

**LRCCP**

60, rue Auber
94408 Vitry-sur-Seine Cedex

Tél. : +33 1 49 60 57 57
Fax : +33 1 49 60 70 66

www.lrccp.com
commercial@lrccp.com

PROJET

Rapport d'études n° **G0174J**
15 novembre 2016

Factices

LEFRANT RUBCO

Rapport diffusable et public depuis le 05/12/2018



SOMMAIRE

I. Introduction	3
II. Formulation.....	4
III. Résultats.....	6
III. 1. Propriétés rhéométriques.....	6
III. 2. Propriétés mécaniques	9
III. 3. Comportement thermique.....	11
IV. Conclusion générale	12
V. Suite à donner.....	13

I. INTRODUCTION

Dans le cadre du projet BIOPROOF, le LRCCP étudie l'influence de produits biosourcés dans des formulations génériques de caoutchoucs en comparaison avec des produits équivalents d'origine minérale ou pétrolière.

Les factices sont des additifs biosourcés à base d'huile végétale (soja, ricin ou colza par exemple) pouvant être comparés partiellement aux plastifiants. Ils sont issus de la réticulation de ces huiles insaturées en présence de soufre ou de chlorure de soufre par exemple.

D'après la littérature, les factices peuvent être utilisés dans l'industrie du caoutchouc pour améliorer la résistance à l'ozone, diminuer la viscosité de Mooney, ou encore améliorer les propriétés d'écoulement lors de la mise en œuvre (jouant le rôle de dispersant).

La société LEFRANT-RUBCO a proposé au LRCCP d'évaluer différents factices dans des formules de caoutchoucs. Deux grades ont été sélectionnés pour des applications dans le domaine du pneumatique : **Brun BO ½ gras** et **Neofax A**.

Ces deux factices sont issus principalement de la vulcanisation de l'huile de colza avec du soufre paillette :

- Le factice Brun BO ½ gras est étendu à 21 % avec de l'huile minérale. Il se présente sous la forme d'une poudre brune.
- Le Neofax A se présente sous la forme d'une poudre brune foncé.

Cette étude a pour but d'étudier l'introduction de factice dans une formule pneu en comparaison avec une formule témoin sans factice. Les propriétés rhéométriques et mécaniques ainsi que la tenue au vieillissement à l'air sont analysées.

Le tableau 1 présente les caractéristiques communiquées par LEFRANT-RUBCO pour ces deux grades.

Factice	Lot	Date de fabrication	Extrait par solvant (%)	Soufre libre (%)	Taux de cendres (%)	Huile minérale (%)
Brun BO ½ gras	1502393	15/12/2015	40,3	0,5	< 0,1	21
Neofax A	16043293	12/04/2016	26,6	0,55	< 0,1	0

Tableau 1 : Caractéristiques des factices testés

II. FORMULATION

Les mélanges ont été réalisés sur la base d'une formulation générique NR/BR pneumatique en ajoutant 10 % (en partie pondérale) de chaque factice par rapport au total de la formule de référence.

La formulation se compose d'un coupage 80/20 caoutchouc naturel (NR, grade industriel) / polybutadiène (BR), de noir de carbone renforçant (N330), d'une huile naphténique, de deux protecteurs et d'un système de vulcanisation conventionnel. Le tableau 2 présente les différentes formules utilisées :

Rôle	Ingrédients	Témoin	Factices
<i>Elastomère</i>	NR 10 CV 60	80	80
	BR 1220	20	20
<i>Charge</i>	N330	50	50
Factice	Brun BO1/2 gras ou Neofax A		17,5
<i>Plastifiant</i>	Huile naphténique Nytex 820	15	15
<i>Activateur de la réaction de vulcanisation</i>	ZnO	3	3
	Acide stéarique	1	1
<i>Protecteur - Antioxydant</i>	6PPD	1,2	1,2
	Antilux 500	1,2	1,2
<i>Agent de vulcanisation</i>	Soufre	1,4	1,4
<i>Accélérateur de la réaction de vulcanisation</i>	N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulfenamide (CBS)	2,5	2,5
	Total	174,8	192,8

Tableau 2 : Formule générique NR/BR

Ces trois mélanges ont été réalisés avec le même protocole qui est décrit dans le tableau 3 ci-dessous.

Instruction de mélangeage :

- Réalisation des mélanges dans un mélangeur interne (MI) tangentiel de 1,5 L
- Coefficient de remplissage de 0,80
- Vitesse des rotors à 60 tr/min et température de consigne à 60 °C.

Temps (min)	Opération phase 1
0:00	NR + BR
1:00	6PPD + Antilux 500 + ZnO + Acide stéarique
1:30	1/2 N330 + Nytex 820
2:30	1/2 N330 + Factice
3:30	Nettoyage
4:30	Accélération de la vitesse des rotors à 80 tr/min
5:00	Tombée du mélange

Tableau 3 : Protocole de mélangeage lors de la phase 1

Aucune différence particulière n'a été observée lors du mélangeage des deux mélanges composés de factice comme l'illustre les courbes de mélangeage présentées figure 1.

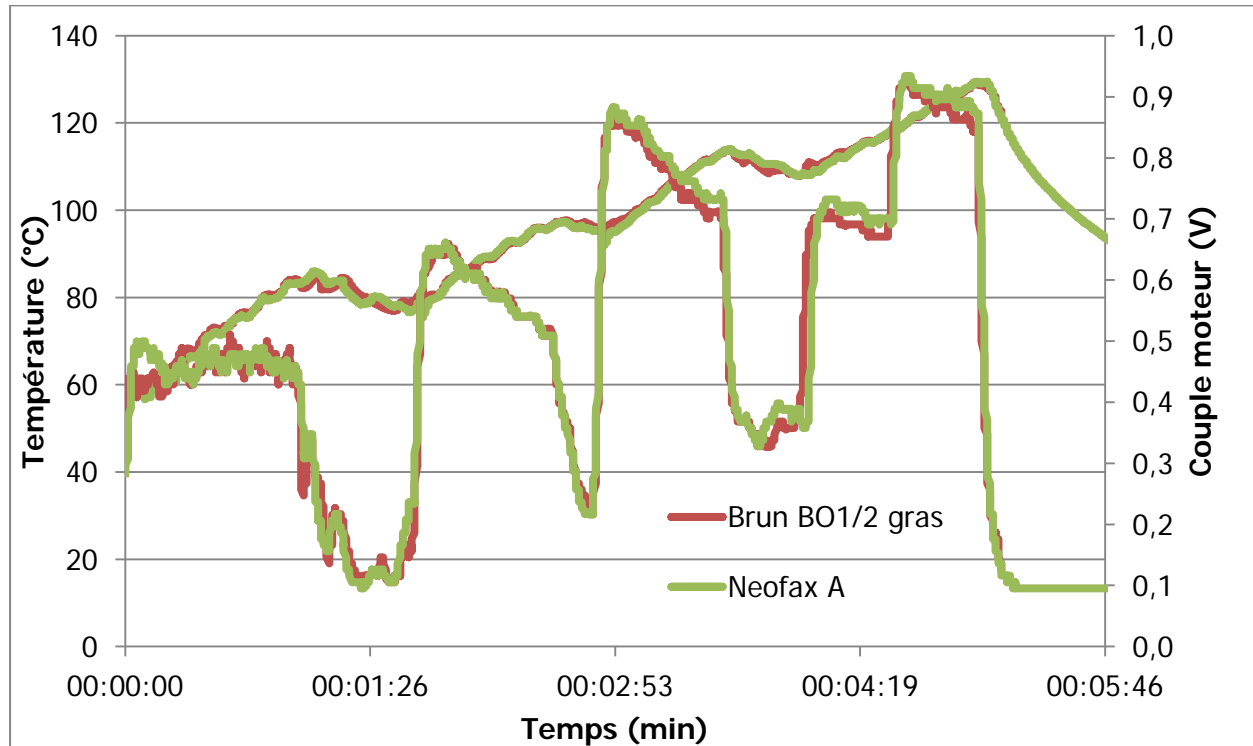


Figure 1 : Courbes de mélange de la phase 1 pour les deux mélanges à base de factice

Une fois le mélange refroidi après la phase 1, l'introduction du soufre puis de l'accélérateur est effectuée sur un mélangeur à cylindres (300 x 700) refroidi.

Des plaques 300 x 300 de 2 mm d'épaisseur ainsi que des plots de DRC et des plaques spécifiques pour l'essai FTFT de chaque mélange ont été moulées à 160 °C au t_{98} pour réaliser les caractérisations mécaniques.

III. RESULTATS

Les résultats des essais rhéométriques, mécaniques mais aussi chimiques et de tenue au vieillissement dans l'air pour les deux mélanges composés de factices sont comparés aux valeurs du mélange témoin moyennées sur plusieurs mélanges distincts.

III. 1. PROPRIETES RHEOMETRIQUES

Les propriétés rhéométriques obtenues pour les trois mélanges sont présentées dans le tableau 4 et la figure 2 ci-dessous :

	Témoin	Brun BO ½ gras	Neofax A
ML (1+4) à 100 °C (MU)	31	26	29
Cmin (dN.m) à 160 °C	1,3	1,2	1,3
Cmax (dN.m) à 160 °C	15,9	13,1	12,8
Cmin - Cmax (dN.m) à 160°C	14,6	11,9	11,5
t _{s2} (min:s) à 160 °C	02:32	01:57	01:40
t ₉₈ (min:s) à 160 °C	06:07	05:12	04:25

Tableau 4 : Propriétés rhéométriques des mélanges

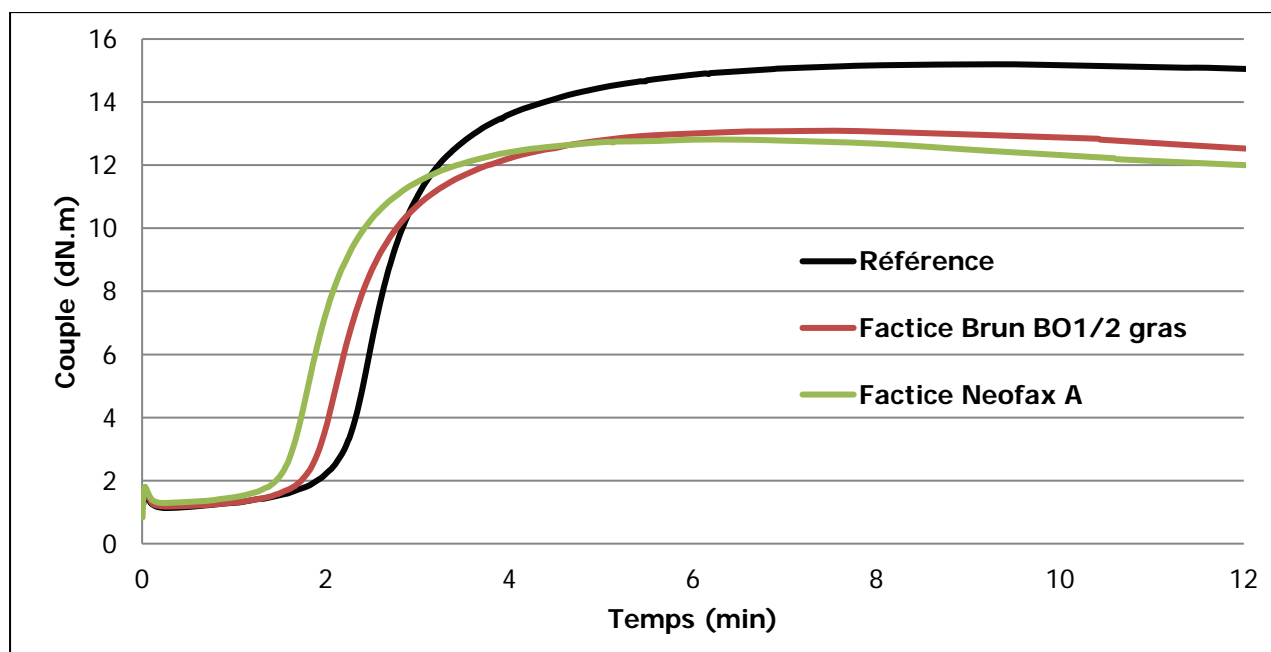


Figure 2 : Rhéogrammes des mélanges à 160 °C

Des évolutions au niveau des propriétés rhéométriques et du comportement à cru sont observées par rapport au mélange témoin.

La viscosité du mélange est faiblement modifiée avec une légère diminution en présence du grade Brun BO ½ gras. Ceci est observable au niveau de la consistance Mooney à 100 °C mais également avec le Cmin à 160 °C. Ceci peut s'expliquer par les 21 % d'huile minérale constituant le factice Brun BO ½ gras.

La présence de factices réduit légèrement le temps optimum de vulcanisation (t_{98}) ainsi que le temps de sécurité (grillage, ts_2).

Une réduction du couple maximum et du ΔC est observée et corroborant la littérature. En effet, cette réduction peut être causée par la consommation d'une partie du système de vulcanisation par les factices eux-mêmes.

Une analyse du taux de gonflement dans un solvant a été conduit afin d'évaluer la densité pontale des différents mélanges (tableau 5).

	Témoin	Brun BO ½ gras	Neofax A
Taux d'extrait après gonflement (cyclohexane) (%)	11,8 $\pm 0,2$	14,2 $\pm 0,1$	13,0 $\pm 0,2$
Taux de gonflement après extraction (cyclohexane) (%)	181 ± 2	188 ± 2	191 ± 2

Tableau 5 : Taux d'extrait et de gonflement des mélanges

L'analyse du taux de gonflement des mélanges à base de factices montre un taux très légèrement supérieur à celui du témoin. La présence de factices semble réduit la densité de réticulation et confirme l'hypothèse que les factices consomment une partie du système de vulcanisation. Ceci est tout de même peu marqué car proche de l'incertitude de l'analyse.

De plus, une extractibilité accrue est également observable en présence des factices et de manière plus marquée en présence du grade Brun BO ½ gras (probablement du aux 21 % d'huile minérale le constituant).

Ceci pourrait être un inconvénient à l'emploi de ces derniers dans des formulations de caoutchoucs en contact de fluide ou de graisse par exemple. Des essais plus spécifiques pourraient être menés afin de caractériser ce comportement.

Les variations de ces propriétés sont représentées dans la figure 3 ci-dessous par rapport au mélange témoin en base 100 (trait noir).

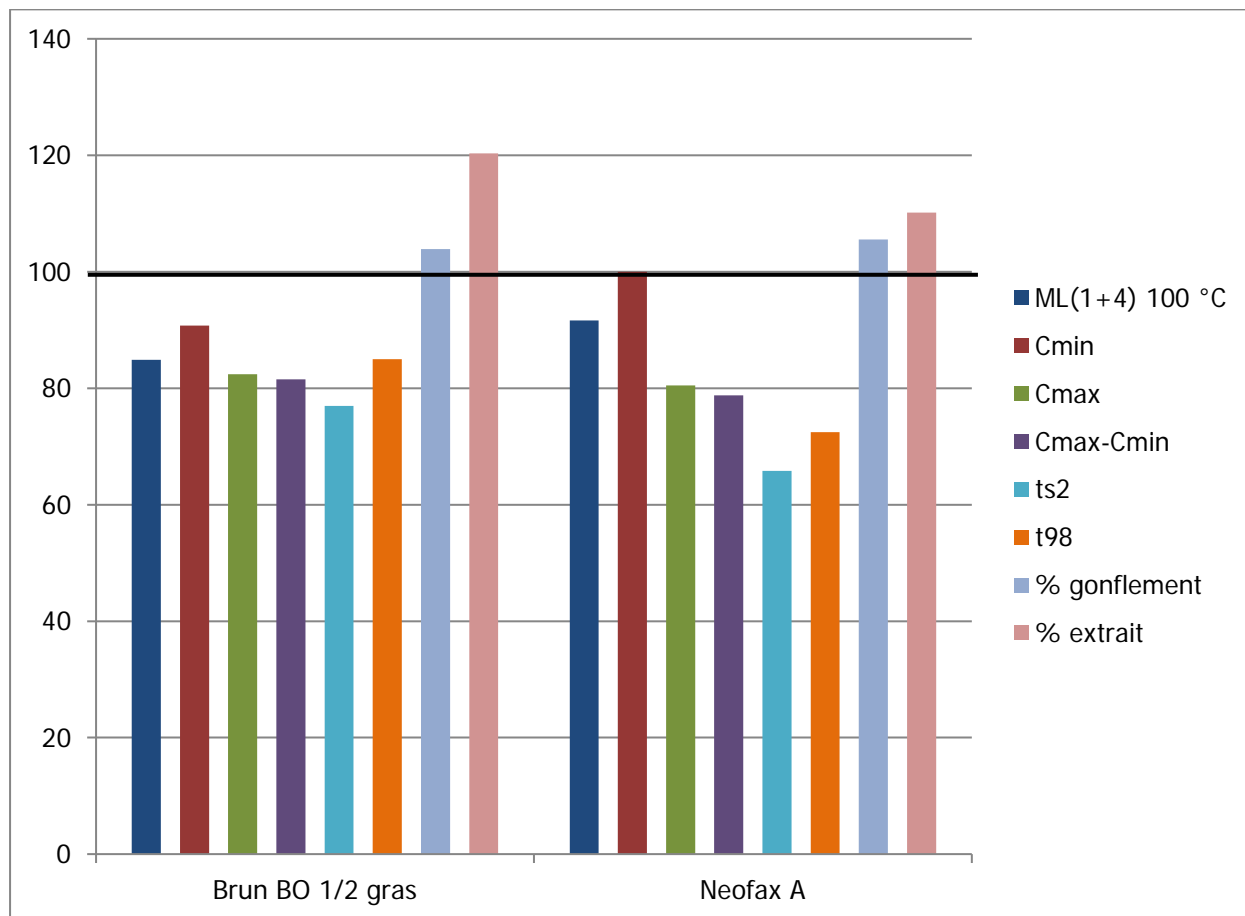


Figure 3 : Variations des propriétés à cru et de gonflement par rapport au témoin en base 100 (trait noir)

III. 2. PROPRIETES MECANQUES

➤ A l'état initial

Les propriétés mécaniques obtenues pour les deux mélanges à base de factice à l'état initial sont présentées dans le tableau 6 et comparées aux valeurs du mélange témoin.

	Témoin	Brun BO ½ gras	Neofax A
Dureté Shore A	57 ^{±1}	53 ^{±0}	54 ^{±0}
Densité	1,10 ^{±0,01}	1,08 ^{±0,00}	1,08 ^{±0,00}
Traction			
Contrainte à la rupture (MPa)	24,1 ^{±1,0}	22,0 ^{±0,6}	22,3 ^{±0,1}
Allongement à la rupture (%)	563 ^{±27}	604 ^{±12}	637 ^{±8}
C100 % (MPa)	1,9 ^{±0,2}	1,7 ^{±0,0}	1,6 ^{±0,0}
C300 % (MPa)	9,5 ^{±0,9}	8,1 ^{±0,1}	7,5 ^{±0,1}
C300/C100	5,0	4,7	4,6
Déchirement Delft (N)	109 ^{±14}	103 ^{±9}	107 ^{±13}
Déchirement Angulaire (kN/m)	84 ^{±9}	86 ^{±3}	80 ^{±4}
*DRC 70 h à 70 °C (%)	29 ^{±3}	45 ^{±2}	48 ^{±3}
FTFT (x10 ³)	97 ^{±4}	112 ^{±6}	150 ^{±15}
*Abrasion (perte de volume) (mm ³)	102 ^{±9}	120 ^{±5}	140 ^{±17}
Résilience de rebond (%)	57 ^{±1}	57 ^{±1}	56 ^{±0}

**plus la valeur est basse meilleure est la propriété.*

Tableau 6 : Propriétés mécaniques des mélanges

La présence de factices a tendance :

- D'un côté à réduire la contrainte à la rupture, les modules 100 et 300 % ainsi que la dureté,
- D'un autre côté, à augmenter l'allongement à la rupture (principalement avec le grade Neofax A).

Ceci va dans le sens **d'un effet « plastifiant » des factices dans cette formule.**

Comme cela était prévisible d'après la littérature, les factices conduisent à une détérioration de la DRC (+ 60 %). Ceci est également le cas pour la résistance à l'abrasion qui est réduit de 18 et 37 % respectivement en présence des deux grades.

Inversement, la tenue à la fatigue en traction (FTFT) semble améliorée en présence des factices avec des augmentations de 15 % avec le BO1/2 gras et de 55 % de Neofax A.

Enfin, la résistance aux déchirements angulaires sans entaille et Delft (avec entaille) et la propriété de rebond ne sont pas modifiées par l'ajout de factice.

Le diagramme radar ci-dessous illustre le comportement de ces 2 mélanges par rapport au témoin en base 100. La dégradation de la DRC et l'amélioration de la FTFT ressortent bien comme discuté ci-dessus.

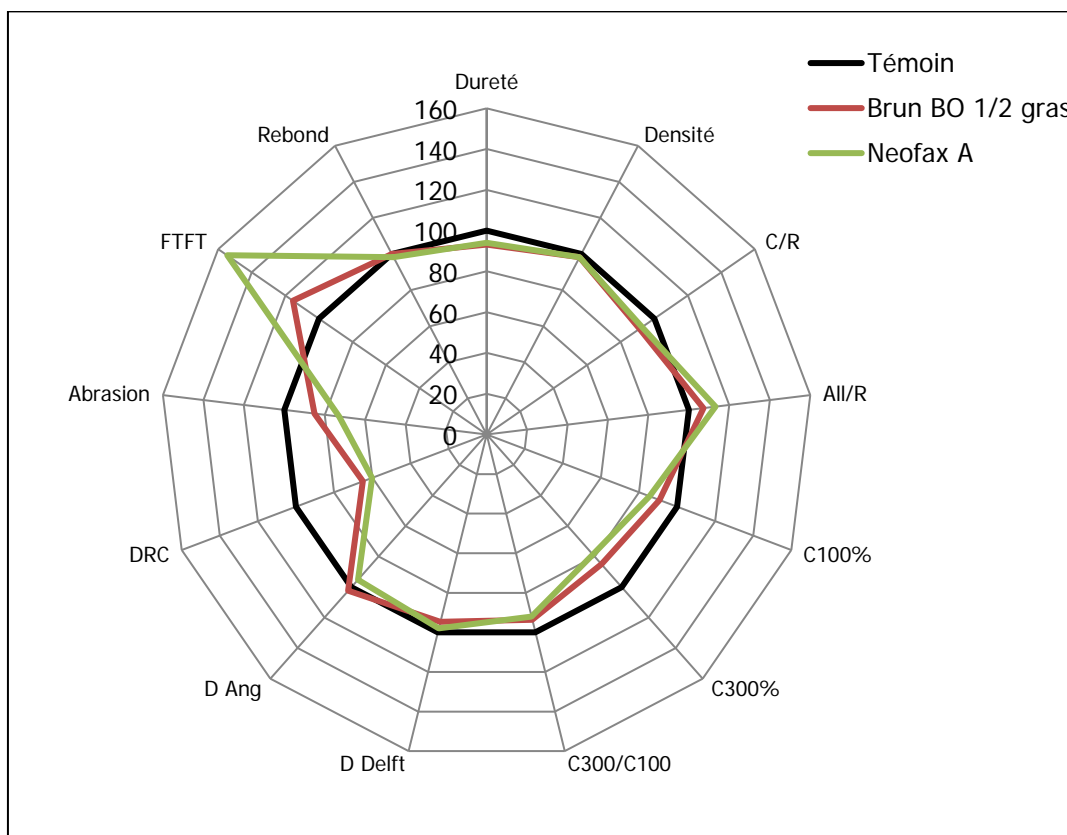


Figure 4 : Diagramme radar des propriétés mécaniques des mélanges par rapport au témoin en base 100

➤ **Après un vieillissement dans l'air**

Les variations des propriétés physiques après un vieillissement dans l'air à 70 °C pendant 70 h ont été comparées (tableau 7) et présentées avec la figure 5 ci-dessous pour chaque mélange.

		Témoin	Brun BO ½ gras	Neofax A
Dureté Shore A (Point)	<i>Valeur</i>	61 ^{±0}	58 ^{±0}	57 ^{±0}
	<i>Variation</i>	+ 3	+ 4	+ 2
Contrainte à la rupture (MPa)	<i>Valeur</i>	25,5 ^{±0,6}	21,0 ^{±0,9}	21,9 ^{±0,3}
	<i>Variation</i>	+ 1,9	-1,0	-0,4
Allongement à la rupture (%)	<i>Valeur</i>	527 ^{±11}	546 ^{±21}	577 ^{±10}
	<i>Variation</i>	- 24	- 57	- 60
C100 % (MPa)	<i>Valeur</i>	2,5 ^{±0,0}	2,0 ^{±0,1}	2,0 ^{±0,1}
	<i>Variation</i>	+ 0,4	+ 0,4	+ 0,4
C300 % (MPa)	<i>Valeur</i>	11,9 ^{±0,1}	9,0 ^{±0,3}	9,0 ^{±0,3}
	<i>Variation</i>	+ 1,6	+ 1,5	+ 1,5

Tableau 7 : Propriétés mécaniques des mélanges après vieillissement dans l'air à 70 °C pendant 70 h

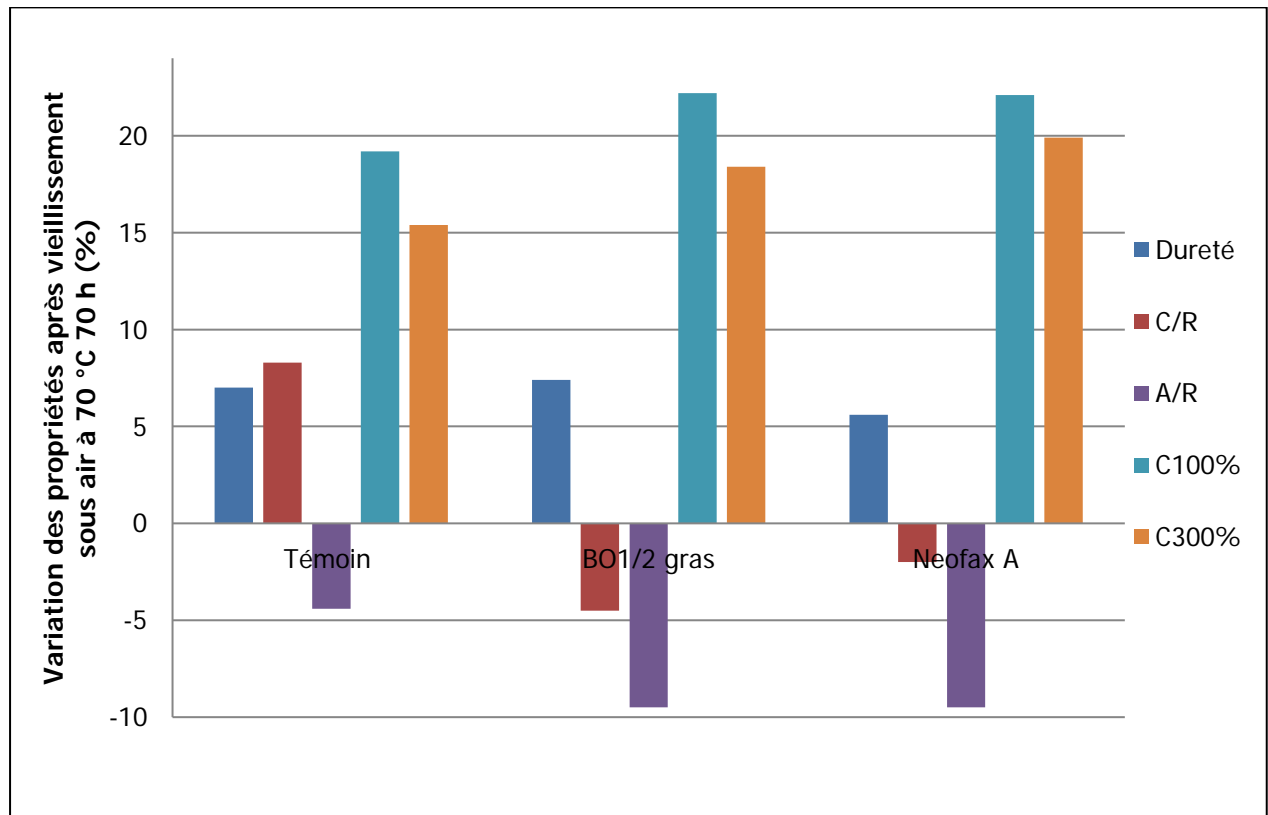


Figure 5 : Variations des propriétés mécaniques après vieillissement dans l'air 70 h à 70 °C

De manière générale, la présence de factices ne modifie pas significativement les variations des propriétés mécaniques lorsque celles-ci sont comparées aux propriétés du mélange sans factice.

La contrainte à la rupture en présence des factices est réduite alors que pour le mélange témoin elle est accentuée après vieillissement. Ceci est l'unique différence à relever.

III. 3. COMPORTEMENT THERMIQUE

Les comportements thermiques des mélanges ont été comparés afin d'évaluer l'influence des factices sur les températures de transition vitreuse (T_g). L'analyse a été conduite de -85 à 180 °C sous azote (tableau 8).

	Témoin	Brun BO ½ gras	Neofax A
T_g (°C)	- 61	- 61	- 61

Tableau 8 : Propriétés thermiques obtenues par DSC

Aucune différence n'est observable entre les trois mélanges sur la plage de température explorée. Les factices n'influencent pas la T_g de ce mélange.

IV. CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour but l'évaluation de deux grades de factices, ou huiles biosourcées vulcanisées, issus du colza, de la société LEFRANT RUBCO dans une formulation NR/BR représentative d'applications dans le domaine pneumatique.

Chacun des deux grades a été introduit dans une formulation témoin à hauteur de 10 % (en pce). Aucun comportement particulier n'a été observé lors de la mise en œuvre de ces mélanges.

En revanche, des variations au niveau des propriétés rhéométriques et mécaniques ont été décelées lors des différents tests menés. Comme l'illustre le diagramme radar (figure 6), l'introduction de ces deux factices a conduit à la modification des propriétés suivantes :

- Baisse très légère de la viscosité,
- Diminution des couples maximums et des ΔC traduisant des densités pontales légèrement réduites dans les deux cas (confirmée par les analyses du taux de gonflement),
- Diminution des temps de vulcanisation et de grillage,
- Réduction des duretés, des contraintes à 100%, 300% et ruptures accompagnée d'augmentations de l'allongement à la rupture,
- Dégradations des propriétés de DRC et d'abrasion,
- Améliorations de la tenue à la fatigue FTFT.

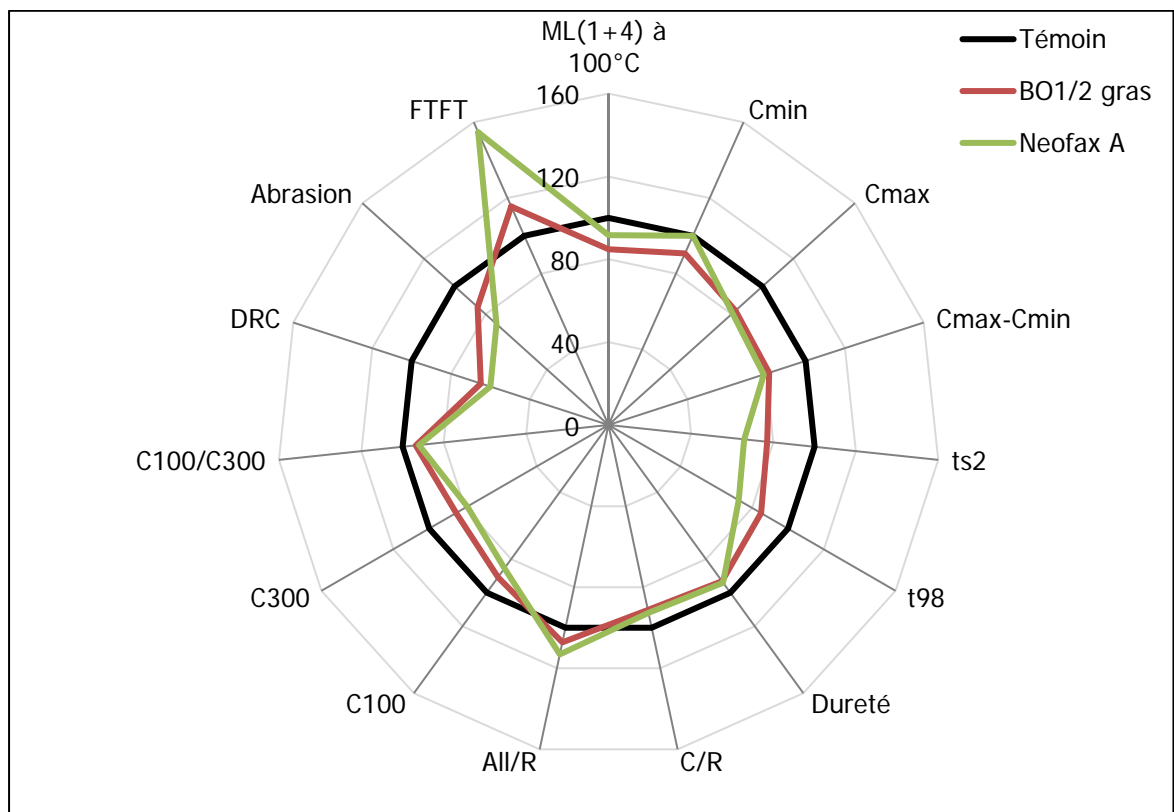


Figure 6 : Diagramme radar des différentes propriétés évaluées

Un effet « plastifiant » des deux grades de factices a donc été observé ainsi qu'une détérioration de la DRC et de la résistance à l'abrasion. La tenue à la fatigue semble pour sa part être améliorée par l'ajout des factices (de manière plus prononcée pour le grade Brun BO ½ gras étendu à l'huile).

Ceci laisse présager des comportements potentiellement intéressants en dynamique ou au niveau du comportement viscoélasticité.

Enfin, l'ajout de factice n'a pas influencé la tenue au vieillissement dans l'air de cette formulation ainsi que les résistances aux déchirements, la résilience et la Tg.

V. SUITE A DONNER

Suite à ces résultats, il pourrait être intéressant de poursuivre cette étude avec des analyses sur les propriétés dynamiques, la propagation de fissure, la tenue aux solvants ou encore à l'ozone.

De plus, deux autres grades sont d'ores et déjà en stock au LRCCP, afin de mener une seconde étude dans une matrice NBR.

Une caractérisation plus approfondie des factices seuls pourrait également permettre une meilleure compréhension des phénomènes et une meilleure sélection des applications et formules ciblées.

Martin HERBLOT
Ingénieur d'études
bioproof@lrccp.com



Florence BRUNO
Responsable de Pôle
bruno@lrccp.com

Pôle Matériaux & Procédés

Pôle Matériaux & Procédés

ANNEXE I - THERMOGRAMME DSC

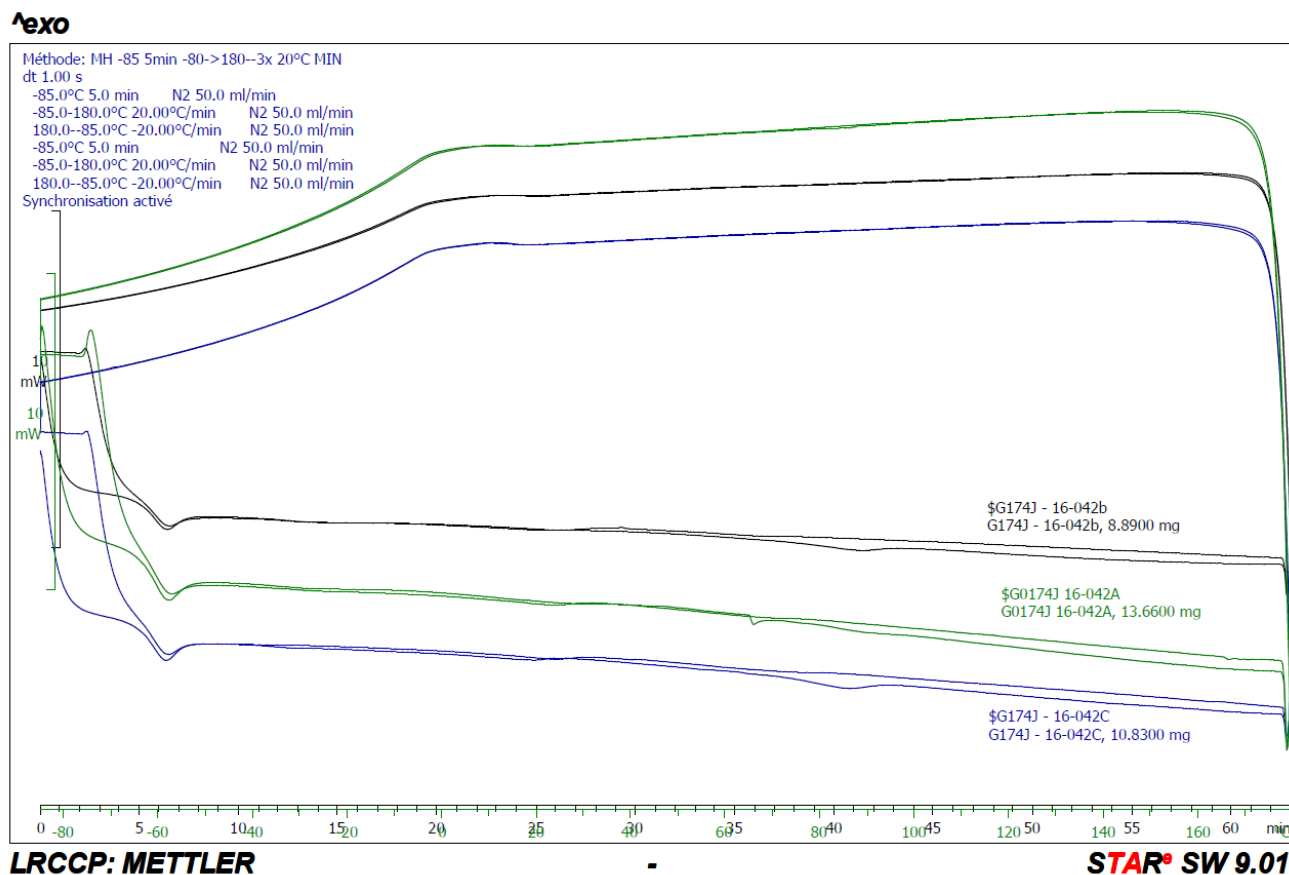
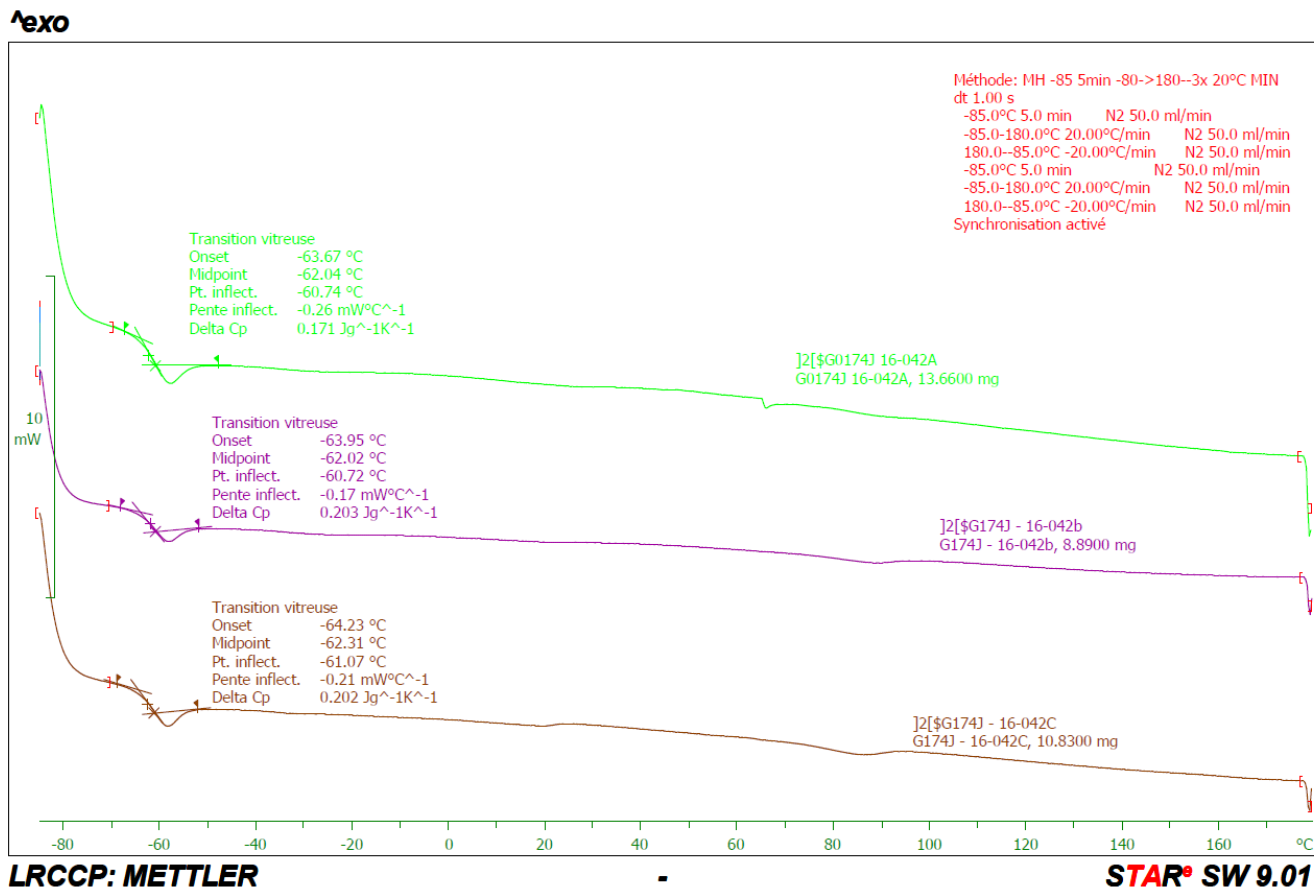


Figure 7 : Thermogrammes DSC des mélanges de -85 à 180 °C
(A : Brun BO ½ gras – B : Neofax A – C : Témoin)



**Figure 8 : Tg par DSC des mélanges de -85 à 180 °C
(A : Brun BO ½ gras – B : Neofax A – C : Témoin)**