bahnanlagen - Schienenunterlagsplatten aus gummi

Norme française homologuée par décision du Directeur Général de l'AFNOR le 5 août 1994 pour prendre effet le 5 septembre 1994.

correspondance

À la date de publication du présent document, il n'existe pas de norme ou de projet de norme européenne ou internationale, traitant du même sujet. Toutefois, le présent document est techniquement équivalent à la fiche UIC 864.5 traitant de la fourniture de semelles à poser sous rails.

analyse

Le présent document définit les caractéristiques ainsi que les conditions d'homologation et de réception des semelles sous rail en caoutchouc, utilisées avec les systèmes de fixation du rail sur les traverses en bois, en béton ou métalliques.

descripteurs

Thésaurus International Technique : matériel fixe de chemin de fer, voie ferrée, rail, traverse, dispositif de protection, produit en caoutchouc, désignation, caractéristique de fonctionnement, dimension, caractéristique mécanique, caractéristique électrique, essai, vérification, marquage, emballage.

modifications

corrections

éditée par le Bureau de Normalisation des Chemins de Fer (BNCF), 15 rue Traversière 75571 PARIS CEDEX 12 tél : (1) 40 19 15 03
diffusée par le BNCF et l'association française de normalisation (afnor), tour europe 92049 Paris la défense CEDEX 7 tél : (1) 42 91 55 55

Édition MIT

1er tirage 94-10

...NOR le 01/07/2019 à 18:19
...ur : ANOR
Date livraison : mardi 2 juillet 2019 11:50:15
Client : GROUPE ENPC TRECYPLAST

1 Domaine d'application

La présente norme fixe les caractéristiques fonctionnelles et les conditions de contrôle des semelles en caoutchouc à intercaler entre les rails et les selles ou entre les rails et les supports (bois, béton ou métal). Elles sont destinées à répartir les pressions au niveau des tables d'appui des rails et à protéger le béton des traverses des chocs des roues sur le rail.

2 Références normatives

Ce document comporte par référence datée ou non datée des dispositions d'autres publications. Ces références normatives sont citées aux endroits appropriés dans le texte et les publications sont énumérées ci-après. Pour les références datées, les amendements ou révisions ultérieurs de l'une quelconque de ces publications ne s'appliquent à cette norme que s'ils y ont été incorporés par amendement ou révision. Pour les références non datées, la dernière édition de la publication à laquelle il est fait référence s'applique.

NF F 01-802	Matériel roulant ferroviaire - Classification et définition des essais.
NF T 46-002	Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique - Essai de traction.
NF T 46-003	Caoutchouc et élastomères analogue - Essai de dureté internationale des caoutchoucs vulcanisés.
NF T 46-009	Elastomère vulcanisés - Essai de déformation rémanente après allongement constant aux températures normales et élevées.
NF T 46-011	Caoutchouc vulcanisé ou thermoplastique - Détermination de la déformation rémanente après compression aux températures ambiantes, élevées ou basses.

3 Désignation

Les semelles sont désignées par :
- l'appellation "semelles sous rail en caoutchouc",
- les dimensions en millimètres : longueur x largeur x épaisseur,
- la référence à la présente norme.

EXEMPLE :
Semelle sous rail en caoutchouc de 180 x 165 x 9 - NF F 50-025.

4 Matière constitutive

Les semelles sont fabriquées en caoutchouc vulcanisé naturel ou synthétique.

5 Fabrication

Le fabricant est libre du choix du procédé de fabrication qui doit permettre d'obtenir les caractéristiques spécifiées par la présente norme.

6 Caractéristiques géométriques

Les dimensions des semelles sont spécifiées par les dessins joints à la commande.
Sauf indication particulière du plan ou de la commande, les tolérances de fabrication à respecter sont les suivantes :

- longueur : $^{+ 6 \text{ mm}}_{0}$
- largeur : ± 2 mm

AFNOR le 01/07/2019 à 18:19
Pour : I ANOR
Date livraison : mardi 2 juillet 2019 11:50:15
Client : GROUPE ENPC TRECYPLAST

- épaisseur : $^{+\ 0,5\ mm}_{0}$.

- équerrage : ± 1 mm à l'issue de la mesure définie au paragraphe 13.1.

7 Caractéristiques d'aspect et de santé

Les semelles doivent présenter des surfaces lisses et exemptes de défaut.
Les bords doivent être nets.
Si des cannelures sont prévues, elles doivent être ouvertes sur toute leur longueur et aux extrémités.
A l'état de livraison, les surfaces des semelles ne doivent pas conserver de traces de produit démoulant pouvant nuire au bon collage des semelles sur les traverses en béton.

8 Caractéristiques mécaniques et électriques

8.1 Dureté

A l'issue de l'essai défini au paragraphe 13.3, la valeur médiane des cinq mesures sur chaque semelle doit être égale à 75 ± 5 DIDC.

8.2 Courbe pression-déformation

A l'issue de l'essai défini au paragraphe 13.4, les courbes pression-déformation obtenues doivent, pour chaque semelle soumise à l'essai, se situer entre les deux courbes limites définies à l'annexe A.

8.3 Traction

A l'issue de l'essai défini au paragraphe 13.5, les résultats à obtenir sont indiqués au tableau 1.

Tableau 1 : Essai de traction

Contrainte minimale à la rupture avant vieillissement (Mpa)	Allongement minimal à la rupture avant vieillissement (%)	Contrainte pour un allongement de 100 % avant vieillissement (Mpa)	A (%)	B (%)	C (%)
14	300	de 4,5 à 7,5	de 80 à 120	de 70 à 130	de 60 à 140

$$A = \frac{\text{Contrainte à la rupture après vieillissement}}{\text{Contrainte à la rupture avant vieillissement}} \times 100$$

$$B = \frac{\text{Allongement à la rupture après vieillissement}}{\text{Allongement à la rupture avant vieillissement}} \times 100$$

$$C = \frac{\text{Contrainte pour un allongement de 100 \% après vieillissement}}{\text{Contrainte pour un allongement de 100 \% avant vieillissement}} \times 100$$

3

AFNOR le 01/07/2019 à 18:19
par : AFNOR
Date livraison : mardi 2 juillet 2019 11:50:15
Client : GROUPE ENPC TRECYPLAST

8.4 Thermoplasticité

8.4.1 Déformation rémanente après allongement

La valeur médiane des 3 mesures relevées suivant les prescriptions du paragraphe 13.6.1, doit être inférieure ou égale à 20 %.

8.4.2 Déformation rémanente après compression

La valeur médiane des 3 mesures relevées suivant les prescriptions du paragraphe 13.6.2, doit être inférieure ou égale à 30 %.

8.5 Résistance électrique

La résistance électrique entre les électrodes B et C mesurée suivant les prescriptions du paragraphe 13.7, doit être supérieure à 100 MΩ.

9 Qualification des fabricants

Les semelles relevant de la norme ne doivent provenir que de fabricants qualifiés par le client.

10 Homologation

La fabrication et la fourniture des semelles doivent subir la procédure d'homologation conformément aux prescriptions définies par le client.

11 Maîtrise et surveillance de la qualité des fabrications

Le fabricant doit mettre en oeuvre une organisation, des méthodes et des moyens lui permettant d'assurer la qualité des fabrications et le contrôle des fournitures destinées au client.
Le client s'assure par des actions spécifiques d'audit, de surveillance ou de contrôle, exercées dans les établissements du fabricant, de l'efficacité des dispositions mises en oeuvre.
Les modalités d'intervention retenues par le client en fonction de sa propre réglementation sont précisées à la commande.

12 Essais

12.1 Nature des essais

Le tableau 2 énumère les essais et les vérifications à réaliser dans tous les cas par le fabricant et en indique la nature.
Ces essais et vérifications sont regroupés, suivant leur nature, en :

- essais de type,
- essais de série,

qui sont définis par la norme NF F 01-802.

12.1.1 Essais de type

Les essais de type sont destinés à vérifier la conformité à la définition du produit. La nature et la consistance des essais de type sont définies par la présente norme, éventuellement complétées par des documents particuliers (dessins, notices, etc.).
Le produit testé lors des essais de type doit être représentatif de la fabrication de série.

AFNOR le 01/07/2019 à 18:19
Pour : I ANOR
Date livraison : mardi 2 juillet 2019 11:50:15
Page Client : GROUPE ENPC TRECYPLAST
NF F 50-025

Les essais de type sont réalisés sous la responsabilité du fabricant. Ils ne peuvent être effectués qu'après accord du client sur les moyens à mettre en oeuvre et le lieu de leur réalisation. Ils sont suivis dans leur ensemble par les représentants du client.

12.1.2 Essais de série

Les essais de série sont destinés à vérifier la constance des caractéristiques techniques et sont effectués par le fabricant sur chaque lot de fabrication.
Les essais de série peuvent être réalisés, sauf dispositions contraires à la commande, en dehors de la présence du représentant du client. Dans tous les cas, les résultats des essais sont communiqués ou tenus à la disposition de ce dernier.

Tableau 2 : Essais de série

Essai	Paragraphe précisant les caractéristiques	Essai de type	Essai de série
Caractéristiques géométriques	6	X	X
Caractéristiques d'aspect et de santé	7	X	X
Caractéristiques mécaniques et électriques			
- Dureté	8.1	X	X
- Courbe pression-déformation	8.2	X	X
- Propriété de rupture et d'allongement	8.3	X	X
- Thermoplasticité	8.4	X	X
- Résistance électrique	8.5	X	X

12.2 Résultats des essais

Tout résultat d'essai non conforme entraîne :
- dans le cas d'essais de type, une éventuelle remise en cause de l'homologation et, s'il y a lieu, le refus du lot correspondant,
- dans le cas d'essais de série, le refus du lot correspondant.

12.3 Proportion des essais

12.3.1 Essais de type

La proportion des essais de type à effectuer lors de la procédure d'homologation est fixée par le client.
Les essais de type peuvent être renouvelés, totalement ou en partie, au gré du client dans les cas suivants :
- reprise de la fabrication après une interruption supérieure à 2 ans,
- dérive de la qualité,
- mauvaise tenue en service,
- modification du processus de fabrication ou de la nature du produit.

12.3.2 Essais de série

Il est effectué une série complète d'essais par lot défini au paragraphe 12.4.
Le client se réserve le droit d'effectuer par sondage, sur les fournitures de série, des vérifications sur chacune des caractéristiques.

GOR le 01/07/2019 à 18:19
par : I ANOR
Date livraison : mardi 2 juillet 2019 11:50:15
Client : GROUPE ENPC TRECYPLAST

12.4 Lotissement

Les semelles de mêmes dimensions, de mêmes caractéristiques et faisant l'objet d'une même campagne de fabrication forment un lot.
La taille du lot doit être inférieure ou égale à 10 000 pièces.

12.5 Prélèvement des échantillons

Les échantillons destinés à une série d'essais de type ou de série sont prélevés au hasard dans la fabrication courante au nombre de dix sept et repérés de façon indélébile :

- par le représentant du client dans tous les cas d'essais de type ainsi que pour les essais effectués à titre de sondage,
- par l'agent de la surveillance de la qualité du fabricant pour les essais de série.

Les essais, pour autant que leurs modalités ne soient pas en contradiction avec les prescriptions de la présente norme, sont effectués à la température de 21° C ± 3° C.

13 Exécution des vérifications et essais

13.1 Vérification des caractéristiques géométriques

Les dimensions spécifiées par les dessins joints à la commande et le respect des tolérances indiquées à l'article 6 sont vérifiés à l'aide d'instruments usuels appropriés à l'ordre de grandeur et au niveau de précision requis.
La vérification de l'équerrage est réalisée à l'aide :

- d'un marbre,
- d'une équerre de précision en acier, parfaitement rigide (erreur inférieure à 0,02 mm à 300 mm de l'angle) et dont les branches ont une longueur supérieure à la plus grande dimension des semelles à vérifier,
- d'une cale d'épaisseur 1 mm.

La semelle est maintenue en contact avec le marbre par un de ses côtés. L'équerre est positionnée sur le marbre de façon à être dans le même plan que la semelle et à obtenir un contact entre sa branche verticale et le côté vertical de la semelle.
Il doit être impossible d'introduire la cale entre les deux surfaces.
Les trois autres côtés de la semelle sont soumis à la même vérification.

13.2 Aspect et santé

Les vérifications de l'aspect et de la santé sont effectuées visuellement dans les conditions normales de vision.
Les prescriptions de l'article 7 doivent être respectées.

13.3 Dureté

La mesure de la dureté est effectuée selon la norme NF T 46-003 sur trois semelles entières à l'état de présentation.
La dureté est relevée à un centimètre au moins des bords de la semelle et, le cas échéant, entre les cannelures, en cinq points différents ; la semelle doit être posée à plat sur une autre semelle de même catégorie reposant elle-même sur une table ou une surface bien plane.
Les résultats à obtenir doivent être conformes aux prescriptions de paragraphe 8.1.

6

AFNOR le 01/07/2019 à 18:19
Pour : AFNOR
Date livraison : mardi 2 juillet 2019 11:50:15
Client : GROUPE ENPC TRECYPLAST

13.4 Courbe pression-déformation

Le laboratoire doit être équipé d'un dynamomètre permettant l'enregistrement de la courbe pression-déformation.
L'essai est effectué sur deux semelles entières à l'état de présentation.
La semelle à essayer est placée entre deux plateaux métalliques indéformables dont les surfaces ont été soigneusement dressées.
Deux feuilles de papier émeri de grain P 600 sont intercalées entre la semelle et les plateaux.
L'ensemble est soumis à deux compressions préalables à une vitesse de 2 mm/min jusqu'à 11 MPa ; la courbe d'écrasement est enregistrée lors de la troisième compression.
L'origine des déformations correspond à la valeur obtenue pour une pression de 0,4 MPa.
Un essai "à blanc" peut être nécessaire pour tenir compte d'une déformation éventuelle du bâti de la machine d'essais.
Les résultats à obtenir doivent être conformes aux prescriptions du paragraphe 8.2.

13.5 Traction

L'essai est conduit selon les dispositions de la norme NF T 46-002.
Deux éprouvettes haltères type H 2 sont prélevées dans chacune des cinq semelles réservées à l'essai.
Les valeurs suivantes sont relevées avant et après vieillissement de 96 heures à 100 ° C :

- contrainte à la rupture,
- allongement à la rupture,
- contrainte pour un allongement de 100 %.

Les valeurs médianes de chaque série de cinq mesures sont utilisées pour calculer les rapports de conservation des caractéristiques mécaniques définies au tableau 1.
Les résultats à obtenir doivent être conformes aux prescriptions du paragraphe 8.3.

13.6 Thermoplasticité

13.6.1 Déformation rémanente après allongement

Dans chacune des trois semelles est prélevée une éprouvette à têtes élargies (T 50) selon la norme NF T 46009 ou haltère type H 2 selon la norme NF T 46-002. La longueur de référence est de 20 mm.
Ces éprouvettes sont soumises à un allongement de 50 % pendant 24 heures à 100 ° C ± 1 ° C selon les prescriptions de la norme NF T 46-009.
Leur "débridage" est réalisé après refroidissement et la mesure de la longueur de référence est effectuée après un temps de repos compris entre 24 heures et 48 heures.
La déformation rémanente est calculée à l'aide de la formule :

$$D = \frac{L_r - L_o}{L_o} \times 100$$

avec : L_r = longueur de référence après reprise,
L_o = longueur initiale (20 mm).
Les résultats à obtenir doivent être conformes aux prescriptions du paragraphe 8.4.1.

AFNOR le 01/07/2019 à 18:19
pour : I ANOR
Date livraison : mardi 2 juillet 2019 11:50:15
Client : GROUPE ENPC TRECYPLAST

13.6.2 Déformation rémanente après compression

Dans chacune des trois semelles est prélevée une pastille circulaire de 37 mm de diamètre, centrée dans l'axe d'une cannelure.
L'épaisseur de chaque pastille est mesurée à l'aide d'un micromètre dont la touche de 16 mm de diamètre exerce une pression de 50 kPa.
Ces éprouvettes sont soumises à une compression de 50 % pendant 24 heures à 100° C ± 1° C selon les prescriptions de la norme NF T 46-011.
Leur "débridage" est réalisé après refroidissement et la mesure de l'épaisseur est effectuée après un temps de repos de 24 heures à 48 heures.
La déformation rémanente est calculée à l'aide de la formule :

$$C = \frac{e_0 - e_r}{e_0} \times 100$$

avec : e_r = épaisseur après reprise,
e_0 = épaisseur initiale.
Les résultats à obtenir doivent être conformes aux prescriptions du paragraphe 8.4.2.

13.7 Résistance électrique

La mesure est effectuée :
- sur une semelle après un séjour de 24 heures dans une atmosphère de 21° C ± 3° C et une humidité relative de 50 %,
- sur une autre semelle après immersion de 48 heures dans l'eau.

Préalablement à la mesure, chacune des faces des semelles à essayer est frottée légèrement à la toile émeri fine, afin d'enlever les couches minces superficielles d'isolants dont elle peut éventuellement être recouverte.
La semelle à essayer (voir figure 1) est placée sur une électrode métallique (fer ou laiton) de dimensions au moins égales à celles de cette semelle.
Sur la surface supérieure de la semelle sont placés, concentriquement, un disque métallique (fer ou laiton) de 62 ± 1 mm de diamètre extérieur et recevant une charge de 500 N et un anneau de 72 mm de diamètre intérieur et 92 mm de diamètre extérieur, ces deux pièces ayant une hauteur de 30 mm environ. Le raccordement de ces électrodes au circuit de mesure est effectué suivant le schéma donné par la figure 1.
La mesure est effectuée sous une tension comprise entre 200 et 250 Volts après 60 secondes de mise sous tension ; elle est répétée après inversion du sens du courant.
On prend pour résultat la moyenne des deux lectures.
Pour l'essai après immersion, la semelle est immergée 48 heures dans un bain d'eau distillée à la température ambiante. A sa sortie du bain, la semelle est essuyée à l'aide d'un chiffon sec ou de papier buvard, de façon à éliminer toute trace superficielle d'eau, notamment au fond des cannelures. La semelle est aussitôt soumise aux essais dans les mêmes conditions que pour la semelle à l'état de réception.

AFNOR le 01/07/2019 à 18:19
Pour : IANOR
Date livraison : mardi 2 juillet 2019 11:50:15
Client : GROUPE ENPC TRECYPLAST
NF F 50-025

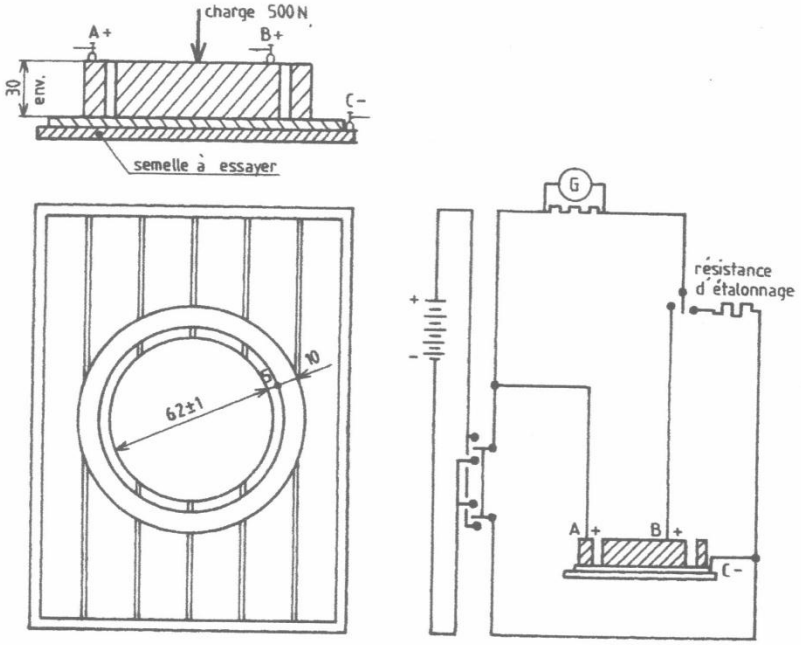


Figure 1 : Essai de résistance électrique

Les résultats à obtenir doivent être conformes aux prescriptions du paragraphe 8.5.

14 Marquage

Chaque semelle doit porter sur une de ses faces, en creux ou en relief :
- la marque du fabricant,
- les deux derniers chiffres de l'année de fabrication,
- l'indication du trimestre de fabrication.

15 Conditionnement

15.1 Emballage

Sauf indication contraire portée à la commande, les semelles de 9 mm sont livrées par paquets de 50 pièces et les semelles de 4,5 mm par paquets de 100 pièces placées à plat les unes sur les autres et ligaturées par deux rubans disposés dans deux plans perpendiculaires. Chaque paquet ne doit contenir que des semelles appartenant à un même lot.

AFNOR le 01/07/2019 à 18:19
Par : AFNOR
Date livraison : mardi 2 juillet 2019 11:50:15
Client : GROUPE ENPC TRECYPLAST
NF F 50-025

Annexe A (normative) .

Courbes limites "pression-déformation" sous charges croissantes

