



TOGETHER
for a sustainable future

OCCASION

This publication has been made available to the public on the occasion of the 50th anniversary of the United Nations Industrial Development Organisation.



TOGETHER
for a sustainable future

DISCLAIMER

This document has been produced without formal United Nations editing. The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of the Secretariat of the United Nations Industrial Development Organization (UNIDO) concerning the legal status of any country, territory, city or area or of its authorities, or concerning the delimitation of its frontiers or boundaries, or its economic system or degree of development. Designations such as “developed”, “industrialized” and “developing” are intended for statistical convenience and do not necessarily express a judgment about the stage reached by a particular country or area in the development process. Mention of firm names or commercial products does not constitute an endorsement by UNIDO.

FAIR USE POLICY

Any part of this publication may be quoted and referenced for educational and research purposes without additional permission from UNIDO. However, those who make use of quoting and referencing this publication are requested to follow the Fair Use Policy of giving due credit to UNIDO.

CONTACT

Please contact publications@unido.org for further information concerning UNIDO publications.

For more information about UNIDO, please visit us at www.unido.org

15815

Compte Rendu
Conférence Internationale sur le
Caoutchouc Naturel Liquide

216



CONTRACT N° 83 - 34
UNIDO PROJECT N° UF/GLO/81/059
JANUARY 1984 - DECEMBER 1985

DEVELOPMENT OF LIQUID NATURAL RUBBER

"PROCEEDING OF A UNIDO SPONSORED WORKSHOP"
ABIDJAN 20-24 JANUARY 1986

REPUBLIQUE DE COTE D'IVOIRE
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

INSTITUT DE RECHERCHES SUR LE CAOUTCHOUC
I R C A

Département du Centre de Coopération Internationale en
Recherche Agronomique pour le Développement CIRAD

01 B.P. 1536 ABIDJAN 01 REPUBLIQUE DE COTE D'IVOIRE
42 RUE SCHEFFER 75116 PARIS FRANCE

PROGRAMME DE LA CONFERENCE

Lundi 20 Janvier 1986 - matin

Ouverture officielle de la conférence en présence du Ministre de l'Education Nationale et de la Recherche Scientifique, le Dr. Balla Keita, des autorités de Côte d'Ivoire, des représentants de l'UNIDO, de la R.F.A. et de l'IRRDB.

- après-midi

- IRCA-IRAP - M. Boccaccio et Pr. Brosse
"La réaction de dépolymérisation"
- IRCA - M. Sainte-Beuve
"Description et principe de fonctionnement de l'installation pilote de production de caoutchouc liquide"
- IRCA - MM. Allet-Don et Lemoine
"Production de caoutchouc liquide en Côte d'Ivoire à l'échelon pilote"

Mardi 21 Janvier 1986 - matin

- IRCA-IRAP - M. Marteau et Melle Croissandeau
"Applications potentielles du LNR"
- MRPRA - Drs. Bristow, Sears, Wheelans
"Some possible new applications for LNR"
- MRPRA - Dr Allen, et Brice
"Economics aspects of LNR : production and markets"

- afternoon

- RRI - Dr Tillekeratne
Sri Lanka "Studies on the use of solar energy for the preparation of liquide rubber"
- SAPH - M. Bille
"Le caoutchouc naturel en Côte d'Ivoire"
- BPPB - Dr. Budiman
Indonésie "Prospects of domestic rubber usage in Indonesia"

Mercredi 22 Janvier 1986

Journée à l'IRCA - visite et présentation du pilote opérationnel - visite de la plantation.

Jeudi 23 Janvier 1986 - matin

- SCATC - Dr Mei Tongxian
Chine "Some views on the development of liquid natural rubber in China"

IRCA-IRAP - M. Boccaccio
"Le caoutchouc naturel liquide, modifications chimiques par
le chlore et l'anhydride maléique"

IRCA-IRAP - Pr. Brosse
"Le caoutchouc naturel liquide, situation actuelle et pers-
pectives"

- après-midi

Session de clôture en présence du Ministre de l'Education Nationale et de
la Recherche Scientifique de Côte d'Ivoire, le Dr. Balla Keita, des
Ambassadeurs d'Autriche et d'Allemagne, des représentants de l'UNIDO et
de l'IRADB.

Vendredi 24 Janvier 1986 - matin

Visite d'une plantation d'hévéas.

S O M M A I R E

CEREMONIE D'OUVERTURE DE LA CONFERENCE INTERNATIONALE SUR LE CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE

- Allocution de Monsieur de PADIRAC - (IRCA) 1
- Allocution de Monsieur VOUSSEF - (ONUDI) 2
- Allocution de Monsieur ROTIVAL (PNUD) 4
- Allocution du Docteur BALLA KEITA - (COTE d'IVOIRE)
Ministre de l'Éducation Nationale et de la Recherche Scientifique 5
- Allocution de Monsieur de LIVONNIERE - (IRCA) 8

IERE SESSION : PRODUCTION DU CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE

Président : Monsieur KOFFI
Directeur Général de la Compagnie des
Caoutchoucs du Pacifique

- "La Réaction de Dépolymérisation" 12
 - . Messieurs BOCCACCIO et MARTEAU - (IRCA-IRAP)
 - . Professeur BROUSSE - (Université du Maine)
- "Description et Principe de Fonctionnement de l'Installation
Pilote de Production du Caoutchouc Liquide" 26
 - . Monsieur SAINTE FEUVE - (IRCA)

- "Production de Caoutchouc Liquide en Côte d'Ivoire,
à l'Echelon Pilote" 34

- . Monsieur ALLET-DON - (IRCA)
- . Docteur LEMOINE - (IRCA)

2EME SESSION : PROPRIETES ET APPLICATIONS DU CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE

Président : Docteur MULLINS

- " Applications Potentielles du Caoutchouc Naturel Liquide
et Développement en Clientèle" 42

- . Monsieur MARTEAU et Melle CROISSANDEAU (IRCA-IRAP)

- "Some possible New Applications for Liquid Natural Rubber" 65

- . Drs BRISTOW, SEARS, WHEELANS - (MRPRA - Great-Britain)

- "Economic Aspects of Liquid Natural Rubber,
Production and Markets" 79

- . Dr ALLEN - Mr BRICE (MRPRA - Great-Britain)

3EME SESSION - MODIFICATION CHIMIQUE DU CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE
(1ère partie)

Président : Docteur MEITONGXIAN
SCATC - CHINA

- "Studies on the Use of Solar Energy for the Preparation of
Liquid Rubber"

- . Docteur TILLEKERATNE - (Rubber Research Institute - Sri Lanka) 91

- "Le Caoutchouc Naturel en Côte d'Ivoire"

. Monsieur BILLE - (Soc. Africaine de Plantations d'Hévéa)

109

- "Prospects of Domestic Rubber Usage in Indonesia"

. Docteur BUDIMAN - (Bogor Reasearch Institute for Estate Crops)

3EME SESSION : MODIFICATION CHIMIQUE DU CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE
(2ème partie)

Président : Monsieur MONTANO - SUDHEVEA (Brésil)

- "Some Views Of The Development Of Liquid Natural Rubber
In China"

118

. Docteur MEI TONGXIAN

- "Le Caoutchouc Naturel Liquide Modifications Chimiques
par le Chlore et l'Anhydride Maléique"

126

. Monsieur BOCCACCIO

132

- "Le Caoutchouc Naturel Liquide, Situation Actuelle et
Perspectives"

. Professeur BROSSE

149

TABLE RONDE

- Allocution de Monsieur YOUSSEF

167

- Allocution de Monsieur de PADIRAC

- Allocution de Monsieur HOFFMANN

- Allocution de Monsieur FASSINA

- Allocution de Monsieur de PADIRAC

- Allocution de Monsieur TILLEKERATNE

CEREMONIE DE CLOTURE

- Allocution de Monsieur de LIVONNIERE
- "Sommaire et Conclusions de la Conférence ONUDI-IRRDB
 sur le Caoutchouc Naturel Liquide" 171
- Allocution du Docteur BALLA KEITA 179

ANNEXES

Liste des participants

O U V E R T U R E D U W O R K S H O P U N I D O

Allocution de Monsieur R. de PADIRAC

Président du Conseil de Département Caoutchouc IRCA/CIRAD

Vice-Président du Conseil International de la Recherche
et du Développement sur le Caoutchouc Naturel (I.R.R.D.B.)

Nous sommes réunis ici pour examiner ensemble une nouvelle réalisation de l'Industrie du caoutchouc, par l'IRCA au nom de l'I.R.R.D.B. : La production au stade semi-industriel de caoutchouc naturel liquide obtenu à partir de latex des champs.

En tant que Vice-Président de l'I.R.R.D.B., je dois tout d'abord saluer la présence parmi nous de son Excellence le Docteur BALLA KEITA, Ministre de l'Education Nationale et de la Recherche Scientifique, qui n'a cessé de témoigner de l'intérêt qu'il attachait, au nom du Gouvernement de la République de Côte d'Ivoire, à ce projet, le suivant attentivement et nous apportant de précieux encouragements ; chacun sait, en effet, combien la Côte d'Ivoire tient à être à la pointe du progrès scientifique et technique et combien son essor économique remarquable et envié de beaucoup est la conséquence directe de celui-ci.

Le dynamisme et la confiance, qu'a su créer autour de lui le Docteur BALLA KEITA, y ont largement contribué, mais cet essor ne pouvait se développer que dans un climat politique favorable.

Puis-je vous demander, Monsieur le Ministre, au nom de tous les membres de cette conférence, d'exprimer à son Excellence le Président HOUPHOUET-BOIGNY, Chef de l'Etat, le témoignage de notre admiration pour la politique de sagesse qu'il conduit dans ce pays depuis de nombreuses années et que nous espérons voir se poursuivre encore, sous son heureuse autorité, de nombreuses autres années.

Je voudrais, maintenant, au nom des représentants des 11 pays producteurs de caoutchouc appartenant à des instituts membres de l'I.R.R.D.B., exprimer notre reconnaissance à Monsieur YOUSSEF, représentant de l'ONUDI, qui dès nos premières conversations, a conçu tout l'intérêt de ce projet et s'est employé avec ténacité, intelligence et habileté à le soutenir.

Mais rien n'aurait pu être fait sans le financement apporté par la République Fédérale d'Allemagne ; il convient de renouveler nos remerciements au représentant du Gouvernement de celle-ci.

Allocution de Monsieur M. YOUSSEF

Senior Interregional Adviser

Chemical Industries Branch
Division of Industrial Operations
ONUDI / Vienna - Austria

On behalf of the Director General of UNIDO it is my honour and privilege to welcome you all here to participate in the UNIDO Workshop on liquid natural rubber.

UNIDO wishes to thank the Government of the Ivory Coast and his Excellency, Dr BALLA KEITA Minister of Science, Research and Education for kindly hosting the project "Development of Liquid Natural Rubber" in this country as well as for hosting this workshop.

To the International Rubber Research Development Board (IRRD), UNIDO expresses its appreciation for this collaboration.

Special thanks are also due to Institut de Recherches sur le Caoutchouc (IRCA) for the technical work well done. As many of you are aware, this UNIDO project was supported through a special purpose contribution of the Federal Republic of Germany (FRG) to the United Nations Industrial Development Fund. It is through the generous financial contribution from the Government of the FRG that the project has been implemented during the last three years.

Last but not least, UNIDO wishes to thank the resident representative of the UNDP for all the support he has generously given, which has helped to make this project be successful.

As you all know, the principal aim of this workshop is to evaluate the project and to disseminate and exploit the results of the production of liquid natural rubber especially in the rubber producing countries, so as to increase its use in both industrialized and developing countries.

Towards this end it is important to look into the assessment of the industrial applicability of liquid natural rubber and its uses in terms of properties and economics. The workshop presents the results of over two years of work carried out on behalf of UNIDO by IRCA at Le Mans and in the Ivory Coast and MRPRA in the UK.

This project started in 1983 and in March 1985 liquid natural rubber was in production from the pilot plant installed in the Ivory Coast.

The specific aims of this project are :

- a) To increase the competitiveness of natural rubber and to extend its range of industrial applications,
- b) to increase the cooperative efforts among the natural rubber producing countries in research and development,
- c) to develop technologies in converting natural rubber into forms suitable for use in highly automated manufacturing processes increasingly used for conventional synthetic polymers, and
- d) to encourage increased production of natural rubber world-wide by strengthening the position of natural rubber technically and economically and by extending the range of applications.

The project has just been completed and you will be evaluating its results during the course of this workshop.

UNIDO's mandate is to assist developing countries in their efforts to industrialise their economies in line with their national priorities, resource endowments and comparative advantages. Each of UNIDO's general conferences called for its programmes to be broadened and deepened. In particular, the fourth general conference held in Vienna in August 1984 focused on programmes aimed at improving human, industrial and technological capability available in developing countries, so as to increase domestic industrial production. This project concerning the development of liquid natural rubber would fit in particularly well, against the background of the development aspirations of those parts of the third world where natural rubber is available.

Before closing, I would wish to acknowledge the efforts of Mr. de PADIRAC who played a key role in initiating this project and has always maintained keen interest in it. I would also wish to offer my grateful thanks to Mr. de LIVONNIERE and Dr. MULLINS for their important contribution in the design and formulation as well as in the successful implementation of the project.

I am sure that the papers, which will be presented, and the ensuing discussions will prove to be both beneficial and useful in helping us to identify further action and to determine how the results of the project could be used.

I wish you every success and thank you for your attention.

Allocution de Monsieur ROTIVAL

Représentant Résident du Programme des Nations Unies
pour le Développement (PNUD) à Abidjan - Côte d'Ivoire

Je voudrais, en premier, exprimer, au nom des Organisations Internationales des Nations Unies pour le Développement, à son Excellence le Président HOUPHOUET-BOIGNY, nos remerciements et notre admiration pour le dynamisme de sa politique qui fait de la Côte d'Ivoire l'un des premiers pays du Continent africain.

Deuxièmement, je voudrais très chaleureusement remercier, pour sa disponibilité, le Gouvernement de la République Fédérale d'Allemagne quand il s'est agi de soutenir le programme des Nations Unies et des autres pays de l'Agence Internationale.

Troisièmement, à titre peut-être plus personnel, cette conférence est un nouvel acte dans la coopération très importante et très fructueuse avec l'IRCA, avec le Gouvernement de la Côte d'Ivoire et les autres organisations qui font partie du CIRAD. La semaine dernière, nous avons eu l'occasion, le Directeur Général de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique et moi-même, de visiter l'IRCA ainsi que d'autres institutions de la Côte d'Ivoire et du CIRAD; ces visites nous ont laissé une impression remarquable.

Je salue Monsieur le Ministre de l'Education Nationale et de la Recherche Scientifique, ainsi que le CIRAD, pour ce qu'ils ont pu accomplir et j'aimerais souligner qu'ils peuvent être certains de l'apport modeste, mais sûr, de la part de l'Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel, dans l'avenir.

Je souhaite un plein succès à cette conférence qui débouchera sur une innovation technologique de la plus haute importance économique, pour les pays producteurs de caoutchouc naturel.

Allocution du Docteur BALLA KEITA

Ministre de l'Education Nationale et de
la Recherche Scientifique

La Côte d'Ivoire est, une fois de plus, heureuse et honorée d'accueillir, en ces mêmes lieux, les éminents spécialistes que vous êtes et qui, pendant toute une semaine, vont avoir à faire le point sur un projet qui nous est cher, celui de la production de caoutchouc naturel liquide.

Au nom de Monsieur le Président de la République de Côte d'Ivoire, son Excellence Nana Félix HOUPHOUET-BOIGNY, au nom de son parti d'avant-garde le PDCI-RDA, de son Gouvernement, au nom du peuple ivoirien et en mon nom personnel je souhaite à tous ceux qui sont venus d'ailleurs, souvent de très loin, la bienvenue sur cette terre de dialogue : la Côte d'Ivoire.

Le projet qui nous rassemble, aujourd'hui, concerne la production d'un nouveau matériau de base à même, dans sa forme, de répondre à un besoin du marché des élastomères.

Ce projet nous est cher à tous et il constitue, tout d'abord, un exemple de ce qui peut être fait dans les Pays en Développement, pour valoriser une matière première d'origine agricole, afin d'élargir le marché, donc d'assurer une meilleure rémunération à de nombreux paysans qui sont souvent les premières victimes de la détérioration des termes des échanges. Il constitue, ensuite, un modèle exemplaire de la coopération internationale à laquelle son Excellence le Président Nana Félix HOUPHOUET-BOIGNY a toujours oeuvré.

Monsieur ROTIVAL, vous avez raison, c'est l'exemple même de la coopération Nord-Sud Internationale, de la coopération Sud-Organisations Internationales et de la coopération Sud-Sud Internationale.

Je laisse le soin aux experts de vous expliquer, dans un moment, ce qu'est le caoutchouc naturel liquide. En attendant je voudrais, pour ma part, m'arrêter quelque peu sur la valeur d'exemple que représente ce projet, en matière de coopération scientifique et technique internationale.

C'est à partir des travaux effectués par l'Institut Français du Caoutchouc, développés par l'IRCA, que le projet a été conçu dans le cadre de l'IRRDB, dont je salue, ici, la présence de son Vice-Président Monsieur de PADIRAC, un grand ami de la Côte d'Ivoire, un grand ami de l'Afrique un pionnier dans le domaine de l'hévéa et du caoutchouc.

En effet, l'IRRDB, association volontaire d'organisations nationales de recherche et de développement héveicole, a pour objectif l'amélioration de la compétitivité du caoutchouc naturel face à ses concurrents de synthèse et l'élargissement du champs de ses applications.

C'est donc cette institution qui a soumis à l'ONUDI un projet visant à transposer au stade semi-industriel le procédé mis au point par l'IRCA, pour la production de quantités de caoutchouc naturel, à même de satisfaire les besoins d'une étude des débouchés du produit.

C'est à la suite du Symposium sur les nouvelles formes de caoutchouc naturel, organisé par l'ONUDI, que cette dernière devait attribuer à l'IRRDB une contribution spéciale pour réaliser le projet dans un pays producteur de caoutchouc naturel. Et c'est en raison de la qualité de ses infrastructures et de son dynamisme en matière de développement héveicole, que la Côte d'Ivoire a été choisie pour la réalisation du projet, grâce à la bienveillance de la République Fédérale d'Allemagne et de la France.

Ce choix nous procure une grande fierté et un motif d'encouragement aux efforts que la Côte d'Ivoire a consenti pour la promotion de la recherche et de la production héveicole.

Il y a quelques semaines, je définissais, dans ce même immeuble, notre politique en matière de recherche héveicole, à l'occasion de la réunion du Groupe International d'Etudes sur le Caoutchouc (IRSG). Je n'y reviendrai donc pas et je me contenterai de parler du caoutchouc liquide.

Grâce au soutien constant du programme des Nations Unies pour le développement et au dynamisme de son représentant résidant en Côte d'Ivoire, Monsieur ROTIVAL, la première unité pilote de production de caoutchouc naturel liquide dans le monde a été inaugurée à Bimbresso, en Côte d'Ivoire, marquant, ici, une étape importante dans un processus de coopération scientifique et technique, particulièrement efficace.

J'ai dit "étape", car je garde l'espoir que le projet en cours sera suivi d'autres, non seulement pour le caoutchouc liquide qui a fait, de la part de la Côte d'Ivoire, une demande de prolongation, mais aussi pour d'autres projets concernant le caoutchouc naturel. Je pense, en outre, au projet d'étude du séchage du caoutchouc, dont les retombées pourraient être utiles pour tous les pays producteurs.

Aujourd'hui même, j'envoie un télégramme à Monsieur le Directeur Général de l'Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel, pour lui dire notre détermination à poursuivre ce projet.

La Côte d'Ivoire est convaincue qu'il existe un futur brillant pour le caoutchouc naturel, malgré les difficultés conjoncturelles présentes.

Sous l'égide du Ministère de l'Agriculture et des Eaux et Forêts, elle a entrepris un vaste programme de développement héveicole qui devrait faire d'elle, à moyen terme, l'un des premiers producteurs africains de caoutchouc naturel.

Dans cette salle, sont présents les présidents des trois grandes sociétés de développement héveicole de Côte d'Ivoire, témoignage on ne peut plus grand, de l'intérêt qu'ils portent aux travaux de notre réunion.

Je voudrais, en particulier, saluer fraternellement le représentant du Maire de Bnoua, Monsieur Jean-Baptiste AMETHIER de la SAPH, le responsable de la SOGB et ceux de la Compagnie des Caoutchoucs du Pakidié, pour le bon travail fait au niveau des paysans et au niveau du notre pays.

Je voudrais qu'ils soient assurés que c'est à leur profit que travaille la recherche ivoirienne, avec l'appui de l'IRCA/CIRAD, en vue de l'optimisation du patrimoine foncier dévolu à l'hévéa, en Côte d'Ivoire ; d'une part en définissant les associations culturales, utilisant au mieux les sols disponibles, mais intégrant aussi les objectifs poursuivis par le Gouvernement ivoirien en matière d'autosuffisance alimentaire et d'autre part, en ajustant les choix et les techniques aux diverses situations qui résulteront de la mobilisation des nouvelles ères écologiques et des ouvertures possibles des programmes héveicoles à des nouvelles catégories d'agents, tels que les jeunes déscolarisés, ou encore les jeunes cadres désireux de retourner à la terre.

Je profite de l'occasion pour saluer et féliciter l'IRCA/CIRAD, pour la compétence avec laquelle ils assurent la mission de conservation des collections de matériel végétal, issues d'Amérique du Sud. Avec cette collection, nous espérons que la génétique et d'autres produits de la recherche héveicole, en Côte d'Ivoire, seront à la disposition, non seulement de la Côte d'Ivoire, mais de tous les pays d'Asie, d'Amérique Latine et d'ailleurs.

J'y vois là, bien sûr, l'explication essentielle de la confiance et de la notoriété dont jouit l'IRCA-COTE D'IVOIRE, considéré par beaucoup, comme l'une des institutions de recherche et de développement les plus efficaces.

J'y vois également, une réponse à l'appel lancé par le Chef de l'Etat Nana Félix HOUPHOUET-BOIGNY, lors de son message à la nation, à l'occasion du Nouvel An : "La prospérité est une chose fragile, sans travail et sans rigueur elle n'est qu'un leurre".

Pour sa part, le Ministère de l'Education Nationale et de la Recherche Scientifique de Côte d'Ivoire s'est résolument mis au travail en orientant concrètement la recherche vers le développement, mettant le résultat de ses réflexions au service de nos vaillants paysans responsables de notre développement.

Je souhaite que ce message du père de la nation ivoirienne, Nana Félix HOUPHOUET-BOIGNY, soit entendu de tous et vous accompagne aussi bien au cours de vos travaux, que dans l'accomplissement des projets d'avenir dont vous avez la charge, pour le bonheur et le bien-être de nos pays et de nos laborieuses populations.

C'est sur cette note d'espoir et de confiance dans le résultat de vos travaux, que je déclare "ouverte" la réunion sur la production de caoutchouc naturel liquide.

Allocution de Monsieur de LIVONNIERE

Chef de la Division Technologie
du Département Caoutchouc

IRCA / CIRAD

(Responsable du Projet)

L'hévéa produit un latex dont on extrait du caoutchouc qui, une fois sec, est solide et élastique. Ce caoutchouc sert à la fabrication d'articles que vous connaissez, comme les pneumatiques par exemple. Le latex est aussi parfois concentré pour en accroître sa teneur en caoutchouc.

Le caoutchouc naturel représente le tiers du caoutchouc consommé dans le Monde. Il occupe une place très importante dans l'industrie et la haute technologie.

L'industrie recherche aussi des polymères liquides plus faciles à mettre en oeuvre et répondant à des besoins plus spécifiques.

Historiquement, c'est en 1923 qu'a été produit le premier caoutchouc liquide issu de caoutchouc naturel sec, dégradé par un procédé mécano-chimique.

En 1943, a été mis au point le premier polymère synthétique : un polysulfure servant alors de liant pour carburant solide de fusée.

De 1950 à 1970, avec l'essor de la pétrochimie, sont apparus de nombreux polymères liquides de synthèse, silicones, polyuréthanes, polymères téléchéliques, utilisés pour des applications de haute technologie.

En ce qui concerne le caoutchouc naturel, mis à part le produit évoqué ci-dessus et obtenu, aux U.S.A et en Grande Bretagne, à partir de caoutchouc sec de basse qualité et donc médiocre, il n'existe pas de procédé de fabrication qui permette de fabriquer un caoutchouc liquide sur plantation, donc de haute qualité puisqu'issu de latex des champs.

C'est pourquoi l'Institut Français du Caoutchouc a, en 1974, déposé un brevet qui permet d'obtenir, à partir du latex, du caoutchouc naturel liquide par dépolymérisation du caoutchouc de haute masse contenu dans ce latex. Ce procédé a ensuite été perfectionné par l'IRCA avec l'aide de l'IRAP (Institut de Recherche Appliquée sur les Polymères) jusqu'à la construction d'un petit pilote d'une capacité de production de 10 à 15 kg par opération.

En 1982, à l'occasion d'un symposium ONUDI/IRRDB, organisé en Thaïlande, les travaux IRCA/IRAP ont été présentés et ont suscité l'intérêt des représentants de l'ONUDI et l'approbation des instituts membres de l'IRRDB pour tenter l'expérience de la production de caoutchouc naturel liquide dans un pays héveicole. L'IRCA en Côte d'Ivoire a été choisi en raison de son excellente infrastructure pour la recherche héveicole.

LE PROJET ONUDI/IRRDB

Le contrat a été signé en 1983 et a démarré en janvier 1984. Y sont associés avec la Côte d'Ivoire :

- l'Institut de Recherche Appliquée sur les Polymères (IRAP),
- l'Institut de Recherche sur le Caoutchouc de Malaisie (RRIM), par l'intermédiaire de ses laboratoires situés en Angleterre MRPRA (Malaysian Rubber Producers Research Association),
- les Instituts de Recherche des pays membres de l'IRRDB, la coordination de l'ensemble étant assuré par l'IRCA.

Un fonds spécial a été attribué par la République Fédérale d'Allemagne à l'ONUDI. Il a permis de mener les opérations nécessaires :

- à la construction en zone héveicole d'une unité d'une taille suffisante pour avoir une capacité de production égale ou supérieure à 10 fois celle du petit pilote existant en France, afin d'étudier la faisabilité du procédé,
- pour effectuer les recherches d'application en vue du développement du caoutchouc naturel liquide,
- pour proposer aux industriels du caoutchouc naturel liquide issu directement de la plantation.

L'unité pilote construite sur le site IRCA de Bimbresso a une capacité suffisante (200 kg par opération) pour offrir aux manufacturiers des échantillons permettant de faire des essais industriels.

En 1983, a été choisie la société d'engineering, De Dietrich, très connue pour ses réalisations d'usine en chimie lourde. Des essais préliminaires ont été conduits pour étudier, avec celle-ci, certaines étapes du procédé de dépolymérisation et calculer les réacteurs.

En 1984, l'unité pilote a été mise en chantier. En octobre de cette même année, elle a été montée et testée en vraie grandeur, en France, pour vérifier son bon fonctionnement avant d'être expédiée en Côte d'Ivoire.

Parallèlement, étaient poursuivies des études de laboratoire pour vérifier l'adaptabilité de certains paramètres de la réaction, sur du latex des champs.

En Côte d'Ivoire, le hangar d'accueil du pilote était construit. Des études de dépolymérisation de latex frais étaient faites au laboratoire.

En 1985, l'unité pilote est construite à Bimbresso et inaugurée avec succès le 9 mai 1985, au cours d'une cérémonie à laquelle participaient des autorités de Côte d'Ivoire, de la R.F.A., de l'IRRDB et de l'ONUDI.

Dans la suite des travaux effectués par l'IRCA avant 1983, et parallèlement à la construction et à la mise en route du pilote, des contacts ont été pris avec des industriels susceptibles d'être intéressés par le caoutchouc naturel liquide. Une collaboration étroite a été établie avec certains d'entre eux, les laboratoires de la MRPRA et de l'IRAP apportant leur concours.

Compte tenu de la disponibilité en caoutchouc naturel liquide depuis la France, en petite quantité, puis depuis la Côte d'Ivoire, les domaines d'applications explorés ont été ceux concernant le caoutchouc naturel liquide non modifié, tel qu'il sort du pilote.

Le caoutchouc naturel liquide est un polymère liquide, donc il peut aisément être mis en oeuvre pour :

- l'enrobage de produits chimiques dangereux : on évite ainsi la formation de poussières toxiques dans les usines ; le procédé permet aussi de présenter ces produits sous une forme plus aisément manipulable,
- la confection de mastics.

Le caoutchouc naturel liquide est facilement vulcanisable et sous forme liquide, il intéresse les manufacturiers pour :

- la confection de mélanges destinés à des pièces de haute technicité dans ce cas, il se substitue aux huiles plastifiantes et permet une meilleure stabilité des produits vis-à-vis des solvants, huiles et graisses,
- la réalisation de mélanges coulables autovulcanisants pour la confection de moules souples, l'encapsulation de pièces techniques délicates,
- l'enduction de tissus,
- des produits de haute souplesse, mousses par exemple,
- le revêtement intérieur de cuves ou de réacteurs sous la forme de bachelite,
- la préparation de meules abrasives ou d'autres articles où un liant vulcanisable est nécessaire.

Ses propriétés de collant l'ont fait rechercher, par les fabricants, d'adhésifs.

Le polyisoprène naturel, du fait de son insaturation, se prête au greffage de molécules sur sa chaîne ou à diverses modifications chimiques. Son bas poids moléculaire et sa présentation liquide facilitent sa manipulation par le chimiste. Des travaux ont donc été poursuivis pour le modifier chimiquement :

- par le chlore, il conduit à des produits intéressants les fabricants de peintures anticorrosives pour bateaux et d'adhésifs,
- par l'anhydride maléique, il conduit à des adhésifs hautes performances et constitue le premier maillon en vue de l'élaboration de produits à très haute valeur ajoutée, comme le vernis photo-réticulable,

- l'époxylation en phase latex de caoutchouc dépolymérisé.

C'est aussi un matériau de premier choix pour le greffage de molécules actives : antioxydants, pesticides, radicaux permettant la réticulation photochimique, etc...

Dans le domaine des applications, nous avons maintenant à notre disposition le pilote que vous pourrez visiter mercredi, mais nous souhaitons qu'un second projet puisse prendre le relai et nous permette d'aller plus avant dans le domaine des applications spécifiques que nous aurions pu déceler à travers les contacts que nous avons avec les industriels.

Le démarrage de l'unité pilote en avril a permis de recueillir un grand nombre d'informations sur les paramètres de réaction à prendre en compte pour la réalisation d'une unité industrielle et mieux définir l'éventail des qualités du caoutchouc naturel liquide, qu'il est possible de fournir.

Un des avantages de ce procédé est, en particulier, l'obtention de caoutchoucs liquides de rasses plus faibles que celles des polyisoprènes liquides naturels ou synthétiques disponibles actuellement.

Une étude économique, basée sur les conditions locales de fonctionnement et le coût d'une unité de taille industrielle, a permis de définir, de manière approchée, ce que pourrait être le prix de revient industriel du caoutchouc naturel liquide, produit à partir de latex des champs.

OBJECTIFS DE LA CONFERENCE INTERNATIONALE SUR LE CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE

Dans le cadre de l'IRRDB et avec le soutien de l'ONUDI, a été organisée cette conférence internationale, que j'ai l'honneur et le plaisir d'ouvrir avec vous. Je voudrais, au nom de l'IRCA Côte d'Ivoire, remercier les experts envoyés par les instituts de Malaisie, d'Indonésie, de Thaïlande, du Sri Lanka, du Brésil, de Chine Populaire, du Viet Nam et du Cameroun, ainsi que les experts venus de France, d'Allemagne et de Grande Bretagne, qui ont répondu à l'invitation de l'ONUDI et de l'IRCA et qui ont accepté de venir à Abidjan.

Au cours de cette conférence, seront présentés aux experts des instituts membres de l'IRRDB les résultats obtenus dans le cadre du contrat UNIDO, et les perspectives de développement du caoutchouc naturel liquide. Des échanges suivront chacun des exposés afin de permettre à tous d'avoir les informations qu'ils souhaitent sur tel ou tel aspect du projet. Des représentants des instituts membres de l'IRRDB présenteront les conditions de développement de l'industrie du caoutchouc dans chacun de leur pays.

Au cours d'une table ronde, seront tirées les conclusions du projet. La visite de l'usine SAPH de traitement du caoutchouc de la plantation de Bongô, l'une des plus modernes de Côte d'Ivoire, clôturera cette conférence.

S E S S I O N IPRODUCTION DU CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDEPRODUCTION OF LIQUID NATURAL RUBBER

Président : Monsieur F. KOFFI

Directeur Général de la Compagnie des
Caoutchoucs du Pakidié

"LA REACTION DE DEPOLYMERISATION""DEPOLYMERISATION REACTION "

G. BOCCACCIO et J. MARTEAU (IRCA-IRAP - Le Mans - France)

Professeur J.C. BROSSE
(Faculté des Sciences - Université du Maine - Le Mans - France)

ABSTRACT IN ENGLISH

Thanks to the action of the oxydo-reducing air-phenylhydrazine couple, natural rubber is transformed in latex phase into low molecular weight polyisoprene. The different stages of the process as well as the incidence of the main parameters of the depolymerization reaction were studied in the laboratory. Some were examined in a small pilot unit preparing 20 kg of INR. The process includes three main stages : stabilization, depolymerization and operations of coagulation - washing - drying ; it can apply to both centrifuged and field latices. Studying the kinetics of depolymerization shows that for moderate temperatures (40 to 60 °C), the two main parameters defining the state of depolymerization progress are phenylhydrazine amount and reaction duration. Optimizing the conditions of phenylhydrazine introduction did not, as expected, lead to a decrease in the amount of this fairly expensive reagent.

The molecular weight of the liquid natural rubbers obtained varies from 10,000 to 20,000 with a polymolecularity index ranging from 3 to 6. The 1-4 cis structure of the original polyisoprene is perfectly preserved ; the most numerous chain extremities are very likely of the phenylhydrazone type.

The three above-mentioned parameters, i.e. medium molecular weight, molecular distribution and chemical nature of chain extremities are determining as regards the properties of the products derived from natural rubber degradation. It is the in-depth study of each of them which will allow a complex degradation reaction involving multiple parameters to be controlled. Many authors have dealt with some aspects of this reaction in a systematic and fundamental way. Apparently, it is now admitted that the degradation of polyisoprene 1-4 cis chains involves hydroperoxide, cycloperoxide and epoxide structures resulting from the reaction of oxygen with phenylhydrazine and leads, through thermal decomposition, to the scission of macromolecular chains and achievement of carbonyl or carboxyl groups on the new extremities. Then, the extremities can react with phenylhydrazine molecules whose initial concentration in the reaction medium is high and give phenylhydrazone extremities. Besides, the radical nature of the reaction kinetically subjected to the stages of initiation, propagation and ending translates into secondary reactions and obtainment of phenyl-carbinol or phenyl-ketone residues. This shows the degree of complexity this reaction is submitted to. A better understanding of the parameters controlling, it should allow the users of LNR to make it evolve in the direction desired.

Des travaux effectués à l'Institut Français du Caoutchouc par René PAUTRAT et Jacques MARTEAU ont conduit, en 1974, à des brevets (France, USA, etc.) portant sur la préparation de caoutchouc de faible masse moléculaire par dégradation de polyènes macromoléculaires. Cette invention repose sur l'observation qu'un mélange judicieusement composé de deux substances, l'une aux propriétés oxydantes, l'autre aux propriétés réductrices, est capable de couper les chaînes polyéniques avec formation d'oligomères. Différents couples redox ont été étudiés en phase solvant et en phase latex.

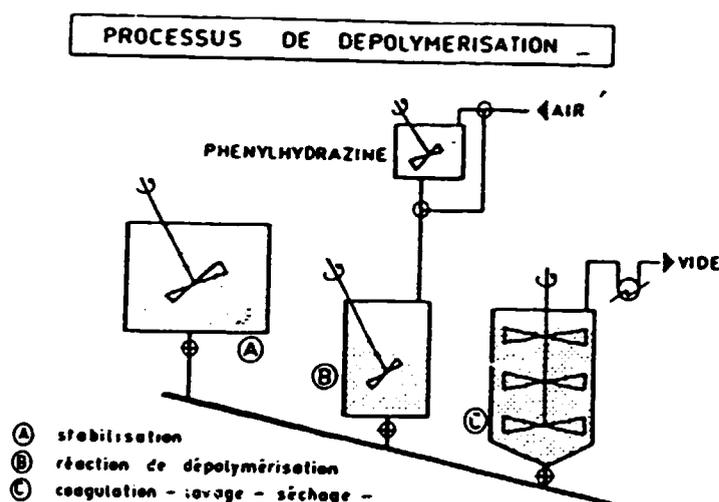
Dans le cadre de contrats d'étude avec l'IRCA, l'IRAP a repris ces travaux en développant plus particulièrement le procédé de préparation du caoutchouc naturel liquide par action, en phase latex, du couple oxydo-réducteur air-phénylhydrazine. Ces travaux, réalisés exclusivement sur le latex centrifugé, ont conduit à l'installation d'un petit pilote permettant la préparation d'environ 20 kg par opération.

Les résultats présentés, ici, sont ceux relatifs à l'étude portant à la fois sur l'adaptation du procédé de dépolymérisation au latex des champs et sur l'optimisation des différents paramètres réactionnels, dans le but de recueillir le maximum d'éléments pour le bon fonctionnement de l'unité pilote de Côte d'Ivoire.

Le mécanisme chimique de dégradation de la structure cis 1-4 polyisoprénique, par l'action du couple oxygène-phénylhydrazine à température modérée, sera traité à la fin du présent exposé.

La masse moléculaire du polyisoprène naturel de départ, voisine de 1.000.000, est abaissée à une valeur comprise entre 8.000 et 20.000 pour obtenir des caoutchoucs de consistance plus ou moins fluide, selon les conditions opératoires retenues.

FIGURE .1



La figure 1 schématise les différentes étapes de préparation du caoutchouc liquide :

- la stabilisation consiste en l'addition d'un savon de type anionique et de soude qui assureront la stabilité du latex pendant la réaction. Une partie de l'ammoniac est éliminée pendant cette phase. Les quantités sont égales à 1 % pour le savon et 0,2 % pour la soude, par rapport au caoutchouc sec. Cette opération se fait à température ambiante ;

- la réaction de dépolymérisation s'effectue à une température comprise entre 35 °C et 80 °C. Pour éviter la formation de coagulum, la phénylhydrazine est ajoutée en solution/émulsion dans trois fois son volume d'eau chaude. Le barbotage d'air est maintenu pendant toute la durée de la réaction. Ce barbotage d'air provoque, surtout dans le cas de latex des champs, une formation importante de mousse qui est facilement éliminée par addition d'un agent anti-mousse. Pour éviter un épaississement du latex en début de réaction, il est préférable d'opérer sur des latex dont la concentration en caoutchouc ne dépasse pas 30 à 35 %.
- le caoutchouc liquide est alors récupéré par coagulation du latex par addition d'acide dilué, puis par lavage à l'eau du coagulum et enfin séchage à 80 °C sous pression réduite.

Les principaux paramètres susceptibles d'influencer la réaction de dépolymérisation, donc la masse moléculaire du caoutchouc final, sont les suivants :

- la quantité de phénylhydrazine,
- la durée de la réaction,
- la température,
- la quantité d'oxygène, donc le débit d'air,
- le mode d'introduction de la phénylhydrazine.

On a cherché à optimiser au maximum ces différents paramètres, l'objectif étant principalement d'ordre économique, compte tenu du coût élevé de la phénylhydrazine. L'étude a été réalisée à l'échelle du laboratoire et du pilote IRAP.

Tous les essais de dépolymérisation ont mis en évidence que le procédé peut être appliqué, sans problème majeur, au latex des champs. La différence la plus significative, dans ce cas, est une formation plus importante de mousse.

TABLEAU .I

COMPARAISON — LATEX DES CHAMPS — LATEX CENTRIFUGÉ .					
\varnothing NHNH ₂ (mole x 10 ⁴ /g NR)	4	6	8	8	8
LATEX DES CHAMPS (M _v)	15 500	10 400	3 lots différents 7930 7 900 7 970		
LATEX CENTRIFUGÉ (M _v)	17 000	10 000	8 000		

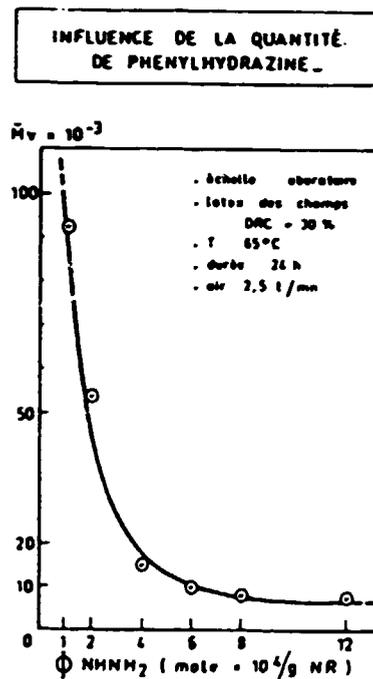
DRC : 30 % Débit d'air : 2,5 l/mn
T : 65 °C Durée : 24 h

Le tableau I regroupe quelques uns des essais comparatifs entre latex centrifugé et latex des champs.

C'est la masse moléculaire viscosimétrique moyenne (M_v) qui a été choisie comme première caractéristique des caoutchoucs liquides obtenus. On observe que pour trois taux de phénylhydrazine différents, le latex centrifugé et divers lots de latex des champs conduisent à des masses viscosimétriques sensiblement égales. Il en est de même pour les autres caractéristiques.

La quantité de phénylhydrazine, introduite, est sans aucun doute, un des paramètres les plus importants.

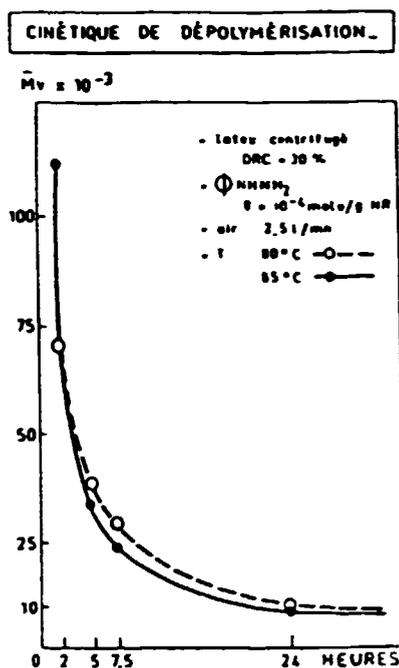
FIGURE 2



Cette courbe représente la masse viscosimétrique moyenne du caoutchouc naturel liquide en fonction de la quantité de phénylhydrazine ; celle-ci est exprimée en mole par gramme de caoutchouc sec contenu dans le latex. On voit sur cette courbe, qu'à partir de $8 \cdot 10^{-4}$ mole de phénylhydrazine par gramme de caoutchouc, soit 8,6 % en poids, le niveau de dépolymérisation atteint un palier qui correspond à une masse viscosimétrique d'environ 8.000. Il est important de noter que cette limite est issue d'une étude menée à l'échelle du laboratoire ; au stade pilote, on obtient des résultats similaires avec des masses viscosimétriques qui sont toujours légèrement supérieures de 1.000 ou 2.000.

Autre facteur important : la durée de la réaction.

FIGURE 3.



On observe, aussi bien avec le latex des champs qu'avec le latex centrifugé, que l'on atteint également une limite de l'état de dépolymérisation pour une durée de réaction de 24 heures environ. Au delà, la diminution de la masse viscosimétrique est pratiquement négligeable, ce qui ne justifie pas une dépense supplémentaire de calories. Cette courbe montre que la cinétique de dépolymérisation est très rapide pendant les cinq premières heures, puis se ralentit avant d'atteindre le palier. Pour deux températures différentes, 65 et 80 °C, les courbes sont sensiblement identiques.

Cette dernière observation nous a amené à rechercher la température optimale de réaction pour, d'une part, essayer de diminuer la consommation d'énergie et, d'autre part, vérifier si les possibles fluctuations de température, de l'unité pilote de Côte d'Ivoire, ne risquaient pas d'avoir une influence sur le degré de dépolymérisation.

TABLEAU II

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE							
θ (°C)	35	45	55	65	70	75	80
\bar{M}_v	13 800	8 100	9 300	7 500	9 700	8 800	13 400

- latex centrifugé DRC 30%
- $\phi_{\text{NHNH}_2} = 8 \times 10^{-4}$ mole/g NR
- air : 2,5 l/mn
- durée : 24 h

Une série d'essais a été réalisée en faisant varier la température dans une plage allant de 35 °C à 80 °C. Aux incertitudes de mesures près, on voit que la réaction de dépolymérisation peut être conduite avec la même efficacité en opérant à des températures comprises entre 45 et 75 °C : Tableau II

De ces études concernant l'influence de la quantité de réactif, de la durée de réaction et de la température, il ressort que pour obtenir un caoutchouc liquide de masse voisine de 8.000, une quantité de 9 % de phénylhydrazine, une température de 65 °C environ et une durée de 24 heures sont nécessaires. Compte tenu du coût relativement élevé de la phénylhydrazine, on a recherché un moyen pour diminuer la quantité de ce réactif sans modifier l'état de dépolymérisation : Tableau III

TABLEAU III

QUANTITÉ DE ϕ_{NHNH_2} - DÉBIT D'AIR			
AIR (l/mn)	ϕ_{NHNH_2} (mole/g NR)		
	1,5	2,5	4,5
8×10^{-4}	10 100	9 200	7 800
6×10^{-4}	9 900	10 800	10 600
4×10^{-4}	16 000	17 000	13 500

- latex des champs DRC : 30% • durée 24 h
- T : 65 °C • échelle : laboratoire

Ainsi, l'influence de la quantité d'oxygène, donc du débit d'air, a été étudiée. En fait, c'est plus exactement l'influence combinée, quantité de phénylhydrazine-débit d'air, qui a été contrôlée et ce tableau rassemble les résultats les plus significatifs. On constate qu'en diminuant de 25 % la quantité de phénylhydrazine, l'augmentation ou la diminution du débit d'air, par rapport à la valeur classique de 2,5 l/mn, n'apporte pas d'amélioration de l'état de dépolymérisation. En fait, le débit minimal de 1,5 l/mn à l'échelle laboratoire, donc pour un litre de latex, correspond déjà à une quantité d'oxygène en excès par rapport à la quantité théorique nécessaire.

Il faut noter que ces débits ne sont pas extrapolables pour une réaction à plus grande échelle, donc au stade pilote.

Toujours en vue de diminuer la quantité de phénylhydrazine, on a étudié l'influence de son mode d'introduction.

La cinétique de dépolymérisation étant très rapide pendant les premières heures de réaction, un amorçage de la réaction par une faible quantité de phénylhydrazine, suivi d'additions successives de portions variables pour réamorcer le processus rapide de dégradation, laissait espérer une économie possible de réactif. Ainsi, une nouvelle série de dépolymérisation a été réalisée en introduisant en 2 ou 3 fois la quantité standard de phénylhydrazine réduite de 25 %, soit $6 \cdot 10^{-4}$ mole par gramme de caoutchouc, l'amorçage initial étant fait par le tiers ou le cinquième de la quantité globale. Malheureusement, la masse viscosimétrique des caoutchoucs liquides obtenus n'a jamais pu être inférieure à 10.000.

Pour compléter cette étude d'adaptation du procédé de dépolymérisation au latex des champs et d'optimisation des paramètres, on a transposé au laboratoire des simulations de pannes, susceptibles de se produire sur le pilote de Côte d'Ivoire. Il a ainsi été vérifié que la réaction de dépolymérisation n'est pas perturbée par des interruptions momentanées de chauffage, d'agitation ou d'aération, tant que la durée totale de réaction et la quantité de réactif sont respectées.

Pour conclure, les principales caractéristiques physicochimiques d'un exemple de caoutchouc liquide préparé au pilote IRAP, à partir d'un latex des champs, et selon les conditions standard, sont les suivantes :

Pour une masse viscosimétrique moyenne de 10.000, les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids déterminées par GPC sont respectivement de 6.800 et 30.300, ce qui correspond à un indice de polymolécularité de 4,5. Les viscosités Brookfield sont égales à 202.000 et 39.400 centipoises, respectivement à 25 et 50 °C ; matières volatiles : 0,12 % ; cendres : 0,21 % et taux d'azote : 0,85 %. Enfin, la structure 1,4 cis du polyisoprène de départ est entièrement conservée.

Cette étude a donc permis de rassembler un grand nombre de données qui ont pu être mises à profit par l'IRCA, pour orienter, avec précision, l'étude d'extrapolation à l'échelle de l'unité pilote de Côte d'Ivoire.

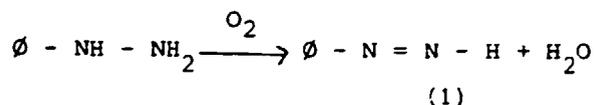
MECANISME CHIMIQUE DE DEPOLYMERISATION

En dehors des propriétés intrinsèques d'un composé macromoléculaire nouveau (propriétés mécaniques, rhéologiques...) lesquelles vont permettre de l'utiliser en tant que tel, ce qui est développé par ailleurs, d'autres aspects importants doivent être pris en compte, notamment lorsque le produit est susceptible, par une chimie appropriée, de conduire à d'autres composés.

Dans le cas du caoutchouc naturel liquide, divers aspects doivent être pris en considération : l'un concerne les modifications chimiques qui peuvent être réalisées le long de la chaîne macromoléculaire et qui conduisent aux produits de deuxième et de troisième générations, l'autre est de comprendre le processus de dégradation proprement dit et, par suite, connaître avec exactitude, la nature chimique des extrémités de chaîne. Cette connaissance permettra, éventuellement, de modifier les paramètres réactionnels, en vue d'obtenir des fonctions bien définies ; elle permettra surtout de savoir si le polymère est apte, ou non, à être utilisé comme produit de base pour conduire ultérieurement à l'obtention de réseaux macromoléculaires.

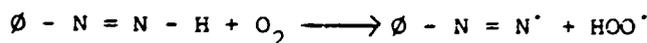
Le mécanisme de la réaction de l'oxygène avec la phénylhydrazine est proposé depuis longtemps (1). Il est résumé dans les équations suivantes :

- Oxydation de la phénylhydrazine en phényldiimide

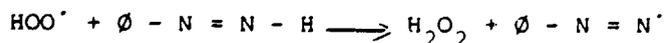
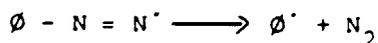


- Décomposition de (1) par processus radicalaire en chaîne

. Initiation :



. Propagation :



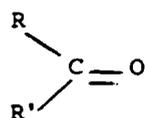
. Terminaison :



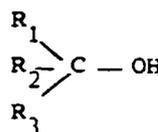
On perçoit, au travers de ces équations, la complexité du processus et on imagine que les réactions sur les insaturations carbone-carbone des chaînes polyisoprène-1,4 cis seront de natures diverses.

Par ailleurs, la détermination de la nature des extrémités de chaîne, par les méthodes classiques (I.R., R.M.N., dosage chimique...), ne peut se faire efficacement que si les chaînes sont suffisamment courtes, si les extrémités sont homogènes en nature et si la distribution moléculaire est étroite. Dans le cas qui nous intéresse, ces conditions ne sont pas remplies simultanément. On ne pourra donc apporter d'éléments valables d'appréciation qu'au travers d'une démarche d'évaluations qui passe par une chimie analogique : celle des modèles, à savoir des petites molécules dont la structure est représentative du motif constitutif du polymère étudié (2).

De très nombreux auteurs ont décrit les réactions d'oxydoréduction des chaînes macromoléculaires de type polyisoprène 1,4 cis (3 à 7). Quels que soient les intermédiaires invoqués, ils s'accordent à reconnaître l'existence de groupements carbonyle (II) ou hydroxyle (III) en extrémité de molécule du produit de dégradation.

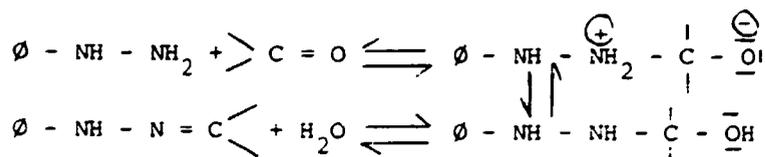


(II)

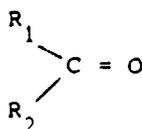


(III)

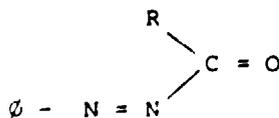
Par ailleurs, le fait que la phénylhydrazine soit en excès dans le milieu réactionnel se traduit par la formation de structure phénylhydrazone :



L'existence probable de ces structures complique singulièrement le problème, puisqu'elles sont elles-mêmes aptes à subir des réactions d'oxydation en milieu radicalaire, puis de dégradation (8,9) conduisant à des structures carbonyle (IV) ou azocarbonyle (V).



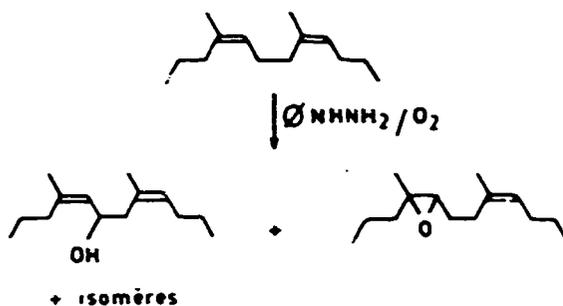
(IV)



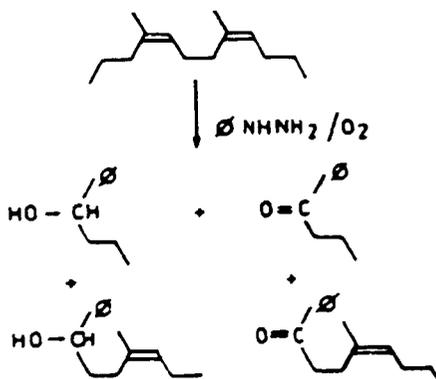
(V)

De récents et élégants travaux, faisant intervenir les modèles des structures polyisoprènes-1,4 cis (2), apportent quelques éléments de solution à ce difficile problème, en accord avec les hypothèses précédemment émises. Ils sont résumés ci-après :

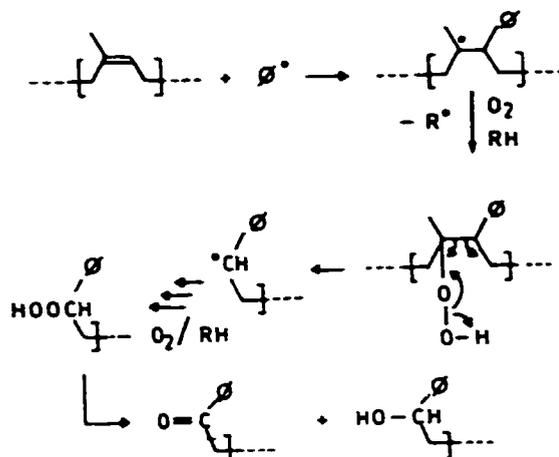
- Mécanisme sans coupure de chaîne



- Mécanisme avec coupure de chaîne



Le mécanisme proposé de dégradation fait intervenir un radical phényle qui, après attaque de l'insaturation carbone-carbone, conduirait, par action de l'oxygène, à des sites hydroperoxydes, lesquels, par coupure homolytique des liaisons, engendreraient des extrémités de chaînes du type phénylcétone ou phénylcarbinol.



Le problème de la résolution des extrémités de chaîne est, on le voit, particulièrement complexe. Les travaux se poursuivent sur un plan fondamental pour apporter des éléments nouveaux utiles à l'amélioration ultérieure du procédé.

Références bibliographiques

- (1) P.C. HUANG, E.Y KOSOWER, J. Am. Chem. Soc. 90, 2367 (1968)
- (2) D. REYX, E. de BARROS LOBO FILHO, I. CAMPISTRON, Makromol. Chem. (à paraître)
- (3) J.I. CUNNEEN, Rubber Chem. Technol., 41, 182 (1968)
- (4) B.A. GOLUB, Nasa Technical memorandum, 78604
- (5) J.L. MORAND, Rubber Chem. Technol., 47, 1094 (1974)
Rubber Chem. Technol. 50, 373 (1977)
- (6) F.R. MAYO, K. EGGER, K.C. IRWIN, Rubber Chem. Technol. 41, 271 (1968)
- (7) R. HIATT, Organic Peroxides, Vol. II, Chap. I, Wiley Interscience, New York (1976)
- (8) T. TEZUKA, N. NARITA, J. Am. Chem. Soc. 101, 7413 (1979)
- (9) B. SCHULTZ, S. SOMOGYI, Angew. Chem. Int., 6, 168 (1967)

DISCUSSIONM. LEMOINE :

Est-il possible d'orienter la formation des groupes terminaux, afin d'obtenir certaines fonctions et pas d'autres ?

Pr. BROSSE et M. BOCCACCIO :

Les mécanismes ont été étudiés en phase solvant et il est possible que certaines réactions soient différentes en phase latex.

Dr. ALLEN :

La phénylhydrazine est-elle considérée comme un réactif ou comme un catalyseur ; y-a-t-il des résidus ?

M. BOCCACCIO :

A un taux de 8 %, la phénylhydrazine est un réactif et non un catalyseur. Quant aux résidus, la phénylhydrazine est très sensible à l'oxydation et lors du séchage à 80°C, les restes éventuels doivent s'oxyder et se décomposer. D'ailleurs les mesures faites à la MRPRA ont donné des taux résiduels inférieurs à 50 ppm.

Dr. ALLEN et Dr. BRISTOW :

Observe-t-on des augmentations de masse moléculaire et pourquoi ? A l'inverse, peut-on obtenir des LNR de masse viscorimétrique inférieure à 8.000 ?

Pr. BROSSE, MM. BOCCACCIO, LAIGNEAU et MARTEAU :

On observe, dans certaines conditions de dépolymérisation, une relative augmentation de masse viscorimétrique. A l'inverse, même en augmentant le taux de phénylhydrazine, il est impossible de fabriquer des LNR de masse inférieure à 8.000.

Dr. ALLEN :

Avez-vous mesuré le degré d'insaturation des polymères obtenus ?

M. BOCCACCIO :

Des mesures d'indice d'iode ont été effectuées avant et après dépolymérisation, mais il faut être très prudent dans l'interprétation car les différences sont très faibles.

M. de PADIRAC :

Quel est l'avis du Dr. MULLINS sur les possibilités de diminuer la masse molaire et sur l'ensemble de la présentation du Pr. BROSSE ?

Dr. MULLINS :

Le Pr. BROSSE nous a bien montré la complexité des mécanismes de dégradation. La question qu'il faudrait résoudre, maintenant, c'est la possibilité d'extension de chaîne par recombinaisons, à partir de groupes fonctionnels.

"DESCRIPTION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE
L'INSTALLATION PILOTE DE PRODUCTION DU
CAOUTCHOUC LIQUIDE"

"PROCESS PRINCIPLES OF PILOT PLANT FOR
LIQUID NATURAL RUBBER"

J. SAINTE BEUVE
IRCA
COTE D'IVOIRE

ABSTRACT IN ENGLISH

The pilot plant is spread out at 20 m² wide and 6 m high. It mainly consists of three reactors :

1.a) Stabilization

Field latex stabilized with the help of soda (0,2 %) and Nokal BX (1 %) inside a 1 200 l. fiber glass polypropylene tank and fitted out with an electric stirrer. This reaction lasts 2 hours at normal atmosphere and air pressure.

Then, the latex is transferred under vacuum into the RO2 reactor. Tube works used for transfer of the different liquids are stainless steel.

1.b) Depolymerization

The depolymerization reactor RO2 is stainless steel fully insulated and has a total volume of 1 600 l. It is fitted out with an outer steel coil through which a heat transfer liquid flows. This allows keeping a constant temperature of about 65 °C during 24 hours.

A 80 KW electric boiler provides for calories. A stirrer fitted out with an electric engine of 1,5 KW works at 175 rpm owing to a reducer poulibloc type.

Phenylhydrazin is prepared inside a heated stainless steel tank and introduced into the RO2 reactor with the help of peristaltic pump. A compressor ensures air bubbling at 80 l/mn during 24 hours.

After depolymerization test, latex is transferred into the RO3 reactor under vacuum.

1.c) Coagulation - drying

The RO3 reactor is similar to the one before except that it is fitted out with a different stirrer, more powerful (5,5 kw) and a variable speed.

Coagulation is obtained by acetic acid (5 %) addings, prepared in a polypropylen tank and introduced by a peristaltic pump. After decantation serums are drawn.

Three washing are following one another (400 l, 200 l and 200 l of water).

Drying is carried out under vacuum at saturating steam pressure, steams being condensed in a condensor (6 m²). After 10 hours, liquid rubber is drawn and poured into a 200 liters drum.

2. Effluent treatment

Liquid effluents are treated in an incinerator in which liquids are instantly atomized in a first combustion chamber. Then, gaz are transferred into a second chamber where the temperature reaches 1 100 °C.

3. Electrical generating set

We have gracefully been offered a 100 KWA electric generator by West Germany. This generator provides us with electric energy during the project when going through power cuts (quite frequent in Côte d'Ivoire).

I - INTRODUCTION

Cette unité semi-industrielle a été conçue en collaboration avec l'IRAP et un industriel spécialisé dans le Génie chimique, la société De Diétrich. La construction de ce pilote a débuté en juillet 1984 en France, pour prendre fin en octobre 1984, date à laquelle ont eu lieu deux essais en vraie grandeur. En effet, deux essais, l'un à partir de latex centrifugé, l'autre à partir de latex des champs provenant de Côte d'Ivoire, nous ont permis de tester l'installation et de procéder à quelques modifications. Les résultats de ces essais ont été très positifs, puisque nous avons réussi à dépolymériser sans aucun problème (la masse obtenue étant de l'ordre de 11.000).

Le pilote a, ensuite, été démonté, mis en caisse et envoyé, dans un container, en Côte d'Ivoire. Il est arrivé le 22 janvier sur site, date à laquelle le montage a pu commencer. Il va durer un peu plus de deux mois. La première fabrication a eu lieu au début du mois d'avril.

II - DESCRIPTIF ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

II. 1 Charpente

L'usine pilote prend place dans une structure à un étage de 6 m de haut et de 20 m² de surface.

Quatre poteaux HEB 240 soutiennent l'ensemble, un premier cadre HEB 200 supporte le premier étage à 2,50 m du sol et un autre à 6 m de hauteur, rigidifie la structure. Cette charpente possède, en plus, un rail (IPN 240) à 6 m de hauteur, sur lequel circule un palan utilisé pour le démontage du fond du réacteur R02. L'ensemble a un poids d'environ 12 tonnes (photo No 2.1.).

II. 2 Stabilisation

Le latex, préservé à l'ammoniac (3,5 g/l), arrive de la plantation dans des fûts de 200 l. Grâce à un système par air comprimé, le latex est transféré dans la cuve de stabilisation B01.

Cette cuve de 1.200 l est en polypropylène, armé de fibre de verre et repose sur un trépied en acier légèrement incliné, de façon à faciliter la vidange (photo No 2.2.). Un agitateur repose sur le haut de la cuve et tourne à la vitesse de 150 t/mn, de manière à brasser le latex avec les produits stabilisants : Soude (0,2 %) et Nékal (1 %). L'agitation dure environ deux heures à température ambiante et à pression atmosphérique.

Le transfert, dans le réacteur, R02 se fait grâce à une mise sous vide du réacteur R02, un filtre en inox retient les précipités.

Cette cuve est ensuite rincée et les eaux de rinçage partent directement dans un caniveau, relié à un piège à caoutchouc.

II.3 Dépolymérisation

Le réacteur R02, siège de la réaction de dépolymérisation, entièrement centrifugé, est en inox et possède une double enveloppe en acier, dans laquelle circule un fluide caloporteur (photo 2.3.). Ce réacteur de 1.600 l de volume total et d'un diamètre d'environ 1,20 m, est équipé d'un agitateur inox avec moteur électrique étanche et tropicalisé de 1,5 kw, muni d'un réducteur Poulibloc qui procure une vitesse de sortie de l'arbre de 175 tr/mn.

La pression admissible est de l'ordre de - 1 bar à + 3 bars, le fond est amovible, de façon à pouvoir vider le réacteur en cas de coagulation inopinée.

Ce réacteur possède un système d'introduction d'antimousse, utilisé à raison de 500 cc par manipulation, ainsi que deux soupapes, dont une de sécurité et l'autre tarée, de façon à pouvoir faire varier la pression dans le réacteur.

Deux hublots, permettant le suivi visuel du processus, sont équipés d'un système de désembuage.

Un thermomètre et un manomètre permettent de suivre les différents paramètres de réaction, de même qu'un débitmètre branché sur l'entrée d'air comprimé.

Une canne d'injection, percée de multiples trous, envoie de l'air comprimé, grâce à un compresseur. La température de réaction est d'environ 65 °C. Ce compresseur a un débit de fonctionnement de l'ordre de 5 m³/h, à pression nominale. En réalité, le débit nécessaire à la réaction de dépolymérisation, est de l'ordre de 80 l/mn.

Une chaudière électrique, avec circulation du fluide caloporteur, a une puissance de chauffe de 80 kw et est équipée d'une pompe de circulation, débitant 15 m³/h. Le module de chauffage contient un thermoplongeur balayé par le fluide caloporteur. La température est régulée par un régulateur électronique (photo No 2.4.).

Le réacteur de préparation de la phénylhydrazine a une capacité de 120 l, entièrement en inox et est équipée d'un serpentín intérieur, dans lequel circule le fluide caloporteur.

Un agitateur, ayant une vitesse de 150 tr/mn permet une bonne dilution de la phénylhydrazine dans l'eau (18 l dans 50 l d'eau). La température est maintenue à 50 °C, grâce au régulateur de la chaudière.

Une pompe doseuse type périlstatique, d'une puissance de 0,25 kw et ayant un débit variable de 50 à 200 l/h, permet l'introduction de la solution dans le réacteur R02.

Un tableau électrique permet de commander les différents moteurs, depuis le palier du premier étage.

La réaction de dépolymérisation dure 24 heures à T. : 65 °C, sous barbottage d'air.

Après 24 heures, un test permet de connaître l'état de dépolymérisation. Si rien n'est venu entravé le bon déroulement de la réaction, le transfert dans le réacteur R03 peut commencer. Il se fait grâce à une mise en dépression du réacteur R03, par l'intermédiaire de la pompe à vide.

II.4 Coagulation - séchage

Le réacteur No 3, siège de la réaction de coagulation, du lavage et du séchage du caoutchouc, entièrement horifugé, de 1.600 l de volume total, est identique au précédent, mis à part le fait que son fond n'est pas démontable (photo No 2.5.).

En outre, il est équipé d'un agitateur spécial, en forme d'ancre, pour permettre un meilleur brassage du fluide, afin de favoriser le séchage. Cet agitateur est équipé d'un moteur électrique de 5,5 kw, étanche et tropicalisé, muni d'un réducteur Poulibloc et d'un système vari-phi, grâce auquel la vitesse de sortie d'arbre est réglable (10 à 50 tr/mn), ainsi que d'un système de garniture mécanique double, équipée d'un système de lubrification statique avec pompe à main.

Ce réacteur est équipé d'un compteur d'eau, afin de connaître, avec précision, les quantités d'eau introduites pour les trois étapes (400 l, 200 l, 200 l).

Un thermomètre et un manomètre permettent de suivre les paramètres de la réaction, en particulier pendant le séchage où la température du caoutchouc liquide est de l'ordre de 55 °C et la pression correspondant à la pression de vapeur saturante (150 mn de HG).

Le vide est créé par une pompe à vide, à anneau liquide. Elle est équipée d'un moteur tournant à 2.800 tr/mn, pour une puissance de 1,5 kw (photo No 2.6.).

Le bac de préparation de l'acide acétique est en polystyrène armé de fibre de verre, d'une contenance de 60 l et est équipé d'un agitateur tournant à 100 tr/mn.

La préparation de la solution se fait à température ambiante et l'acide est dissous, à raison de 50 %.

Une pompe doseuse, type périlstatique à débit variable (50 - 200 l/h), permet l'introduction de l'acide.

Le séchage est fait par l'intermédiaire d'un condenseur de 6 m² de surface, ce qui permet de condenser les vapeurs qui tombent dans une recette de 400 l, en inox, prévue à cet effet.

Ce condenseur est refroidi par un circuit d'eau froide, dont le débit est régulé par un robinet thermostaté.

Le débit de condensation peut-être visualisé par un tuyau en verre. La fin du séchage se traduit par un changement de couleur du caoutchouc et par une brusque montée du vide. Le caoutchouc liquide peut être soutiré dans un fût de 200 l (photo No 2.7.).

III - TRAITEMENT DES EFFLUENTS

Les effluents rejetés sont de nature différente, suivant leur origine (laboratoire ou pilote semi-industriel). En effet, nous avons constaté, en France, à l'issue des essais réalisés au Mans sur un pilote produisant 30 kg de caoutchouc liquide, par semaine, que les eaux mères (résultant de la coagulation) étaient les plus polluantes. Les eaux de lavage et de distillation l'étaient beaucoup moins.

Nous avons donc fait appel à plusieurs organismes, pour traiter ces effluents. Malheureusement, les échantillons envoyés n'étaient pas représentatifs des effluents que nous produisons en Côte d'Ivoire. Ils étaient beaucoup plus toxiques et n'étaient pas traitables par des moyens économiques, vue l'échelle du pilote. Nous avons donc été contraints de nous équiper d'un incinérateur capable de détruire ces effluents.

Etant donné, le coût de fonctionnement prohibitif de l'installation, des analyses ont été refaites sur des effluents produits en Côte d'Ivoire, par la Direction de l'Environnement Ivoirienne. Les résultats se sont révélés très positifs, car la Direction de l'Environnement nous a donné l'autorisation de rejeter, en lagune, ces effluents à condition de leur faire subir un traitement à base de charbon actif.

IV - GROUPE ELECTROGENE

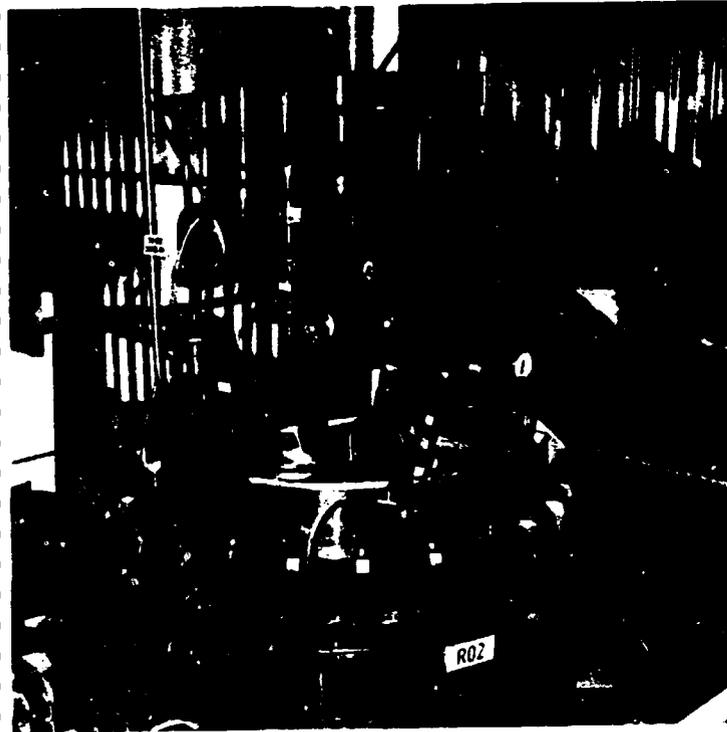
Vu les coupures de courant fréquentes en Côte d'Ivoire, l'IRCA a demandé, auprès de l'ONUDI, une allocation spéciale, supplémentaire pour l'achat d'un groupe électrogène. Grâce à la compréhension de l'ONUDI et de la République Fédérale d'Allemagne, un groupe électrogène, de marque DEUTZ, a été installé, fin mai, sur le site de Bimbresso.

Il est équipé d'un moteur DIESEL DEUTZ, refroidi par air, ayant une puissance de 89 kw et tournant à 1.500 tr/mn. L'alternateur LEROY délivre une puissance de 100 KVA sous 380 volts triphasés.

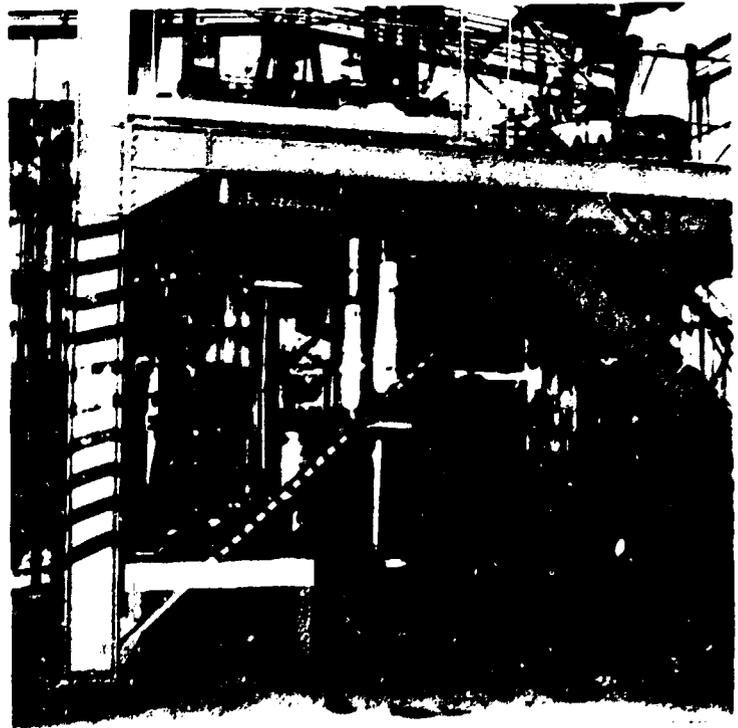
Ce groupe est équipé d'une armoire de démarrage électrique, ainsi que tous les accessoires d'installation.

Ce groupe a tourné, en moyenne, 20 % du temps, ce qui a permis à l'usine pilote de fonctionner normalement en 1985.

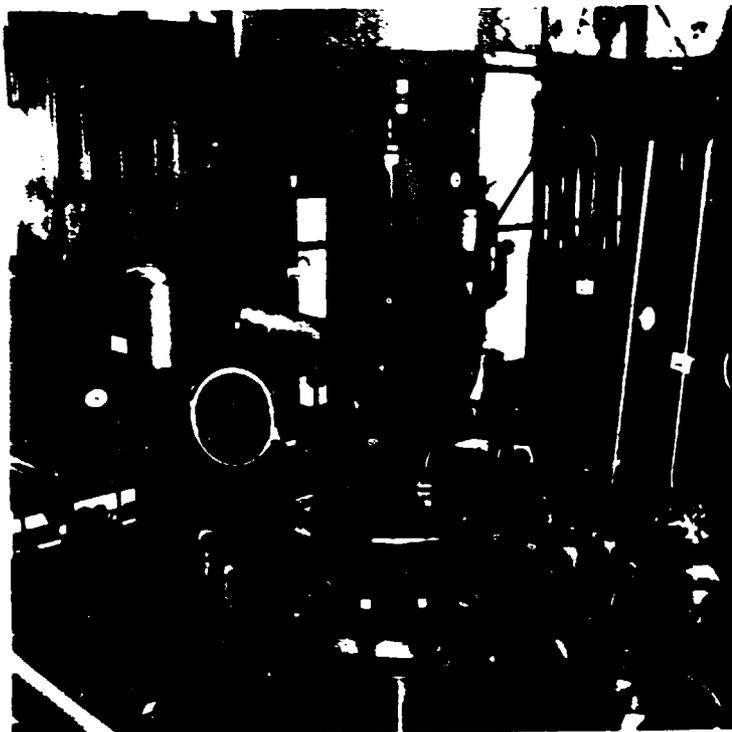




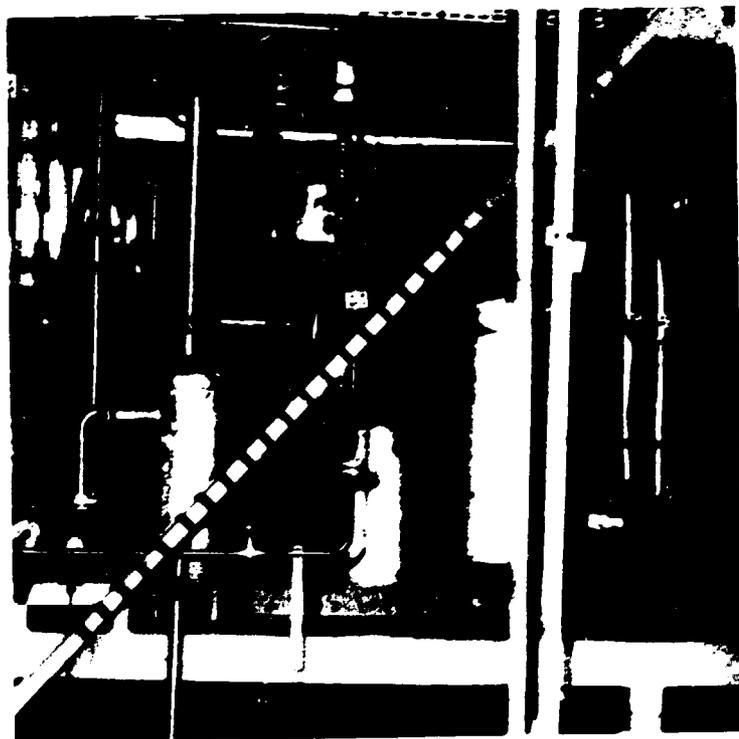
2.3.



2.4.



2.5.



2.6.



1.7.

"PRODUCTION DE CAOUTCHOUC LIQUIDE EN COTE D'IVOIRE,
A L'ECHELON PILOTE"

LES PARAMETRES

"PRODUCTION OF LIQUID NATURAL RUBBER AT PILOT PLANT SCALE,
IN THE IVORY COAST"

PARAMETERS

A. ALLET-DON ET DR. A. LEMOINE
IRCA
COTE D'IVOIRE

ABSTRACT IN ENGLISH

Liquid natural rubber produced in the pilot plant is analysed in order to evaluate the production quality (level of impurities, residual rate of moisture) in addition, we check the chemical parameters (i.e. molecular weight, viscosity) to characterize the obtained products.

Working at semi-industrial stage, we firstly have studied the production process reproducibility. The air flow entering the depolymerisation reactor, which seems to be the most important parameter concerning batch to batch variations, has been monitored and measured. Its reproduction during a series of batches gives rubbers with same molecular weight and same viscosity.

Varying the phenylhydrazine amount, it is possible to obtain a range of rubbers with viscosimetric molecular weight between 6 000 and 25 000, and on a reproducible way.

Depolymerisation trials under pressure are possible, but it seems that they do not have an important influence on reaction kinetics. The only advantage, at 1 bar, is the reduction of foam which allows a better control of air flow.

Coagulation is an important step during the production of liquid natural rubber. And the conditions in which it takes place (amount of acid, latex temperature, period) play a primordial role on the final rubber chemical parameters.

Toutes les productions de caoutchouc liquide naturel sont analysées au laboratoire, en vue, tout d'abord, de tester la qualité (propreté du caoutchouc, taux résiduel d'humidité), mais également, pour déterminer les principales caractéristiques physico-chimiques comme les masses molaires moyennes : en nombre, en poids et viscosimétriques, ainsi que la viscosité Brookfield à 25 et à 50 °C. Une production standard a les valeurs suivantes :

$$\bar{M}_n = 8.400$$

$$\bar{M}_p = 40.000$$

$$\bar{M}_v = 11.700$$

Viscosité Brookfield à 25 °C 400.000 CPS
à 50 °C 70.000 CPS

L'usine pilote produisant à une échelle semi-industrielle, nous devons nous assurer de la reproductibilité du procédé de fabrication. Les principaux paramètres de la réaction sont : le volume de latex (700 + 5 litres), le poids de caoutchouc (200 + 1,5 kg), la quantité de phénylhydrazine (de l'ordre de 15 + 0,1 litres), la température de réaction qui est pratiquement sans influence dans la plage 60-70 °C. Enfin, le débit d'air qui a un rôle très important en début de réaction.

L'équipement initial a été modifié, nous avons installé une vanne à pointeau, permettant un réglage précis du débit d'air entrant dans le réacteur de dépolymérisation. Quant à la mesure, elle se fait grâce à un compteur horaire, indiquant le temps de marche du compresseur (un calcul simple permet de connaître la quantité d'air traversant le compresseur, par heure de dépolymérisation). La principale difficulté pour reproduire, lors d'essais successifs, le même profil du débit d'air, vient de l'abondante formation de mousse à la surface du latex. Un équipement spécial a été fabriqué, permettant une injection sous pression, donc avec une bonne dispersion, d'un agent anti-mousse. Ce système permet, en quelques minutes, de détruire pratiquement toute formation de mousse. Malgré cela, le débit effectif d'air, traversant le réacteur, est variable, surtout e. début d'essai.

Le degré d'avancement, de la réaction, est connu grâce à une méthode rapide d'évaluation de la masse viscosimétrique du caoutchouc (un échantillon de latex, partiellement dépolymérisé, est coagulé à l'acétone et séché, le caoutchouc obtenu est dissout dans du toluène et l'on mesure le temps d'écoulement de la solution, dans un viscosimètre Ubbelohde thermostaté, une courbe d'étalonnage permet de passer du temps d'écoulement à la masse molaire moyenne \bar{M}_v).

Les profils de dépolymérisation de quatre essais, P 25 85, P 26 85, P 27 85, P 29 85, permettent de juger de la bonne reproductibilité qu'il est possible d'obtenir, comme indiqué sur la figure 1.

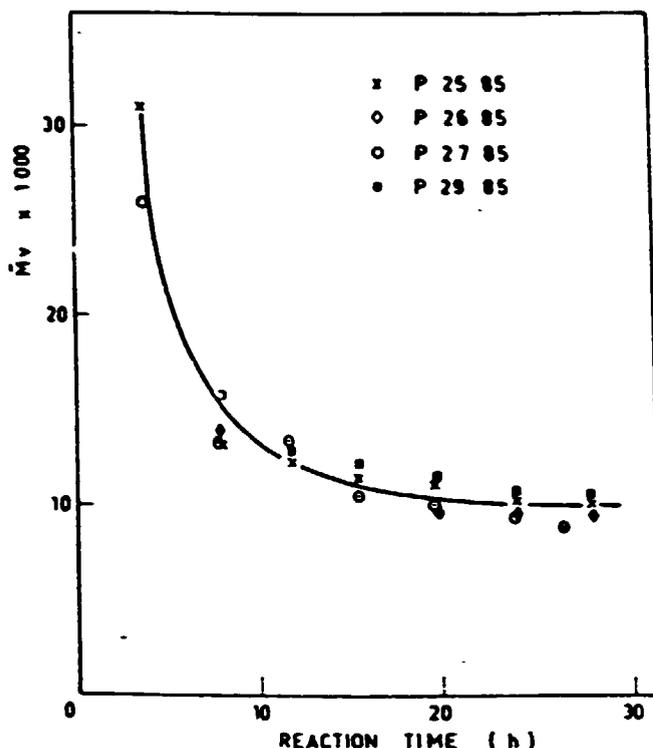


Fig. 3.1. Cinétiques de réactions de dépolymérisation

A la demande de certains clients potentiels, nous avons produit des LNR de haute (20 000) et basse masse viscosimétrique (8 000), alors que la masse standard est de 10 à 12 000. Pour cela, nous avons changé la quantité de phénylhydrazine. En prenant 50 % de la dose standard, nous obtenons des LNR, dont la masse finale est comprise entre 17 et 24 000, mais outre la dispersion des résultats, il faut noter une remontée de la masse molaire durant le procédé de fabrication (entre la fin de la dépolymérisation et la fin du séchage). Nous reviendrons ultérieurement sur ce point.

Pour obtenir des masses plus faibles, nous avons augmenté la dose standard de phénylhydrazine de 25 et 50 %. Deux remarques s'imposent :

- Les résultats obtenus avec + 25 % ont une bonne reproductibilité.
- Utiliser + 50 % de phénylhydrazine n'apporte rien de mieux, il y a une masse viscosimétrique limite, de l'ordre de 7 000, que l'on ne peut franchir.

Le principe de la dépolymérisation repose sur le rôle actif joué par l'oxygène de l'air. Il est donc naturel, pour augmenter la concentration d'oxygène dissous dans le latex, d'augmenter la pression de la phase gazeuse au dessus du latex.

Des essais ont été effectués à + 1 bar (P 22 85 et P 23 85) et à + 2 bars (P 24 85), dans le but d'obtenir une meilleure cinétique, donc de pouvoir utiliser moins de phénylhydrazine. Les résultats donnés sur la figure 2, malheureusement, sont comparables à ce que l'on obtient à pression atmosphérique. Le seul avantage à + 1 bar, étant un réglage plus facile du débit d'air, dû à une moindre formation de mousse. Par contre, à + 2 bars, les possibilités de notre compresseur étant, sans doute, insuffisantes, il est très difficile d'imposer un important débit d'air.

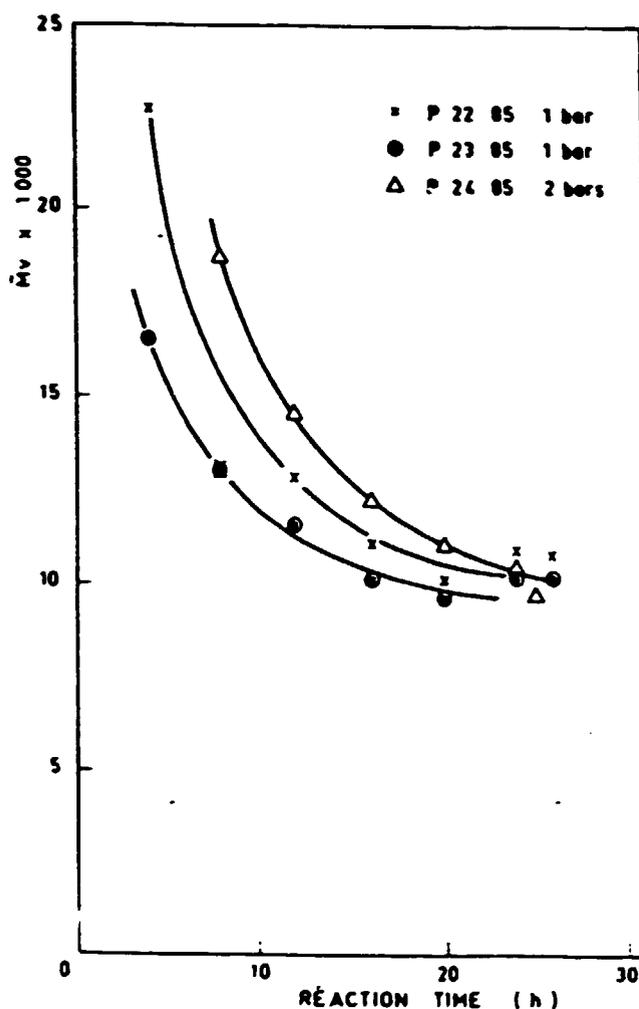


Fig. 3.2. Cinétique de la réaction de dépolymérisation sous pression

Une caractéristique rhéologique importante, du caoutchouc liquide naturel, est la viscosité Brookfield, celle-ci étant mesurée à température constante (25 ou 50 °C).

Notre attention fût attirée par le fait que certains LNR n'étaient pas stables et que leur viscosité augmentait au stockage. Ce phénomène n'avait jamais été observé sur les LNR produits au laboratoire. Lors du séchage au pilote, la température de consigne, du fluide chauffant le réacteur, est de 120 °C (bien que le coagulat, lui, soit à 60 °C), alors qu'au laboratoire, ce fluide est à 85 - 90 °C. Il est possible d'imaginer que des surchauffes locales aient lieu sur les parois, ceci conduisant à des modifications de structure du caoutchouc et, ultérieurement, à des augmentations de viscosité.

Des essais furent faits, au pilote, en réduisant la température de consigne à 85 - 90 °C. Malgré cela, la viscosité a continué à augmenter dans les mêmes proportions que pour les productions séchées à 120 °C.

En fait, la différence essentielle, entre l'échelle laboratoire (1 litre de latex) et l'échelle pilote (700 litres), est la taille. Les échanges thermiques se font grâce à la surface, alors que la quantité d'énergie stockée dépend du volume. L'aptitude au changement de température est, donc, fonction du rapport Surface/Volume. Ce rapport est 10 fois plus grand pour le laboratoire que pour le pilote.

Pour cette raison, la coagulation, faite après la dépolymérisation à 64 °C, est réalisée au laboratoire à 30 °C et au pilote à 60°C. Toute une série d'essais a été réalisée, dans un premier temps, au laboratoire, en faisant varier la quantité d'acide utilisée, la durée de l'opération (20 à 100 minutes) et la température (40 à 60 °C). Les conclusions sont que :

- Une quantité d'acide, réduite à 50 % de la dose initialement utilisée, est suffisante.
- Une coagulation "rapide" (20 minutes) et "à froid" (40 °C) permet d'obtenir des produits stables.

Trois productions au pilote (P 26 85, P 27 85 et P 28 85) ont confirmé ces résultats, que la température de séchage soit 85 - 90 ou 120 °C, comme indiqué sur le Tableau I.

Bien que l'on ne puisse, à l'heure actuelle, être sûr du mécanisme expliquant ce phénomène, une proposition peut être faite :

Lors de la coagulation, l'acide va permettre d'hydrolyser les groupes terminaux des molécules de polyisoprène, avec régénération des fonctions carbonyles ; ces fonctions, par la suite, réagiront avec des diamines (présentes naturellement dans le caoutchouc naturel), pour former des pontages et augmenter la viscosité. Ce phénomène étant favorisé par une augmentation de la quantité d'acide, de la température et de la durée de la coagulation.

BATCH N°	COAGULATION		SECHAGE			MASSE MOLECULAIRE (viscométrique)			VISCOSITE BROOKFIELD
	Température (° C)	Durée (Min)	Point de Consigne (°C)	Durée	Total	Après Coagulation	Avant Séchage	Après Séchage	Tendance après 6 semaines
P 26	42	90	90 85	13 h 30 1 h 30	15 h	9 960	9 900	11 150	→
P 27	40	20	90 85	11 h 30 1 h 30	13 h	8 820	9 380	10 500	→
P 28	40	25	120	9 h 15	9 h 15	10 275	9 450	11 200	→

Table .I.

Influence des conditions de coagulation sur la viscosité Brookfield

En conclusion :

La production de LNR, au pilote, s'est faite régulièrement depuis l'inauguration (35 essais en 9 mois). Les LNR, obtenus, ont les spécifications prévues, la production est reproductible, si l'on contrôle bien le débit d'air.

Il est possible d'obtenir des hautes masses (mais pas plus de 25.000 pour des raisons pratiques : forte consistance des produits), quant aux faibles masses, il existe une limite inférieure, de l'ordre de 7.000, que l'on ne peut franchir.

Enfin, le contrôle de la coagulation permet d'améliorer la stabilité au stockage.

DISCUSSION

M. KOFFI :

Les spécialistes, présents ici, ont-ils des questions à poser, ou des commentaires à faire, sur les exposés de MM. SAINTE BEUVE, ALLET-DON, LEMOINE ?

Dr. MULLINS et M. de LIVONNIERE :

Malgré la complexité des mécanismes, il est possible d'obtenir des LNR ayant des propriétés reproductibles, d'un lot à l'autre, dont les caractéristiques ne varient pas au cours du temps.

M. LEMOINE,

propose une explication pour l'augmentation de viscosité avec le temps : lors de la coagulation, la présence d'acide et une température élevée, peuvent régénérer des fonctions carbonyles sur les chaînes de polymères. Ultérieurement, les diamines, présentes naturellement dans le caoutchouc, vont réagir avec les groupes carbonyles pour former des réticulations et augmenter la viscosité du LNR.

M. de PADIRAC :

Que pense le Pr. BROSSE de l'intervention de M. LEMOINE ?

Pr. BROSSE,

confirme l'interprétation de M. LEMOINE.

Dr. ZAINAL BIN MAIDUNNY

Du latex déprotéiné a-t-il déjà été utilisé pour produire du caoutchouc liquide ?

M. de LIVONNIERE :

La mise au point du procédé de fabrication du LNR a été effectuée à l'IRCA-IRAP, à partir de latex centrifugé. Nous envisageons de produire, en Côte d'Ivoire, du LNR, à partir de latex crémé, éventuellement déprotéiné.

Dr. TILLEKERATNE,

précise qu'il connaît bien ce problème d'augmentation de la viscosité, au stockage, pour l'avoir rencontré dans la fabrication de caoutchouc liquide, avec l'énergie solaire. Une amélioration importante a été observée, grâce à l'utilisation de latex déprotéiné.

M. BUDIMAN :

Pourquoi ne pas avoir utilisé la gravité, pour le transport du latex, dans l'usine pilote ?

M. de LIVONNIERE :

Parce qu'il s'agit d'un pilote, mais pour une usine de plus grande taille, nous le ferons.

M. LEMOINE,

propose un mécanisme expliquant la couleur brune du LNR : formation d'hydrazones sur les chaînes polymères. Le mécanisme entraîne une surconsommation de phénylhydrazine.

M. LAIGNEAU :

Lors d'essais réalisés, à partir de latex stabilisé à la soude et à la phénylhydrazine (à la place d'ammoniac), on obtient un LNR orange, ce qui confirme le rôle de la phénylhydrazine et du PH, dans la couleur du caoutchouc liquide.

MM. de PADIRAC et LEMOINE :

Les deux axes de recherche, prioritaires, de l'IRCA, sont actuellement les suivants :

- 1) Réduction du taux de phénylhydrazine.
- 2) Stabilité au stockage, du LNR.

S E S S I O N I I

PROPRIETES ET APPLICATIONS DU CAOUTCHOUC
NATUREL LIQUIDE

PROPERTIES AND APPLICATIONS OF LIQUID
NATURAL RUBBER - LNR

Président : Docteur L. MULLINS

"APPLICATIONS POTENTIELLES DU CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE
ET DEVELOPPEMENT EN CLIENTELE"

"POTENTIAL APPLICATIONS OF LIQUID NATURAL RUBBER
AND DEVELOPMENT WITH CUSTOMERS"

J. MARTEAU et M.C. CROISSANDEAU
IRCA-IRAP
LE MANS - FRANCE

ABSTRACT IN ENGLISH

As the IRAP pilot unit gives access to sufficient amounts of LNR, technological studies have been undertaken, in the laboratory, to detect potential applications before customer prospecting. The following aspects have particularly been examined : formulation reinforcement and implementation, achievement of low hardness vulcanizates at moderate temperature, coating of ingredients used in rubber processing and use of LNR as a processing aid. Afterwards, contacts with customers aimed at inciting, determining and identifying needs for LNR. The objective was also to make the manufacturers contacted propose tests on a free basis.

Owing to the results of the previous technological studies, the main industrial sectors, for which the products was, a priori regarded, likely to be of interest to, were the following : coating of vulcanization ingredients, rubber processing, adhesives and adhesive ribbons, paints and varnishes, cable manufacturing and waterproofness. However, it appeared quickly, that it was necessary to adapt prospecting to better defined or new unexpected sectors, abandoning those which did not prove worth while, or were more concerned by "second generation" products derived form LNR. The sectors of cable manufacturing, waterproofness and paints, therefore were left aside. On the other hand, two new sectors were introduced : flexible moulds and ebonites. In addition, equipment manufacturers were contacted to determine the pumping possibilities of LNR and answer to the observations aroused by the difficult processing of the product on conventional equipment. A large number of firms were contacted and visited, corresponding to the following possible uses of LNR : reactive plasticizer and operating agent in rubber processing ; raw material of formulations for enduction, glues, adhesives and adhesive ribbons, mastics ; binding agent for abrasive grains and coating of vulcanization agents ; formulation element for cellular rubber, anticorrosion coatings and low hardness vulcanizates used as flexible moulds. According to the sector of activity, the manufacturers' opinion has considerably varied, but as part of their test campaign, around 1/4 of the firms, which had already made a first estimate, wished to collaborate with IRAP, in order to get a better understanding of the product. This occurred in the following sectors : coating, car rubber processing, shoe industry, enduction, adhesives, pourable compounds and abrasives.

Following this prospecting campaign and the technological works performed in cooperation with the manufacturers, we wish to mention the sectors where LNR is still of interest and tested, without being able to give any prediction, regarding the future consumption of the product, neither in France, nor in Europe. These sectors are : tyre industry, cellular rubber, adhesives ribbons and some structural adhesives, moulding, and coating of vulcanization ingredients. However, as most manufacturers think LNR properties are average in comparison with its cost price, we believe it is appropriate that outlets should be searched for, in the manufacturing area in developing countries.

Il n'est plus à rappeler les exceptionnelles propriétés technologiques et dynamiques du caoutchouc naturel, mises à profit dans la confection de pièces techniques à hautes performances, en particulier, dans les pneumatiques.

Aussi, quand, dans les années 60-70, Firestone revendiquait la fabrication de pneus, par coulée d'un prépolymère liquide, tout en s'affranchissant du renforcement, par les charges et même des nappes textiles, les chercheurs de l'Institut Français du Caoutchouc se sont efforcés de mettre au point une technique de dépolymérisation, conduisant à un caoutchouc naturel liquide, conservant les caractères physicochimiques du polyisoprène 1-4 cis, mais suffisamment fluide pour être mis en oeuvre par coulée dans le but de réaliser des économies d'énergie.

Restait à en évaluer les performances et en définir les domaines d'applications possibles, compte tenu de sa nouvelle présentation.

La petite unité pilote, installée à l'IRAP, a permis d'accéder à des quantités suffisantes de caoutchouc liquide pour réaliser des études technologiques, au stade laboratoire.

Très vite, on s'est aperçu, qu'à partir de formulations classiques, il n'était pas possible d'atteindre les performances attendues. Des recherches plus approfondies ont conduit à mettre au point des systèmes mieux adaptés.

Deux formules, chargées au noir de carbone, ont été particulièrement étudiées, faisant intervenir des systèmes dits "efficaces" ou "semi-efficaces", afin de mobiliser le soufre, déjà utilisé en dose plus importante, sous forme de ponts les plus courts possibles.

L'une vulcanise à 140 °C, avec le système (Sulfasan R, DTMT, CBS, S), l'autre, par le système butyl-eight soufre, vulcanise à température plus basse.

Ce dernier est préférable, puisque le butyl-eight, ultra-accélérateur du type dithiocarbamate, est liquide et se mélange mieux au LNR.

Il permet des vulcanisations à plus basses températures, inférieures à 100 °C, évitant ainsi une fluidification trop importante du mélange, responsable de bullages ou de décantation d'ingrédients.

TABLEAU I

PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES -

	LNR		NR (1)	PBHT (2)
	\bar{M}_v 9300	\bar{M}_v 20000		
R R daN/cm^2	105	155	285	105
M 300 daN/cm^2	80	125	90	50
All. %	380	400	580	600
Déchi. daN/cm	60	75	110	-
Dureté Shore A	70	73	62	57

(1) FEUILLE FUMÉE - (2) POLYBUTADIÈNE LIQUIDE

Comme indiqué sur le Tableau I, les propriétés mécaniques restent, toutefois, inférieures à celles d'un caoutchouc naturel de forte masse, mais sont du même niveau que celles d'un polybutadiène liquide réticulé par un diisocyanate.

Le Tableau I rassemble les propriétés mécaniques de deux LNR de masses moléculaires différentes, d'un caoutchouc de forte masse et d'un polybutadiène liquide, avec lequel les résultats sont comparables, ce qui permet d'envisager, pour le LNR, des débouchés pour des applications spécifiques.

Simultanément, les conditions de mélangeage ont pu être étudiées avec un malaxeur interne de laboratoire, permettant de faire varier plusieurs paramètres :

- nature des pales,
- vitesse des pales,
- coefficient de remplissage,
- température et temps.

Le Tableau II donne les principaux résultats obtenus.

TABLEAU II

ETUDE DU MÉLANGEAGE D'UN LNR ET D'UN NR.
AVEC DU NOIR DE CARBONE.

	LNR		NR
	$\bar{M}_v: 9\ 300$	$\bar{M}_v: 20\ 000$	
NOIR de CARBONE (p.c.c)	50	50	40
Couples m.g.			
• CAOUTCHOUC SEUL	voisin de 0		3 200
• AVEC PLASTIFIANT	voisin de 0		500
• APRÈS ADDITION de NOIR			
• Couple MAXIMAL	700	900	3 500
• Couple STABILISÉ	300	350	2 600

On voit que les effets de mastication, subis par le LNR, sont nettement inférieurs à ceux du mélange à base de caoutchouc de forte masse (couple inférieur). C'est un avantage en ce qui concerne la consommation d'énergie, mais un inconvénient préjudiciable pour le renforcement par les charges actives. En effet, dans ce cas, les forces de cisaillement, au sein de la gomme, sont pratiquement inexistantes, d'où des interactions, charge-caoutchouc, quasiment nulles. Cette remarque est valable aussi pour les caoutchoucs liquides synthétiques.

De ces essais technologiques, d'autres conclusions ont été dégagées :

- nécessité d'utiliser un noir non pelletisé,
- utilisation préférentielle d'ingrédients liquides (accélérateurs) ou empâtés (soufre et oxyde de zinc),
- les propriétés optimales sont obtenues avec des taux de noir ne dépassant pas 50 pcc.

L'étude du renforcement, par la silice ou d'autres charges, de nature fibreuse (amiante, fibre de verre) ou lamellaire (mica), a montré que les performances sont très insuffisantes (résistance rupture, déchirement) et l'utilisation d'agents de couplage du type silane n'améliore pas les propriétés mécaniques des vulcanisats.

Elles ne peuvent, donc, être utilisées que comme charges diluantes pour certaines applications particulières, les mastics, par exemple.

Les études technologiques ont, ensuite, été recentrées, afin de détecter des applications potentielles dans différents secteurs industriels.

Examinons ces différentes actions rassemblées sur le Tableau III.

TABLEAU III

<p>ETUDES TECHNOLOGIQUES PRÉLIMINAIRES .</p>
--

- RENFORCEMENT .
- VULCANISATS BASSE DURETÉ .
- VULCANISATS A TEMPÉRATURE MODÉRÉ .
- ENROBAGE D'INGRÉDIENTS .
- PLASTIFIANT NON EXTRACTIBLE .
- ARTICLES CELLULAIRES .

On a pu, aussi, par des formulations adaptées, obtenir des vulcanisats basse dureté (15 à 30 ° Shore), par vulcanisation à températures modérées :

- quelques heures à 100 ° C,
- 24 heures à 40-50 °C,
- plusieurs jours à température ambiante.

Ces caractéristiques peuvent être mises à profit, pour la confection de certains mastics ou produit d'enrobage de protection, coulables .

D'autres accélérateurs du même type que le butyl-eight (dithio-carbamate activé liquide) peuvent aussi être employés et donnent des caractéristiques mécaniques voisines.

Une étude importante a été menée sur l'utilisation du LNR, comme agent d'enrobage d'ingrédients pulvérulents, utilisés en caoutchouterie : ils sont souvent la cause d'émission de poussières, plus ou moins nocives.

Deux accélérateurs et trois antioxygènes ont été traités avec des rapports ingrédients/LNR variables (75/25 à 90/10).

En fonction du taux de LNR, les enrobages réalisés, en mélangeur, se présentent sous forme de mastic ou de granulés, après passage dans un broyeur à couteaux.

Des dosages statistiques ont montré qu'ils présentaient, tous, une bonne homogénéité.

Etudiés dans des mélanges à base de NR, SBR et NBR, leur dispersion est satisfaisante et leur activité est équivalente à celle des poudres.

En outre, de par sa réactivité chimique, le LNR peut participer à la réticulation et ainsi ne pas modifier, sensiblement, les propriétés mécaniques des vulcanisats, comme il peut être à craindre avec certains liants d'enrobage, tels que les huiles ou les paraffines.

Cet aspect devrait être attrayant pour certains caoutchoutiers, qui n'aiment pas voir une "substance étrangère" introduite dans leur formulation.

Les pertes, par émission de poussières, sont nulles, d'où un intérêt économique certain.

Abordons, ensuite, l'utilisation du LNR comme plastifiant polymère.

Le caoutchouc naturel liquide a été utilisé en substitution d'huile de mise en oeuvre, ou de plastifiant polymère, dans des mélanges à base :

- de SBR,
- de NBR,
- de CR,
- d'EPDM.

Si dans le cas du caoutchouc naturel, les propriétés mécaniques sont légèrement diminuées, le LNR entraîne une baisse de consistance Mooney des mélanges crus, très importante, favorable pour un bon moulage de pièces à géométrie tourmentée, surtout de haute dureté.

Dans le cas des mélanges à base de SBR et NBR, les propriétés mécaniques sont peu affectées ; par contre, la vitesse de vulcanisation est accélérée, ce qui peut être avantageux pour certaines applications.

TABLEAU IV

EXTRACTIBILITÉ %

• MÉLANGE NBR (plastifiant 20p)

	LNR	NBR liquide
ACETATE D'ÉTHYLE	4	10
TOLUÈNE	4	9,5
HEXANE	0	0.2
CHLOROFORME	5	10

• MÉLANGE SBR (plastifiant 20p)

	LNR	HUILE
TOLUÈNE	8	16

Après traitement, dans différents solvants, on note, sur le Tableau IV, des variations plus ou moins importantes du gonflement, mais un taux d'extraction inférieur d'environ 50 %, à celui des mélanges contenant les plastifiants témoins.

L'utilisation du LNR n'est guère envisageable dans le polychloroprène, avec lequel il est difficilement compatible, ni dans les mélanges à base d'EPDM, dont il inhibe la réticulation. La cinétique de vulcanisation du LNR étant plus rapide que celle de l'EPDM, il consommerait, plus rapidement, les ingrédients de vulcanisation.

Des essais, plus limités, ont permis d'envisager l'utilisation du LNR pour la préparation d'ébonites et de caoutchouc cellulaire, dans le but de faciliter leur mise en oeuvre.

On constate en effet :

- un mélangeage plus facile des ingrédients dans le cas des ébonites ; le moulage est facilité également ;
- un niveau de gonflement amélioré pour les articles cellulaires.

Dans la suite de cet exposé, d'autres travaux de technologie seront présentés. Ils ont été initiés lors des entretiens avec les industriels visités et pour certains, menés en collaboration avec eux.

Disposant de cet ensemble d'acquis technologiques sur le LNR, restait à lui trouver des débouchés et tout d'abord, bien cibler les secteurs industriels où le LNR avait le plus de chances de s'imposer.

Les secteurs retenus, en premier lieu, sont mentionnés sur le Tableau V.

TABLEAU V

SECTEURS INDUSTRIELS INITIALEMENT
PRÉVUS POUR LA PROSPECTION.

- . INGRÉDIENTS POUR CAOUTCHOUC : enrobage _ hygiène industrielle _
- . CAOUTCHOUTERIE : plastifiant réactif _ mélanges haute dureté _
- . ADHÉSIFS : plastifiant pour hot-melt _ colles-solvant _ LNR modifié _
- . PEINTURES ET VERNIS : LNR modifié pour peinture
anti-corrosion _
- . CABLERIE : bourrage de câble _
- . ÉTANCHÉITÉ : association avec bitumes _

Ils ont fait l'objet d'une première campagne de prospection :

- les fabricants de produits chimiques pour l'industrie du caoutchouc qui recherchent tout moyen d'enrobage, pour présenter les ingrédients sous forme de granulées, facilement dosables et compatibles avec les différents élastomères ;

- l'industrie du caoutchouc qui peut trouver un intérêt au LNR, en tant que plastifiant polymère, pour résoudre certains problèmes de mise en oeuvre ;

- l'industrie des adhésifs qui utilise fréquemment des polymères liquides synthétiques, comme plastifiants dans les Hot-melt, par exemple. Le LNR pouvait prétendre également avoir sa place dans la fabrication des colles solvant, pour augmenter leur taux d'extrait sec.

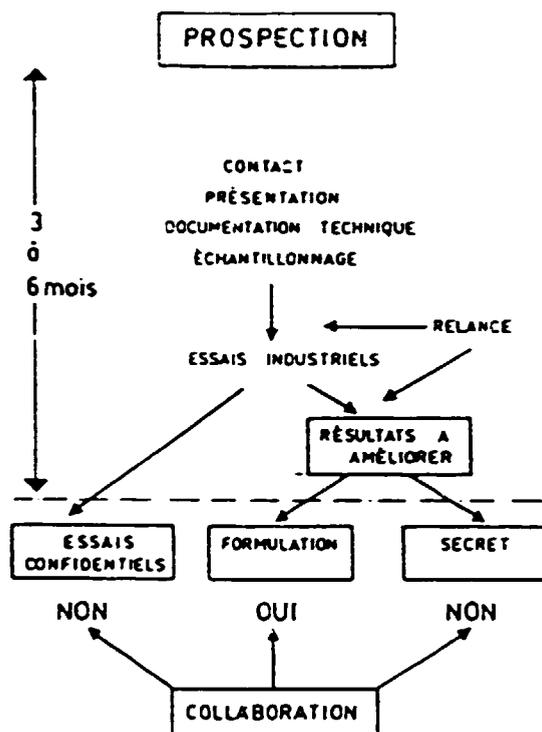
Modifié chimiquement par le chlore ou l'anhydride maléique, il devient, dans ce domaine, très attractif, comme pour l'industrie des peintures et vernis ;

- en câblerie, la possibilité de réaliser des mélanges relativement fluides, réticulables à la température ambiante, pouvait laisser espérer une utilisation comme matériaux de remplissage de câbles électriques multiconducteurs, pour assurer une bonne étanchéité, surtout en immersion dans l'eau, la vulcanisation pouvant se faire au stockage ;

- dans l'industrie de l'étanchéité (toiture, route...), le LNR, en association avec les bitumes, pouvait améliorer leur rhéologie (souplesse, reprise élastique, éviter leur durcissement).

Une fois les secteurs industriels déterminés, les principales sociétés, travaillant dans ces secteurs, ont été sélectionnées avec l'aide des syndicats professionnels nationaux, capables de nous conseiller et de mieux orienter nos sélections.

FIGURE 1



La Figure 1 illustre la manière dont a été conduite la prospection.

Pour chaque contact, la première visite a fait l'objet d'une présentation détaillée du LNR, une fiche technique générale a été remise, un prix moyen pilote de 25 à 35 FT le kilogramme a été annoncé. Dans la grande majorité des cas, ces visites ont été suivies d'un envoi d'échantillon. Les essais industriels ont été réalisés, plus ou moins rapidement après, souvent, une relance. Le délai de mise en place variant de trois à six mois, c'est le "GESTATION TIME" ainsi défini par le Dr. MULLINS.

Soit les industriels ont gardé la nature des essais, confidentielle, qu'ils soient positifs ou négatifs, donc pas de collaboration possible, soit les industriels ont communiqué leurs résultats qui devaient être, le plus souvent, à améliorer. Dans ce cas, deux situations se sont présentées : certains industriels ont gardé le secret de leur formulation, donc, là encore, pas de collaboration ; d'autres, en nous communiquant leur formule, nous ont permis d'établir une collaboration technologique.

Au bout de quelques mois, il est devenu nécessaire de focaliser la prospection vers les secteurs les plus prometteurs, mais aussi, d'en explorer d'autres, compte tenu de certaines remarques faites, lors de nos visites. Cette sélection a été établie en concertation avec le Dr. MULLINS.

Il est apparu qu'un nombre assez important de sociétés était disposé à coopérer activement. Les Tableaux VI et VII font l'analyse de cette prospection.

TABLEAU VI

SECTEURS APPROFONDIS -
Industrie du caoutchouc

	CONTACTS	ÉCHANT.	EMPLOIS
INGRÉDIENTS	3	3	ENROBAGE
TECHNIQUE	27	24	AGENT DE
AUTOMOBILE	9	8	
ALVÉOLAIRE	2	1	MISE EN ŒUVRE
SEMELAGE	3	3	

Pour l'industrie du caoutchouc, sont concernés :

- les ingrédients

utilisation du LNR comme liant d'enrobage,

- les industries du caoutchouc

technique-automobile-alvéolaire et le semelage, comme agent de mise en oeuvre.

TABLEAU VII.

SECTEURS APPROFONDIS

	CONTACTS	ÉCHANT.	EMPLOIS
ADHÉSIFS	14	14	BASE ÉLASTOMÈRE
MASTICS	3	3	
ENDUCTION	6	6	
ABRASIFS	3	2	LIANT

- les adhésifs

(colles et rubans adhésifs),

- les mastics et l'enduction

avec comme objectif, l'utilisation du LNR comme base élastomère,

- les abrasifs

comme liant.

Parallèlement, trois autres secteurs ont été abordés.

TABLEAU VIII

SECTEURS SUPPLÉMENTAIRES

	CONTACTS	ÉCHANT	EMPLOIS
MOULAGE	6	4	MOULES SOUPLES
ANTICORROSION	3	2	ÉBONITE
MATÉRIEL	-	1	MANIPULATION DU LNR

- le moulage

pour réaliser des reproductions d'objets,

- l'anticorrosion

le LNR se prête bien à la fabrication d'ébonite.

- et enfin, des fabricants de matériel de pompage, avec lesquels il a été possible de démontrer que le LNR et le mélange-maitre pouvaient être manipulés avec des pompes adaptées.

Ces informations ont permis de faire face à certaines réticences, de la part de quelques industriels.

La prospection peut, globalement, se résumer ainsi :
(Tableau IX).

TABLEAU IX

PROSPECTION BILAN —

(A)	SOCIÉTÉS CONTACTÉES	90	
(B)	— ÉCHANTILLONNÉES	75	→ 83 % de (A)
(C)	ESSAIS INDUSTRIELS	50	→ 25 % de (B)
(D)	COLLABORATIONS IRAP	12	→ 24 % de (C)
(E)	DÉLAI ÉCHANTILLONNAGE		
	RÉSULTATS	≥ 6	mois

Au total, 90 sociétés ont été contactées, 75 ont souhaité recevoir des échantillons. Pour des raisons diverses, 50 seulement ont effectué des essais et une collaboration a pu être établie avec 12 d'entre elles.

Avant d'entrer dans le détail, des résultats, secteur par secteur, nous devons mentionner les remarques générales, faites par les industriels et en dégager quelques questions de fond.

D'abord, on a pu noter un intérêt certain, vis-à-vis du projet UNIDO, concernant la recherche d'une nouvelle forme de présentation du caoutchouc naturel, et quelques industriels auraient, même, aimé s'assurer l'exclusivité du procédé, afin de se garantir contre la concurrence, dans leur propre secteur.

Ensuite, la capacité de production de l'unité pilote, de Côte d'Ivoire, paraissait, en général, raisonnable ; par contre, un peu faible pour certains qui auraient voulu s'assurer la suprématie, vis-à-vis d'un concurrent éventuel, en cas de lancement immédiat d'une fabrication.

Enfin, le prix, de 25 à 35 FF le kilogramme, annoncé comme prix pilote susceptible de diminuer en cas de production industrielle, a été considéré comme étant trop élevé, notamment dans le domaine de la caoutchouterie classique. Par contre, dans les secteurs de fabrication de produits à plus forte valeur ajoutée (comme les adhésifs, par exemple), le prix ne semblait pas être un obstacle insurmontable.

L'aspect du LNR présente un avantage technique, pour des applications, telles que les adhésifs, la confection de moules souples, agents d'enrobages et mastics spéciaux.

Il reste, cependant, déconcertant pour les manufacturiers de l'industrie du caoutchouc. Une présentation, sous une forme plus aisée à manipuler, pourrait être étudiée.

Dans le cas de grandes sociétés multinationales, nos interlocuteurs nous ont souvent suggéré de contacter leurs "maisons mères" ; mais le temps réduit (2 ans au lieu de 3, initialement prévus) n'a pas permis de procéder à une prospection au niveau international.

Abordons maintenant l'étude des résultats des évaluations réalisées par les industriels, ainsi que ceux des études de collaboration.

°
° °

Dans le domaine des adhésifs le LNR a reçu un accueil plutôt défavorable, de la part des fabricants de colle, du fait de sa coloration et de sa tenue limitée à la chaleur, dans le cas des Hot Melt, de son manque de cohésion pour les colles émulsions ; par contre, il suscite un grand intérêt dans le secteur des rubans adhésifs : de par sa facilité de manipulation, due à sa consistance liquide, qui évite le travail habituel de peptisation sur malaxeur et permet des formulations à haut extrait sec (jusqu'à 85 %), jamais atteintes avec des élastomères de forte masse moléculaire. (photo II.1.)

Quelques inconvénients sont, quand même, à signaler : sa coloration et la nécessité d'adapter les formulations habituelles. En tant qu'élastomère principal sa cohésion et son apport de tack sont insuffisants. Le coupage, avec des caoutchoucs de forte masse (qui peut être fait au stade latex), devrait pallier cet inconvénient. Des essais sont programmés, dans ce sens, avec des industriels intéressés, qui ont reconnu être "surpris favorablement" et qui, fin 1985, veulent poursuivre des essais.

Pour améliorer la cohésion, une réticulation ultra-rapide, par bombardement électronique, serait également envisagée.

En câblerie, l'utilisation du LNR, comme matériau de bourrage, n'a pas été, en France, un succès, parce que le caoutchouc naturel en soi, ce par ses propriétés intrinsèques, est de plus en plus proscrit par les câbliers, au profit des thermoplastiques ou d'autres élastomères plus performants dans le domaine électrique.

Il en a été de même, dans le secteur de l'étanchéité, où le LNR avait été envisagé en association avec les bitumes, pour en améliorer la rhéologie : mais son coût, comparé à celui du bitume, semble démesuré par rapport aux améliorations escomptées et des études importantes auraient été nécessaires pour pouvoir en estimer l'intérêt.

Dans le domaine de l'enrobage des ingrédients pour caoutchouc, le LNR a reçu un accueil favorable. Cependant, les fabricants, concernés, ont émis quelques réserves en raison de leur appareillage qui semblait inadapté à sa viscosité trop élevée. Une société a pu, néanmoins, préparer des granulés.

Ces essais ont pour objectif, de procéder à un enrobage en continu, ce qui serait une innovation, dans ce secteur. Des essais sont toujours en cours.

Dans le cas des caoutchoucs cellulaires, les résultats sont satisfaisants, à condition que les industriels tiennent compte de la quantité de LNR ajoutée, pour réajuster la formulation, car sans modification de la formule de base, les mélanges sont trop collants et ne gonflent pas suffisamment.

Les produits obtenus ont une bonne déformation rémanente à la compression.

Compte tenu de la concurrence très vive, existant sur ce marché, les industriels intéressés ont demandé la confidentialité des informations qu'ils pourraient nous communiquer.

L'avantage technique, qui en découle, semble pouvoir justifier le prix relativement élevé du LNR.

L'emploi du LNR, comme liant dans la fabrication de meules abrasives, avait été envisagé dès le début du contrat UNIDO.

En France, la consommation de ces meules est en régression, mais elles conservent, pourtant, une petite part du marché approvisionné par l'importation. Par contre, selon certaines informations, ce type de meule est encore utilisé dans d'autres pays européens, tels que l'Allemagne et les pays scandinaves.

Des travaux se poursuivent toujours en concertation avec un fabricant français.

TABLEAU X

FORMULES - MEULES ABRASIVES

CORINDON	1000	1000
LNR	100	100
S	50	50
DTMT	3	-
MBTS	3	-
LITHARGE	-	25
CUISSON 160°C	0,5h	2 h

5800 t/mn sans éclatement

Des meules, à base de corindon ou de carbure de silicium, ont été réalisées à partir de formulation de type ébonite, présentées sur le Tableau X. Leur performance mécanique est satisfaisante. Essais de vitesse à 5.800 tr/mn, sans éclatement. (photo II.2.)

Par contre, leur usure, un peu rapide, doit être améliorée et des essais complémentaires sont en cours, dans le but d'augmenter l'accrochage LNR-grains abrasifs.

Un des secteurs où la collaboration, avec les industriels, s'est établie, rapidement, concerne l'enduction. En effet, l'aspect du LNR le rend attractif, puisqu'il permet de réduire sensiblement la quantité de solvants à utiliser, voire même, de les supprimer.

Un certain nombre de difficultés restaient à résoudre, notamment la mise au point de systèmes de vulcanisation adaptés au LNR, pour éliminer ou réduire la durée de la phase de fluidification, au cours de la montée en température, qui provoque des coulures ou le passage au travers du tissu.

TABLEAU XI

FORMULES POUR ENDUCTION

LNR	100
BUTYL EIGHT	5
ZnO	5
S	5
Ac. STÉARIQUE	1
MBT	1

ENDUCTION CLAIRE + 7,0₂ 50

— NOIRE + NOIR 20

VULCANISATION 2 à 5 mn à 130°C

Des enductions, de supports variés (tissu nylon, coton, papier, tissu de verre), ont été réalisées, dont un exemple de formulation est donné dans le Tableau XI.

De leur côté, les industriels ont effectué des essais.

Ils ont jugé que les mélanges, à base de LNR, se déposent bien et donnent de belles enductions, qu'ils permettent des dépôts de couches épaisses en une seule fois, que les articles réalisés sont d'une grande souplesse, que l'adhérence sur coton est satisfaisante ; sur le nylon et le polyester, elle reste à améliorer.

Les propriétés mécaniques sont, toutefois, un peu faibles et le vieillissement, souvent moins bon, comparé aux élastomères de synthèse employés, de plus en plus, dans ce domaine.

Dans l'industrie de transformation du caoutchouc, qui concerne les fabricants d'articles techniques, les pneumatiques et l'industrie de la chaussure, le LNR peut répondre à certaines préoccupations des industriels.

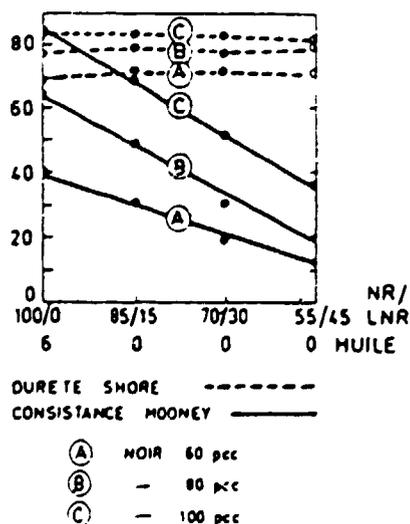
Comme agent de mise en oeuvre, pour la confection de vulcanisats haute dureté, il améliore les conditions de mélangeage et de moulage. Un ajustement du système de vulcanisation est, toutefois, nécessaire pour atténuer la baisse des propriétés mécaniques et rétablir un temps de grillage acceptable.

L'industrie de pièces pour l'automobile et l'industrie de la chaussure ont donné lieu à des études en collaboration.

Dans le secteur automobile, l'utilisation du LNR, comme agent de mise en oeuvre, a montré que si le moulage était fortement amélioré, tout en conservant la dureté des vulcanisats, on observait une chute des propriétés mécaniques et une diminution de la sécurité de mise en oeuvre.

FIGURE 2

LNR PLASTIFIANT POUR MÉLANGES
HAUTE DURETÉ.

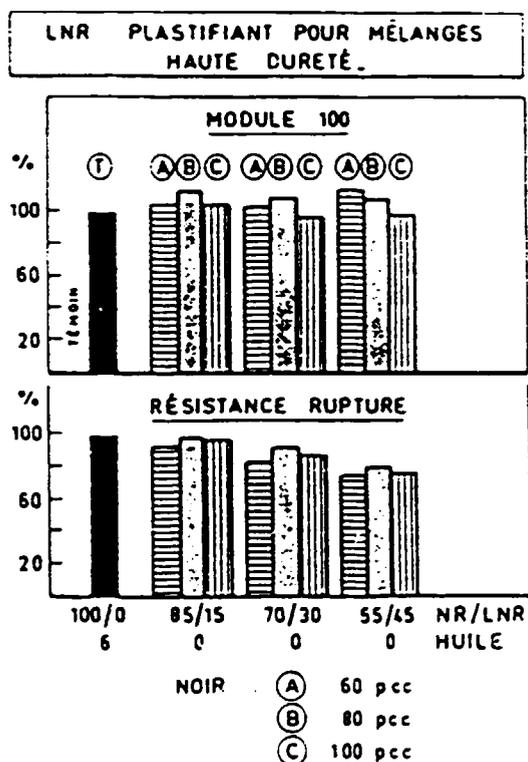


Ainsi, une étude a porté sur trois mélanges de duretés, comprises entre 70 et 85 ° Shore, avec des taux de noir de carbone de 60, 80 et 100 p.

La Figure 2 montre que l'introduction progressive de caoutchouc liquide, dans la formulation, sans changer le niveau de dureté, provoque une chute intéressante de la viscosité du mélange.

Un ajustement de la formule, par addition d'un inhibiteur de prévulcanisation et par une légère augmentation du système vulcanisant, permet, d'une part, de conserver un temps de grillage acceptable et, d'autre part, d'atténuer la faible baisse de propriétés.

FIGURE 3



La Figure 3 montre que le module 100 % ne varie pratiquement pas et que la diminution de la résistance à la rupture n'est sensible qu'au delà d'un coupage NR/LNR égal à 85/15. Il faut noter, cependant, que les propriétés d'abrasion sont légèrement affectées.

Une étude similaire a été faite en collaboration avec un industriel de la chaussure.

Après avoir essayé le LNR, comme agent de mise en oeuvre dans un type de semelles de chaussures, il a fait les mêmes remarques quant aux propriétés finales, bien que le remplissage des cavités du moule ait été amélioré.

Une étude a été entreprise, à partir de la formule que nous a transmise cette société. Pour des raisons de confidentialité, nous ne la décrirons pas en détail.

TABLEAU XII

FORMULES POUR SEMELAGE

	TÉMOIN	IRAP
NR	65	35
LNR	-	30
SBR	35	35
HUILE	x	x/2
ZnO	3	3,5
S	2,5	3,5
Autres	y	y
C _m inch. lb	9	4,5
R/R daN/cm ²	117	123
All ^t %	580	490
Déch ^t daN/cm	24	32
DURETÉ	63	63

Au cours de cette étude on a fait varier la quantité d'huile plastifiante et modifié le système de vulcanisation.

On peut voir qu'une des formules étudiées, indiquée sur le Tableau XII, a permis d'atténuer, en grande partie, la baisse des performances du mélange. La résistance rupture est sensiblement la même. Le déchirement est amélioré. Les propriétés d'abrasion restent, néanmoins, inférieures.

Pour la reproduction de pièces diverses, certaines industries utilisent des moules souples, confectionnés, en général, avec des silicones RTV, dont le prix est relativement élevé.

TABLEAU XIII

FORMULATION POUR MOULE SOUPLE COULABLE					
		n° 1	PARTS poids	n° 2	PARTS poids
Ⓐ	LNR	100		100	
	PQD	3,75		4	
	HUILE	100	100	60	50
	TiO ₂	150		40	
	ANTIOX	2		2	
Ⓑ	PbO ₂	20		20	
	HUILE			60	
	DOP	20	18		50
	TiO ₂			126	
	CRAIE	20			

. ACCÉLÉRATION POSSIBLE PAR
TRIETHANOLAMINE

. RÉTICULATION n 60°C ou > 24h à 20°C

Des formulations, du type bicomposant, ont été mises au point. Les mélanges réalisés, à partir de LNR, constituent, à l'heure actuelle, une variante moins chère que les silicones.

La formule No 2, décrite sur le Tableau XIII, a été établie à la demande d'un industriel concerné, pour éviter les erreurs de dosage.

Ces mélanges peuvent être réalisés sur un mélangeur tricylindre, utilisé dans l'industrie des peintures.

Après coulée et vulcanisation, les moules souples, élastiques, sont facilement récupérables, même sur des pièces tourmentées. Ils ont permis de réaliser des reproductions fidèles, en plâtre ou en polyuréthane, de médailles, de pièces de bois avec le détail des nervures, de verre de cristal taillé. (photo II.3.)

Détail qu'il faut préciser : le verre ne peut pas être reproduit à partir de moules en silicone, puisqu'ils adhèrent fortement l'un à l'autre, alors que les moules souples, à base de LNR, ne présentent pas ce inconvénient.

En conclusion :

De la prospection et des travaux de technologie effectués, en coopération avec quelques industriels, s'il n'est pas possible, actuellement, de donner des prévisions relatives à la consommation future du LNR, tant en France, qu'en Europe, nous pouvons définir, néanmoins, quelques secteurs où il présentera un certain intérêt technologique. En effet, des industriels, ayant souhaité poursuivre des essais, en vraie grandeur, ont demandé des échantillons plus importants, fabriqués par l'unité pilote de Côte d'Ivoire.

En ce qui concerne l'automobile, une importante firme française, de fabrication de pneumatiques, a demandé un envoi de 200 kilogrammes de LNR. Elle semble s'intéresser plutôt aux grades de LNR de masses les plus élevées -environ 20.000- et a tenu à s'assurer d'une fiabilité de l'approvisionnement en provenance de Côte d'Ivoire. Son emploi ne nous a pas été révélé et, en raison du secret dont s'entoure cette société, il est difficile de prévoir l'importance de la consommation de caoutchouc naturel liquide.

Dans le domaine du caoutchouc alvéolaire, un industriel, spécialiste du cellulaire, a été amené à s'intéresser au LNR, à la suite d'une commande, pour laquelle la technologie classique n'était pas compétitive.

En dépit des problèmes de pesées et de manutention, ses premiers essais, en laboratoire, lui ont paru suffisamment intéressants, pour qu'il demande un complément d'échantillonnage -une vingtaine de kilogrammes- pour réaliser des essais complémentaires en vraie grandeur. Son service marketing examine, actuellement, la possibilité de commercialiser un certain type de caoutchouc cellulaire, fabriqué avec l'aide de LNR.

Là aussi, le prix conditionnera l'importance de la quantité de caoutchouc naturel liquide utilisé.

En ce qui concerne les adhésifs, une grande société multinationale, leader de la fabrication de colles époxy, s'intéresse au LNR, comme agent assouplissant, défragilisant. Elle se heurte, pour le moment, à des problèmes techniques, pour lesquels elle a sollicité un appui technologique. Mais d'ores et déjà, elle a demandé un complément d'échantillonnage, afin de poursuivre l'évaluation dans d'autres domaines, bien sûr, non révélés.

Une autre grande société, intéressée par les possibilités d'incorporation dans les formulations de rubans adhésifs, compte poursuivre ses essais.

Dans les deux cas, il est trop tôt pour envisager de chiffrer la consommation escomptée. Toutefois, il est certain que le marché des adhésifs, en général étant en pleine évolution, la concurrence y est vive. Si des certitudes d'approvisionnement en LNR ne peuvent être apportées, rapidement, ces sociétés se tourneront vers d'autres produits.

Pour les mélanges coulables, que ce soit pour la fabrication de moules souples ou d'enrobage de protection, une société de revente de produits pour l'industrie de transformation du caoutchouc ou de produits ouvrés, située dans l'Est de la France, a détecté, dans sa zone d'influence, un intérêt certain pour les mélanges coulables, de la part des cristalliers, en particulier. Comme ce projet est encore à l'étude, les prévisions de consommation sont prématurées. On peut, seulement, avancer que cette société envisage la création d'une filiale pour la commercialisation des mélanges coulables en kits, prêts à l'emploi. C'est dans ce sens, d'ailleurs, que nous avons étudié une formulation mieux adaptée.

Mentionnons, également, qu'en Allemagne, un important distributeur de produits pour caoutchouc, représenté parmi nous, par le Dr HOFFMANN, a été approvisionné en quantité importante -200 kilogrammes-. Les applications envisagées, par cette société, sont encore confidentielles.

Je terminerai, en mentionnant qu'une grande firme fabricant des matières premières pour l'industrie du caoutchouc, après avoir fait des essais sur des quantités modestes de LNR, s'intéresse d'une façon très active, au caoutchouc naturel liquide. En effet, à la suite d'essais, sûrement prometteurs, sur des quantités plus importantes, il a demandé un approvisionnement d'une tonne en provenance directe de Côte d'Ivoire, pour effectuer des essais plus conséquents.

Bien entendu, là encore, l'utilisation envisagée ne nous a pas été révélée.

DISCUSSION

Dr. MULLINS,

remercie M. MARTEAU pour ce travail complet, réalisé dans un temps relativement court. Il insiste sur le fait que les industriels, pour faire leurs essais, ont besoin d'échantillons importants, et que ceux-ci ne sont produits que depuis peu au pilote de Bimbresso.

M. de LIVONNIERE :

Les utilisateurs et les manufacturiers les plus intéressés, par le LNR, ont demandé la confidentialité de leurs recherches, ce qui rend difficile, aujourd'hui, une évaluation précise du marché potentiel.

M. BOCCACCIO,

précise qu'à la suite de tests réalisés sur des animaux, par un laboratoire spécialisé de Paris, il a été montré que le LNR était non irritant.

M. BUDIMAN :

Est-ce que les essais d'injection ont été faits à partir du LNR ?

M. de LIGNONNIERE :

Il y a deux aspects dans cette question. Tout d'abord, le LNR, comme agent de mise en oeuvre ; M. MARTEAU a donné des exemples où l'on peut considérer le LNR comme un bon agent de mise en oeuvre. En ce qui concerne le LNR, comme matériau de base, comme seul et unique élastomère, il n'y a pas eu de travail dans ce domaine, à cause des propriétés relativement faibles du LNR, les seules applications possibles, actuellement, concernent les élastomères coulables.





II.2.



II.3.

"SOME POSSIBLE NEW APPLICATIONS FOR
LIQUID NATURAL RUBBER "

"QUELQUES NOUVELLES APPLICATIONS
POSSIBLES POUR LES LNR"

G.M. BRISTOW, A.G. SEARS, M.A. WHEELANS
Tun Abdul Rasak Laboratory (MRPRA)
GRANDE-BRETAGNE

ABSTRACT EN FRANCAIS

Les utilisations traditionnelles de caoutchoucs liquides sont bien établies. On les trouve dans les mélanges pour encapsulation, les mastics, les joints d'étanchéité et les adhésifs, applications qui tirent avantage de la capacité du polymère liquide à fluier, de manière à prendre des formes complexes, ce que l'on ne peut pas atteindre facilement avec les techniques conventionnelles du moulage. Quoiqu'il en soit, nous nous proposons de décrire des voies plus nouvelles d'utilisation du caoutchouc naturel liquide, LNR.

Premièrement, en raison de sa similitude structurale avec le caoutchouc naturel, l'introduction de 10-40 pcc de LNR, dans un mélange à base de caoutchouc naturel, conduit à un produit ayant une souplesse et une facilité de mise en oeuvre plus grandes, mais aussi avec une résistance à crue supérieure à celle obtenue, lorsque sont incorporés les plastifiants de mise en oeuvre classique. Cette différence disparaît après vulcanisation, ce qui laisse supposer qu'une grande partie du LNR ne covulcanise pas dans le produit fini. Toutefois, après vieillissement, qui entraîne la formation de nouveaux ponts, le vulcanisat, à base de LNR, montre une rétention meilleure de la résistance à la rupture comparativement aux vulcanisats contenant un plastifiant.

Deuxièmement, l'addition, dans des conditions appropriées, de 10 % de LNR, à un accélérateur pulvérulent pour caoutchouc CBS, permet d'obtenir un excellent liant anti-poussière. Cependant, malgré la nature réactive de ce liant, aucune preuve ne peut être fournie de sa meilleure dispersion et par conséquent, sur l'homogénéité du mélange, même dans des conditions de mélangeage difficiles.

Troisièmement, des techniques chimiques, éprouvées, furent utilisées pour greffer, sur du caoutchouc naturel liquide, des radicaux p-phénylène diamine potentiellement covulcanisables dans un réseau caoutchouc, et par conséquent, non extractibles durant l'utilisation. Le produit, ainsi synthétisé, a les caractéristiques attendues.

Most of the established applications for liquid elastomers are in mastics and sealants or encapsulation compounds where advantage is taken of the fluid nature of the material to allow vulcanizates to be prepared in very complex shaped or inaccessible locations. Given a competitive price and adequate resistance to the envisaged service conditions, liquid natural rubber, LNR, as prepared by IRAP, could, doubtless, be successfully utilized in some of these applications. This paper deals, however, with attempts to find rather more novel outlets for LNR. These comprise,

- 1) The use of LNR as a vulcanizable process aid or extender for conventional NR compounds so as to provide easy processing without the loss in vulcanizate properties associated with the use of normal "process aids" or plastizers.
- 2) The use of LNR as a surface coating for powdered rubber chemicals to give not only a dust-free material, but also to enhance distribution and dispersion during mixing and achieve thereby a more cost efficient mixing cycle.
- 3) The conversion of LNR into a vulcanizable phenylene diamine so as to permit the production of vulcanizates containing a network-bound anti-degradant resistant to solvent extraction.

As compared to conventional applications for liquid rubber, in such uses attempts are made to capitalize upon both the fluid nature of LNR and its potential capacity to be covulcanized with normal rubbers. However, perhaps it should be noted, here, that it has proved unexpectedly difficult to quantify the degree of covulcanization attained in a NR/LNR "blend" by subsequent solvent extraction of residual unvulcanized materials. In general, the experimental conditions needed to fully extract the (residual) LNR from a NR vulcanizate lead to degradation of the network and hence further sol rubber production. In the data presented here, therefore few attempts have been made to use solvent extraction as a diagnostic indicator of the degree of covulcanization of LNR in a vulcanizate ; the data have been considered in a rather more pragmatic sense.

The LNR used was typical of that produced by the IRAP pilot plant in having,

	\nearrow % N ₂	ca 0.9 %
		.. 50 ppm
free phenylhydrazine:		
	\bar{M}_n	ca 7,000
	\bar{M}_w	ca 30,000
Brookfield viscosity 23 °C		7 x 10 ⁵ cp

LNR AS A VULCANIZABLE PLASTICIZER

Comparative data for LNR and a typical highly aromatic oil plasticizer in a NR tread mix containing 45 pphr N220 black, are given in Figure 1. In broad terms, the two additives give materials of very similar properties but important differences can be discerned in both the rheology of uncured stocks and in vulcanizate properties. Figure 1 shows that while LNR and oil give stocks having similar low shear viscosity and for low additive levels this parity is still evident at high shear rate, at the higher additive level LNR gives a higher viscosity mix. This feature could stem from a greater elasticity or nerve of the LNR and this supposition is confirmed by the die swell data of Figure 2. For a relatively short die of $L/D = 2$, the greater elasticity of the LNR mix is manifested as a much higher die swell but, as might be anticipated, the difference is minimised when a longer die of $L/D = 20$ is used. These differences in shear viscosity are paralleled by changes in elongational viscosity or green strength. Figure 3 shows that plastization by LNR rather than hydrocarbon oil results in considerably enhanced green strength of modulus. This feature could well be beneficial in the handling qualities and resistance to distortion of very soft mixes. Vulcanizate property data for these mixes are summarized in Figure 4. These data reveal very little difference between materials containing LNR or aromatic oil except in tensile properties after oxidative ageing, where LNR shows superior performance. The reason for this is not obvious, but possibly an increased proportion of the LNR becomes bound into the material during ageing. Two other benefits, neither easy to quantify, can be envisaged if LNR, rather than oil is used as a plasticizer. Though, rather dark in colour, LNR does not produce the discolouration and migratory staining associated with aromatic oils and is likely to be less volatile during extended service at relatively high ambient temperature than the light coloured non-staining paraffinic oils preferred when colour and staining are important.

Fig 1
Apparent viscosity of tread mixes
containing LNR or oil

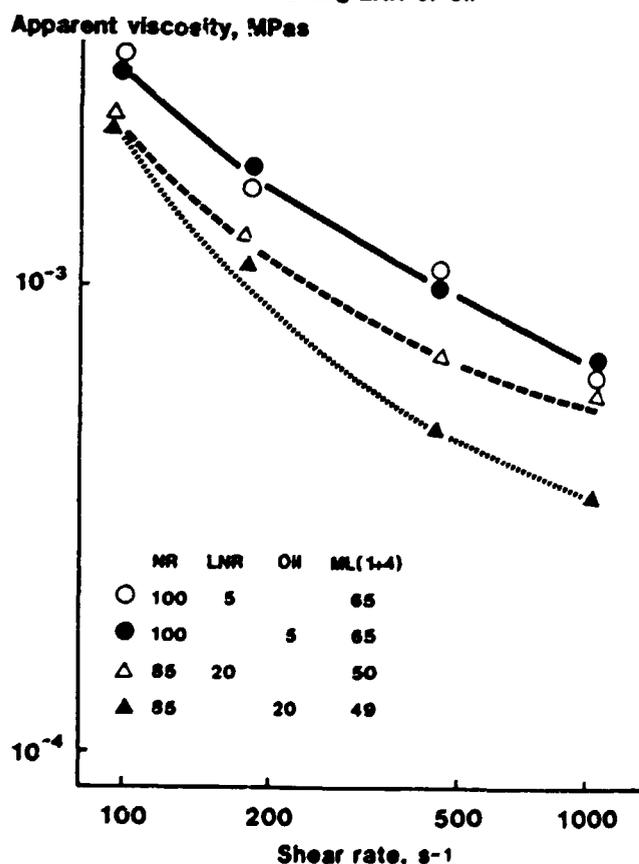


Fig 2
Die swell of tread mixes containing LNR or oil

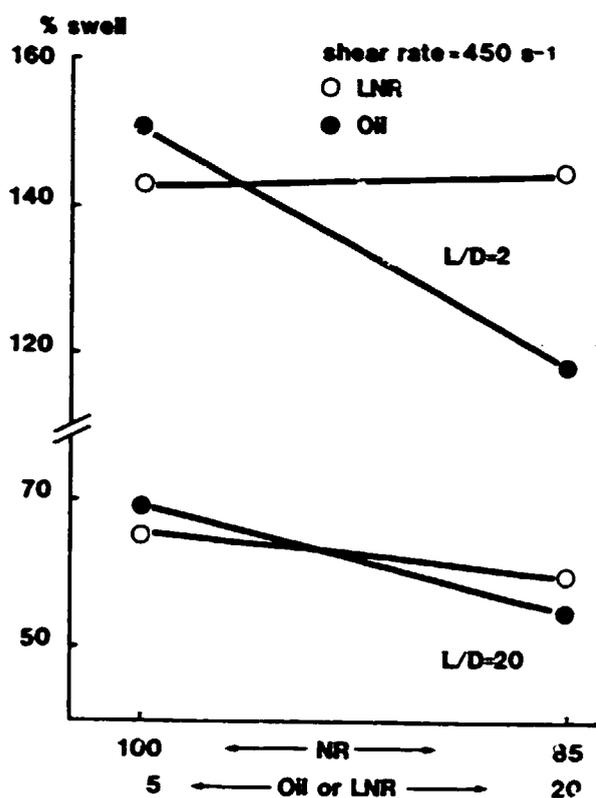


Fig 3
Green strength of NR tread mixes containing LNR or oil

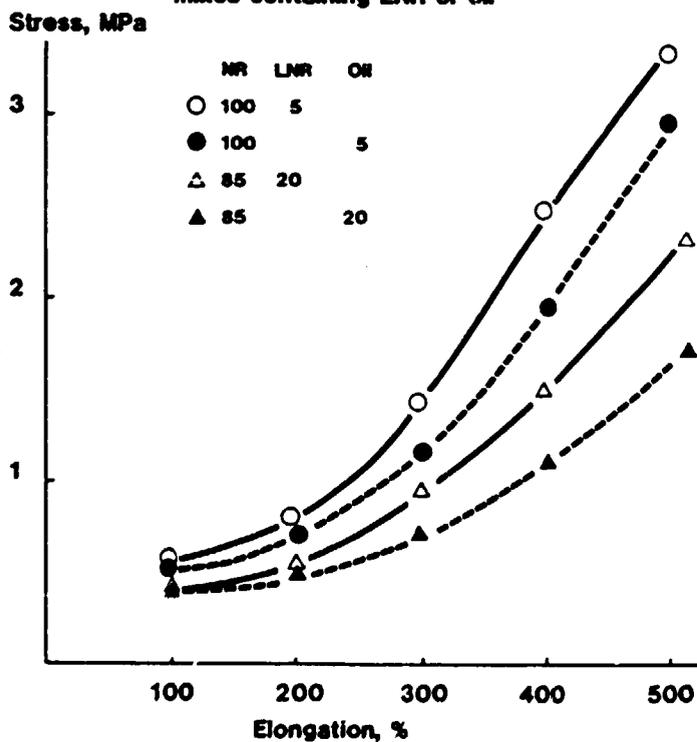


Fig 4
LNR or oil in tread vulcanizates

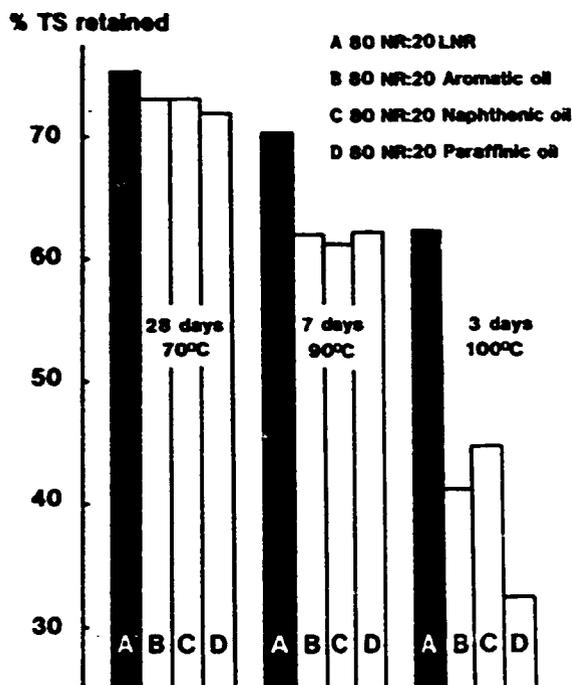
NR	100	100	85	85
Oil	5		20	
LNR		5		20
TS MPa	28.4	27.2	24.4	23.1
M300 MPa	12.4	11.9	9.9	9.0
EB %	560	556	583	578
Resilience %	62.5	65.1	59.3	58.9
Abrasion %	96	93	74	73
Fatigue life kc	139	128	147	193
Aged } TS	12.7	13.4	8.8	11.0
3d/100°C } M200	9.46	9.70	8.23	8.74
% Extract	10.3	11.1	23.3	19.6

The superiority in green strength and vulcanizate ageing of LNR over an aromatic oil plasticizer noted above is also evident, though to a lesser extent, with other hydrocarbon oils. Data for green strength for 80 NR/20 plasticizer blends are given in Figure 5 ; here it is apparent that the advantage for LNR increases with the degree of aromaticity of the oil. Ageing resistance over a range of conditions for tread stocks based on 80 NR/20 plasticizer blends is compared in Figure 6. The advantage for LNR is particularly apparent under relatively severe ageing conditions and especially when comparison is made with a highly aromatic oil.

Fig 5

LNR or oil in a tread mix				
NR	80	80	80	80
LNR	20			
Aromatic oil		20		
Naphthenic oil			20	
Paraffinic oil				20
ML(1+4) 100°C	51	49	49.5	47.5
"Green strength"				
M100 MPa	0.40	0.30	0.34	0.30
M200 MPa	0.46	0.34	0.40	0.38
M400 MPa	0.95	0.69	0.75	0.83

Fig 6
Oven ageing of tread vulcanizates



The most obvious interpretation of the general parity in vulcanizate properties between vulcanizates containing LNR and oil is, that because of the relatively low molecular weight of LNR compared to normal NR, LNR like a normal plasticizer, is not in fact vulcanized into the crosslinked network. This contention is apparently confirmed by the equivalence between oil and LNR in the toluene extraction data of Figure 4. However, these data were obtained under relatively severe extraction conditions which were subsequently shown to give rise to concurrent network degradation. Indeed, it has proved impossible to obtain unequivocal data indicative of the proportion of LNR bound into the network during vulcanization. It seems possible that in black-filled mixes some at least of the LNR becomes closely associated with the filler and therefore, relatively difficult to extract. As shown in Figure 7, under relatively mild extraction conditions a much smaller proportion of LNR is extracted from either gum or black-filled vulcanizates. As would be expected, the proportion decreases as the level of crosslinking is increased but as a corollary this implies that covulcanization of the LNR with NR is incomplete at the lowest (normal) curative level, CBS = 0.5 ; S = 2.5 enhance covulcanization of LNR with NR would also be expected as the ratio LNR/NR is increased and the data of Figure 8 show that this is indeed the case. The loss in tensile strength and decreased modulus associated with increasing oil content is much greater than is evident with LNR. At these levels of course, LNR can no longer be regarded as a plasticising additive or process aid but, like high levels of oil, is to be regarded as an extender and it is interesting to note that, as shown in Figure 9, such materials still have relatively high green strength, a feature normally absent from highly oil-extended mixes.

Fig 7
Solvent extraction of vulcanizates

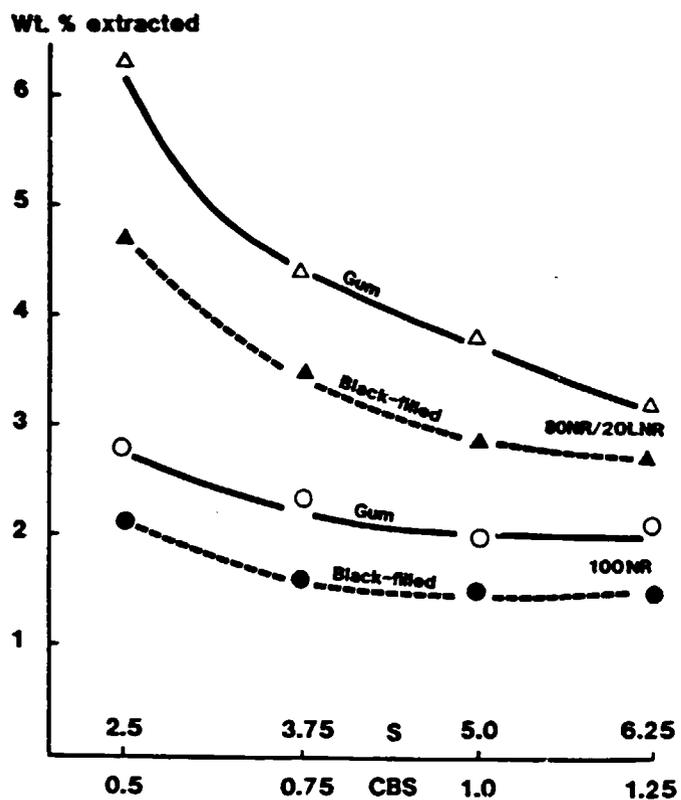


Fig 8
Tread vulcanizates from oil or LNR extended NR

NR	75	75	65	65
LNR	25		35	
Oil		25		35
M100 MPa	2.3	1.7	2.2	1.4
M300 MPa	9.9	7.9	9.1	6.6
TS MPa	24.5	22.1	21.7	19.2
EB MPa	605	630	610	625
Aged 3d/ 100°C % of TS retained	62	49	66	41

Fig 9
Tread mix extended with LNR or oil

NR	75	75	65	65
LNR	25		35	
Oil		25		35
ML(1-4) 100°C	41	39	34	29
Green strength				
M100 MPa	0.34	0.27	0.32	0.19
M200 MPa	0.44	0.28	0.38	0.19
M400 MPa	0.86	0.47	0.60	0.28

Relatively high levels of plastizer can also be used in compounding for easy processing of the hard compounds used in some engineering applications. Comparative data for LNR, dioctyl phthalate, hydrocarbon oil and factice are given in Figures 10 and 11. The low toluene extract figure for LNR suggests that under these favourable conditions of high curative level and relatively high LNR/NR ratio, most of the LNR is incorporated in the network. The plasticizers are very diverse in nature and this diversity is reflected in the properties before and after vulcanization ; in the event the choice of plasticizer could well depend on the property or properties of the vulcanizate, regarded as critical for the application in question. Under these circumstances, the positive attributes of LNR are, high green strength, high tensile strength, excellent fatigue resistance and low extractability. Since the glass transition temperature, T_g , of LNR is found to be very similar to that of NR, ester plasticizers, which are effective in depressing T_g , will always be preferred if low temperature performance is at a premium.

Fig 10
Comparison of LNR and other plasticizers in 80 IRHD mix

	70 NR/30 Plasticizer 80 pphr FEF Black			
	Curatives: 3.8S/0.8CBS			
	LNR	DOP	Oil	Factice
ML(1-4)	45	50	33	80
* Capillary flow	1.33	1.58	1.11	2.67
Swell %	31	29	26	27
Green strength				
M300 MPa	3.06	2.51	2.00	3.77

* L/D 2 960 s-1

Fig 11
 Comparison of NR and other plasticizers in a 80 IRHD vulcanizate
 70 phr of Plasticizer 80 phr FEF Black
 Curatives: 3.8S/0.8CBS

	LNR	DOP	OS	Factice
IRHD	84	83	81	83
M100 MPa	8.4	8.8	8.1	10.2
TS MPa	15.7	13.4	14.9	14.9
ED %	230	170	210	150
Relevance %	47	55	50	56
Fatigue life kc	180	32	34	32
Comp. set 23°C	13	11	10	11
% 70°C	36	36	37	52
% Extractable	6	17	18	6

If, as seems likely from vulcanizate property data, low levels of LNR are not very effectively covulcanized into a NR network, enhanced covulcanization could be expected with synthetic rubbers of lower cure rate than NR. Relevant rheometer data are given in Figure 12. Possibly because of the influence of bound phenylhydrazine residues, LNR is found to be rather faster curing than NR and the difference is apparent in the data for a 90NR/10LNR mix. As anticipated, much larger effects (decreases) on t_{s2} and t_{95} are found for 90NR/10LNR blends. Concurrently however, there is a much larger decrease in the state of cure as indicated by rheometer torque than found for NR mixes. It is clear that further work is required to assess the utility of LNR as a plasticizer or additive for synthetic rubbers.

Fig 12
 Effect of 10% LNR on cure behaviour of various rubbers
 Rheometer 160°C

% change in	NR	CR	SBR	EPDM	NBR
$M_{HR} - M_L$	-8.5	-24.5	-18.2	-26.3	-18.2
t_{s2}	-11.2	-14.3	-12.4	-51.6	-35.3
t_{95}	-7.8	-41.4	-23.9	-47.8	-27.1

LNR AS A COATING MATERIAL FOR POWDERED CHEMICALS

For these tests, a sample of powdered CBS, freshly obtained from the suppliers, was coated with 10 % LNR at IRAP and then returned to MRPRA for comparative tests. The coated CBS was undoubtedly less dusting than the standard material during both weighing and mill mixing. Tests for relative efficiency and dispersability were conducted in a mill mixed transparent gum formulation, Figure 13, and a relatively soft HAF-filled mix prepared in a K2A Intermix at a batch weight of 28 kg, Figure 14. In both cases the coated material was considered to be 90 % CBS.

Fig 13
Comparison of standard and LNR-coated
CBS in a transparent mix

	CBS(0.7)	CBS/LNR(0.78)
ML(1.4) 100°C	20	20
M. scorch 120°C	35.4	35.0
Rheom. 160°C	ΔM	24.4
	t_{s1}	24.5
	t_{95}	3.3
	5.0	3.5
M100 MPa	0.36	0.35
M300 MPa	0.83	0.82
M500 MPa	1.88	1.78
TS MPa	17.2	16.8
EB %	880	890
Resilience %	82.6	80.5

Fig 14
Comparison of standard and LNR-coated
CBS in large scale black mix

	CBS		CBS/LNR	
	\bar{x}	s	\bar{x}	s
ΔM	46.3	1.9	39.3	0.6
Rheom. 160°C $t_{0.1}$	2.12	0.06	2.09	0.03
t_{95}	7.79	0.19	8.39	0.17
Cure t_{100} 160°C				
M100 MPa	1.51	0.05	1.38	0.06
M300 MPa	7.59	0.37	7.21	0.22
TS MPa	27.9	0.6	27.0	1.4
EB %	607	7	601	17
Resilience %	80.9	0.5	80.3	0.5

In the gum mix, since the standard CBS gave no visual evidence for mal-dispersion as indicated by the appearance of characteristic brown spots, any improvement through the use of LNR-coated CBS can only be minimal. In terms of efficiency, the coated accelerator gave marginally lower tensile stress strain properties and resilience but the differences are probably within experimental error.

For the black mix, a 2-stage process was used. In the first stage, all the ingredients, other than CBS was added in the course of a 6 minutes cycle. After cooling, CBS or LNR/CBS was added in a second pass through the mixer and by adding the CBS only half a minute before discharge and allowing only the minimum time on the pump mill, it was hoped to maximize any mal-dispersion of the CBS. Since visual assessment of the level of dispersion is clearly not possible in the presence of black carbon, replicate rheometer and vulcanizate tensile tests were used. The results of these, expressed as mean and standard deviation are given in Figure 14. Once again, as found with the gum mix, the state of cure in terms of rheometer torque or vulcanizate modulus developed by the LNR-coated CBS seems marginally less than for the standard form, but, more important, only for the rheometer torque data is there any evidence for improved within batch homogeneity when LNR/CBS is used. Despite the very adverse mixing conditions used, therefore, any enhanced dispersability achieved by coating CBS with LNR must be very small.

CONVERSION OF LNR TO A HIGH MOLECULAR WEIGHT ANTIOXIDANT

The conditions necessary to react 4-nitroso diphenylamine, NDPA, with natural rubber to give a p-phenylene diamine bound to the rubber are well established. Subsequent vulcanization or covulcanization of such a material gives a network bound antioxidant resistant to water and solvent extraction.

Despite some experimental difficulties associated with the high viscosity of LNR, these reaction conditions were successfully applied to a 10:1 LNR/NDPA. No attempt was made to isolate the adduct from the reaction mixture which was added in toto to a tread mix, so as to give a final level of 2pphr antioxidant. Comparative data for this material and a similar mix containing 2pphr HPPD, a conventional p-phenylene diamine claimed to be relatively resistant to water extraction, are given in Figures 15 and 16. These, admittedly preliminary data give a rather inconsistent picture of the efficiency of LNR/NDPA. In simple ageing, that is in the absence of solvent extraction, HPPD gives higher tensile strength and a lesser increase of modulus than LNR/NDPA, but when vulcanizates previously extracted, especially in toluene, are aged then the LNR adduct does appear to some advantage. Rather surprisingly, despite the known influence of antidegradants on abrasion resistance, prior solvent extraction appears not to influence DIN abrasion resistance whether HPPD or LNR/NDPA is used. In fatigue resistance, however while the LNR adduct is less effective, initially, the retention of fatigue resistance after toluene extraction is far superior to that shown by HPPD.

Fig 15
Comparison of antidegradant activity of LNR/NDPA
and HPPD in a tread vulcanizate

MPa 2pphr	TS		M100	
	HPPD	LNR/NDPA	HPPD	LNR/NDPA
Initial	24.3	24.1	2.22	2.70
Extracted in water	25.2	24.8	2.48	2.78
Extracted in toluene	23.1	24.8	2.31	2.86
Aged 3 day/ 100°C	12.6	9.6	4.85	5.36
Water ext. & ageing	14.7	10.7	4.92	5.42
Toluene ext. & ageing	6.6	10.8	4.22	6.20

Fig 16
Comparison of antidegradant activity of LNR/NDPA
and HPPD in a tread vulcanizate

	DIN abrasion index		Fatigue life kc	
	HPPD	LNR/NDPA	HPPD	LNR/NDPA
Initial	78	72	207	149
Extracted in water	79	73	272	106
Extracted in toluene	77	72	49	108

GENERAL CONCLUSIONS

1) LNR as a vulcanizable plasticizer or extender

While the actual level of covulcanization in a LNR/NR mix has proved difficult to quantify and there are, therefore, problems in fully interpreting the experimental data, there is evidence for specific technical advantages of LNR over the conventional hydrocarbon oils used as process aids or for "oil extension". In particular, the green strength of low viscosity and hence easily processed mixes is much higher, with probable benefits, therefore, in extrudate handling and resistance to distortion. For vulcanizates, the retention of tensile strength after ageing especially under relatively severe conditions, is much better than found for especially aromatic oils. Other less quantifiable benefits, such as reduced vulcanizate discolouration and lower loss of plasticizer by volatilization can be envisaged.

2) LNR as a coating for powdered CBS

An LNR coating certainly reduces dusting, but accelerator efficiency is slightly reduced and there is little evidence for improved dispersion, even under adverse mixing conditions.

3) Vulcanizable antioxidants from LNR

An LRN/4 nitroso-diphenylamine adduct does show some promise, as an antioxidant capable of becoming "network bound". In assessing the findings however, due account must be paid to two other considerations. First, experience both at MRPRA and elsewhere, has shown that, in this area prediction of service performance from laboratory data is very uncertain.

Second, and probably more important, the likely carcinogenic character of NDPA renders its commercial use, even as a precursor, subject to considerable constraints. Alternative chemical routes could, doubtless be devised, but these are most unlikely to be economically viable.

**"ECONOMIC ASPECTS OF LIQUID NATURAL RUBBER
PRODUCTION AND MARKETS"**

**"ASPECTS ECONOMIQUES DU CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE
PRODUCTION ET MARCHES"**

P.W. ALLEN AND R.E. BRICE
Tun Abdul Rasak Laboratory (MRPRA)
GRANDE-BRETAGNE

ABSTRACT EN FRANCAIS

Le nouveau procédé IRCA, de production de LNR, est basé sur l'utilisation d'un système "redox" capable de fournir une dépolymérisation à des températures peu élevées. Ce procédé est, par conséquent, "propre". Un avantage supplémentaire est l'utilisation de latex des champs comme matériau de base. Ces améliorations doivent offrir l'opportunité d'une production de LNR à un coût plus faible que par les anciennes méthodes. Ces avantages sont contrebalancés, malheureusement, par le prix élevé de l'agent réducteur (phénylhydrazine). L'analyse du coût probable de production, pour une usine d'une capacité annuelle de 1.300 tonnes, indique qu'il serait d'environ 2,5 US \$ par kg.

Les principales applications du LNR sont celles réservées à un polymère coulable, modérément fluide avec d'utiles propriétés adhésives : comme par exemple, dans les joints d'étanchéité, le bourrage de câbles électriques, dans la confection d'articles tels que les meules abrasives, les pinceaux de peintres en bâtiments, etc... et dans quelques applications de l'industrie des adhésifs. Le LNR, fabriqué en Côte d'Ivoire, a de bonnes chances d'être utilisé à la place de ses concurrents pour de telles applications : il ne sera pas plus cher et c'est un matériau plus propre ; une promotion appropriée permettrait de récupérer le marché correspondant, qui est d'environ 500 tonnes par an.

Pour réduire son prix de vente, l'attention doit être portée sur :

- (1) le développement d'un LNR de plus haut poids moléculaire (donc moins cher) pour certaines applications, et
- (2) l'utilisation de systèmes redox moins chers.

En ce qui concerne de nouvelles opportunités pour le LNR, il en existe deux : pour la production de produits chimiques enrobés, pour l'industrie du caoutchouc et une utilisation comme plastifiant réactif pour le NR. La première semble prometteuse, mais le marché est modeste (environ 100 tonnes par an, pour l'Europe de l'Ouest).

L'utilisation du LNR, comme plastifiant, permet d'espérer une covulcanisation au sein du produit fini. En fait, la théorie et l'expérience montrent qu'une petite proportion de LNR est ainsi combinée. Le LNR étant au moins cinq fois plus cher qu'une huile de mise en oeuvre, son prix risque d'être un handicap sérieux pour un développement dans cette application.

This paper is concerned with a specific aspect of Liquid Natural Rubber (LNR) : the presentation of information which is relevant to deciding whether or not it would be worthwhile to undertake production of LNR in present circumstances, and if so, on what scale. Thus, the paper is directed towards the making of commercial, as opposed to scientific, judgements, and it is not its purpose to discuss the merits of undertaking further scientific and technological exploration of LNR to ascertain its longer term prospects.

In order to make such judgements, it is necessary to examine :

- the size and characteristics of the current market for LNR and its competitors,
- the current range of selling prices for LNR,
- the likely selling price for the new (IRCA) LNR,
- Assessment of likelihood that the new form of LNR may be able to capture some part of the existing market, and to enlarge the market.

The current market for LNR and Liquid Isoprene Rubber

LNR is not a new idea. The first LNR became, commercially, available in 1923 in the USA, and during the 1930s and 40s, there was further technical exploration ; commercial production of LNR in the UK started in the early 1950s. The present position is that in the West there are two organizations which produce LNR for sale (in addition, there is some "in house" production on a limited scale). These are HARDMAN (USA) and CHLORIDE LORIVAL (UK). The former has been in production since the 1920s ; the latter since 1953. Both forms of LNR are made by depolymerization of "dry" (i.e. solid) NR, using various mechanical and thermal degradation methods, in some cases assisted by use of peptizing chemicals.

Following discussions of one of us (REP) with the two LNR producers, it appears that their total production is about 450-500 tonnes/year. It is possible that there are other producers but we have been unable to identify any such, and the two commercial producers are not aware of substantial competition from others. We, therefore, believe that a figure of around 500 tonnes/year is a reasonably accurate assessment of the current size of the world market for LNR, disregarding the small volume of in-house production.

There has also been substantial development of liquid forms of synthetic rubbers. With the exception of Liquid Isoprene Rubber (LIR) these are of an essentially different nature from LNR, a point which will shortly be further discussed.

LIR is of course the chemical analogue of LNR. We are aware of only two producers. In the USA, LIR is produced by HARDMAN from solid Isoprene Rubber, in much the same way as they produce LNR, whereas in Japan, the KURARAY COMPANY produces LIR by regulating the molecular weight of the elastomer during the polymerization process. Production in the USA is at a very low level, about 50 tonnes/year, and this is attributed by HARDMAN to its higher price compared with LNR. KURARAY in Japan has told us that they produce over 2,000 tonnes/year.

LNR in relation to liquid synthetic elastomers

A useful categorization of liquid elastomers has been provided by the Rubber and Plastics Research Association (RAPRA), who divide these materials into :

- 1st generation no reactive end groups ; no special properties
- 2nd generation reactive end groups ; no special properties
- 3rd generation reactive end groups ; special properties.

By "reactive end groups" is meant the ability for the polymer chains to be extended to form much larger molecules ; these are the so-called "telechelic" polymer. "No special properties" means that the materials have the properties expected of normal general-purpose elastomers.

All existing forms of LNR belong to the 1st generation. The 2nd generation is represented by Liquid Polybutadiene Rubber, and the 3rd generation, by Liquid Silicone Rubber and Liquid Polyurethanes.

The market for the 2nd and 3rd generation liquid elastomers is very much greater than for LNR and LIR, being around 30,000 tonnes/year. It is safe to assert that these materials, despite their higher prices, are able to achieve the higher volume by virtue of the combination of reactive end groups plus (in some cases) rather special properties.

Note must be taken of the categorization of LIR vis-a-vis LNR. LIR is essentially a 1st generation material ; it is not a telechelic polymer and its mechanical properties are similar to those of LNR. Its special quality is that it is exceptionally pure : totally colourless and virtually free from extraneous contaminants. For these reasons, it has established a specific niche in the market-place.

Current applications

Current forms of LNR are certainly not regarded by their producers as replacements for NR in traditional general-purpose applications. They are speciality materials whose applications make use of their specific properties which comprise a modest degree of fluidity (none of the "liquid" elastomers are liquid in the layman's sense) and useful adhesive properties.

Thus, most of HARDMAN's sales in the USA are for cable-joint filling and encapsulation of electrical components. Most of the sales of CHLORIDE LORIVAL (within the UK and exports) are for use in mastics and adhesives. Overall, these materials are used as "hole fillers" and as noted, the world market for such seems to be about 500 tonnes/year.

The market for LIR is different. Its high degree of purity, just noted, has enabled it to establish uses in surgical adhesives. Interestingly, it is also being used in Japan as an adhesive in the manufacture of tyres but we have no details on this. KURARAY say that, of their annual sales of 2,000 tonnes/year, two-thirds are within Japan and one-third is in export markets, mostly in Asia. Overall, their market is 40 per cent as a tyre adhesive, 30 per cent in surgical adhesives, the balance being for unspecified applications.

The present range of LNRs could, certainly, not capture any significant proportion of the LIR market. Indeed, if this were possible, surely it would have happened already, bearing in mind that LNR is cheaper than LIR. In the case of those applications, requiring very high purity, it is certain that the existing LNRs are not adequate. We cannot express an opinion concerning substitution of LNR for LIR in tyre adhesives, because information on the technical requirements has not been provided to us.

The IRCA Material

There is no need to review the technology of the IRCA process which is amply covered by other contributions to the Workshop ; it will be sufficient to note that the process achieves depolymerization by far less drastic means than the earlier processes ; it is more controllable and the product is cleaner.

Thus, even if the IRCA form of LNR offers no more than the ability to make the old-style LNRs by a better route, this represents a useful technical improvement. The important question is : do the improved qualities of the new form of LNR give it the ability, not only to replace existing forms of LNR, but also to compete with LIR and perhaps to offer opportunities for the capture of markets hitherto denied to LNR ?

The evidence seems to be that as far as orthodox rubber properties are concerned, the new LNR does not represent a major advance over existing forms, in the sense that, like all LNRs, the new version has properties which are no better, and in some respects, worse than those of dry NR. Its cleaner appearance and more consistent quality should, though, give it some advantage over existing LNRs. Regarding its categorization into 1st/2nd/3rd generation materials, the new LNR is undeniably a 1st generation material in its present form, because, although it possesses reactive end groups, these would need chemical treatment to convert the material into a telechelic rubber, and this is certain to be a complex and expensive operation.

We, therefore, think that, if it were to be placed on the market at prices comparable with those of existing LNRs, it would be able to compete with them, and if it could be sold at substantially lower prices, with appropriate marketing inputs, it should be able largely to take over the existing market. We doubt that it has the properties required to compete with the KURARAY LIR in adhesive applications requiring high purity.

Current prices

These are shown in Table 1, from which it is apparent that the price range for LNR is about US \$ 2.5/3.5/kg and for LIR about US \$ 3.0/5.0. Prices essentially depend on molecular weight/viscosity; the lower, this is higher the price because of the greater input of thermal, mechanical and chemical energy.

The current price for dry NR is about US \$ 0.9/kg so that LNR is at least three times as expensive; this is generally true for liquid elastomers compared with their dry equivalents.

Table 1 Current selling prices

	US\$ per kg	
<u>LNR</u>		
USA (Hardman)	2.5 - 3.2	
UK (Chloride Lorival)	2.9 - 3.6	
<u>LIR</u>		
USA (Hardman)	3.0 - 3.2	(1)
Japan (Kuraray)	4.3 - 5.0	(2)

(1) made by depolymerization of solid IR

(2) made by control of polymerization process; price range is for LIR delivered UK

Production cost estimates for the IRCA LNR

Table 2 shows the main components of estimated costs for a hypothetical plant of capacity 1,300 tonnes/year, for which the actual plant cost is expected to be about 1.7 million US dollars (13.5 million FF) according to information provided by the DE DIETRICH Co. It is assumed that the plant operates at 60 per cent capacity.

The total calculated cost (3.24/kg US dollars) is the "factory gate" cost, and it includes an allowance for a return of 15 per cent/year on the investment which is assumed to be "written off" over 6 years. It also includes provision of working capital. The estimates are based on Côte d'Ivoire data for energy and labour costs ; these are not too different from those for those other developing countries for which we have data. The cost does not include any allowance for transport to consumers, nor for general marketing costs.

The calculated costs is very sensitive to capacity utilization. We consider that 60 per cent utilization of plant capacity is realistic for a venture of this type, especially in the early years, but if 100 per cent utilization could be achieved then the total cost would be reduced to 2.75/kg US dollars.

Marketing costs for a somewhat unusual such as LNR are certain to be high, especially if the aim is for the new LNR to displace existing forms. For example, in the USA the HARDMAN Company maintains a sales organization across the continent to develop new sales and to provide the necessary quality control and technical support. And if it is attempted to take over some of the markets currently absorbed by LIR and/or by the polybutadiene/silicone materials, then the marketing effort will need to be that much greater.

There is no way in which we can assess how much should be added to this "factory gate" cost to arrive at a realistic selling price ; this is a calculation that can be performed only by an organization which is seriously considering the details of going into this business. We would suggest, though, that the production cost of 3.24/kg US dollars will lead to a selling price which is somewhat higher than the prices of the current range of LNRs (see Table 1). It is unfortunate that the new process, in its present form, appears unlikely to be able to enable the new material to undercut existing materials.

Immediate prospects

Thus, the position arrived at so far is that a full-scale plant to produce the new LNR will be producing a material which has some technical advantages over existing forms, but which is likely to have to sell at prices which are not lower (and may well be higher).

Table 2 Estimated production cost for a 1300 tonne/year plant

		US\$ per kg of LNR
<u>Fixed costs</u>		
Latex		0.62
Phenyldrazine		0.62
Other raw materials		0.17
Electricity		0.23
		1.64
<u>Variable costs</u>		
Capital investment	(1)	0.68
Working capital	(2)	0.42
Labour	(3)	0.06
Maintenance	(4)	0.44
		1.60
		3.24
TOTAL COST		

General note: The above costs have been calculated using data relevant to operations in Côte d'Ivoire.

(1) Assuming 60 per cent utilization of capacity, and a rate of return on investment of 15 per cent/year over 6 years.

(2) 10 per cent of annual value of raw materials and 10 per cent of value of annual output

(3) Three shifts, each with three operators, plus two supervisors etc

(4) 7 per cent/year of plant cost for first two years, 10 per cent/year thereafter

Despite the adverse price position, we think that the new LNR, giving its better technical qualities, should be able to compete with existing LNRs, provided that it is priced as competitively as possible, and is properly marketed. On this basis, there is an immediately available world market of around 500 tonnes/year. The effort required to achieve even this modest market should not be under-estimated ; companies such as HARDMAN will not surrender their markets very easily.

Some suggestions for cost reduction

If LNR is to become quickly and easily established in the market, it is desirable that the production cost, and hence the selling price, should be reduced as far as is practicable.

In this connexion, reference has also been made to the influence of capacity utilization, and it is worth stressing again that if a full-scale plant is contemplated then every effort must be made to try to ensure that it is able to run at a high percentage of its rated capacity.

There is one possibility for immediate cost reduction, which is worth considering : the idea of marketing the new LNR with a higher molecular weight, say 20,000 instead of 10,000. We note that the Japanese LIR has the higher molecular weight, and this seems not be disadvantageous. Possibly there is no linear relation between viscosity and molecular weight, in the sense that the higher viscosity of a higher molecular weight material may not be of practical significance. This point needs to be checked. The advantage of producing a higher molecular weight material is that this requires a lower level of the very expensive reducing agent, phenylhydrazine. As Table 2 shows, phenylhydrazine is a major cost component (roughly equal to latex) and if the content of phenylhydrazine could be halved, a saving of 0.3/kg US dollars would be achieved.

Longer term prospects

We are aware that very considerable claims have been made for the merits of liquid elastomers, in terms of energy savings, ability to fit automated processes, and so on.

Similar claims have been made for powdered elastomers, but it is a fact that these materials have never achieved the market penetration that was predicted for them in the 1960s. Admittedly, these are different materials, but the failure of powdered elastomers to develop, as expected, does give grounds for some disquiet.

We are expressing doubts whether some of the sweeping claims made for liquid elastomers can be substantiated by the facts. Thus, as far as energy saving is concerned, it is a fact that the quantum of energy required to produce a kg (about 2 kwh) of the new LNR is almost exactly the same as that required to masticate and mix a kg of conventional dry NR, so that there is no overall saving, the energy cost being transferred from the consumer to the raw material producer.

In terms of costs as viewed by a rubber manufacturer (for whom energy will typically account for 5 per cent of total manufacturing costs), substitution of dry NR by a material costing three times as much cannot be claimed as a useful means of saving his energy costs, the hypothetical saving via removal of the need for mastication being converted into a much higher raw material cost.

Concerning automation, it is true that some rubber products manufacturers are moving in that direction, but the process is extremely slow, exacerbated by the fact that the world rubber industry has been in a depressed state for some years. Where automation is, or will be introduced, in situations where a liquid elastomer suits the need, we suspect that the choice is more likely to go one of the 2nd or 3rd generation (telechelic) elastomers rather than to LNR.

In our view, instead of attempting to promote LNR on the basis of such attributes, it would be better to try to pinpoint some applicational areas which have not been covered by existing LNRs, but where (with appropriate technical and promotional effort) it might be possible to establish a foothold. As an example, there is a possible use in the production of coated chemicals for the rubber industry, though the market is not large (e.g. about 100 tonnes/year for W Europe).

Another suggestion that has been made is the use of LNR as a plasticizer for NR, as an alternative to the normal process oils. This seems an interesting concept because LNR might be expected to become vulcanized in with the main vulcanizate network. In fact, experiments suggest that only a small proportion of the LNR is so combined, and there are theoretical reasons why this should be so. Given this, and given the fact that LNR is at least five times as expensive as a process oil, we are doubtful that this is a viable application.

Without wishing to be accused of expressing pessimism, we would caution against adopting too optimistic a stance regarding future expansion of the market for LNR. Unfortunately, it is a fact that the history of attempts to establish markets for chemically-modified versions of NR is an unhappy one. Such materials have rarely fulfilled the aspirations of their inventors, and the moral is that a cautious attitude must be adopted to claims for the technical and economic merits of a new material. In particular, one must avoid falling into the trap of assuming that, because several organizations express interest in a new material, there is a ready-made market for it. The task of translating "interest" into a sale is never easy.

Prospects for developing countries

The above estimates of current market size relate to the position in the developed countries (USA, Europe, Japan), and we are not aware of any significant volume of production in the developing countries.

Of course, the same types of application for which LNR has been found suitable in developed countries (eg mastics, adhesives) also exist in the developing countries, and therefore, there are opportunities for some consumption of LNR in these countries. Having said that, it must also be said that these opportunities will be subject to the same constraints as in the developed world, resulting from the fact that LNRs are intrinsically expensive materials.

Although, we have not specifically studied market prospects in the developing countries, we cannot see why the requirements for LNR in these countries should be expected to be relatively greater than in developed countries. This, though, is a point that needs to be checked.

Conclusions

Since the immediately-available market for LNR appears to be more than about 500 tonnes/year, we suggest that it would be prudent to limit the world production capacity of the new LNR to not more than 1,000 tonnes/year for the time being, and certainly until the prospects for consumption in the developing countries have been properly evaluated. The benefits of economies of scale suggest that this capacity would be most economically satisfied by one single plant, rather than by several smaller plants.

In order to stimulate demand at this level, and to provide the basis for further expansion in the future, we suggest that the possibilities be examined of :

- (i) marketing the material with a somewhat higher molecular weight, and
- (ii) developing a cheaper alternative depolymerization system.

The new LNR is very interesting material, with some advantages over its predecessors, and we have no doubt that, if commercial production of the new LNR were to be undertaken at the modest level indicated, new ideas for expanding the market would present themselves.

DISCUSSION

M. de PADIRAC :

remercie le Dr. ALLEN pour avoir attiré l'attention sur les difficultés qu'il y a à lancer un nouveau produit comme le LNR. Mais, ne partage pas entièrement les conclusions, qui lui semblent très pessimistes.

Quelques uns parmi les plus grands de l'industrie chimique, d'une part, et de l'industrie des pneumatiques, d'autre part, ont fait connaître l'intérêt particulier qu'ils attachaient à ce nouveau LNR. Aussi même si dans l'étude théorique du marché, un certain nombre de problèmes ont été posés, avec raison, les industriels abordent l'étude sous un angle différent, ce qui justifie, malgré tout, leur intérêt.

Un autre point mérite d'être considéré : Le Dr. ALLEN nous a parlé de la nécessité d'étudier ce que pourrait être le marché dans les pays en voie de développement ; c'est intéressant. En effet, on se trouve, alors, dans une position très particulière, qui a lieu de nous rendre quelque peu optimistes, pour l'avenir.

Dans les pays développés, l'industrie de transformation du caoutchouc s'est équipée, depuis longtemps, avec du matériel lourd et très coûteux, elle est donc, généralement, peu enthousiaste pour essayer des caoutchoucs présentés sous des formes nouvelles, en poudre ou liquides, par exemple ; par contre, les pays en voie de développement n'ayant, à l'heure actuelle, pas ou peu investi dans l'industrie de transformation du caoutchouc, ont la possibilité d'acquérir des équipements modernes et hautement automatisés, leur permettant de tirer le profit maximum des nouvelles formes de caoutchouc, évoqués dans le cadre de cette conférence.

Dr. MULLINS :

Le Dr. ALLEN a parlé d'un marché global de 500 tonnes par an, correspondant au produit réalisé depuis les années 1920. Il a dit, également, que le LIR synthétique avait un marché de 800 tonnes, par an, dans le domaine des pneumatiques, pour ses propriétés adhésives. Or la couleur importe peu pour les pneumatiquiers. S'il s'agit de la même application qui intéresse le premier manufacturier français, il y a un marché potentiel de 800 tonnes en France, mais aussi de 800 tonnes en Allemagne etc...

M. de PADIRAC :

Le prix du LIR étant supérieur au prix du LNR, voilà une raison supplémentaire d'être optimiste pour développer le LNR dans les pays industriels autres que le Japon.

Je voudrais également ajouter qu'il faut progresser par étape. Le Dr. ALLEN a raison en disant que la capacité maximum d'une usine de LNR devait être de 1.000 tonnes par an. Ce chiffre est précisément celui qui est indiqué par les grands industriels avec lesquels nous sommes en relations.

Dr. MULLINS :

Je reviens à la question que j'ai posée hier. Dr. ALLEN a dit qu'il s'agissait d'un produit de première génération et non de deuxième génération, comme les polybutadiènes liquides. Si nous pouvons obtenir des produits de deuxième génération, le marché sera multiplié par six, il y a, actuellement, 20.000 tonnes de polybutadiène liquide vendues, par an.

Pr. BROSSE :

Il est difficile de répondre, avec précision, sur les possibilités d'obtention de tels produits, qui sont activement étudiées actuellement.

S E S S I O N I I I

(1ère Partie)

MODIFICATION CHIMIQUE DU CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE

CHEMICAL MODIFICATION OF LIQUID NATURAL RUBBER

Président : Docteur MEI TONGXIANG

The South China Academy of Tropical Crops - SCATC
(CHINA)

"STUDIES ON THE USE OF SOLAR ENERGY FOR THE
PREPARATION OF LIQUID RUBBER"

"ETUDES SUR L'UTILISATION DE L'ENERGIE SOLAIRE
DANS LA PREPARATION DU CAOUTCHOUC LIQUIDE"

Docteur L.M.K. TILLEKERATNE
Rubber Research Institute of Sri Lanka

ABSTRACT EN FRANCAIS

Cette communication explique l'utilisation de l'énergie solaire dans la préparation de caoutchouc liquide, à partir de crêpe sec en présence d'un photo-activateur. Le caoutchouc, obtenu par cette méthode, en utilisant du nitrobenzène comme photo-activateur, a de très bonnes propriétés mécaniques en comparaison avec les autres types de caoutchouc liquide, obtenus par voie thermique. Cependant, la toxicité du nitrobenzène, n'ayant pas réagi, réduit le domaine d'application de ce produit dans l'industrie ; le caoutchouc liquide, obtenu par cette méthode, a tendance à durcir au stockage.

Ces deux difficultés ont pu, cependant, être surmontées en époxydant le caoutchouc liquide, par action d'un per-acide, pour obtenir un mélange époxydé utilisable dans l'industrie des fibres renforçantes.

Natural rubber with predetermined viscosity, which would remain unaltered even after prolonged storage are called viscosity stabilised or CV rubbers. When this rubber is used in rubber products industry, the premastication stage could be minimised, thereby effecting a cost reduction in its use. This makes CV rubber a premium grade, which is very popular in the market.

Premastication could be completely eliminated by converting solid rubber into liquid form, with the added advantage of easy shaping of the vulcanizate by casting techniques or by curing in situ for gaskets and seals. Owing to its stickiness, liquid natural rubber is also useful in the adhesive industry and in fabric coating. Liquid rubber, however, has its own disadvantages, the most significant of which are its poor physical properties due to loss of regularity of the polymer backbone in the vulcanizate and the difficulty of adding reinforcing fillers.

Attempts were made, in this project, to prepare a liquid rubber out of dry crepe rubber using solar energy (1) as the source of energy; because in tropical countries like Sri Lanka, bright sun light is available for nearly 12 hours a day, through out the year with the maximum intensity recorded between 11 a.m. and 2 p.m. Only during the two monsoon seasons in Sri Lanka in April/May and September/October, a total period of about six weeks, there can be an interruption to the regular supply of solar power for useful work.

Availability of solar energy, in various zones of Sri Lanka, is as given below :

	Insulated energy Kwh/m ² /day	Amount collected Kwh/m ² /day
Colombo	5.0	3.0
Dry Zone	6.0	3.6
Hill Country	4.0	2.4

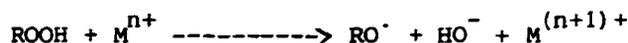
Mullins (1973)² and Cuneer (1974)³ have shown that depolymerised (liquid) NR made by thermal oxidation of raw rubber does not have the regular pattern of functional groups needed for chain extension and when vulcanized by conventional methods, has poor physical properties.

There are, however, useful for certain purposes and the possibility of producing liquid NR, using solar energy, readily available in the tropics, has been studied.

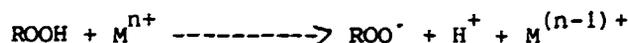
In the absence of added sensitizers, only the UV fraction of the solar spectrum reaching the earth's surface is useful in the preparation of liquid rubber. Ions of transitional metals act as sensitizers for the photooxidation of polymers⁴. Nature of the anion associated with the metal ion is also important in this process. As the electron affinity of the anion increases, the absorption of the metal shifts towards wavelengths shorter than those present in sun light at the surface of the earth. Therefore, metal complexes like ferric acetylacetonate and cobaltous acetylacetonate can absorb radiation reaching the earth where as ferric chloride cannot.

One of the acceptable explanations given in the literature for the activity of transitional metal ions is that they absorb UV light and generate free radicals on the polymer backbone. Subsequent reaction of the polymer free radical, with oxygen gives rise to hydroperoxides, which are catalytically destroyed by the transitional metal ions with the associated scission of the polymer chain.

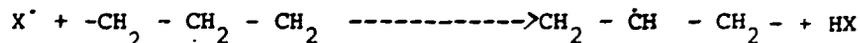
If the metal ion is reducing



and if oxidising



These radicals then, initiate a conventional oxidation chain reactions as follows. If X[·] denotes the free radical generated by the photo initiators such as transition metal complexes and Nitrobenzene,

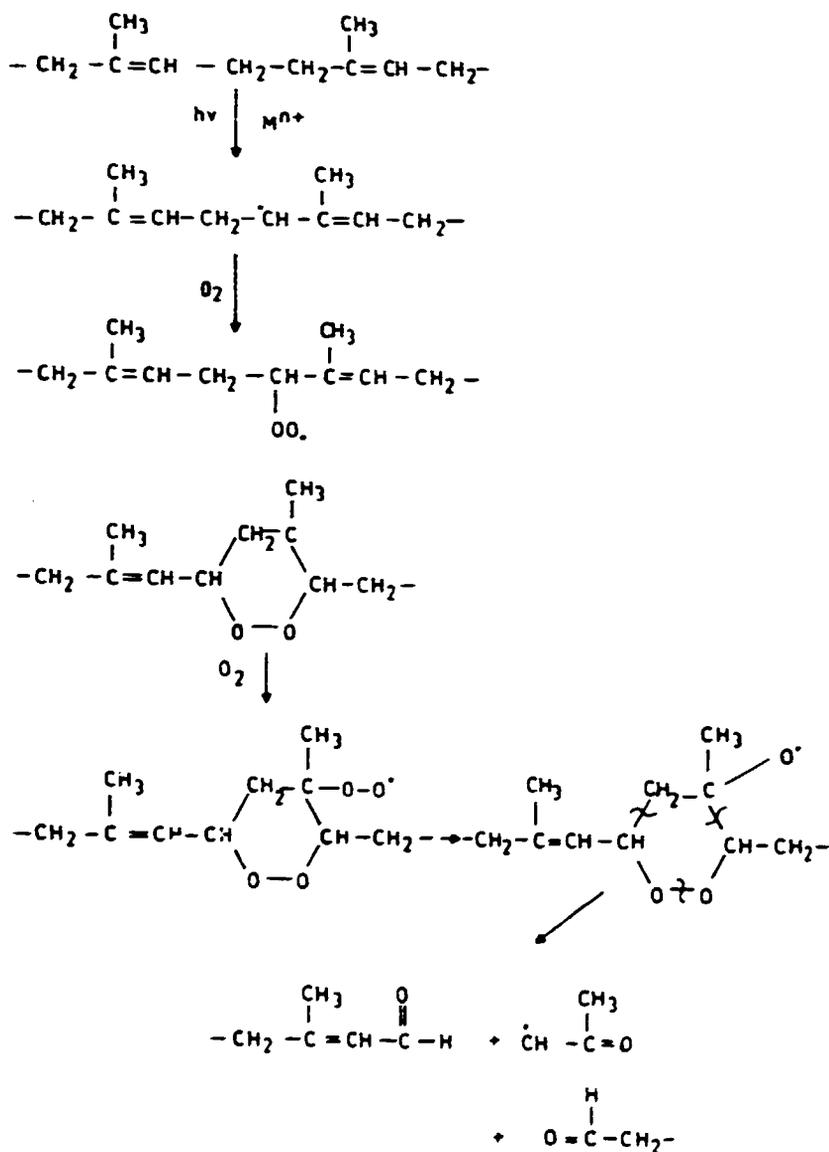


(polymer chain)

(polymer free)

radical

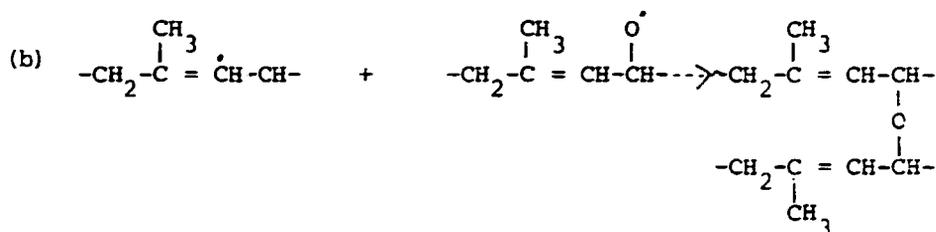
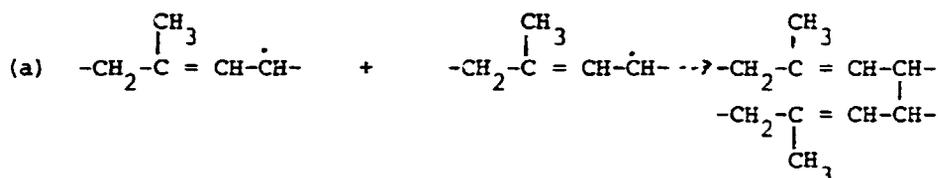
The free radical formed on the polymer backbone further combines with oxygen from the atmosphere giving a hydroperoxide radical and the chain propagation reaction proceeds as follows :



Aldehydes and Ketones

As a result of this chain cleavage, the molecular weight drops and the hard rubber gets converted into a viscid product.

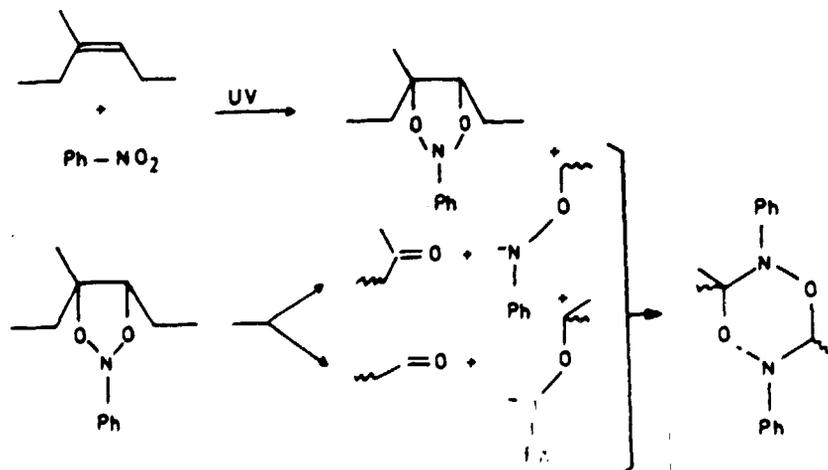
However, since there are free radicals formed in both the above mechanisms there is a possibility of cross linking of the free radicals formed causing storage hardening of the product obtained as follows :



Nitrobenzene as the Photo Activator for NR.

Much of work has been carried out to study the chain breaking effect of nitrobenzene on polymer molecules in solution phase.

According to their reports 1 % w/v solution of NR irradiated with wave lengths greater than 300 nm. with a 1 % w/v solution of nitrobenzene has shown a fall in intrinsic viscosity with time of irradiation. NR irradiated with radiation of same wave length range in the absence of Nitrobenzene has not shown a considerable drop in the molecular weight. Hence, based on these results, the following mechanism has been proposed for the action of nitrobenzene in the photodegradation of NR. (7, 8, 9)



Experimental :

Fraction removed pale crepe No.1X rubber was selected as it is the form of NR with the lightest colour with the highest initial Wallace Plasticity (P_0) and into which the highest amount of UV light could penetrate. Concentrations of nitrobenzene ranging from 0.5, 1.0, 1.5 and 2.5 % by weight of dry rubber were mixed with pale crepe in the open two roll mill for two mins, until a homogeneous mixture is obtained. The product was, then, obtained in the form of a thin sheet (1.5 mm) by passing it through a two roll mill set at a tight nip. These sheets were placed on plates of glass and exposed to bright sun light for varying lengths of time. Initial plasticity (P_0) of the rubber was determined after each period of exposure. Mooney viscosity determinations had to be abandoned after the first few minutes of exposure as the product became too soft for mooney viscosity determination. The viscid product, thus obtained after various periods of exposure, were pressed between potassium bromide plates and scanned on the IR spectrometer.

The final liquid rubber obtained after 90 minutes of exposure to sun light was mixed to ACS 1 composition with ball milled dispersion of the vulcanizing ingredients in a paste form, in a little amount of toluene. Modulus at 100 % elongation was determined of the compound after vulcanization at 140 C for 40 mins.

In order to inhibit the cross linking behaviour of liquid rubber, radical quenchers of the type zinc diethyl dithiocarbamate (ZDC) were used. In this study up to a maximum of 1 % w/w ZDC was added into liquid rubber soon after exposure to sun light and the mixture was ground in a mortar to get a homogeneous mixture. The storage hardening behaviour of the mixture was, then, studied both visually and by solution viscosity measurements using a Ubbelohde type viscometer.

Molecular Weight by Viscometry :

From the relationship between the molecular weight and limiting viscosity number for flexible chain molecules,

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta - \eta_0}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{SP}}{C} \right)$$

$$\text{where } \eta_{SP} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

Also from the relationship

$$\eta = \frac{\pi \rho a^4}{8 (V/ta) l}$$

η_0 = viscosity of the solvent

η = viscosity of the solution

C = concentration of the solution

$$\eta_{SP} = \left(\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \right) = \frac{t - t_0}{t_0} = \frac{t}{t_0} - 1$$

A plot of $\frac{\eta_{SP}}{C}$ Vs. C should give a linear plot of intercept.

In this study molecular weight determinations and comparison of molecular weight changes were studied by flow viscometric studies using the above relationships. The solvent used to make 1 % solution was toluene.

Results and discussion

The following table indicates the effect of exposure of rubber to sun light for varying periods of time with varying concentrations of photo initiators.

Table 1 : Variation of Initial Wallace Plasticity (P_0).

Photo activator	Time (h)					
	0	1/2	1	3	5	7
1 % Nitro benzene	30	17	(not measurable)			
Control (no additive)	31	31	31	30	30	30

These results indicate clearly that nitro benzene courses degradation of rubber molecules very fast and in 1h. of exposure to sun light, in the presence of 1 % nitro benzene, the P_0 of the rubber goes below the measurable level. In an hours time the rubber becomes a viscid product with the colour and appearance quite similar to golden syrup. The shape of the molecular weight variation curve obtained by flow time measurements, using the Ubbelohdeviscometer, is also in agreement with this.

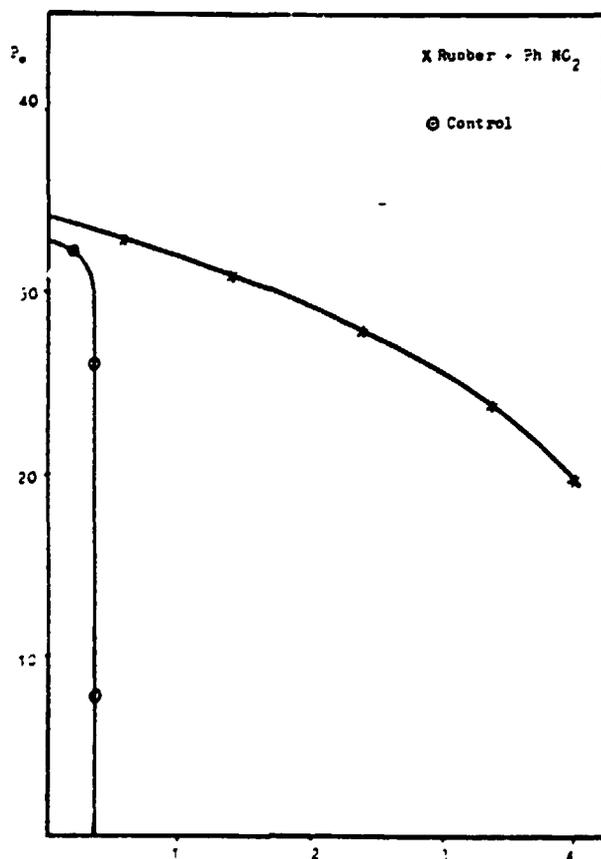


Fig. 1. Variation of Initial Wallace Plasticity P_0 with irradiation time.

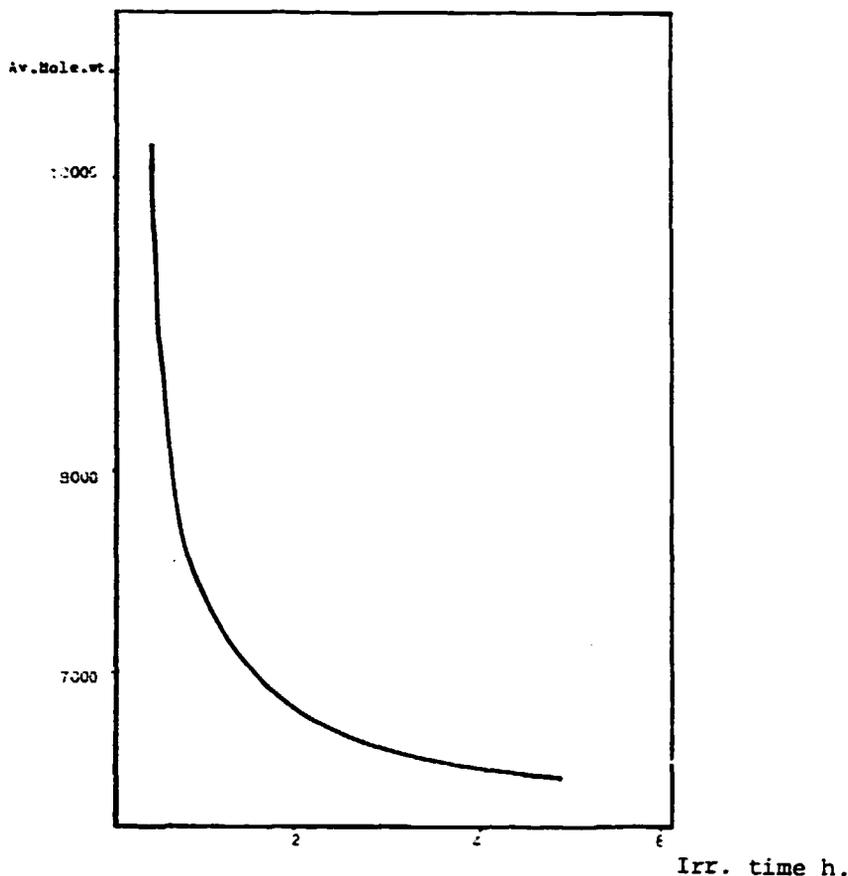


Fig. 2. Variation of Molecular Weight with irradiation time.

A steep drop in the molecular weight of NR down to 6,000 is observed within the 1st hour of exposure to bright light when nitrobenzene is present up to 1 % w/w. The minimum molecular weight recorded from this viscometric method of molecular weight determination was 6,325. The IR spectra of these samples exposed to varying lengths of time indicated a steady growth of carbonyl and carboxyl group absorption intensities near $1,650\text{ cm}^{-1}$ region with irradiation time, suggesting that the end groups of chain breakdown may be of the carbonyl or carboxyl type in agreement with the mechanism proposed in Figure 3.

Curing Properties of the Liquid Rubber :

A study of curing properties indicated that the sensible strength at break of the liquid NR compounded to ACS 1 composition was in the region of 32 kg/cm^2 , which is low when compared to the tensile strength of ordinary rubber.

Even elongation at break of the vulcanised liquid NR sample was only about 500 % compared to over 700 % elongation recorded for ordinary rubbers. However, it is ideal for making specimens by room temperature curing and also for the adhesive industry, owing to its high degree of stickiness.

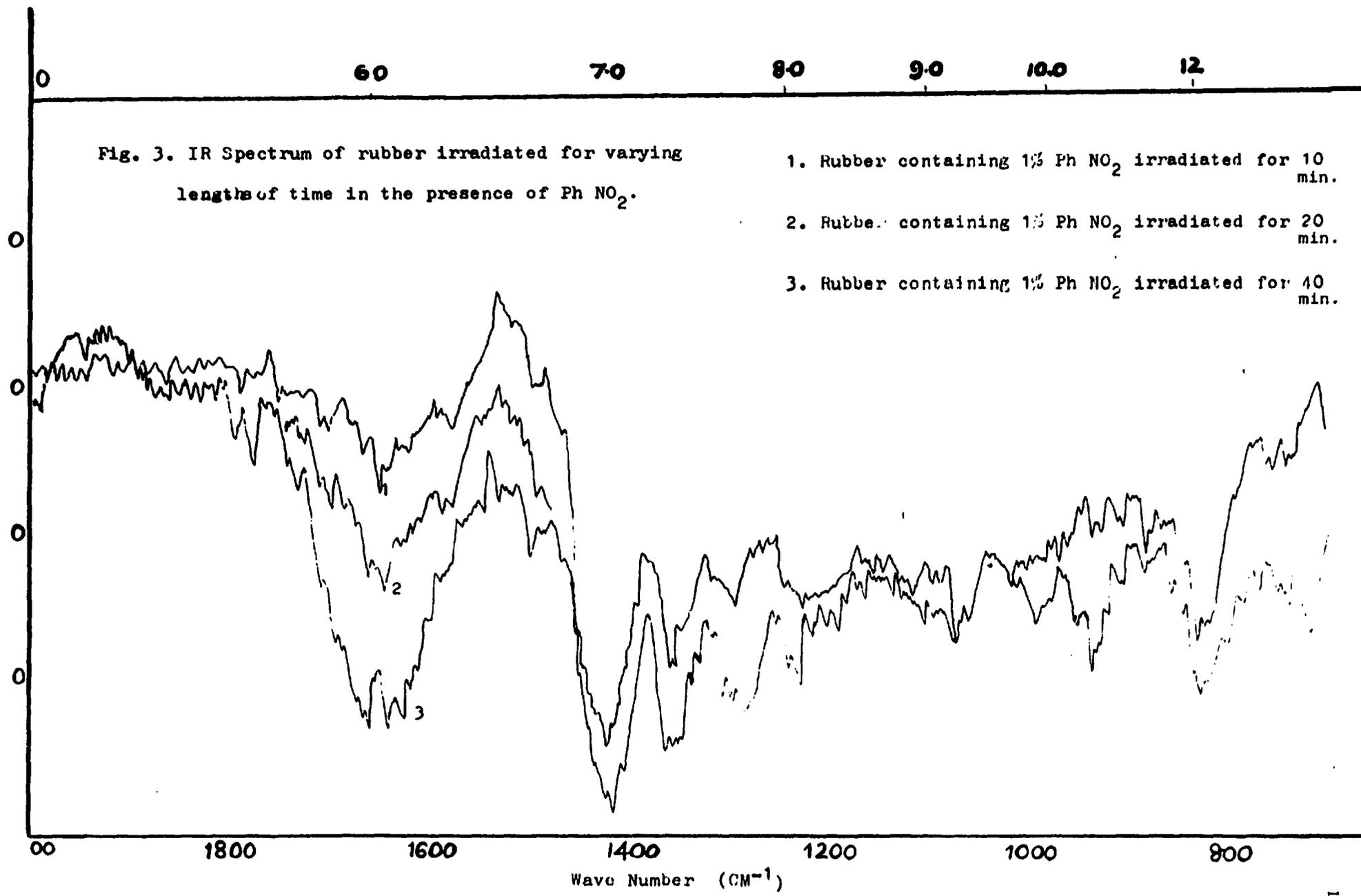


Fig. 3. IR Spectrum of rubber irradiated for varying lengths of time in the presence of Ph NO_2 .

1. Rubber containing 1% Ph NO_2 irradiated for 10 min.
2. Rubber containing 1% Ph NO_2 irradiated for 20 min.
3. Rubber containing 1% Ph NO_2 irradiated for 40 min.

However, when compared to the liquid rubbers available in the market made by thermal degradation of rubber in liquid or solid phase, the physical appearance and the vulcanized properties of the liquid rubber, obtained by using nitro benzene as the photo initiator was far superior. The only draw back in the latter is the toxicity of excess nitro benzene remaining in the product after exposure to light.

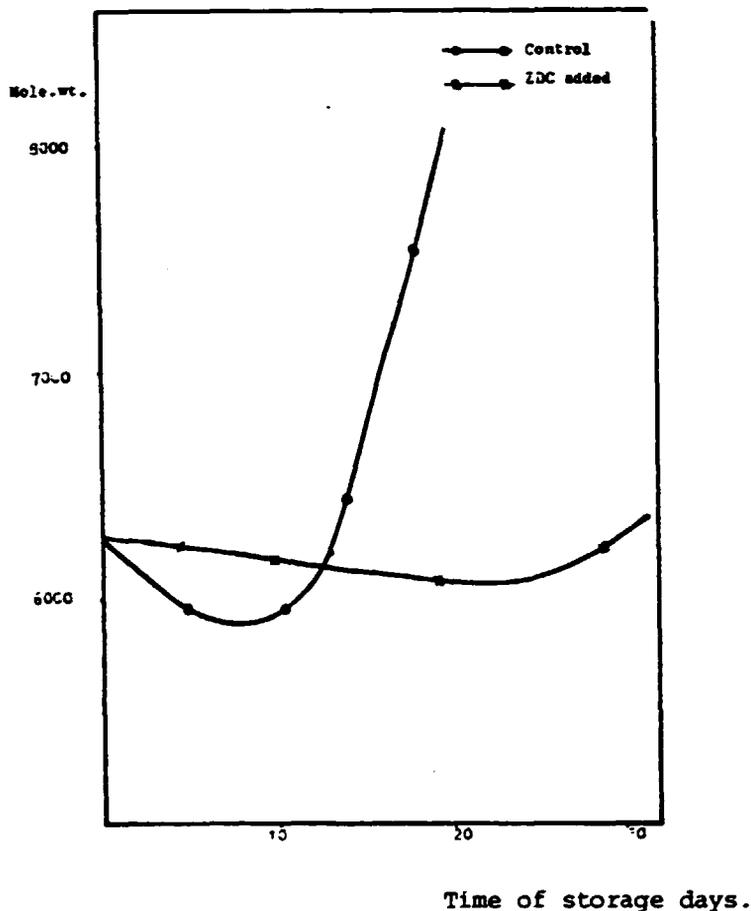


Fig. 4. Variation of Molecular weight with time of storage.

The problem of storage hardening of liquid rubber obtained has been overcome in two different ways in this project work :

- (a) by employing the radical quencher ZDC.
When EDC is present in the liquid rubber up to a maximum concentration of 1 % w/w ; the product undergoes very little storage hardening compared to the control where there was no radical quencher incorporated.
- (b) The 2nd way of overcoming this problem, was by emulsifying the liquid rubber obtained with a petroleum oil. This was done as requested by a West German firm which is interested in purchasing the product if it would be produced on commercial scale.

Liquid NR as a processing aid

It has also been found that this liquid NR could be used as a processing aid/lubricant in NR compounds. When used up to 8 % by weight in the tyre tread compound in place of processing oils, very good qualities were obtained with improved tensile and abrasion properties. Hence, this is another area where liquid NR could be used industrially ; even though it has toxic properties due to the presence of unreacted nitrobenzene.

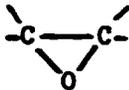
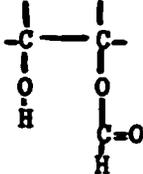
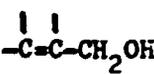
Experiments carried out to find out the optimum dosage of nitrobenzene needed for the photo degradation reaction and the effect of the length of mixing/milling time prior to sun light exposure have indicated that homogeneous mixing of nitrobenzene with dry rubber could be achieved in 2 min. if the mixing is done on a tight nip in the two roll mill.

The crepe rubber that is easier to be converted into liquid form is the fraction removed and bleached crepe rubber marketed as crepe No 1X grade. This grade requires between 0.75 - 1 % of nitrobenzene by weight for the efficient degradation of rubber molecules to give a viscid product in 1 hour.

Epoxidation of the liquid NR

Epoxidation is one of the ways of improving the quality of liquid rubber, obtained by means of solar radiation. Even the problem of storage hardening of liquid rubber could be eliminated by epoxidising the product.

In general the structure of Epoxy Polymer is dependent upon the microstructure of the unsaturated polymer and the reaction conditions used in epoxidation. The functional groups present in the final polymer may include small amounts of hydroxyl, acyloxy, ether, keto and aldehyde groups. The presence or absence of these reaction products are greatly influenced by the degree of unsaturation at the double bond, as well as other conditions of the reaction. Various functional groups that may be present in the final oxidised polymer, along with their origins and conditions forming these formulations are given in the following table.

Functional group	Origin	Conditions forming formulation
	Initial product of per acid reaction with the double bond.	Low temp. Low H ⁺ conc. Isolated double bonds.
	Ring opening of Epoxide.	High temp. long reaction time. High conc. of aliphatic acid.
	Isomerisation of Epoxide.	High Alkyl substitution on double bond.
-CHO	Isomerisation of terminal Epoxide.	High alkyl substitution on double bond.
	Isomerisation of Epoxide.	High alkyl substitution on double bond.

Epoxidation of Liquid Rubber

200 g of liquid NR was mixed with about 100 ml. of turpentine. Glacial Acetic Acid (30g) was then added, followed by the addition of 20 g of the Ion exchange resin Dowex 50 w and the whole mixture was heated to 80 °C with stirring.

Then 130 g of 50 % hydrogen peroxide was added dropwise over a period of 2 hours ; keeping the temperature below 80 °C throughout this addition. Continued heating at 80 °C for further 2 hours for the reaction to proceed.

An additional 200 ml of turpentine was, then, added and the resin catalyst was, then, removed by straining through a 40 mesh sieve. The solution was taken into a separatory funnel and washed with water, neutralised with dilute sodium hydroxide solution, washed again with water.

The epoxidized liquid rubber containing water was, then, vacuum distilled at below 80 °C.

Results and Discussion

A honey brown thin liquid of epoxidized liquid NR was obtained from this reaction. When the product was scanned in the IR spectrometer there was no special band seen due to the epoxy group ; and the spectra of the liquid rubber, before and after epoxidation were similar. Storage hardening behaviour of the epoxidized liquid NR was found to be lower than in the case of ordinary liquid NR. The viscosity of the epoxidized product was more when the tendency for the oxidation of the product formed is more.

These epoxidised polymers are highly functional resins, capable of being cured to three dimensional thermoset resin by a variety of reagents. Cross linking or curing can be accomplished by reaction with polyfunctional active hydrogen compounds such as polyamines and dibasic acids or by a condensation polymerization reaction in the presence of Lewis acids such as boron trifluoride.

Presence of double bonds, provides additional reactive sites capable of responding to peroxide and ionic catalysts.

Further various reactive monomers such as styrene may be grafted into the polymer chain at the site of the double bond. The presence of double bonds in the epoxidized polymer likewise makes it possible to co-react resins with other unsaturated polymers.

Epoxidized liquid natural rubber could be generally applicable to the uses that have been developed for the older epoxy resins, based on epichlorohydrin. These include electrical encapsulation, adhesives, surface coatings, tooling, flooring and road repair, reinforced plastics and resin binders for propellants. The major attempt in this project was to find applications of this epoxidized depolymerized natural rubber in reinforcing glass fibre for preparation of flat laminates. These systems generally employ anhydride curing agents.

Vulcanizing recipe used for epoxidized liquid rubber to find the possibilities of applications of the mixture in fibre glass reinforced plastics for making flat laminates is as follows :

Epoxidized liquid rubber	100.0 g
Maleic Anhydride	30.0
Zn Stearate	1.5
Dicumyl Peroxide	1.5
Styrene	10.0

Curing time used 8 minutes at 160 °C.

When the IR spectra of ordinary liquid rubber and epoxidized liquid rubber are taken, in the spectrum of liquid NR ; a band due to 1,4 cis unsaturation is shown at 1.160 cm^{-1} region.

But after epoxidation, this band has disappeared from the spectrum resulting a new band at 870 cm^{-1} which is due to the epoxy group ; confirming the epoxidation of the 1,4 cis double bond of the liquid NR.

When this vulcanizing mixture was hot moulded with glass fibre, a hard flat laminate of fibre glass was obtained. This indicates that the epoxy polymers resulting from the oxidation of liquid NR, exhibit the general characteristics of epoxy resins used in the industry. Further research carried out in this field will enable promotion of the use of this binder for natural fibres and glass fibre with very good technical properties to be used in the plastics industry.

This rubber based on resinous material has the added advantages of weather resistance, sea water resistance etc... Which are not found in epichlorohydrin type synthetic resins. Hence, this is an area which needs a lot of attention and improvements under the liquid rubber promotion project.

Final conclusion

Liquid NR made by means of solar radiation, in the presence of a photo activator, such as nitrobenzene, has very good physical properties, such as colour and odour and good flow properties. The only drawbacks in this method are the formation of carbonyl type and groups which are difficult to couple together in normal vulcanization reactions. Therefore, the vulcanizate properties of the product are rather poor.

Secondly, the nitrobenzene remaining in the liquid rubber is toxic and hence, the product cannot be used in contact with food. Hence, attempts should be made to find alternate photo sensitizers to nitrobenzene, which are non toxic and hence the liquid rubber produced by means of them is suitable, even for making food appliances.

However, as far as the physical properties are concerned, the product is good for adhesive industry and also as a plasticizer for NR, even without modifications. Epoxidized liquid NR is extremely good as a binder for fibres. By chemical modification of the liquid rubber more and more new uses could be found. Epoxidation not only improves some of the above shortcomings of liquid rubber ; but also eliminates the toxicity and the storage hardening of the liquid rubber completely.

References

1. TILLEKERATNE L.M.K., G. SCOTT et. al. studies on the use of Solar Energy for the Preparation of Liquid Rubber. J. Rubb. Res. Inst Sri Lanka 54, 501-507 (1977).
2. MULLINS L. NR in the Changing Technology of the Rubber Industry. Q.J. Rubb. Res. Inst. Sri Lanka 51, (1975).
3. CUNEEN J.L. Research and Improvement of Tyre Performance Q.J. Rubb. Res. Inst. Sri Lanka 51, (1974).
4. AMIN M.U. and SCOTT G. Photo Initiated Oxidation of Polyethylene Effect of Photo Sensitisers. EU. Poly. J. 10, 1019 (1974).
5. AMIN M.U. SCOTT G. and TILLEKERATNE L.M.K., Mechanism of the Photo Initiated Process of Polythene. Eu. Poly. J. 11 85-89 (1975).
6. SHELTON J.R. Rubber Chem. & Tech. 34, 1251 (1961).
7. BUCHI G. and AYER D.E. JACS 78, 689 (1965).
8. CHARLTON J.L. de MAYO P.J. Chem. 46, 1041 (1968).
9. CHARLTON J.L. LIAO C.C. JACS 93, 2463 (1971).
10. TILLEKERATNE L.M.K., FERNANDO W.S.E., etal. Epoxidation of Depolymerized NR and uses. SLAAS, Sri Lanka, (1977).

DISCUSSIONM. LEMOINE :

Pouvez-vous contrôler le degré d'époxidation de votre caoutchouc ?

Dr. TILLEKERATNE :

Non, par pour l'instant, mais nous allons continuer à travailler dans cette voie. Un autre problème, que nous avons à résoudre, concerne la toxicité du Nitro-benzene résiduel.

Pr. BROSSE :

On nous a présenté comme intermédiaire, un produit d'addition du nitro-benzene sur les doubles liaisons carbone-carbone. Beaucoup de travaux ont été réalisés dans ce domaine ; mais y-a-t-il une preuve expérimentale de l'addition effective du nitro-benzene sur les doubles liaisons carbone-carbone ?

Dr. TILLEKERATNE :

Nous n'avons pas de preuve expérimentale, mais ce mécanisme nous semble très probable.

M. de PADIRAC :

La fabrication de LNR, par ce procédé, dépend de l'insolation. En Côte d'Ivoire, nous avons 1.500 heures d'insolation par an, au Cambodge, 3.000, qu'en est-il au Sri-Lanka ?

Dr. TILLEKERATNE :

Je ne connais pas les chiffres, mais ils changent beaucoup selon les régions.

M. de LIVONNIERE :

De quelle surface faut-il disposer pour produire une tonne de LNR ?

Dr. TILLEKERATNE :

Nous produisons des quantités relativement faibles et le calcul, pour produire une tonne, n'a pas été fait.

M. de LIVONNIERE :

Comment contrôlez-vous la viscosité du LNR, que vous produisez ?

Dr. TILLEKERATNE :

Il est possible d'arrêter la réaction pour obtenir un LNR donné, dans une certaine place de prévision, par exemple, une masse molaire comprise entre 14 et 16.000.

"LE CAOUTCHOUC NATUREL EN COTE D'IVOIRE"

Monsieur BILLE
Société Africaine de Plantations d'Hévéa

1. Historique et situation actuelle

Les premières plantations d'hévéas en Côte d'Ivoire ont été établies en 1956 par deux sociétés privées (la Société Africaine de Plantations d'Hévéas et la Compagnie des Caoutchoucs du Pakidié) qui, entre cette date et 1965, devaient procéder à la création de 12.000 ha de cultures industrielles dans le Sud-Est du Pays.

A partir, de 1965, le relais a été pris par le jeune Etat ivoirien qui décida d'intervenir :

- soit directement, pour soutenir les programmes de recherches, lancer des projets pilotes ou encore créer ses propres plantations,
- soit indirectement, pour promouvoir le développement de sociétés d'économie mixte, ayant la dimension nécessaire pour entreprendre, tant dans le Sud-Ouest, que dans le Sud-Est du pays, la réalisation de grands ensembles hévéicoles intégrés.

Cet apport de l'Etat devait permettre, entre 1971 et 1985, l'obtention d'importants financements de la CCE, de la CDC, de la DEG et de la Banque Mondiale et conduire à la mise en place de :

- 23.000 ha de cultures industrielles,
- 5.700 ha de cultures villageoises encadrées.

Parallèlement, s'initiait un développement hévéicole dans le milieu des petites et moyennes plantations qui devait aboutir, en 1985, à l'existence de 1.550 ha de ce type de plantations.

11. Structuration de la production

En conséquence de cette évolution, la situation de l'hévéa-culture au 30/09/85 se présentait selon le tableau 1. Pour 45.000 ha plantés, dont 31.250 ha en exploitation, la production annuelle de l'exercice 84/85 dépassait les 38.700 tonnes.

TABLEAU I

Situation de l'hévéaculture ivoirienne au 30/09/85

Secteurs Caractères	SOCIETES			Secteur villag. encadré	Autres ²	TOTAL
	Etat ³	Mixte	Privé			
Superficie totale (ha)	4 431	30 515	2 735	5 708	1 650	45 03
- en production	2 191	25 430	2 665	485	479	31 25
- en développement	2 240	5 085	70	5 223	1 171	13 78
Production 84/85 ^{*1} (tonnes)	3 292	30 361	4 203	226	671	38 75

1. Pour la période de 12 mois, allant du 1/10/84 au 30/09/85
2. Petits et moyens planteurs (1.550 ha) et SPROA (100 ha)
3. Y compris IRCA et jardins grainiers.

111. Le secteur privé

Bien qu'il ait été le promoteur de l'hévéaculture ivoirienne à ses débuts, il ne comporte plus, aujourd'hui, qu'une seule grande société, la Compagnie des Caoutchoucs du Pakidié, qui, avec 2 centres agro-industriels et 6 % de la superficie totale, plantée en hévéas, en Côte d'Ivoire, a contribué pour 4.200 tonnes, à la production ivoirienne au cours de l'exercice 84/85. Le capital de cette société est, aujourd'hui, totalement ivoirien.

112. Le secteur d'économie mixte

Avec 68 % du total des superficies plantées, dans le pays, ce secteur représente, à l'heure actuelle, la composante la plus importante du développement hévéicole ivoirien. Deux sociétés le constituent en fait :

- la Société Africaine de Plantations d'Hévéas (SAPH),
- la Société de Grand-Béréby (SOGB).

1121. La SAPH

A la suite de prises de participations successives de l'Etat, son capital appartient aujourd'hui :

- pour 60,4 % à l'Etat ivoirien,
- pour 38,7 % à la Société Internationale de Plantations d'Hévéas (filiale d'INDOSUEZ).

Elle dispose de 17.000 ha de cultures industrielles et de 7 usines de traitement des productions réparties en 4 centres agro-industriels implantés à :

- Toupah
- Ousrrou
- Bongo
- Rapides Grah.

Au cours de l'exercice 84/85, elle a produit 19.700 tonnes de caoutchouc.

De plus, elle intervient pour le compte de l'Etat et à ce titre :

- elle gère, aujourd'hui, pour lui :
 - . 3.461 ha de cultures industrielles (à Anguédédou et Bettié),
 - . 2 centres de traitements de la production (dont un en construction à Bettié) ;
- elle réalise un projet de Zone Autonome de Développement Hévéicole intégré dans la forêt du bas Cavally, comportant 2.000 ha de cultures industrielles, 1.000 ha de plantations villageoises et un centre d'usinage ;
- elle encadre, dans le Sud-Est, un projet de 7.000 ha de plantations villageoises, dont 5.382 ha réalisés au 30/09/85 et un projet pilote de 100 ha.

1122. LA SOGB

D'origine plus récente que la SAPH, ses premières réalisations remontent à 1971, la SOGB a, néanmoins, réussi à planter 13.500 ha de cultures industrielles, en une dizaine d'années, dans la région, à l'époque complètement nouvelle pour l'hévéa. Cela traduit, bien sûr, la qualité du potentiel dont elle dispose.

Constituée pour 95 % de capitaux d'Etat, et de 5 % de capitaux étrangers (Michelin), elle est essentiellement implantée dans le Sud-Ouest, dans la région de Grand-Béréby, où elle dispose de 2 unités de traitement de la production, d'une capacité totale de 110 tonnes/jour. Elle y encadre, par ailleurs, pour le compte de l'Etat, un projet de 500 ha de plantations villageoises, dont 326 ha déjà réalisés.

113. Le domaine hévéicole de l'Etat

Il est, pour l'essentiel, constitué par :

- 3 centres pilotes de développement hévéicole situés à :

- . Anguédédou (1.415 ha de cultures industrielles et 1 centre d'usinage),
- . Bettié (2.046 ha de cultures industrielles et 2 unités de traitement de la production en cours d'implantation),
- . Guiglo (2.000 ha de cultures industrielles, en cours de création et 2 unités d'usinage de la production à créer),
- les plantations, dont la gestion a été confiée à l'IRCA, dans la région d'Anguédédou (340 ha de plantation expérimentale et 469 ha de jardins grainiers).

114. Le secteur villageois

L'hévéaculture villageoise, en Côte d'Ivoire, a démarré en 1968, par un projet pilote de 100 ha, lancé par l'IRCA dans la région de l'Anguédédou.

Le projet pilote, ayant démontré l'adaptabilité de l'hévéa, en milieu villageois, un premier projet d'envergure a été confié, en 1977, à la SAPH, visant à la réalisation de 3.500 ha de cultures réparties entre les régions de :

- Toupah
- Bongo
- Anguédédou
- Bettié.

Achevé en 1983, ce programme a fait place à un deuxième programme de 3.500 ha, dans la région de Toupah, Anguédédou et Bongo. Au titre de ces deux programmes, 5.382 ha avaient déjà été plantés au 10/09/85.

Si l'on ajoute à ces réalisations, les 326 ha plantés par la SOGB, dans la région de Grand-Béréby, les cultures villageoises représentent, aujourd'hui, en Côte d'Ivoire, 5.708 ha, soit 13 % de la totalité des superficies sous hévéa.

485 ha de ces plantations se trouvaient en exploitation au 30/09/85.

115. Les petites et moyennes plantations

D'origine relativement récente, cette classe de plantation est constituée d'exploitations qui, de par leur superficie ou la personnalité de leurs propriétaires, ne peuvent entrer dans aucune des trois catégories d'exploitations que forment les plantations villageoises encadrées, les sociétés d'économie mixte et les sociétés industrielles privées.

Elle peuvent, en fait, se définir comme des exploitations dont :

- la superficie est généralement supérieure à la limite de 10 ha imposée par les projets villageois encadrés, mais très inférieure à la surface d'une société industrielle ;
- les propriétaires ne sont ni paysans, ni groupes financiers, ni encore l'Etat, mais des cadres, des commerçants ou autres entrepreneurs privés soucieux d'investir leur revenus dans l'agriculture et de contribuer au développement de leur région d'origine.

A fin septembre 1985, elles couvraient déjà environ 1.550 ha dont 479 ha en exploitation, pour une production de 671 tonnes de caoutchouc en 84/85. Par ailleurs, de nombreux projets de PMPH*étaient déjà recensés, ne demandant, pour démarrer, qu'une assistance technique et financière, sans autre problème d'ordre foncier.

Un tel engouement traduit, bien évidemment, le dynamisme et la faculté d'analyse d'une catégorie d'hommes d'entreprises qui ont immédiatement perçu l'ensemble des avantages qu'offre l'hévéa.

12. Rendements, productions et qualités du produit ivoirien

Encore modeste au plan des superficies plantées, la Côte d'Ivoire peut, cependant, s'enorgueillir de posséder un des secteurs hévéicoles les plus performants, dans le Monde.

- 1 Si l'on excepte les premières superficies qui, entre 1956 et 1958 ont dû être plantées en graines, la totalité des plantations ivoiriennes sont établies en matériel greffé et sélectionné. Le cas des plantations villageoises encadrées, plantées à plus de 99 % de GTI, est, à cet égard, plus particulièrement significatif.
- 2 Grâce à ce matériel, hautement sélectionné, mais aussi à un arsenal diversifié de techniques de diagnostic, de contrôle de la fertilité du sol et de prévention des maladies, la période d'immaturité des cultures n'excède pas, en moyenne, 5,5 ans.
- 3 Tant en plantations villageoises, qu'en plantations industrielles, les systèmes d'exploitation font largement appel à la stimulation par l'éthrel, dont la maîtrise permet :
 - soit, à production égale, de minimiser les consommations d'écorce, et, par là même, d'accroître la productivité du saigneur libéré pour l'exploitation de superficies plus importantes ou pour d'autres travaux,
 - soit, à consommation égale d'écorce, de maximiser les productions.
- 4 La totalité de la production, quelle que soit son origine, transite, sans aucun intermédiaire, par un centre adéquat de traitement, lui ouvrant l'accès au marché mondial, dans les meilleures conditions.

* PMPH Petites et Moyennes Plantations d'Hévéas

5 En conséquence :

- malgré une proportion importante de cultures en phase d'ouverture ou n'ayant pas encore atteint leur optimum de production, l'hévéaculture ivoirienne se caractérise par un rendement moyen de 1.230 kg/ha, qui, dans quelques années dépassera 1.600 kg/ha,
- en plantation industrielle, des rendements supérieurs à 2 tonnes/ha/an après 5 à 6 années de saignée sont courants,
- en plantations villageoises, le rendement, à l'ouverture, rivalise, sans complexe, avec celui des grandes plantations,
- la totalité de la production ivoirienne exportée est techniquement spécifiée,
- la Côte d'Ivoire est à même, par exemple, de produire des qualités de caoutchouc à viscosité stabilisée, adaptées à la demande du marché.

13. Recherche et développement

La qualité actuelle de l'hévéaculture ivoirienne s'explique, bien sûr, par le fait que, d'origine récente, elle n'a pas à porter le handicap de choix périmés à l'échelle de grandes superficies, comme c'est encore le cas dans certains pays d'hévéaculture plus ancienne. Cette qualité s'explique, toutefois, aussi très largement par la validité des structures de recherches et du modèle de développement que l'Etat ivoirien a su mettre en place.

131. Structures de recherche

Les grandes sociétés établies en Côte d'Ivoire (SAPH et SOGB) disposent de structures propres, de recherche adaptative. L'essentiel de la recherche hévéicole en Côte d'Ivoire relève, toutefois, du Ministère de l'Education Nationale et de la Recherche Scientifique, par le biais de son organe d'exécution : l'Institut de Recherches sur le Caoutchouc (IRCA).

Créée en 1956, en même temps que les plantations les plus anciennes, l'IRCA a pour mission, aujourd'hui, de mettre à la disposition des différents intervenants du développement :

- un matériel végétal performant,
- des moyens discriminatoires de diagnostic,
- des méthodes économiquement viables, de plantation, d'entretien, d'exploitation et d'usinage,
- des schémas d'associations culturelles, à même d'optimiser l'utilisation du potentiel foncier dévolu à l'hévéa et de contribuer aux programmes d'autosuffisance alimentaire, lancés par les Autorités nationales.

Il le fait dans le cadre d'une étroite et permanente collaboration, associant petits et grands planteurs, de même que l'ensemble des responsables du développement hévéicole ivoirien, à la définition et à la conduite des programmes de recherches.

Cette coopération inclut, aussi, la formation et assure une diffusion directe des résultats de la recherche auprès des utilisateurs.

L'IRCA fonctionne avec l'assistance du Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD) et dispose, pour mener à bien sa mission, d'importantes infrastructures de base, installées à 25 km d'Abidjan, sur une concession de 900 ha. Son personnel comprend 16 chercheurs, dans les domaines de l'expérimentation agronomique et de la technologie du caoutchouc. Ces derniers sont en contact permanent :

- en Côte d'Ivoire, avec l'ORSTOM, l'Université d'Abidjan, et l'Ecole Nationale Supérieure Agronomique,
- en France, avec les Services de recherches du CIRAD, l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc et plusieurs autres universités.

Membre du Conseil International de la Recherche et du Développement du Caoutchouc (IRRDB), l'IRCA contribue, par ailleurs, à des programmes de portée internationale ou régionale, dont certains, financés par l'ONUDI et la République Fédérale d'Allemagne.

132. Structures de développement

Elles reposent, à l'heure actuelle, sur un principe d'intégration, dans lequel, des sociétés à caractère industriel, telles que la SOGB et la SAPH, désignées comme opérateurs de l'Etat, sont chargées de la mise en place de Centres Pilotes de Développement Hévéicole (CPDH), disposant de l'ensemble des infrastructures nécessaires à l'encadrement de projets de plantations villageoises et de projets de petites et moyennes plantations.

Elles le font à partir de leurs propres centres agro-industriels ou de centres agro-industriels créés pour le compte de l'Etat.

Sur les 9 centres agro-industriels existant, ou en cours de création, 6 fonctionnent déjà en tant que CPDH (Toupan, Anquédédou, Bettié, Grand-Béréby et Guiglo) : ils encadrent la totalité des plantations villageoises établies en Côte d'Ivoire.

Dans les années à venir, ce schéma pourra vraisemblablement associer, beaucoup plus largement qu'il ne le fait aujourd'hui, d'autres intervenants, dans la catégorie des petites et moyennes plantations, plus particulièrement :

- soit à titre d'opérateur,
- soit à titre d'encadré.

Le schéma vise, en fait, dans un pays au libéralisme économique, maintes fois vérifié, à organiser l'ensemble des producteurs, usiniers et manufacturiers du caoutchouc, en association professionnelle, capable de prendre en mains le développement hévéicole ivoirien, donc de :

- constituer un interlocuteur fiable, vis-à-vis des pouvoirs publics et des organismes de financement,
- fournir, à un coût supportable par chacun, la technicité et les facilités requises pour une hévéaculture performante,
- générer les ressources nécessaires à la protection et au renouvellement du patrimoine créé,
- garantir la vérité des prix de vente sur le marché international et des coûts d'intervention aux bénéficiaires respectifs des producteurs et des intervenants.

L'efficacité du système peut, bien évidemment, se mesurer aux résultats obtenus au niveau de la qualité des plantations villageoises encadrées.

2. Le futur du caoutchouc naturel en Côte d'Ivoire

Objet du Plan Directeur Hévéicole Ivoirien, établi en 1982, sous l'égide du Ministère de l'Agriculture et des Eaux et Forêts, le futur du caoutchouc naturel, dans ce pays continuera à reposer, en grande partie, sur l'ensemble des structures de recherche et de développement recensées ci-dessus. Le schéma retenu devra, cependant, faire appel à une mobilisation beaucoup plus large :

- de classes, d'intervenants, nouvelles ou nouvellement venues au développement hévéicole,
- de sites nouveaux.

Eu égard au premier point, les plantations villageoises demeureront, dans le cadre des priorités définies à l'échelle nationale, les premiers bénéficiaires des programmes. Seront, néanmoins, probablement aussi très largement sollicités :

- les jeunes déscolarisés et diplômés, dans le cadre des projets nationaux envisagés pour un retour à la terre,
- les initiatives privées, qu'elles proviennent de la classe des petites et moyennes plantations ou encore de structures de promotion hévéicole, dont le statut reste à définir.

La recherche de sites nouveaux apparaît, elle, comme une contrainte qui résulte de la pression foncière existante dans les zones, maintenant usuelles d'hévéaculture. Pour y répondre, la recherche de nouvelles aires écologiques favorables à l'hévéa, a déjà été entreprise : 15 champs d'étude ont été implantés en différents sites de l'espace national, avec l'assistance du FAC (Fonds d'Aide et de Coopération).

En matière de financement, il est, bien sûr, prévu de faire comme dans le passé, appel aux organismes internationaux, tels que la Banque Mondiale, la Caisse Centrale de Coopération Economique, la Commonwealth Development Corporation, la DEG, le Fonds Européen de Développement... L'intérêt, de certains de ces organismes, s'est déjà concrétisé par la mise à disposition de la République de Côte d'Ivoire, d'un prêt de l'ordre de 1 million de US dollars, pour le financement des études d'accompagnement du plan national.

DISCUSSION

Dr TILLEKERATNE et Dr. BUDIMAN :

Quelles prestations offre la SAPH, aux petits planteurs de Côte d'Ivoire ?

M. BILLE et BANCHI :

Au cours de la vie de la plantation d'un planteur villageois, la SAPH intervient de la manière suivante :

- aide au défrichement ; désouchage ;
- fourniture de plants sélectionnés et conseils techniques, pour la réalisation de la plantation ;
- revenu minimum, garanti pendant, la période immature et les premières années d'exploitation ; les sommes correspondantes étant remboursées, au cours de la période de pleine production ;
- conseils techniques pendant la période d'exploitation et fourniture de produits de traitement (engrais, produits phyto-sanitaires, stimulants, etc...) ;
- usinage du caoutchouc, assuré dans un centre industriel, avec le maximum de garanties de qualité du caoutchouc, vendu sur spécifications techniques (mesurées par l'IRCA) ;
- garantie d'un prix d'achat, plancher, suffisamment rémunérateur, en période de bas cours.

"PROSPECTS OF DOMESTIC RUBBER
USAGE IN INDONESIA"

"PERSPECTIVES DE DEVELOPPEMENT DE LA CONSOMMATION
INTERNE DE CAOUTCHOUC EN INDONESIE"

Docteur S. BUDIMAN
Bogor Research Institute for Estate Crops and
Office of the Junior Minister for Estate Crops

ABSTRACT EN FRANCAIS

L'objet de ma conférence est de présenter les débuts et les perspectives de développement de l'industrie de transformation du caoutchouc naturel en Indonésie ; on a porté, particulièrement, l'attention sur le potentiel d'accroissement de sa consommation interne, du fait de l'augmentation prévisible du niveau de vie de la population indonésienne.

Afin d'accroître la consommation domestique, il semble qu'une part importante du caoutchouc pourrait être absorbée pour la fabrication de matelas en mousse de latex, en mélange avec des fibres de noix de coco, pour répondre au besoins des populations à faible et moyen revenus. De plus, ce produit peut être entièrement manufacturé par notre industrie locale de petite échelle, puisque cela ne nécessite pas de machines lourdes.

Concernant le caoutchouc naturel liquide (LNR), des essais préliminaires doivent être conduits, pour utiliser le LNR dans des formulations de pesticides et fertilisants à effet retard. Pour réduire le coût, le LNR sera produit à partir de crêpe noir, issu de sernamby et de caoutchouc d'écorce et de terre, partiellement oxydés et contaminés. La dépolymérisation sera réalisée en présence de nitrobenzene sous U.V. Par la suite, le LNR, obtenu, sera mélangé avec l'ingrédient actif et soumis à une vulcanisation à température ambiante. Le contrôle de l'effet retard, des principes actifs de la substance, pourra être obtenu par une formulation appropriée.

Introduction

Rubber is one of the remarkable phenomenon in the industrial revolution of this century, which has helped to create our present day, modern civilization. Without rubber, two important infrastructures of the industrial world, transportation and electricity, will not develop as far as we have seen today. The industry itself, would otherwise be hampered and would have been progressed much slower. Thus, we can say that we owe much of our present modern life, to rubber.

Eighty percent of rubber usage is in the automotive industry, mainly in tyres of trucks, buses, passenger cars, tractors and air-planes. The remaining goes to mechanical goods, such as transmission and conveyor belts, packing, hoses, molded articles and many others. Other portion are converted to footwear and cable insulation. A minor portion is found in rubber coated fabrics to obtain waterproof properties, various medical apparatus, springs, engine mountings, rubber springs and sponge rubber. From latex, man has prepared foam rubber, dipped goods and prophylactics.

The rubber industry in Indonesia began more than one century ago, when in 1876 the Economic Garden at Bogor received two hevea, seedlings of Henri WICKHAM'S original collection from Kew Gardens in England. Following this first introduction, rubber estates were, then, established in Sumatra and Java in 1902 and 1904, respectively. A spectacular development took place soon there after. During the decade of 1920 to 1930, production of rubber estates doubled and coincidentally, rubber was also grown by smallholders in Sumatra and Kalimantan, which, then, progressed spectacularly.

At the moment, more than 2.5 million hectares of rubber are grown in the country, of which 82 % belong to smallholders, 9 % to State Plantation and 9 % to Privates Estates. Rubber has, hence, become a source of livelihood for more than 1.5 million families or around 10 million people; despite the fact that rubber export as foreign exchange earning has dropped from the previously leading position to the third place after petroleum and timber, rubber remains of great significance to the Indonesian economy and more importantly for employment in the outer islands outside Java.

Accordingly the government has given high priority to promote the rubber planting industry, as it is extremely well suited to Indonesia and to smallholder cultivation. The rubber tree flourishes and grows on all types of tropical soils. It requires minimal upkeep, has a long life span and yields daily product which is easy to sell. Furthermore, tapping can be readily scheduled to fit the demand of other crop activities in a mixed farm system. Production and processing is relatively simple, inexpensive and labor intensive.

Smallholder rubber cultivation is viewed as an important source of labor opportunity for the ever growing work force. The main objective is to raise the income of rural population in order to achieve a more equitable distribution of prosperity gained from economic development. Rubber planting is also expected to provide substantial contribution to the countrywide effort of regional development and industrialization, soil conservation and maintenance of sound ecological balance.

Today, Indonesia is the second major producer of natural rubber, with a production of 1,115,000 tons in 1984, of which more than 92 % is exported in the form of TSR (66 %), crepe (8 %), RSS (19 %) and latex concentrate (5 %).

During the third National Five-year Development Plan (1979-1983) a total of 253,000 ha of clonal rubber have been planted and expected to increase the present level of production to 1.30 million tons in 1988, which will be the final year of the fourth phase of the National Development Plan.

Domestic rubber usage

Consumption of natural rubber in Indonesia, during the past 40 years, is shown in Fig. 1 (Abdul Madjid, 1985). A sharp increase is noted since 1977, indicating a mean growth rate of 9 % per annum. The figure for 1984 was 80,000 tons and the projection for 1985 will be 90,000 tons. The rate of increase is projected to be 12 % per annum. With the present number of population of 165 million, per caput consumption of rubber becomes 0.54 kg per head, which is relatively very low compared to that of the developed countries, which is around 3.5 kg per head.

The current level of population increase, is approximately 2.1 % per year, so with this rate, the Indonesian population is expected to grow to over 220 million by year 2,000. If domestic rubber consumption can be increased to 1.5 kg per head, by that time, some 300,000 tons of rubber produced will be used in the country.

At present, most of the rubber is used in tyre manufacture. The first tyre factory was built by Goodyear in 1935. There are now 8 car/truck tyre factories, with a total capacity of 6.8 million tyres per annum and 14 motorcycle tyre plants of a total capacity of 4 million tyres per year. Local market absorption is currently 3.85 million for car/truck tyres and 2.35 million for motorcycle tyres, respectively.

Demand forecast for 1988/1989 will be 4.43 million car/truck tyres and 2.73 million motorcycle tyres, so there is still quite an excess in production capacity. Export of tyres and tyre components has been initiated since 1984. These include tyres, inner tubes, flap and bladder and were mainly sent to Asean countries, Australia and Pacific Islands, earning around 3.3. millions US \$ in 1984.

The need for imported ingredients in tyre production has been reduced from 80 % to 47 % of the tyre value as several chemicals such as zinc oxide and calcium carbonate, have already been manufactured locally. This figure is further reduced to 27 % with the start of domestic nylon tyre cord production in Citeureup, Bogor. The new plant has a capacity of 12,000 tons of tyre cord per year.

The use of rubber for tyre production covers 80 % of the total domestic consumption. The remaining is used in the manufacture of a large variety of rubber articles e.g. bicycle tyre and tubes, footwear, fender, dredging sleeve, linings, moulded goods, bearings, air hose, ring, bushing, gaskets, rubber bands, camelback compound, rice huller roll, foam rubber, latex thread and prophylactics.

Potentials for rubber usage in national development

The most common major use of natural rubber to date is in production of tyres. In Indonesia, tyre production has developed quite rapidly and is apparently running at an excess capacity. Further increases in the tyre manufacture may face several basic handicaps. Local tyre industries faces heavy competition in the export market from overseas. Excessive expenditure for R & D is required to maintain a competitive position to match the progress in tyre technology developed by large corporate research organizations. Moreover, tyre production is dominated by a few multinational companies with strict technical control from their headquarters. Consequently, there is less chance to incorporate a larger proportion of natural rubber into locally made tyres unless authorized by the corporate managements. On the average, the content of natural rubber is 30 to 40 % of the tyre weight and more ironically the value of that rubber content is merely 20 % of the tyre price.

In view of the vast development of our rubber production, while still relying on the export market as the main outlet, we would like to put more emphasis on increased domestic usage of our rubber. Certain areas of application have been identified, where natural rubber can be used substantially and contribute significantly in our national development drive, particularly in social welfare and agriculture. It is our fervent expectation that the domestic consumption will reach at least 300,000 tons in a year 2,000, when the Indonesian population will be over 220 million, giving per caput usage of 1.5 kg.

To reach this goal, we look forward to applications in items where natural rubber is used in large proportion and the item itself should preferably be consumed in large quantities. Furthermore, the manufacturing of the item should be done with the least sophistication using locally built machineries which hopefully will contribute to the countrywide effort of industrialization. What we have in mind at present, is the manufacture of inexpensive latex foam mattresses to be used in middle and low income households, throughout the country.

A single bedmattress of 200 x 90 x 10 cubic-cm size may require 18-20 kg of latex concentrate of 60 % DRC. Supposedly the immediate demand calls for 10 million mattresses, some 115,000 tons of dry rubber equivalent will be required, which will be a significant contribution to the domestic rubber consumption.

Despite this good prospect, the greatest obstacle is yet to be overcome and that is definitely the high price of latex foam relative to other mattress materials. The current local price of latex foam is Rp 158,- (14 US Cents) per unit volume (liter) of mattress. Kapok stuffing costs only Rp 55,- (5 US Cents) and polyurethane foam ranges from Rp 75,- to Rp 100,- (6.5 - 9 US Cents). It appears that latex foam mattress is most costly and this is undoubtedly due to the price of latex concentrate. There is apparently short local supply resulting in an extremely high price of latex concentrate, i.e. Rp 730,- to Rp 1.000,- per kg (65 to 90 US Cents) of centrifuged latex. Thus, on the basis of DRC, one kg of rubber in centrifuged latex is worth more than 1,5 times the price of RRSI !

In view of this handicap, we will, therefore, direct our development programme to produce inexpensive latex foam through the following efforts :

- . Improvement of tapping, collection and latex preservation in rubber estates and progressive smallholdings so that more latex could be converted into latex concentrate.
- . Development of simple and semi continuous creaming, making use of small plastic containers as an alternative of centrifugation, to obtain latex concentrate inexpensively.
- . Develop a composite mattress made from a combination of latex foam and rubberized coconut coirs, where a thick pad of coirs is sandwiched between two thin layers of latex foam. This is an effort to improve the competitive position of latex foam against polyurethane foam and making benefit from the availability of abundant supply of coconut husk in Indonesia.
- . Promote manufacture of composite mattresses and upholstery by small scale industries and cooperatives to reduce overhead costs.

Rubber in agriculture and other uses

Latex in prevulcanized form is also expected to find large scale application as soil stabilizer. In order to prevent erosion of slopes in newly opened land in the transmigration and plantation development, if economically feasible. With an application rate of 1.5 liter latex of 10 % DRC per square meter of land, the amount of rubber consumed will be equivalent to 1.5 ton per hectare. With tentatively more than 100,000 hectares of critical land to be saved each year, some 150,000 tons of rubber will be needed for this purpose.

Bogor Research Institute for Estate Crops has developed rubber cowmats to cover the floor in cow-sheds. They are made of formulations containing 46,5 % of SIR 20 rubber by weight. Each cow requires a mat of 100 x 180 square-cm, which is equivalent to 18.5 kg of natural rubber. High milk yielding cows are expensive, hence, they need good care. Rubber mats provide clean, healthy and comfortable bedding for these cows and have proven very effective in the prevention of injuries and infections to cows.

Usage of natural rubber in civil construction is also being investigated by the Department of Publics Works, such as bridge bearings and railway pads.

Development of modified natural rubber

Several kinds of modified natural rubber were investigated in the past. However, only cyclized rubber production developed to pilot plant stage at the Bogor Research Institute for Estate Crops during the sixties, but then, disappeared due to lack of properties and cost advantage to plastomers.

Laboratory experiments are carried out at the Bogor Research Institute for Estate Crops to prepare epoxidized natural rubber from latex. We foresee that epoxy rubber with superior specific properties, such as oil-resistence, gas impermeability and damping will have a good prospect as substitute material for several imported synthetic rubbers used in the manufacture of automotive parts and components.

Liquid natural rubber (LNR) is also being investigated at the Bogor Institute. From the recent report of UNIDO Project UF/GLO/81 / 059, Contract 83/84, we have learnt that most probably, LNR prepared from field latex, by reaction with phenylhydrazine will cost 3.4 times more than TSR 20.

Realizing that LNR have inferior physical properties to ordinary natural rubber, our ideal is to use LNR in applications where the rubber does not necessarily function as performance material, but rather as cheap polymer.

Therefore, we consider earth scrap and tree lace as the basic raw material through conversion into flatbark, followed by depolymerization under UV light. Earth scrap contains latex coagulum which is heavily contaminated and partially oxidized, due to prolonged exposure to sunlight. To prevent this particular material from being mixed with other field coagula and used as feedstock for the production of crumb rubber (SIR), we have to find a special outlet for this inferior coagulum.

In our preliminary experiment, earth scrap and tree lace are milled in a washing creper to form a blanket and air dried to obtain flatbark crepe. The dried flatbark is then granulated in a Blackfriar granulator commonly used to prepare powdered rubber and then, put into a kneader machine exposed under a UV lamp. 1 % Nitrobenzene will be used as initiator in a system developed previously by Dr. TILLEKERATNE et al (J. Rbb. Res. Inst. Sri Lanka (1977) 54, 501).

If successful, the obtained LNR will be used in slow release formulations of pesticides and high value compound fertilizers. Another application thought, will be as binder of solid rocket propellants, and naturally as adhesives. LNR will be mixed with the active ingredients (pesticide, fertilizer, or propellant) in the kneader machine together with vulcanized ingredients for room temperature curing. Controlled release of the active ingredient will be adjusted by the compounding formulation to yield soft rubbery granules or ebonite. Room temperature curing system will be chosen to prevent decomposition of the active ingredient and to save on curing equipment as to minimize cost.

Conclusion

More emphasis will be given to increase domestic consumption of natural rubber produced in Indonesia.

It is thought that a substantial amount of rubber could be absorbed for the production of inexpensive latex foam sleeping mattress in combination with rubberized coconut coirs to accommodate the needs of medium and low income population.

To support this plan, efforts are being made to prepare low cost concentrate through small scale creaming.

The preparation of liquid natural rubber from flatbark is being investigated with a prospective application in slow release formulation.

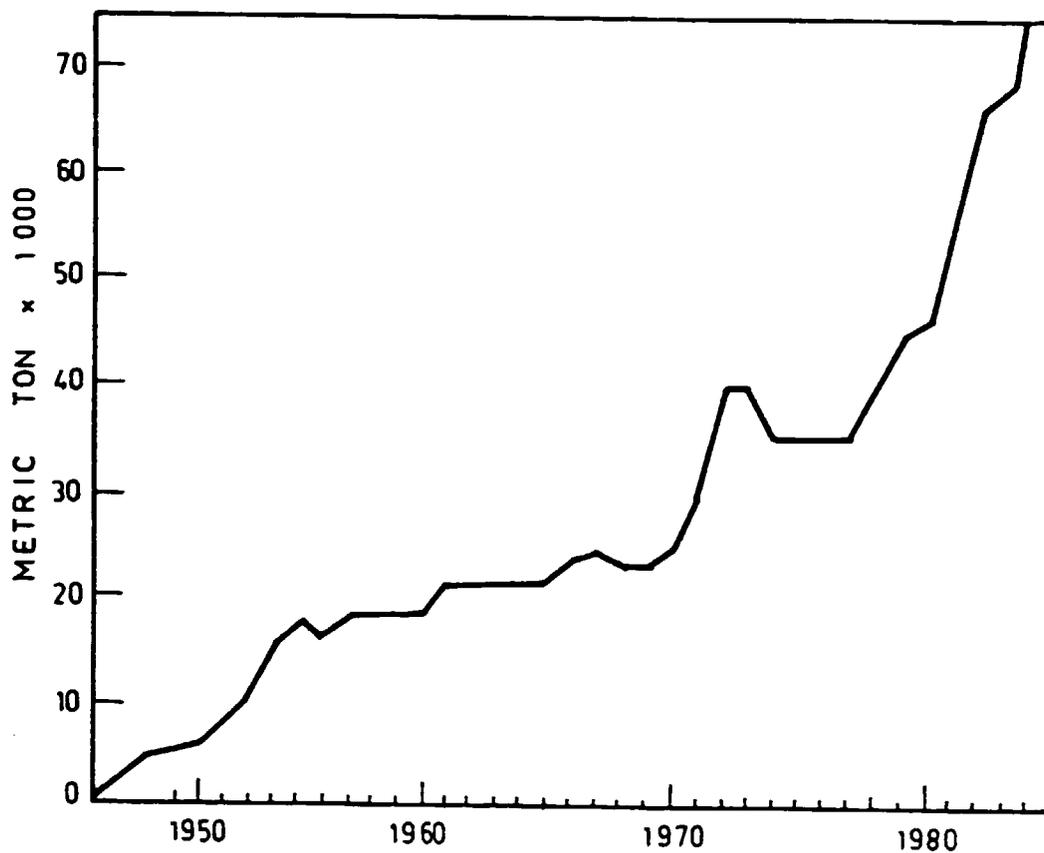


FIGURE 1. Consumption NR in Indonesia in the last 40 years.

Reprinted from :

Abdul Madjid "The prospect of Indonesian Rubber until the Year 2000"
Trade and Investment Center, Ministry of Agriculture, Indonesia,
August 1985.

S E S S I O N I I I

(2ème Partie)

CHEMICAL MODIFICATION OF LIQUIDNATURAL RUBBER

MODIFICATION CHIMIQUE DU CAOUTCHOUC

NATUREL LIQUIDE

Président : Monsieur C. MONTANO

SUDHEVEA - BRESIL

"SOME VIEWS ON THE DEVELOPMENT OF LIQUID
NATURAL RUBBER IN CHINA""QUELQUES ASPECTS DU DEVELOPPEMENT DU CAOUTCHOUC
NATUREL LIQUIDE EN CHINE"Docteur : Mei TONGXIAN
The South China Academy of
Tropical Crops - (SCATC)
- CHINE -

-----ABSTRACT EN FRANCAIS

Le marché des caoutchoucs en Chine, qu'il s'agisse de caoutchouc naturel ou synthétique, ou de l'industrie de transformaton, se distingue de celui des autres nations.

En effet, la Chine produit non seulement de grandes quantités de caoutchouc naturel, 188.000 tonnes en 1984, mais aussi de grandes quantités de caoutchoucs synthétiques, 170.000 tonnes en 1984. Dans le même temps, la Chine est l'un des principaux consommateurs dans le monde : 550.000 tonnes par an. La proportion de caoutchouc naturel est proche de 65 % du total des caoutchoucs consommés.

En Chine, les recherches sur les caoutchoucs liquides et le LNR en particulier, sont relativement anciennes, et sont restées, jusqu'à présent, au stade de production en laboratoire.

Deux axes de développement paraissent possibles :

- l'industrie de la chaussure, fort importante, avec la fabrication de 300.000 paires de chaussures par an ;
- l'industrie du revêtement qui absorbe 612.000 tonnes de peintures diverses dont 500 tonnes à base d'élastomère.

There are quite a lot of comments and envisagements on the advantage of the liquid rubbers containing no solvent or dispersing medium. It is considered that the use of the new material instead of the conventional rubber for the production of rubber articles, will eliminate some of the disadvantages and problems in connection with the existing procedure, for example, it can save a number of costly and highly-consuming equipment, and reduce or even eliminate some labour intensive manual operations involved. In addition, the free-flowing liquid rubbers are suitable for casting and easy to make vulcanization possible at ambient temperature. Taking the place of the conventional rubber, cement or emulsion by the liquid rubbers can avoid the problem of environmental pollution. The development of the liquid synthetic rubbers during the last twenty years has justified these envisagements.

With the advances in the synthetic technology and applied techniques, the new applications of the liquid synthetic rubbers are found, the use of these rubbers extended and their consumption increased. Almost all kinds of available synthetic rubbers have their corresponding liquid rubbers in the market. The synthetic liquid rubbers become elastomeric materials not to be ignored, at present, and it is beyond doubt about their broad potential development. However, there are still certain problems to be overcome, for example, the vulcanizates of liquid rubbers can not compete with conventional rubber for their physical properties. There are additional factors (higher price and inconvenience for transport) limiting their further application and reducing the interest of the rubber goods manufacturers, thus, hampering the high-speed development of liquid rubbers.

Although, the liquid natural rubber, or so called DPR, (depolymerized rubber), is the first to be available in the market and the DPR Incorporated, Subsidiary of H.V. HARDMAN Co., Inc. has been undertaking the production of DPR over a long period of time, but it is the liquid synthetic rubbers (especially in the development of liquid polyurethane rubber), that made the really new prospect. At present, it is the synthetic liquid rubber dominating the markets.

In order to strengthen the competitive ability of natural rubber, the natural rubber producing countries, during the recent years, has strengthened their research into liquid natural rubber and the scientists in France and Sri Lanka have obtained some results in the preparing technology of liquid natural rubber. But here, we should admit that in face of the strong competition from the dominating diversified synthetic liquid rubbers, the liquid natural rubber will confront with a serious situation and an arduous task if it wants to get a larger market share and extend its.

The research and development of liquid rubbers in China is relatively backward, the liquid rubbers were not put into practical use until the latter half of 1970's, and with only limited quantity and application. Only during the recent years, does the synthesis of some liquid rubbers (including polyurethane rubber, polysulfide rubber, neoprene, and nitrile rubber, etc...) come true, but they are still at the trial production stage. As for the liquid natural rubber, it is nonexistent in China, we have only done some work in the laboratories for its preparation and exploration.

In the sense of rubber production and applications, China has its own characteristics which are scarce for other countries. China not only produces a large quantity of natural rubber (annual yield of 188,000 tons in 1984), but also large quantity of synthetic rubber (annual yield approximates 170,000 tons). And at the same time, China is also one of the major consumers in the world, the annual consumption amounting to over 550,000 tons and out of this nearly 200,000 tons is purchased from international markets. Because of the fact that China consumes relative higher rate of natural rubber (the consumption of natural rubber amounts to 65 % of the total consumptions), most of the rubber imported is of natural type.

It is for the reason that China consumes not only all of the natural rubber she produces, but also needs import some from other rubber producing countries, so the production of natural rubber in China will never be affected by the competition of synthetic rubbers in the international markets.

While, in the domestic markets in China, the competition from synthetic rubbers also exists, but thanks to the leading and readjusting factor of the national planned economy as well as the fact that the rubber production falls short of the demands, thus, the competition is not so intensive, and its nature is different from that in the international markets.

Because of what mentioned above, the development of liquid natural rubber in China should be based on how to give full play to its merits and the utilization of the local resources. While to compete with the synthetic liquid rubbers is a less important matter. That is to say, we must make a situation in which both natural and synthetic liquid rubbers can give fuller play to their own strong points in their own optimal fields.

In order to do so, we must first find and answer to the following questions :

- What kinds of end products or for what applications is liquid natural rubber needed ?
- What are the applications for natural liquid rubber, if we want to achieve relatively good results and economic efficiency ?

But unfortunately, up to now, there is still no full basis for a solid answer to such questions. Because of the lack of the research and practices on industrial applications of liquid natural rubber, though there are some academic papers on this subject, the authors, as in most cases, can only infer or illustrate the possible applications of natural liquid rubber, unable to justify that it will hold a dominant position in the future.

At present, to lower the costs is perhaps the most possible way for liquid natural rubber to gain an advantage. The existing preparation process of natural liquid rubber is depolymerization of natural rubber and this will not change unless a new clone producing rubber with a low degree of polymerization can be bred, and may this is the only practicable process line. We also notice that there are two different processes : the depolymerization starting from dry rubber and the one starting from latex.

But, up to now, there is no report on an all round comparison between the two. In order to gear to the better use of the low-priced field coagulum the state farms are doubtlessly more interested in using field coagulum for the preparation of liquid natural rubber. Of course, the final solution will depend on the comparative results of the process cost and quality of the final products from these two processes. But now, it is clear that with dry rubber as starting material for depolymerization, the addition and dispersion of reducing agent and oxidant is more difficult when compared with latex as starting material.

The molecular weight, whether for synthetic or natural liquid rubber, must be very low when compared with the conventional rubber ; the result is a sharp decrease in mechanical strength and poor dynamic properties of its vulcanizate . And it would be more serious with liquid natural rubber as what has lost is the most outstanding advantageous properties of natural rubber. It is already known that for the liquid natural rubber with suitable flowing property its number-average molecular weight should be below 20,000, but as theories of vulcanization of soft natural rubber with satisfactory mechanical properties, the molecular weight between crosslinks should not be too low, for example, under normal cure condition it is 5,000. So for each molecular chain of liquid natural rubber there will be only several crosslinks after vulcanization and it is obvious that perfect elastic network of vulcanizate can not be formed and the large number of free chain-ends will also spoil its dynamic properties.

This problem can not be satisfactorily solved by improving the conventional cure system (that is improving the properties of cross-links) or by reinforcing agent. Therefore, the development of the chain extension techniques is an urgent key project for liquid natural rubber. Headway has been made in this regard for synthetic liquid rubber, especially the introduction of telechelic polymers has found the way leading to a final solution to this problem. Of course, it is envisaged that the technology of introducing claws to the molecule of natural rubber is much more complicated.

Based on the realistic situation in China, the stand point of development of liquid natural rubber should be placed on the selection of its special usage, not to emphasize its general purpose. And from this point, the progress will be made. The following two points may be considered :

A. Rubber footwear industry

China is a big rubber footwear producing country with an annual production of more than 300,000,000 pairs. Footwear industry in China is the second largest rubber consumer, next to tyre industry with an annual consumption amounting to 12 % of the total rubber consumption. In addition, the footwear industry in China consumes more natural rubber. Based on the investigations of 12 rubber footwear factories in Shanghai, the ratio of consumption of natural rubber is between 63 % to 88 %. This is an ideal field for the development of liquid natural rubber.

On the other hand, most of the footwear manufacturers in China adopt fabrication process which requires an adhesive with relatively high initial bond strength and self adhesivity and natural rubber cement or emulsion is used for this purpose. To substitute this kind of adhesive with liquid natural rubber will be technically feasible.

B. Coating

The annual coating production in China is 612,000 tons, out of this only 500 tons is elastomer-based type. So there is still great potential for its future development. Judged from the trend of development there will be a gradual decrease in the high-ratio oil paint, particularly the plant oil paint, thus providing a very good opportunity for the development of liquid natural rubber.

The preparation of liquid natural rubber suited to coating industry is less difficult.

Generally speaking, the research on liquid natural rubber, if regardless of its time length of development but measured in its development depth, is still at the exploring stage. And hence its further development will depend on the research work hereafter, particularly the research on its industrial application.

The above-mentioned points are also my preliminary news.

DISCUSSION

M. de PADIRAC,

demande la confirmation d'un point de l'exposé : a-t-on bien parlé d'un clone ayant un latex à bas degré de polymérisation ?

Dr. MEI TONGXIAN :

Oui, ce serait souhaitable, mais malheureusement nous n'en connaissons pas.

M. LEMOINE :

Dr. MEI, vous avez signalé qu'avec les chaînes moléculaires courtes la vulcanisation classique ne permet pas d'obtenir un réseau adéquat. Avez-vous étudié un autre type de vulcanisation ?

Dr. MEI TONGXIAN :

Non, mais il serait souhaitable de le faire.

"LE CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE
MODIFICATIONS CHIMIQUES PAR LE CHLORE
ET L'ANHYDRIDE MALEIQUE"

"LIQUID NATURAL RUBBER
CHLORINE AND MALEIC ANHYDRID
CHEMICAL MODIFICATIONS"

G. BOCCACCIO
IRCA-IRAP - Le Mans - FRANCE

ABSTRACT IN ENGLISH

Liquid natural rubber has been used as a new basic polymer to study two chemical modifications : chlorination and maleic anhydride fixation.

The final objective of chlorine modification is to obtain from LNR, chlorinated rubbers with properties close if not equal to those of the commercial products used in the fields of anti-corrosion paints and adhesives. The works mainly dealt, on the one hand, with the development in the laboratory of an operating method in solvent phase giving access in simple conditions to a chlorinated LNR possessing at least 65 to 68 % of chlorine and, on the other hand, with the study of the properties of the products obtained. It has been shown that supplying a catalyst by ultraviolet rays during the action of gaseous chlorine on liquid rubber in solution allowed the product desired to be obtained. As compared with high molecular weight natural rubber, the great solubility of LNR makes it possible to work with more concentrated rubber solutions without any degradation pretreatment. The residual carbon tetrachloride, viscosity in solution and stability of chlorinated LNR have been compared to those of the commercial products. Several additional chlorination tests carried out in latex phase did not prove promising, being the fixed chlorine content below 60 % and the polymers obtained insoluble.

Maleic anhydride modification of liquid rubber aims at obtaining a new polymer possessing interesting adhesive properties. The two possible fixations of maleic anhydride, i.e. radical and thermal fixations, have been applied to a LNR derived from centrifuged latex. Since it gave higher results, thermal modification was more fully examined. Modified polymers show cyclic succinic anhydride groups and carboxylic acid functions resulting from cycle opening. It has been shown that the adhesive properties of modified LNR were maximum for a modification rate around 20 %. These properties have been estimated on aluminium/aluminium associations. The maximal shearing strength, of around 100 kg/cm², is highly satisfactory although lower by half than that of a performant structural glue of the epoxy type. Unfortunately, it is essential to use a solvent to process modified LNR.

Le caoutchouc naturel de forte masse a fait l'objet, dans le passé, de très nombreuses études portant sur la modification chimique de sa structure en phase latex ou en phase solvant. Mais, en raison d'impératifs le plus souvent technico-économiques, rares sont les travaux qui ont pu déboucher sur une exploitation industrielle ; citons comme exceptions, le greffage de polyméthacrylate de méthyle, la chloration et tout récemment l'époxydation.

Par contre, le caoutchouc naturel liquide peut être considéré comme un matériau nouveau, qui comme ses homologues synthétiques, de faible masse moléculaire, peut servir de polymère de base pour la réalisation d'un grand nombre de modifications chimiques dans des conditions techniques plus favorables.

Les produits obtenus devraient permettre une ouverture, pour le caoutchouc naturel, vers de nombreux secteurs d'applications.

Les travaux présentés, dans cet exposé, portent sur la réaction de chloration et la modification par l'anydride maléique.

La chloration du caoutchouc naturel de haut poids moléculaire a été très largement étudiée dès la fin du 19ème siècle. Parmi les divers procédés de chloration, seule l'action du chlore gazeux sur le caoutchouc en solution a pu déboucher sur un processus de préparation de caoutchouc chloré au stade industriel. Après fixation d'au minimum 65 % du poids de chlore, le caoutchouc est transformé en un matériau pulvérulent, ne présentant plus aucune propriété élastique et parfaitement soluble.

Les caoutchoucs chlorés permettent la réalisation de films durs, inertes, résistant aux produits chimiques et au développement des moisissures, et présentant une faible perméabilité à la vapeur d'eau et au brouillard salin. Ils permettent, également, un étalement facile, un séchage rapide et une parfaite adhésion sur de nombreux supports. Les caoutchoucs chlorés sont, de plus, ininflammables, non toxiques et parfaitement compatibles avec des plastifiants et des résines variés.

Cet ensemble de propriétés, particulièrement intéressantes, procure aux caoutchoucs chlorés un intérêt important dans différents secteurs industriels.

Dans l'industrie des peintures, ils permettent la réalisation de peintures anticorrosion assurant une parfaite protection dans les environnements marins et industriels.

Dans l'industrie des adhésifs, l'incorporation de caoutchouc chloré dans les colles-solvant, à base d'élastomères, améliore les forces de cohésion et la résistance du joint de colle aux produits chimiques.

Dans l'industrie des encres, le caoutchouc chloré entre dans des formulations pour la rotogravure.

Pendant très longtemps, le caoutchouc naturel a été le seul polymère de base servant à la préparation de caoutchouc chloré. Cependant, pour atteindre des viscosités convenables avant, pendant et après la chloration, il est indispensable de dégrader le caoutchouc naturel, afin de diminuer sa masse moléculaire trop élevée. Cette dégradation est obtenue par voie mécanique, qui consiste en un malaxage prolongé, et par voie chimique, par action d'agents d'oxydation. Ces procédés sont coûteux et souvent mal contrôlés. Le processus de chloration, ayant lieu en phase solvant, la concentration des solutions de caoutchouc dans un solvant inerte, vis-à-vis du chlore, comme le tétrachlorure de carbone, est de l'ordre de 5 %.

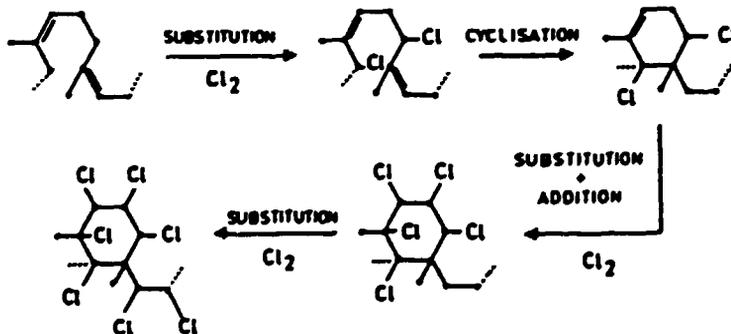
Depuis une quinzaine d'années, environ, pour répondre aux exigences des utilisateurs, les producteurs de caoutchoucs chlorés s'orientent, de plus en plus, vers le remplacement du caoutchouc naturel par des polymères synthétiques de faibles masses moléculaires (polyisoprène, polyéthylène, polypropylène). En effet, les polymères de masse bien contrôlée permettent l'obtention de caoutchoucs chlorés présentant des viscosités en solution, mieux définies.

La chloration du caoutchouc naturel liquide, de masse moléculaire faible et contrôlée, devrait donc offrir la possibilité de reconquérir un marché en partie perdue.

Toutes les recherches effectuées sur la chloration des polyisoprènes 1-4 cis, ont conduit à une proposition de mécanisme réactionnel qui, jusqu'à présent, n'a pas encore été démenti, et qui est décrit sur la figure 1.

FIGURE .1.

MÉCANISME DE CHLORATION
DU POLYISOPRÈNE .1,4 cis.



Ce mécanisme fait intervenir 3 phases principales. Si l'on considère deux unités monomères consécutives :

- La première étape est une réaction de substitution du chlore sur le groupe méthylène en α de la double liaison carbone-carbone du côté du carbone le plus substitué avec élimination d'acide chlorhydrique. Cette réaction est rapide et exothermique.
- Ensuite, l'enchaînement dichloré très réactif réagit sur lui-même pour former un cycle. C'est la réaction de cyclisation. Parallèlement, le chlore se fixe simultanément en α de la double liaison restante par substitution et sur la double liaison par addition.
- Le stade final est une réaction de substitution lente. Si l'on admet un tel mécanisme, le produit final contient environ 65 % de chlore ; or, il est connu que le taux de chlore fixé sur les polyisoprènes doit atteindre cette valeur pour que la stabilité du polymère soit suffisante.

L'objectif de nos travaux a donc été la mise au point d'un mode opératoire permettant d'obtenir, à partir du caoutchouc naturel liquide, un caoutchouc chloré, dont les principales caractéristiques et notamment le taux de chlore, soient les plus proches possible de celles des caoutchoucs chlorés commerciaux.

Le matériel utilisé pour réaliser la réaction de chloration repose sur un réacteur principal d'un volume de 1 litre. En amont, un débit-mètre contrôle le débit de chlore et en aval, une garde de soude permet de capter le chlore en excès et l'acide chlorhydrique formé au cours de la réaction. Le tétrachlorure de carbone est utilisé comme solvant. La concentration de la solution est, en général, égale à 8 %, soit 40 grammes de LNR dissous dans 500 ml de tétrachlorure de carbone. Les réactions ont été faites à différentes températures, pendant des temps variables, avec ou sans catalyseur ; dans ce cas, la chloration a été conduite en présence de rayonnements Ultra-Violet.

En fin de réaction, la solution est dégazée ; le caoutchouc chloré est récupéré par "flash distillation" du solvant ; puis le polymère est broyé et séché en étuve ventilée à 70 °C pendant 48 heures.

TABLEAU . I

CHLORATION DU LNR				
Mv LNR	GAZ DRUANT ou CATALYSEUR	T °C	DURÉE h	CHLORE TOTAL %
22 000	—	30 - 35	6	54
22 000	—	30 - 35	6 + 17	60
11 400	—	30 - 35	6 + 17	59
22 000	—	60 - 70	6 + 17	58
22 000	AZOTE	30 - 35	8 + 15	58
22 000	OXYGÈNE	30 - 35	7 + 17	59
22 000	IODE	30 - 35	8 + 15	56
22 000	U. V.	30 - 40	6,5 + 17	71
11 400	U. V.	30 - 40	6,5 + 17	71

concentration 8g/100 ml CCl₄ - chlore : 300 et 150 ml/mn

Le Tableau .I regroupe les résultats les plus significatifs, concernant l'étude des différents paramètres susceptibles d'influencer le taux de chlore fixé.

Dans une première étape, l'étude a montré que, quelles que soient les conditions opératoires, sans catalyseur et à pression atmosphérique, la chloration du caoutchouc naturel liquide conduit à un polymère dont le taux de chlore ne dépasse pas 60 %, ce qui est insuffisant pour assurer un minimum de stabilité.

La durée de chloration se décompose de la façon suivante : Le premier chiffre correspond au temps de chloration avec barbottage continu de chlore, le second au temps de chloration avec uniquement le chlore dissous dans le milieu réactionnel.

L'étude de l'influence de gaz diluants et de divers catalyseurs a mis en évidence que seul l'apport de rayonnements Ultra-Violet permet une nette augmentation du taux de chlore mesuré, puisqu'il atteint, dans ce cas, 71 %.

Il convient, cependant, de préciser que cette valeur mesurée du taux de chlore ne correspond pas exactement à celle du taux de chlore fixé réellement sur le polymère ; en effet, comme pour les polymères commerciaux, l'élimination totale du tétrachlorure de carbone, lors du séchage est très difficile, ce qui perturbe la mesure du chlore fixé. En fait, cette valeur est comprise entre 65 et 68 %.

TABLEAU .II

CHLORATION DU LNR INFLUENCE DE LA CATALYSE U.V.		
Mv LNR	DURÉE DE L'IRRADIATION h	CHLORE TOTAL %
11 400	0	60
11 400	2	62
11 400	6,5	68
11 400	23,5	71
22 000	23,5	71
10 100	23,5	70

durée de la chloration : 6,5 + 17 h
• LNR issue de latex des champs

Un étude plus approfondie de l'influence de la catalyse par rayonnements U.V. est illustrée dans le Tableau .II. On observe que l'influence est maximale lors de la deuxième phase de réaction, c'est-à-dire, lors de la superposition des réactions de cyclisation, addition et substitution. Conformément à ce qui est décrit dans la littérature, l'énergie U.V. doit favoriser la réaction d'addition au détriment de la réaction de cyclisation. En effet, cette dernière, consommatrice de double liaison, diminue les possibilités de fixation de chlore.

D'autre part, quelle que soit la masse moléculaire et quelle que soit l'origine du LNR -latex centrifugé ou latex des champs- les résultats sont sensiblement identiques.

Les différents LNR chlorés, préparés selon ce procédé, ont été caractérisés et comparés aux caoutchoucs chlorés commerciaux tels que l'Alloprène de la société I.C.I.

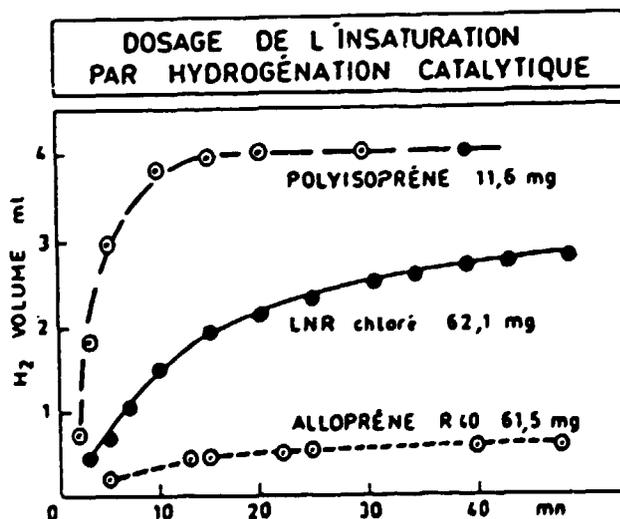
On a, ainsi, comparé : la coloration, la solubilité, la structure chimique, la teneur en tétrachlorure de carbone résiduel, la viscosité en solution, la stabilité thermique.

Le LNR chloré est plus jaunâtre que le produit commercial préparé à partir d'un polymère synthétique.

Le LNR chloré est parfaitement soluble dans les solvants classiques des caoutchoucs chlorés.

L'analyse par Résonance Magnétique Nucléaire du proton met en évidence une légère différence des structures chimiques. Uniquement dans le cas du LNR chloré, on observe la présence de protons éthyléniques caractéristiques de doubles liaisons carbone-carbone résiduelles.

FIGURE .2



Un dosage par hydrogénation catalytique confirme la présence de cette insaturation résiduelle qui est quasi nulle dans le cas du polymère commercial. L'absence de palier dans la courbe -volume d'hydrogène absorbé en fonction du temps- laisse supposer la présence, également, d'autres groupes chimiques sensibles à l'hydrogénolyse, (Figure 2).

TABLEAU III

**INFLUENCE DU LUBRIFIANT
SUR LA TENEUR EN TÉTRACHLORURE
DE CARBONE RÉSIDUEL _**

LUBRIFIANT %	CCl ₄ RÉSIDUEL %
SANS	10,5
Ac. STÉARIQUE 5	6,1
STÉAR. GLYCÉROL 5	5
HUILE DE SOJA 5	4,3
ÉPOXYDÉE 7	3,2
ÉPOXYDÉE 10	1,3
PALMITATE 1	8,4
PALMITATE 3	4,8
D'ÉTHYLE 5	1,7

La teneur en tétrachlorure de carbone résiduel est un critère de qualité important pour les caoutchoucs chlorés. Sans traitement spécial et malgré un séchage poussé, le LNR chloré contient encore 10 % environ de tétrachlorure de carbone résiduel, ce qui n'est pas acceptable. On a donc recherché un moyen pour diminuer cette valeur. En fin de réaction, et avant la précipitation, l'addition d'un lubrifiant de type corps gras permet d'améliorer considérablement le séchage ultérieur. L'étude de différents lubrifiants nous a permis de montrer (Tableau III) que c'est le palmitate d'éthyle qui est le plus efficace. A une dose de 5 %, la teneur en solvant résiduel n'est plus que de 1 à 2 %.

Les caoutchoucs chlorés commerciaux sont traditionnellement classés en différents grades qui correspondent à la viscosité du polymère en solution. Celle-ci est généralement liée à la masse moléculaire du polyisoprène initial.

TABLEAU IV

VISCOSITÉ EN SOLUTION DE LNR CHLORÉS

M _v LNR	CONCENTRATION INITIALE EN LNR g/100 ml	VISCOSITÉ DYNAMIQUE * c.p.s.
	ALLOPRENE R 40	60
	— R 10	19
22 000	8	10
11 500	8	7
11 500	10	7
11 500	12	16
11 500	14	9

* solution à 20% dans le
toluène à 25°C

Le Tableau IV montre que dans la gamme de masse 10.000 à 20.000, le LNR chloré se situe au niveau des grades R 5 ou R 10 de l'Alloprène, c'est-à-dire les grades de plus faibles viscosités.

Une augmentation progressive de la concentration initiale en LNR n'a pas permis, comme on pouvait l'espérer, d'élargir cette gamme de viscosité. Par contre, elle met en évidence que la chloration peut être réalisée sur des solutions de concentration relativement élevée d'environ 14 %.

Par analyse thermogravimétrique, aucune différence de stabilité thermique n'a été remarquée entre le LNR chloré et le produit commercial. Par contre, le LNR chloré présente une aptitude à libérer l'acide chlorhydrique beaucoup plus importante.

En modifiant profondément les conditions opératoires, une série d'essais d'orientation a été effectuée sur la chloration en phase latex de LNR de masses, comprises entre 10.000 et 100.000.

Malheureusement, le taux de chlore, des produits obtenus, ne dépasse pas 60 % et leur totale insolubilité rend difficile un éventuel complément de chloration en phase solvant.

En conclusion de cette première partie relative à la chloration, il a été montré que le caoutchouc naturel liquide peut servir de produit de départ pour la préparation d'un caoutchouc chlore dont les caractéristiques sont comparables à celles d'un grade de produit commercial. Les quelques différences de structure et de comportement sont vraisemblablement liées au processus de chloration retenu, qui utilise un apport de rayonnements Ultra-Violet. Il est possible que le procédé industriel fasse intervenir une chloration sous pression au moins au cours d'une des phases de la réaction. Il serait donc intéressant d'appliquer ce processus de chloration sous pression au caoutchouc naturel liquide.

DISCUSSION

M. de PADIRAC :

Dans un prochain contrat concernant les utilisations du LNR, il faudra prévoir une étude économique très poussée, sur la possibilité d'un marché pour des caoutchoucs modifiés : caoutchoucs chlorés, époxydés et modifiés à l'anhydride maléique.

M. LEMOINE :

En Côte d'Ivoire, pour l'utilisation sous forme de peinture anticorrosion, le marché du caoutchouc chloré est de 10 tonnes par an ; pour l'Afrique de l'Ouest, de 50 à 100 tonnes, il est difficile d'avoir des chiffres précis pour le Nigéria.

Dr. ALLEN,

précise que les grandes sociétés comme ICI ne se laisseront pas prendre leur marché, facilement.

Dr. BRISTOW,

demande si on peut comparer l'efficacité des procédés utilisés, par rapport aux procédés industriels, et quel est l'intérêt d'un lubrifiant.

M. BOCCACCIO :

Concernant la comparaison : il est difficile de connaître les procédés industriels, il y a peu de publications, chaque industrie a ses secrets-maison. Dans la littérature, il est souvent conseillé de faire la réaction sous pression, ou d'utiliser la catalyse U.V.

Pour ce qui est de l'utilisation d'un lubrifiant : la teneur en tétrachlorure de carbone résiduel est un problème difficile à résoudre, dans la mesure où la législation dans le domaine de l'écologie est très stricte. En fait, notre procédé, avec utilisation d'un lubrifiant, avant la phase de précipitation, est, je pense, le procédé utilisé par ICI, dans la mesure où il est dérivé d'un brevet déposé par ICI.

Dr. ZAINAL BIN MAIDUNNY :

Et la chloration en phase latex ?

M. BOCCACCIO :

Aucun procédé industriel n'a pu déboucher, en utilisant un latex de haut poids moléculaire. Dans notre cas, après dépolymérisation, on obtient un latex de bas poids moléculaire et nous avons essayé de chlorer ce latex (avec les difficultés signalées dans mon exposé). Les essais d'orientation ont conduit à des caoutchoucs chlorés dont le taux de chlore ne dépasse pas 60 % et les polymères obtenus sont insolubles dans les solvants classiques, ce qui ne permet donc pas leur utilisation au niveau industriel.

Mr. KURIAKOSE,

ajoute que la stabilité thermique des caoutchoucs chlorés en phase latex est très faible.

M. BOCCACCIO :

Ceci est lié à la teneur en chlore, qui est trop faible, il faut au moins 65 % de chlore pour obtenir une stabilité thermique suffisante. Explication : la chloration en phase latex conduit à des polymères insolubles. Une étape importante de la chloration est la cyclisation intramoléculaire.

En phase solvant, la chaîne est suffisamment développée pour que la réaction se fasse intra et intermoléculairement.

En phase latex, si on admet que le mécanisme fait intervenir cette même étape de cyclisation, dans les particules de latex, il y a de fortes concentrations de caoutchouc et il y a beaucoup plus de possibilités d'avoir une cyclisation intermoléculaire.

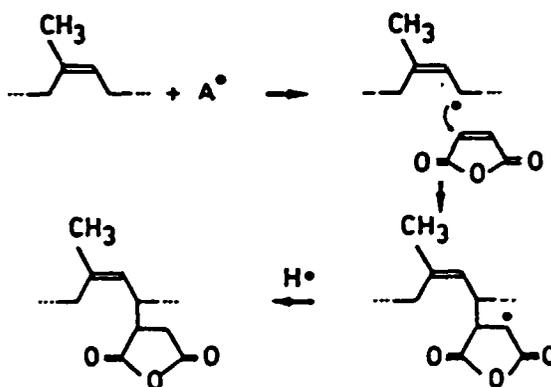
Abordons, maintenant, la modification par l'anhydride maléique.

Il ya une vingtaine d'années environ, l'Institut Français du Caoutchouc a étudié la fixation de l'anhydride maléique sur le caoutchouc naturel de haut poids moléculaire, en vue d'améliorer certaines propriétés de l'élastomère vulcanisé.

Au cours de ces travaux, deux mécanismes possibles de fixation ont été avancés : l'un de type radicalaire (Figure 3), l'autre de type thermique (Figure 4).

FIGURE 3

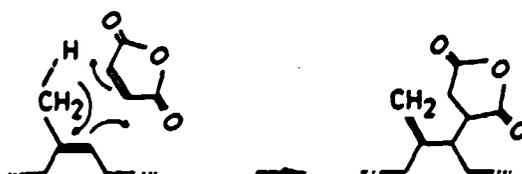
FIXATION DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE
PAR VOIE RADICALAIRE -



Le mécanisme de fixation, par voie radicalaire peut être expliqué de la façon suivante : l'arrachement d'un proton sur le méthylène en α de la double liaison par l'amorceur radicalaire provoque la formation de radicaux macromoléculaire. Ces radicaux libres s'additionnent sur la double liaison de l'anhydride maléique pour former des radicaux alkylsucciniques qui conduisent, par réaction de terminaison, au polyisoprène modifié.

FIGURE 4

FIXATION DE L'ANHYDRIDE MALÉIQUE
PAR VOIE THERMIQUE -



Pour la fixation par voie thermique, le mécanisme proposé est différent : il fait intervenir un transfert électronique concerté à 6 centres qui provoque la migration de la double liaison en position "exo".

La modification du caoutchouc naturel liquide, par l'anhydride maléique a pour objectif l'amélioration des propriétés adhésives du polymère, notamment sur les supports polaires et les métaux.

TABLEAU VI

**INFLUENCE DU TYPE D'AMORCEUR
SUR LE TAUX DE FIXATION.**

ANHYDRIDE MALEIQUE FIXÉ % EN POIDS	RAPPORT MOLAIRE [AM]/[LNR]			
	0,2	0,3	0,4	0,5
A. I. B. N.	7,5	8,2	11,2	13,8
H. P. M.	8,5	9,9	10,4	12
P. O. B.	4,2	5	-	-

T = 130°C - durée . 5h - conc. : 20 %

L'étude de la modification du LNR, par voie radicalaire a été effectuée en solution dans le xylène, avec des concentrations relativement élevées -jusqu'à 20 %- et à des températures ne dépassant pas 130 °C.

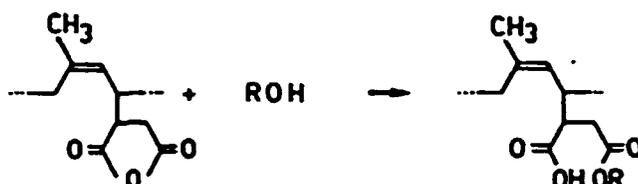
Le Tableau VI permet de comparer l'efficacité de 3 amorceurs radicalaires de structures différentes ; il met, également, en évidence l'influence du rapport molaire anhydride maléique/LNR sur le taux de fixation en poids. Ainsi, l'azobisisobutyronitrile et l'hydroperoxyde de paramenthane permettent des taux de fixation sensiblement identiques. Par contre, le peroxyde de benzoyle a une efficacité sensiblement inférieure. La quantité d'amorceur est de 3 % en poids par rapport au LNR.

Pour des rapports molaires anhydride maléique/LNR compris entre 0,2 et 0,5, le taux de fixation est proportionnel à la quantité initiale de réactif.

L'origine du LNR -latex centrifugé ou latex des champs- n'a pratiquement aucune influence.

FIGURE 5

OUVERTURE DU CYCLE ANHYDRIDE SUCCINIQUE



L'étude par spectroscopie Infra-Rouge du LNR, ainsi modifié, montre, d'une part, que la double liaison du polyisoprène 1-4 cis n'est pas transformée, et, d'autre part, que l'ouverture de certains cycles anhydride provoque la formation de groupements acide carboxylique.

La Figure 5 montre qu'un composé du type alcool peut réagir sur le cycle anhydride avec formation de structures acide et ester. Cette ouverture peut se faire, aussi bien, pendant la réaction que pendant les opérations de récupération du polymère qui consistent en des dissolutions et précipitations sélectives, pour éliminer l'anhydride maléique qui n'a pas réagi.

Bien que parfaitement soluble, en fin de réaction, après élimination complète du solvant, le polymère modifié devient dur, cassant et en partie insoluble. La formation de pontage par liaisons du type "hydrogène" dues à la présence des groupes anhydride et acide peut expliquer ce phénomène.

Dans le meilleur des cas, le rendement de la réaction de fixation ne dépassant pas 40 %, la modification par voie radicalaire a été, par la suite, abandonnée au profit de la modification par voie thermique

La voie thermique consiste à chauffer le mélange LNR-anhydride maléique-solvant à une température élevée, comprise entre 180 et 240 °C. Cette étude a été réalisée dans un autoclave d'une capacité de 200 ml. En fin de réaction, comme pour la modification par voie radicalaire, le polymère modifié est séparé de l'anhydride maléique résiduel par précipitation.

Les paramètres réactionnels étudiés ont été : la nature du LNR, la concentration initiale, la nature du solvant, la température, la quantité d'anhydride maléique, la durée de réaction.

L'étude générale a porté, principalement, sur la modification de LNR issus de latex centrifugé. On a mis en évidence que la concentration initiale n'a pas d'influence sensible sur le taux de modification. Elle est, en général, égale à 20 %. Si le solvant utilisé est le xylène, la réaction s'effectue sous une légère pression. Par contre, à 180 °C et avec un solvant à haut point d'ébullition -tel que l'orthodichlorobenzène- la réaction peut être menée à pression atmosphérique, ces deux solvants donnent des résultats similaires.

TABLEAU VII

INFLUENCE T °C / QUANTITÉ D'ANHYDRIDE MALÉIQUE.

T °C	180	200	225	240
MOTIFS MODIFIÉS %	12,0	18,6	20,1	15
$[AM]/[LNR] = 0,3$		durée = 8h		

$[AM]/[LNR]$	0,2	0,3	0,4	0,5
MOTIFS MODIFIÉS %	12,0	20,1	25	32,7
T = 225 °C		durée = 8h		

Comme indiqué sur le Tableau VII, entre 180 et 225-230 °C, le taux de modification croît avec la température ; au-delà, la décarboxylation de l'anhydride maléique et des groupes anhydride, fixés, perturbe la réaction. Ainsi, pendant 8 heures à 225 °C, pour un rapport molaire anhydride maléique/LNR égal à 0,3, le nombre de motifs modifiés atteint 20 %, ce qui correspond à un rendement de fixation de 66 %.

Le tableau inférieur montre que le nombre de motifs modifiés croît avec la quantité d'anhydride maléique introduit.

Il faut préciser, également, qu'au-delà d'une durée de 8 heures de réaction, le rendement de fixation n'augmente plus.

Comme pour la modification par voie radicalaire, l'analyse de ces LNR modifiés, par voie thermique met en évidence une ouverture partielle des cycles anhydride succinique avec formation de groupements acide carboxylique. Une réaction témoin sur un polyisoprène liquide de synthèse montre que cette ouverture se fait pendant la réaction et qu'elle est liée à la nature même du LNR.

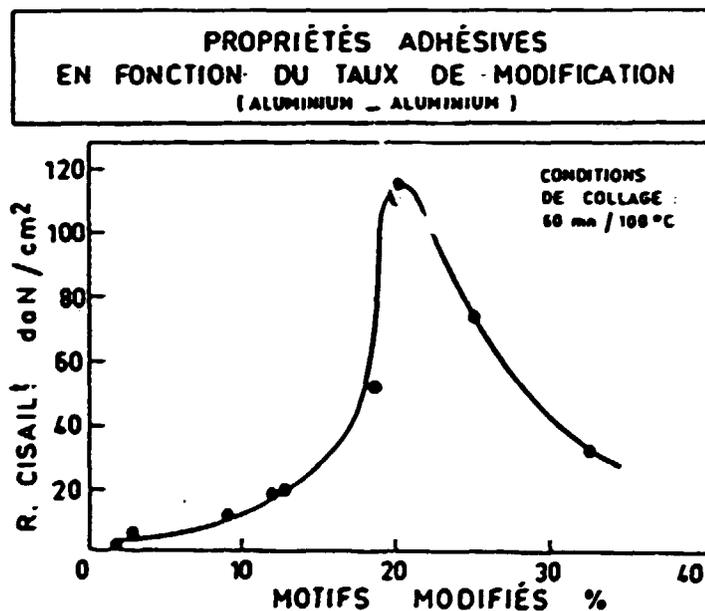
L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge confirme le mécanisme proposé : on observe, en effet, une légère perturbation de la double liaison 1-4 cis et l'apparition de doubles liaisons "exo".

A l'état sec, les LNR modifiés présentent les même caractéristiques que ceux préparés par voie radicalaire : ils doivent donc être conservés en solution.

En faisant varier principalement le rapport molaire anhydride maléique/LNR, toute une série de polymères à différents taux de modification a été préparée, afin d'étudier les propriétés adhésives sur des assemblages aluminium-aluminium.

Le LNR modifié est déposé sur les deux surfaces à encoller, sous forme de solution à environ 50 % d'extrait sec ; l'aluminium a subi au préalable un traitement de surface. Après évaporation du solvant, les deux faces sont mises en contact sous légère pression, pendant une heure à 100 °C. 24 heures après, les résistances au cisaillement des assemblages sont mesurées sous une vitesse de traction de 10mm/mn.

FIGURE 6



On constate sur la Figure 6., que pour un nombre de motifs modifiés qui varie entre 2 et 33 %, la valeur de la résistance au cisaillement passe par un maximum pour un taux de modification voisin de 20 % ; la valeur maximale atteinte, d'environ 110 daN/cm², est intéressante ; elle est, cependant, inférieure à celle obtenue avec une colle structurale commerciale de type époxy : la résistance au cisaillement dans ce cas est de 194 daN/cm².

Une étude d'optimisation de la formulation de l'adhésif et des conditions de mise en oeuvre n'a pas apporté d'améliorations significatives. Ainsi, l'addition dans la solution du LNR modifié d'agents réticulants de différents types, tels que peroxydes, oxydes métalliques, diols, diamines, est dans l'ensemble, préjudiciable aux performances adhésives.

TABLEAU VIII

**INFLUENCE DES CONDITIONS DE COLLAGE
SUR LES PROPRIÉTÉS ADHÉSIVES.**

CONDITIONS mn / °C	R. CISAILLEMENT daN / cm ²
10 / 100	82
60 / 100	109
5 / 120	90
10 / 120	106
60 / 100 *	105

Al - Al - $\bar{M}_v = 17000$
* Sans traitement de surface . .

Sur le dernier Tableau, on constate qu'une augmentation de masse viscosimétrique du LNR de départ n'a pas d'effet sur les propriétés adhésives. Les conditions de cuisson, correspondant à 60 minutes à 100 °C ou 10 minutes à 120 °C, semblent être les plus appropriées.

On constate, également, qu'un traitement de surface préalable de l'aluminium n'est pas indispensable.

Toute cette étude a été effectuée à partir de caoutchouc naturel liquide, issu de latex centrifugé. Quand la réaction de fixation d'anhydride maléique, par voie thermique, est appliquée à un LNR issu de latex des champs, les résultats observés sont nettement modifiés. Ainsi, en cours de réaction, on note une décarboxylation beaucoup plus importante que celle observée dans le cas d'une réaction sur un LNR issu du latex centrifugé. Il faudrait donc admettre que les produits non caoutchouc, présents dans ce LNR, catalysent la réaction de décarboxylation. Ceci entraîne une nette diminution des taux de modification d'où nécessairement une chute des propriétés adhésives.

Pour conclure, cette étude a mis en évidence que la modification, par l'anhydride maléique du caoutchouc naturel liquide, issu d'un latex centrifugé, peut être réalisée avec des conditions opératoires relativement simples.

Pour un taux de modification voisin de 20 %, le caoutchouc modifié possède des propriétés adhésives intéressantes, du même ordre de grandeur que certaines colles structurales. Toutefois, les conditions de mise en oeuvre, et notamment l'utilisation indispensable de solvant, risquent d'être un obstacle pour le développement d'un tel produit.

D'autre part, la présence de sites réactifs, tels que les cycles anhydride succinique, permettent la fixation de substances actives, donnant accès à des produits à plus forte valeur ajoutée ; le caoutchouc naturel photoréticulable en est un exemple.

DISCUSSION

M. LAIGNEAU :

Avez-vous essayé de faire du LNR, à partir de latex crémé et ensuite, de le modifier à l'anhydride maléique ?

M. BOCCACCIO :

C'est bien sûr un travail qu'il faudra faire.

"CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE
SITUATION ACTUELLE ET PERSPECTIVES"

"LIQUID NATURAL RUBBER
PRESENT SITUATION AND PROSPECTS"

Professeur J.C. BROSSE
Laboratoire de Chimie Organique Macromoléculaire
Faculté des Sciences - Université du Maine - Le Mans - FRANCE

ABSTRACT IN ENGLISH

Liquid Natural Rubber is obtained on production sites by an oxidation-reduction chemical treatment in latex phase, involving apart from phenylhydrazine, no chemical compound other than stabilizers and above all requiring no organic solvent. The minutely studied process, from both the fundamental and application standpoints, allows 200 kg of liquid rubber per week to be obtained today in a pilot unit. According to the parameters of the chemical degradation reaction, it is possible to achieve rubbers with various molecular weights capable of covering a fairly wide range of application. An in-depth study of the possible uses of the product itself is also given in another way.

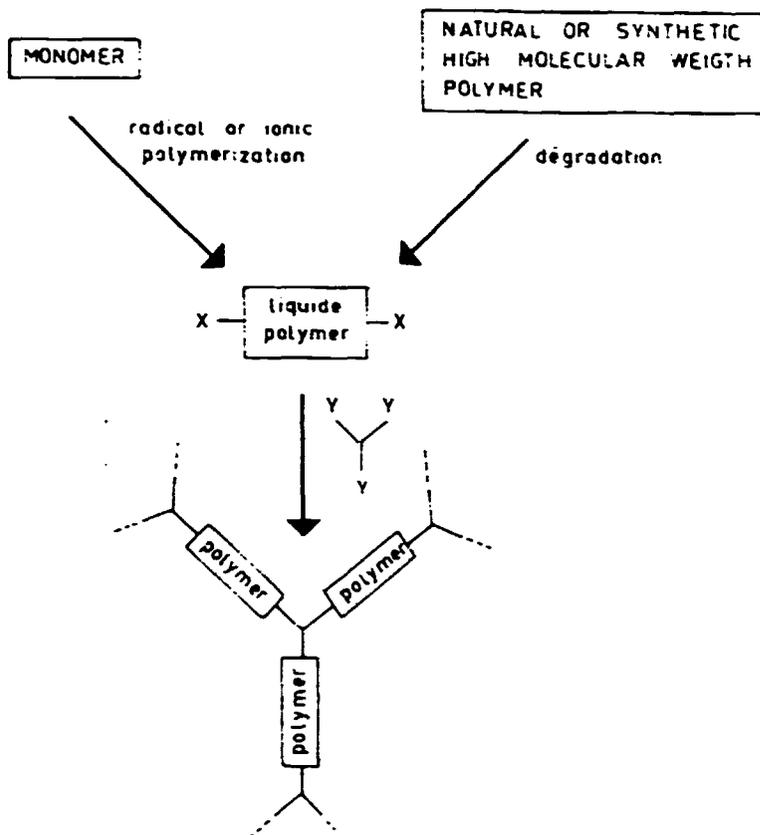
In this paper, we shall limit ourselves to examining liquid rubber as a basic compound able to be subjected to subsequent chemical modifications and lead, thus, to new products with various applications. If the process used cannot control straight away the chemical nature of chain extremities and therefore, LNR cannot be used as a macromolecular network precursor. On the other hand, liquid rubber macromolecular structure is of the perfectly regular- 1,4 cis polyisoprene type. This fundamental characteristic can be taken advantage of to apply to this new component the already known chemistry of natural rubber, in order to generalize the conventional reactions of polydiene, because reaction process is easier owing to the liquid nature of this compound. As far as medium and long-term prospects are concerned, the point, therefore, is to consider liquid rubber, apart from its use as such, as a basic product able to be subjected to chemical modifications and lead to a new and very wide range of compounds some of which are studied in the laboratory or in the process of being estimated.

I. Introduction

Le caoutchouc naturel liquide est obtenu, sur les lieux de la production, par un traitement chimique d'oxydoréduction en phase latex, ne faisant intervenir, en dehors de la phénylhydrazine, aucun autre composé chimique et notamment, ne nécessitant aucun solvant organique. Le procédé, étudié de manière approfondie, aussi bien sur le plan fondamental, que sur celui des applications, permet, actuellement, au stade pilote, d'obtenir 200 kg de caoutchouc liquide par semaine. En fonction des paramètres de la réaction de dégradation chimique, on peut obtenir des caoutchoucs de différentes masses moléculaires pouvant couvrir une gamme assez large d'applications. Une analyse approfondie des utilisations possibles du produit, en tant que tel, est donnée, par ailleurs. Nous nous limiterons, dans le présent exposé, à envisager le caoutchouc liquide en tant que composé de base, pouvant subir des modifications chimiques ultérieures et par suite, conduire à des produits nouveaux à applications diverses. Si le procédé utilisé ne permet pas, dans un premier temps, de maîtriser la nature chimique des extrémités de chaînes et, par conséquent, de l'utiliser immédiatement en tant que précurseur de réseaux macromoléculaires, en revanche l'enchaînement du caoutchouc liquide est de type polyisoprène -1,4 cis parfaitement régulier. Cette caractéristique fondamentale peut être mise à profit pour appliquer, à ce composé nouveau, la chimie déjà connue du caoutchouc naturel et de généraliser les réactions classiques des polydiènes, en prenant en compte une mise en oeuvre plus facile des réactions, du fait du caractère liquide de ce composé. Il s'agit donc, en matière de perspectives, à moyen et long terme, en dehors de son utilisation en tant que tel, de considérer le caoutchouc liquide comme produit de base pouvant subir des modifications chimiques et conduire à une nouvelle gamme, très vaste, de composés, dont certains sont, d'ores et déjà, étudiés au niveau du laboratoire et en cours d'évaluation.

II. Rappels sur le procédé d'obtention

Les axes de recherche, concernant l'obtention de polymères liquides, ont été conduits dans deux directions principales : la première concerne la synthèse, à partir de monomères issus de la pétro ou la carbochimie, en utilisant les techniques classiques des polymérisations radicalaires, ioniques ou amorcées par les complexes de coordination ; la seconde utilise les techniques de dégradation de polymères naturels ou synthétiques de hautes masses moléculaires. Dans les deux cas, les composés obtenus sont de faibles masses moléculaires et possèdent, en extrémités de chaînes, des groupements réactifs qui peuvent les rendre aptes à réagir avec des molécules fonctionnelles et conduire, ainsi, à l'obtention de réseaux macromoléculaires tridimensionnels.



L'action du couple oxydoréducteur air-phénylhydrazine, permet de transformer, en phase latex, le caoutchouc naturel en polyisoprène -1,4 cis liquide. Le procédé comprend trois phases principales: stabilisation du latex, dépolymérisation ou dégradation-coagulation, lavage-séchage. Le procédé s'applique aussi bien au latex centrifugé, qu'au latex des champs. L'étude de la cinétique de dégradation des chaînes macromoléculaires montre que, pour des températures modérées (45 à 85 °C), les deux paramètres principaux, qui régissent l'état d'avancement de la réaction, sont la quantité de phénylhydrazine et la durée de réaction. La masse moléculaire des polymères liquides, obtenus, se situe entre 10.000 et 20.000, avec un indice de polymolécularité qui peut varier de 3 à 6. Leur structure est de type polyisoprène -1,4 cis. Les extrémités de chaînes sont vraisemblablement à dominante phénylhydrazone, sans exclure les possibilités de restes, alcool ou acide carboxylique.

Composés de formulations pour colles et adhésifs

Le LNR, utilisé en tant que tel, ne semble pas trouver d'utilisation immédiate dans le domaine des Hot Melts, ni dans celui des colles émulsion ou solvant. Ce secteur mériterait d'être sollicité avec les caoutchoucs modifiés chimiquement.

Composés de formulations pour rubans adhésifs

Malgré quelques défauts auxquels il pourrait être remédié, par modification chimique et photoréticulation, les applications, dans ce domaine, paraissent intéressantes et nécessitent certainement une poursuite des investigations.

Composés de formulations pour mastics

Résultats négatifs, bien que des études, en matière de vulcanisation lente puisse être intéressantes.

Composés de formulations pour moules souples

Résultats intéressants qui nécessitent d'être approfondis en ce qui concerne une variante moins chères des applications des silicones, dans ce domaine.

Liants pour grains abrasifs de meules

Les évaluations, dans ce domaine, se poursuivent. L'utilisation de LNR nécessite une modification importante des processus de fabrication, actuellement utilisés.

Ingrédients de semelage dans la chaussure

La concurrence du caoutchouc liquide de synthèse est forte. Les résultats des essais techniques, réalisés dans ce domaine, sont apparus comme étant inférieurs à ceux des produits, actuellement sur le marché.

Agent de mise en oeuvre et plastifiant réactif en caoutchouterie technique (automobile)

Les tests réalisés conduisent aux observations suivantes :

- le matériel de transformation, utilisé actuellement dans l'industrie est inadéquat ;
- les propriétés mécaniques du LNR, employé en tant que tel, conduisent à l'utiliser préférentiellement en coupage ;
- le prix du LNR, au stade pilote, est trop élevé ;
- sa comptabilité, avec d'autres élastomères n'est pas bonne.

Toutefois, ses propriétés amortissantes sont intéressantes et cet aspect méritera d'être approfondi.

Ingrédients de formulations d'enductions

Les évaluations se poursuivent, mais des résultats intéressants ont déjà été obtenus, sur le plan technique. Toutefois, le coût du produit est le critère déterminant, quant à son utilisation.

Ingrédients de formulations pour mousses souples

Les résultats sont satisfaisants. Là, encore, le coût peut être rédhibitoire.

Agent de mise en oeuvre pour ébonitage

Les résultats sont négatifs.

Utilisation dans l'industrie des cuirs et dans celle des peintures et des vernis.

L'utilisation de LNR brut ne peut pas être envisagée dans ces secteurs. En revanche, les produits de deuxième génération issus du LNR, modifié chimiquement, peuvent présenter un intérêt considérable.

En conclusion, on peut retenir les points suivants :

- Les évaluations et les tests d'utilisation, dans les divers domaines cités, ont été réalisés par des industriels européens, qui possèdent un savoir faire et un outillage adaptés aux besoins du moment. Il est intéressant de constater qu'un certain nombre de résultats d'évaluations, sur le plan technique, sont positifs. C'est à partir de ces considérations, qu'il serait utile de réfléchir et voir si des adaptations pourraient être envisagées, permettant une utilisation du LNR dans les pays producteurs possédant des unités de fabrication du caoutchouc naturel liquide.
- Le coût du LNR, obtenu au stade pilote, a souvent été mis en avant comme présentant un aspect rédhibitoire, quant à son utilisation. Ce problème devrait être résolu, dès lors qu'une évaluation précise pourra être formulée, dans le cas d'une fabrication à l'échelle industrielle.

IV. Chimie des polyisoprènes -1,4 cis. Application au caoutchouc naturel liquide

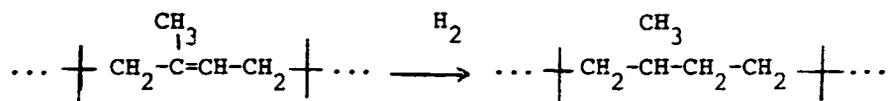
La chimie des structures polyisoprène -1,4 cis a été étudiée par de nombreuses équipes, aussi bien sur le caoutchouc naturel que sur des polyisoprènes de synthèse.

Des travaux, sur des molécules modèles, représentant exactement la structure de base de l'unité constitutive des polymères correspondants (4), ont permis d'apporter de précieux renseignements sur les paramètres qui régissent les réactions, en permettant de les optimiser pour les généraliser aux polymères. En ce qui concerne les polymères liquides (5) et notamment les caoutchoucs naturels liquides, la littérature donne peu d'indications sur les produits qui en sont issus, par modification chimique de l'insaturation carbone-carbone.

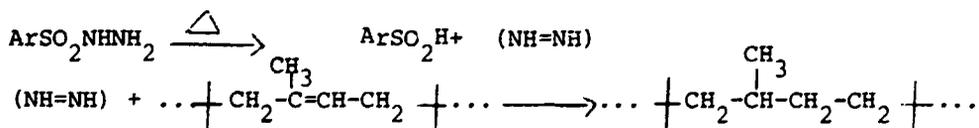
Il n'est pas dans notre intention, ici, de faire une revue de toute la chimie des polydiènes, mais de sélectionner un certain nombre de réactions qui s'appliquent, déjà, ou pourraient s'appliquer au caoutchouc naturel liquide.

IV.1. Hydrogénation (6) (7)

La réaction d'addition d'hydrogène sur les insaturations carbone-carbone du polyisoprène -1,4 cis peut être catalysé ou non, en milieu homogène ou hétérogène.



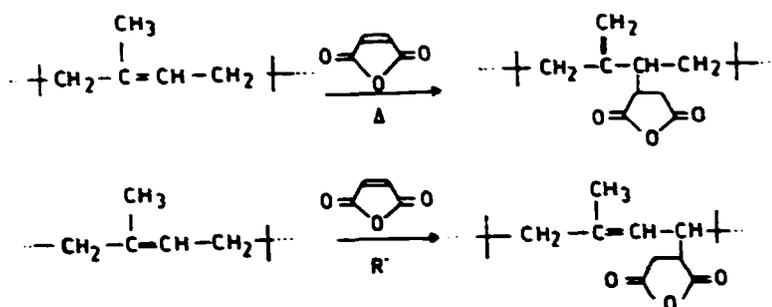
Les catalyseurs d'hydrogénation, en milieu homogène, sont, généralement, du type Ziegler Natta, ou des complexes du cobalt, du nickel ou du rhodium. En milieu hétérogène, on utilise des sels de nickel, de palladium ou de platine. Les méthodes non catalytiques utilisent la réduction des diimides (8).



Les applications possibles du LNR hydrogéné pourraient se situer dans le domaine des matériaux à propriétés amortissantes, et également, dans celui des additifs pour carburants.

IV.2. Chloration

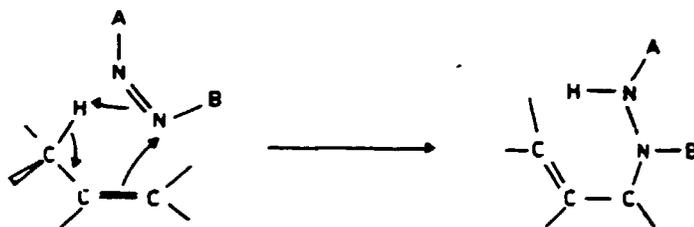
L'adjonction de chlore, sur les insaturations de polyisoprène -1,4 cis, peut se faire par action du chlore ou par addition de l'acide chlorhydrique. Ces réactions, qui sont, généralement, drastiques, sont concurrencées par des réactions parasites de cyclisation, de perhalogénéation ou de réticulation (9).



La réaction thermique semble être préférée du fait de ses meilleurs rendements, bien qu'il ne faille pas sous-estimer les réactions secondaires, telles que les cyclisations ou les réticulations. La structure -1,4 cis est privilégiée, car elle présente le meilleur cas de réactivité, comparée aux autres types d'insaturations carbone-carbone. L'intérêt d'obtenir des polymères comportant des sites "maléiques" (ou succiniques, dès lors qu'ils sont fixés sur la chaîne) permet, d'une part, de rendre polaire une chaîne qui ne l'est pas et par conséquent, d'envisager des applications dans le domaine de l'adhésion, et d'autre part, d'utiliser ce site réactif pour des modifications au deuxième degré. Ces composés peuvent, également, être utilisés en tant que peintures anodiques ou cathodiques.

IV. 5. Azo ène modification (15), (16)

Un nombre important de réactifs peuvent être fixés sur les doubles liaisons de type polyisoprène -1,4 cis selon le processus de ène synthèse.



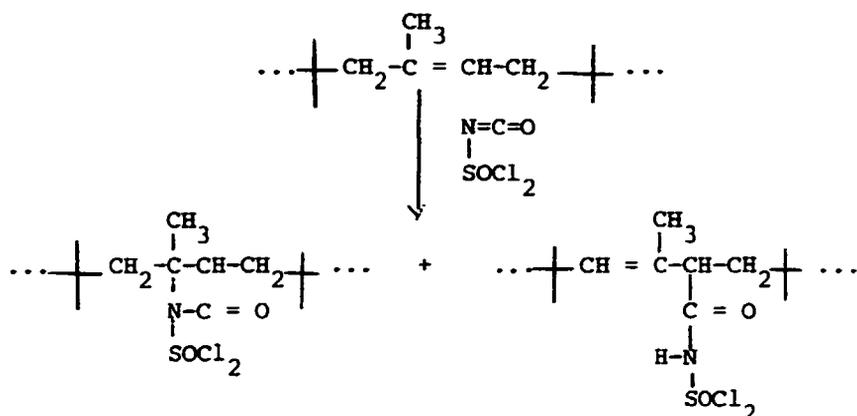
Le tableau suivant, permet de récapituler un certain nombre de composés pouvant satisfaire à cette réaction.

- PhCON=N=COPh
- EtOCON=NCOEt
- PhNHCON=N-CONHPh
- PhCON=NCOEt
- tBuNHCON=N-COEt
- PhNHCON=NCOEt

Là encore, la fonctionnalisation dans la chaîne du polydiène permet de lui conférer un caractère polaire intéressant. Par ailleurs, la fixation de composés diazo conduit à des synthèses aptes à amorcer des réactions de greffage sur la chaîne principale, par exemple des greffons polystyrène. Les applications possibles de ce type de composés concernent les élastomères thermoplastiques.

IV.6. Additions de l'isocyanate de chlorosulfonyle (17), (18), (19)

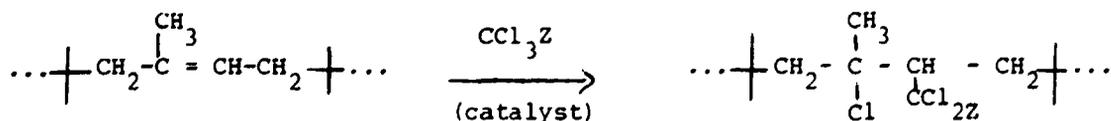
L'isocyanate de chlorosulfonyle peut s'additionner sur les structures polyisoprène -1,4 cis selon un mécanisme carré ou selon le mécanisme de ène synthèse.



De récents travaux décrivent les produits de modification de polydiènes par l'isocyanate de chlorosulfonyle, comme conférant au produit nouveau un caractère de biocompatibilité et notamment d'hémocompatibilité (20). Cette caractéristique est à rapprocher du fait que le LNR pourrait être utilisé en tant qu'ingrédient de formulation pour ruban adhésif. Ce rapprochement incite à penser qu'il conviendrait d'entreprendre des investigations dans le domaine des adhésifs médico chirurgicaux, à base LNR modifié ou partiellement réticulé.

IV.7. Addition des composés du type CCl_3Z (21), (22), (23)

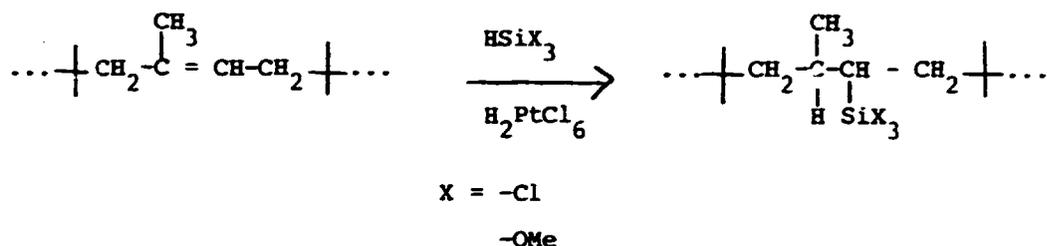
Les composés du type CCl_3Z ou $\text{Z} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{POCl}_2, \text{CO}_2\text{R}$ etc... peuvent s'additionner sur les insaturations carbone-carbone des polydiènes, en présence de catalyseurs, tels que les peroxydes, les métaux carbonyles, les complexes du cuivre, du ruthénium ou du rhodium (21), selon la réaction :



Bien que les enchaînements du type 1,4 ne soient pas les plus favorables à ce type de réaction, il est concevable d'envisager l'addition, dans des conditions douces de réactions, non cyclisantes et non réticulantes, sur les structures de type polyisoprène -1,4 cis. Les composés obtenus, possédant un taux de chlore modulable le long de la chaîne polymère, peuvent présenter des caractéristiques intéressantes d'ignifugation. (22).

IV.8. Silylation (24), (25)

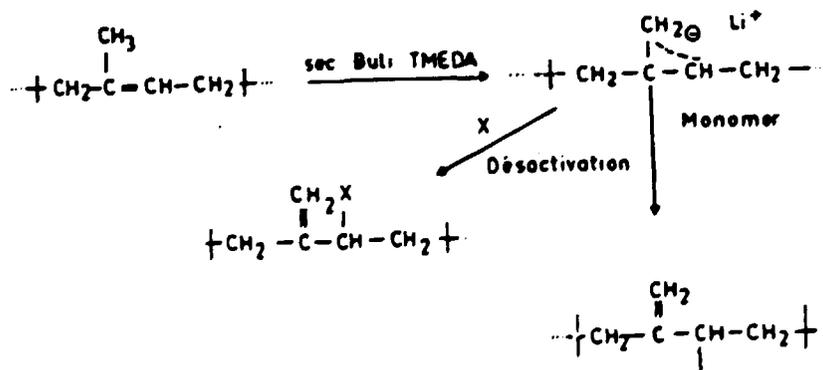
Bien que les dérivés du silane aient une meilleure propension à s'additionner sur les insaturations des polydiènes de type -1,2, il serait intéressant de reprendre certains travaux et utiliser des catalyseurs appropriés favorisant ou accélérant la réaction sur les insaturations de type -1,4 cis, telles que celle du LNR.



On peut attendre de ce type de structures une amélioration de la compatibilité des produits de départ avec les silicates, les métaux ou les fibres de verre.

IV.9. Métallation (26), (27), (28), (29)

Les polymères insaturés peuvent être, facilement, métallés par les alcalins ou les organoalcalins. Cette réaction pourrait être adaptée au LNR, en faisant réagir, par exemple le butyllithium secondaire, en présence d'un complexant, tel que la TMEDA (tétraméthyléthylènediamine). Ces polymères, ainsi métallés, peuvent conduire, par des réactions ultérieures, à l'obtention de groupements fonctionnels en chaîne latérale, tels que des hydroxyyles, des amides, des carboxyles, etc... Les sites métallés peuvent, également, être considérés comme centre d'amorçage anionique de greffage (29) et conduire, ainsi, à des polyisoprène -g- styrène.



V. Produits de deuxième et de troisième générations

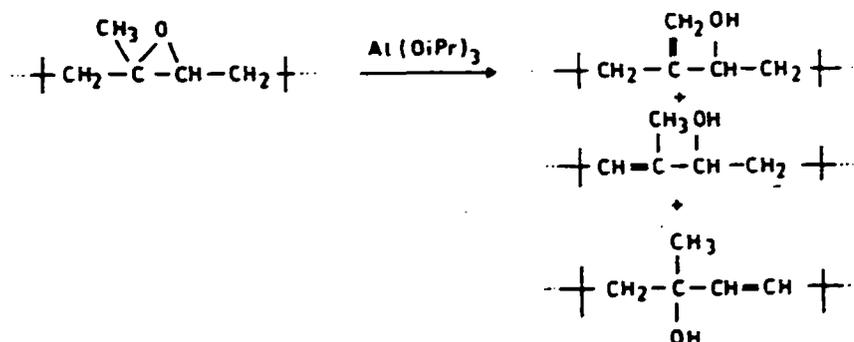
Lorsque les techniques d'obtention de composés, après une première modification chimique d'un produit initial, sont parfaitement maîtrisés, lorsque les conditions de reproductibilité sont bien établies, lorsque l'on sait déterminer le taux de modification dans la chaîne macromoléculaire, il est alors possible de considérer le produit modifié comme un composé de base, pouvant subir une chimie au deuxième ou au troisième degré et conduire à des produits à forte valeur ajoutée. C'est le cas que l'on peut envisager pour le LNR, les travaux menés sur ses homologues supérieurs, pouvant lui être généralisés. Par ailleurs, les études entreprises sur des modèles moléculaires reproduisant le motif constitutif de base permettent d'espérer des développements intéressants qui peuvent être appliqués au caoutchouc naturel liquide.

V.1. LNR chloré (30)

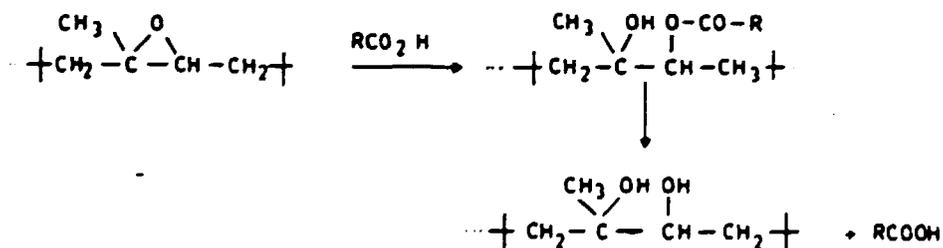
De nouvelles compositions de caoutchouc chloré modifié sont décrites. Elles sont obtenues par fixation sur du caoutchouc naturel chloré d'acides aminés, amino-esters, ainsi que d'oligoamides ou de polyamides. Ces compositions pourraient être adaptées au LNR chloré, permettant d'améliorer la compatibilité des produits avec certains polyamides. De telles compositions peuvent être utilisées dans des revêtements marins, anticorrosion et antisalissure.

V.2. LNR époxydé

Le site oxirane des LNR époxydés peut être mis à profit pour obtenir, par ouverture du cycle, des fonctions hydroxyle sur la chaîne. (31).

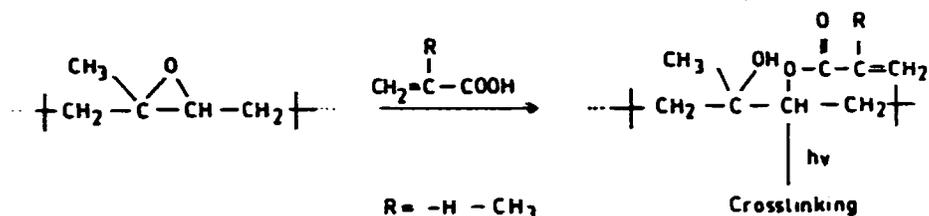


Une réaction, particulièrement étudiée, concerne l'ouverture de l'époxyde par un acide carboxylique (32), (33).

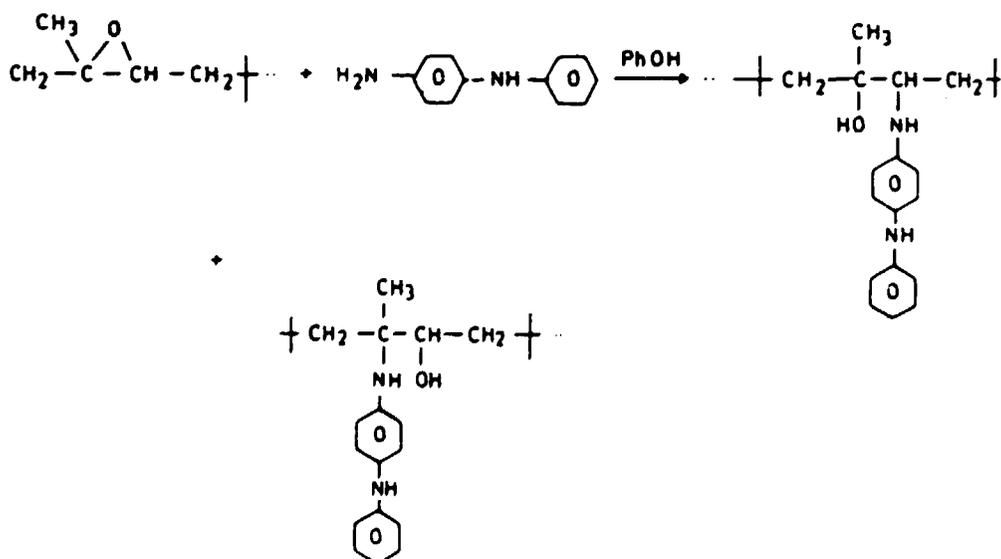


Cette réaction conduite à un polymère comportant, en chaîne latérale, des hydroxyesters qui peuvent présenter des propriétés intéressantes, par eux-mêmes. Ils peuvent, en outre, par hydrolyse, libérer l'acide, préalablement fixé. On peut, alors, aborder le problème de la synthèse de polymères porteurs de composés actifs relargables par hydrolyse. C'est le cas des médicaments fixés sur polymère, auxquels on veut conférer un effet retardé.

La même chimie permet de conduire à des composés, comportant, sur la chaîne, des sites photopolymérisables, tels que des fonctions acrylate. On perçoit, immédiatement, l'intérêt de tels composés, eu égard aux considérations développées, plus haut, en ce qui concerne la mise au point de LNR modifiés aptes à former rapidement des réseaux.

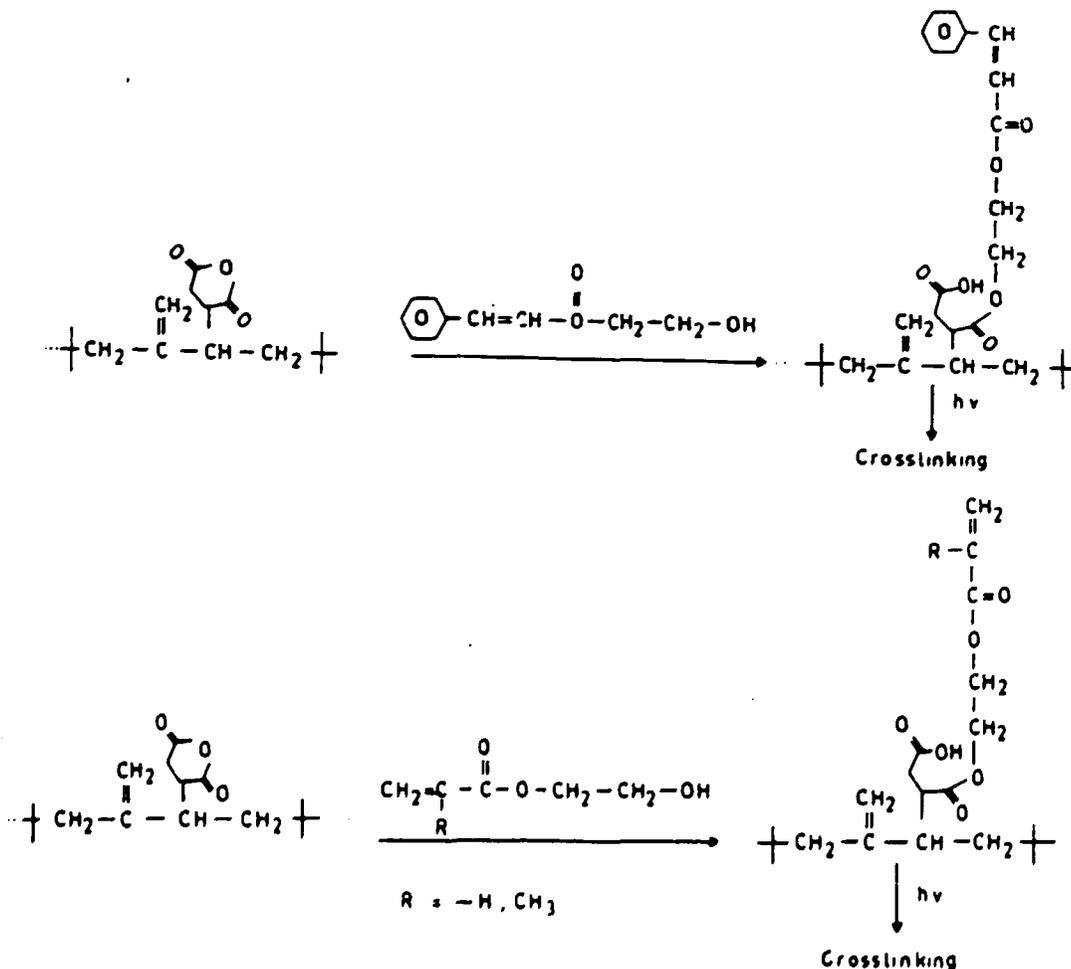
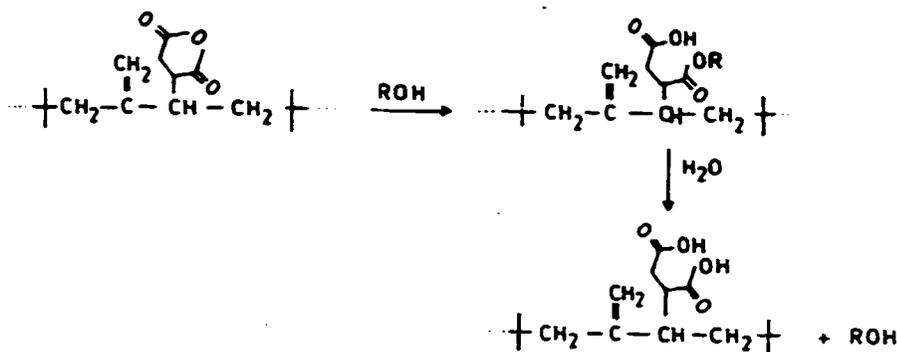


Il convient, également, de citer la possibilité d'ouverture de l'époxyde, par les fonctions amine (34), (35), (36). Des travaux ont été réalisés, dans le domaine de la fixation d'antioxydants, par liaison covalente, sur le caoutchouc naturel. Les produits modifiés présentent, de fait, des propriétés analogues à celle de l'antioxydant de base (37). Il est, donc, possible d'adapter cette réaction au LNR, le produit ainsi formé, présentant l'avantage, par rapport à l'antioxydant de base, de ne plus migrer au sein du réseau obtenu, après vulcanisation.



V.3. LNR maléisé

on a vu que la réaction de l'anhydride maléique, sur les structures polyisoprène 1,4 cis, était pratiquement maîtrisée (13), (14). Le site succinique, ainsi fixé, est réactif et peut s'ouvrir sous l'action de composés possédant des fonctions hydroxyles. Cette réaction peut être mise à profit pour fixer des molécules actives ou des sites photoréticulaires (38), dans le même esprit que celui qui a été précisé, dans le paragraphe précédent. Cette chimie est en cours de réalisation et des résultats très encourageants sont, d'ores et déjà, acquis. Elle est résumée dans les équations suivantes :



Il convient de signaler que, dans le cas des polymères photo-réticulables, la présence de sites carboxyles dans la chaîne, présente l'avantage de conférer, au produit en question, des caractéristiques potentielles d'adhésion, notamment, sur des substrats métalliques.

VI. Conclusion

Le caoutchouc naturel liquide, obtenu par dégradation en phase latex, par un système oxydoréducteur simple, des chaînes macromoléculaires du polyisoprène -1,4 cis est produit au stade pilote sur les lieux de la production du caoutchouc d'hévéa.

Bien que tous les marchés n'aient pas été explorés, de nombreux essais d'utilisation, de ce nouveau composé d'origine naturelle, ont été réalisés, au cours des années 84-85. Un certain nombre d'applications peuvent être considérées comme intéressantes et prometteuses, sous réserve que le prix de revient, du produit à l'échelle industrielle, ne soit pas rédhibitoire. Par ailleurs, les besoins et les coûts, dans les pays industrialisés, là où les évaluations techniques ont été réalisées, ne correspondent pas nécessairement aux préoccupations des pays producteurs, pour la plupart, en développement. L'utilisation, au niveau local, de la production, pourrait concerner, par exemple, le rechapage ou les mélanges maîtres argile/caoutchouc. Cette considération devra être, particulièrement, prise en compte avec tous les partenaires intéressés, lors de l'évaluation finale du procédé et des décisions à prendre en matière d'industrialisation. Le produit, qui ne doit pas être considéré comme un concurrent du caoutchouc naturel, mais comme un complément, présente un bilan énergétique très favorable, au niveau de sa production. Le bilan devrait, d'ailleurs être amélioré, si son procédé de mise en oeuvre était en continu. D'autre part, un effort reste à faire pour obtenir des LNR de masses moléculaires plus élevées, par un contrôle amélioré de la réaction de dépolymérisation ou par une meilleure purification, en vue d'éliminer les faibles masses.

Par ailleurs, le caoutchouc naturel liquide peut être considéré comme un composé de base, qui, soumis à une chimie de modification, peut conduire à des produits de deuxième ou troisième générations, lesquels doivent trouver des utilisations dans de multiples domaines. La chimie de base, des produits de deuxième génération, a été largement décrite. L'étape ultérieure qu'il conviendrait de développer, maintenant, sera de l'adapter au LNR, en tenant compte, notamment, de son caractère liquide.

Enfin, il n'est pas utopique de prendre en considération les composés de troisième génération, à savoir, ceux qui dérivent des produits définis, précédemment, et pour lesquels les travaux de recherche, en amont, se poursuivent activement.

On ne doit jamais perdre de vue que cette chimie et ses applications concernent la valorisation de composés d'origine naturelle, et par conséquent, renouvelables. Le capital de connaissances, dans ce domaine, est considérable et il serait, sans doute, regrettable de ne pas saisir l'opportunité de le valoriser par des recherches et par leur développement technologique et industriel, dans les décennies qui viennent.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. BRYDON and G.C. CAMERON
Progress in Polymer Science, Pergamon Press, Vol. 4, 209 (1974)
- (2) C. PINAZZI, J.C. BROSSE, A. PLEURDEAU and D. REYX
Applied Polymer Symposium No 26 , 73 (1975)
- (3) D.N. SCHULZ, S.R. TURNER and M.A. GOLUB
Rubber Chem. Technol. 55 (3), 809 (1982)
- (4) C. PINAZZI and D. REYX
Bull. Soc. Chim. France, 10, 3930 (1972)
- (5) A.R. LUXTON
Rubber Chem. Technol. 54, 597 (1981)
- (6) B.R. JANES (Homogeneous Hydrogenation "
Willey New York (1973)
- (7) F.J. Mc QUILLIN
"Homogeneous Hydrogenation in Organic Chemistry"
Riedel Pub. Co. Dordrecht Holland (1976)
- (8) L.A. MANGO and R.W. LENZ
Makromol. Chem. 163, 13 (1973)
- (9) J.A. TUTORSKII, L.V. SOKOLOVA and B.A. DOGADKIN
Vysokomolek. Soedin. A13, 952 (1971)
- (10) C. ROUX, R. PAUTRAT, R. CHERITAT and C. PINAZZI
Comptes-rendus de l'Académie des Sciences, 258, 5442 (1964)
- (11) C. PINAZZI, J.C. SOUTIF and J.C. BROSSE
Eulletin de la Société Chimique de France 5, 1652 (1973)
- (12) C. PINAZZI, P. GUILLAUME and D. REYX
Makromol. Chem. 180, 333 (1979)
- (13) C. PINAZZI, R. PAUTRAT and J.C. DANJARD
Revue Générale du Caoutchouc et des Plastiques, 37 (5),663 (1960)
- (14) C. PINAZZI, J.C. DANJARD and R. PAUTRAT
Bull. Soc. Chim. France, 2433 (1961)
- (15) M. PORTER
Eur. Rubber Journ. 1959, 13 (1977)
- (16) D.S. CAMPBELL, D.E. LOEBER and A.J. TINKER
Polymer 20, 393 (1979)
- (17) C. PINAZZI, P. NOIREAUX and D. REYX
Makromol. Chem. 175, 2849 (1974)
- (18) C. PINAZZI, P. NOIREAUX and D. REYX
Makromol. Chem. 176 , 2905 (1975)
- (19) L. VANDER DOER, J.F. BAN DUIGL, L.C. SEDEREL and BANTJES
J. Polym. Sci. Polym. Letters 18, 53 (1980)

- (20) C.C. GEBELIN and D. MURPHY
Polymer Preprints 415, A.C.S Meeting Chicago (1985)
- (21) D. DEROUET and J.C. BROSSE
Eur. Polym. J. 19(8), 697 (1983)
- (22) D. DEROUET, J.C. BROSSE and C. PINAZZI
Eur. Polym. J. 17, 763 (1981)
- (23) D. DEROUET, M.P. Koh and J.C. BROSSE
Eur. Polym. J. 20(7), 671 (1984)
- (24) C. PINAZZI, J.C. SOUTIF and J.C. BROSSE
Bull. Soc. Chim. France 9-10, 2166 (1974)
- (25) C. PINAZZI, J.C. SOUTIF and J.C. BROSSE
Eur. Polym. J., 11, 523 (1975)
- (26) J.C. FALK, R.J. SCHCOTT, D.F. HOEG and J.F. PENDLETON
Rubber Chem. Technol. 46 1044 (1973)
- (27) J.C. BROSSE, Z.A.B. MAIDUNNY and J.C. SOUTIF
Makromol. Chem. 183, 1959 (1982)
- (28) J.C. BROSSE, Z.A.B. MAIDUNY and J.C. SOUTIF
Makromol. Chem. Rapid Commun. 3, 1-5 (1982)
- (29) J.C. BROSSE, Z.A.B. MAIDUNY and J.C. SOUTIF
Makromol. Chem. 183, 2913 (1982)
- (30) J.P. DURANT, D. NICOLAS, F. DAWANS, E. MARECHAL and M. BRIGODIOT
Brevet Français L.510-121 (1981)
- (31) M.S. CAMPBELL
Preprints. Int. Symp. on Macromolecules Vol. 1
I.U.P.A.C. Madrid (1974)
- (32) J.C. BROSSE, J.C. SOUTIF and C. PINAZZI
Makromol. Chem. 180, 2109 (1979)
- (33) J.C. SOUTIF and J.C.C BROSSE
Makromol. Chem. 185, 839-846 (1984)
- (34) S. JAYAWARDENA, D. REYX, D. DURAND and C. PINAZZI
Makromol. Chem., Rapid Commun. 4, 449-453 (1983)
- (35) S. JAYAWARDENA, D. REYX, D. DURAND and C. PINAZZI
Makromol. Chem. 185, 19-25 (1984)
- (36) S. JAYAWARDENA, D. REYX, D. DURAND and C. PINAZZI
Makromol. Chem. 185, 2089-2097 (1984)
- (37) S. JAYAWARDENA, D. REYX, D. DURAND and C. PINAZZI
Makromol. Chem. Rapid Commun. 5, 649-652 (1984)
- (38) C. AZUMA, N. HASHIZUME, K. SANUE and N. OGATA
J. Appl. Polym. Sci. 28, 543 (1983)

DISCUSSION

M. LEMOINE :

Vous avez évoqué le greffage de certains groupements, sur la chaîne moléculaire, y-a-t-il des travaux, en cours, concernant le greffage du styrène, par exemple ?

Pr. BROSSE :

Cela a été fait, il y a quelques années, par M. BOCCACCIO, mais, actuellement, il n'y a plus de travaux, dans ce domaine.

Dr. ALLEN :

Il existe un procédé d'époxydation, à partir du latex naturel. Quel est l'intérêt d'époxyder du latex dépolymérisé ?

Pr. BROSSE :

Il y a, lors de la réaction d'époxydation, beaucoup de réactions parasites. Peut-on vraiment bien contrôler la réaction ? N'est-il pas préférable de partir d'un produit bien défini, comme le LNR ?

Dr. BRISTOW,

précise que, en phase latex, la réaction est bien contrôlée.

T A B L E R O N D E

CONCLUSION SUR LA CONFERENCE

CONCLUSION OF THE WORKSHOP

Présidents :

Monsieur R. de PADIRAC

IRCA - IRRDB

Monsieur M. YOUSSEF

UNIDO

Intervention de Monsieur M. YOUSSEF

Nous avons écouté vos présentations, ainsi que vos impressions et vos commentaires, maintenant, si vous le permettez, je vais vous dire quelles sont mes conclusions. Je crois que vous serez tous d'accord pour dire que le projet a atteint ses objectifs. Il a été montré, avec succès, qu'avec l'usine pilote de l'IRCA, le LNR peut être produit à une échelle industrielle, à partir du latex des champs, et des quantités suffisantes de LNR ont été fournies pour des évaluations techniques et économiques qui sont en cours, nous avons aussi appris que d'autres instituts, membres de l'IRRDB, ont envisagé la production de LNR, en utilisant d'autres formes de caoutchouc naturel, d'autres produits chimiques et d'autres procédés. Nous avons vu que le procédé IRCA est le seul procédé utilisable, pour la production de LNR. Cependant, l'utilisation de la phénylhydrazine, comme agent de dépolymérisation, augmente, considérablement, le coût du produit, et l'utilisation d'un autre agent, moins cher, est vivement souhaitée.

Le projet a montré, qu'il y a déjà un marché, d'environ 500 tonnes, par an, de LNR, et je crois que Monsieur HOFFMANN peut dire que c'est vrai ; et ce marché peut, rapidement, aller jusqu'à 1.000 tonnes par an. Ceci est l'opinion pessimiste de Monsieur ALLEN. Un certain nombre de grandes compagnies internationales du caoutchouc ont montré un grand intérêt, dans l'utilisation du LNR, à condition qu'il y ait une production suffisante et garantie. Il est donc recommandé, qu'une usine, rentable économiquement, soit construite avec une capacité de 1.000 tonnes par an.

Nous avons appris que des essais de laboratoire ont eu lieu, concernant des modifications chimiques du LNR, utilisant le chlore, l'anhydride maléique et d'autres composés chimiques. Il y a un marché potentiel important pour de tels produits modifiés. Nous avons, également, entendu cela. Quelques mots de plus, sur l'échelle pilote, il est, maintenant, nécessaire d'assurer le marché qui a été évalué ; nous espérons que cela sera entrepris dans la deuxième phase du projet, qui a déjà été soumise à l'UNIDO.

L'UNIDO, bien sûr, va examiner la mise en oeuvre immédiate de ce projet. Tous les pays producteurs de caoutchouc naturel sont des pays en voie de développement, voulant développer leurs usines de transformation du caoutchouc, utilisant le caoutchouc produit localement et ajoutant, ainsi, une plus value à la matière première qu'ils produisent. Mais ils ne possèdent pas de grandes usines de transformation qui nécessitent de lourds investissements, et qui sont typiques des pays industrialisés. Cependant, dans ces temps de grands et rapides changements, dans le but d'avoir des machines plus automatisées, ceci est une opportunité pour les pays en voie de développement, de partir des technologies existantes et, avec une étroite collaboration entre producteurs et consommateurs, d'adopter les techniques les plus modernes, en utilisant le LNR, dans des équipements spéciaux et automatiques qui tirent tous les avantages de sa nouvelle forme.

Ceci va, également, fournir une base pour l'exportation du LNR, quand la nouvelle technologie sera plus implantée dans le Monde. Merci pour votre attention.

Monsieur R. de PADIRAC :

Monsieur YOUSSEF a bien résumé les conclusions auxquelles on peut arriver, à la suite de nos discussions de cette semaine. Il a souligné que les objectifs avaient été atteints, qu'on pouvait obtenir, à l'échelle semi-industrielle, à partir de latex des champs, du caoutchouc naturel liquide, que le procédé semblait pouvoir être développé, à l'échelle industrielle, mais qu'il convenait, comme justement fait remarquer le Docteur ALLEN, de s'efforcer d'abaisser le prix de revient, soit en trouvant des réactifs moins chers, soit en réduisant le taux de phénylhydrazine, actuellement utilisée. 500 tonnes, par an, paraissent la possibilité du marché, aujourd'hui, il semble raisonnable de prévoir, dans un avenir relativement rapproché, 1.000 tonnes, pour une usine.

Des modifications chimiques du caoutchouc, on en a largement parlé, ce matin, dans l'exposé du Professeur BROSSE, mais il est bien entendu que des travaux complémentaires doivent être poursuivis, et c'est la phase II du projet caoutchouc liquide qui a été retenue, déjà, dans son principe, par le Conseil d'Administration de l'IRRDB et par l'ONUUDI, lors de ses dernières séances, il y deux mois en Indonésie.

Je crois que Monsieur YOUSSEF a bien fait d'insister, pour terminer, sur ce que représentait, en potentiel, pour l'avenir, pour les pays producteurs de caoutchouc naturel, pour les pays en voie de développement, l'utilisation d'une nouvelle technique, qui permettrait de s'affranchir des lourds investissements de l'industrie de transformation, telle qu'elle existe, traditionnellement, en se tournant vers des techniques plus modernes.

Je souhaiterais que vous nous disiez, si vous avez des observations complémentaires à faire, mais sans entrer dans les détails, parce que ceux-ci seront repris dans l'exposé que Monsieur de LIVONNIERE doit faire au Ministre, tout à l'heure. En restant uniquement sur le plan des grands principes, j'ajouterai, cependant, qu'il est bien entendu que, dans la phase II du projet sur le caoutchou liquide, financé par le l'ONUUDI, il doit y avoir une intégration renforcée des instituts membres de l'IRRDB qui s'intéressent, particulièrement, au projet. Ceci sera vu, de près, par Monsieur de LIVONNIERE et ceci sera bien intégré dans le projet qui sera discuté, avant adoption par l'ONUUDI.

Monsieur HOFFMANN :

Tout d'abord, je voudrais adresser tous mes remerciements, aux organisateurs, pour cette fructueuse semaine.

Notre intérêt est, particulièrement, attiré par les applications du LNR, qui peuvent conduire, directement, à des ventes rapides. Tout ce qui est produit, en Côte d'Ivoire, ne doit pas être stocké, mais doit être vendu, et peut-être est-il intéressant de classifier, en trois catégories, les applications possibles du LNR :

1ère catégorie : Les applications où nous pouvons obtenir, immédiatement un marché, c'est-à-dire que nous pouvons livrer le produit au consommateur en lui suggérant comment l'utiliser.

2ème catégorie : Les applications pour lesquelles, nous devons continuer les études, sur une période de quelques mois à un an.

3ème catégorie : Etudes à plus long terme, concernant les années à venir.

Nos activités, nous devons, bien sûr, les commencer, où nous pouvons espérer un succès, dans un temps très court.

Monsieur FASSINA :

Tous les pays, producteurs de caoutchouc naturel, sont des pays en voie de développement, qui veulent ajouter de la plus-value à leurs matières premières. Le LNR est une large avenue, pour y parvenir, en utilisant de nouvelles technologies et je suis persuadé qu'il faut continuer la collaboration entre l'IRCA, l'ONUUDI et les autres instituts, membres de l'IRRDB.

Monsieur R. de PADIRAC :

Il est bien entendu, et je répète, ce que j'ai dit tout à l'heure, que les membres des instituts qui appartiennent à l'IRRDB seront intégrés dans la nouvelle phase de ce projet UNIDO.

Je rappellerai que ce problème a été discuté, au sein du Conseil d'Administration de l'IRRDB, et nous avons eu le plaisir de compter, parmi nous, à la dernière réunion de ce Conseil, le Président de l'Institut de Recherche sur le Caoutchouc du Nigéria, qui nous a donné son accord à la deuxième phase de ce projet.

Docteur TILLEKERATNE :

Nous devons féliciter l'IRCA pour l'organisation de cette conférence et tous les participants, pour leurs travaux, sur le caoutchouc liquide.

Il y a, pour l'instant, une question : le coût de la phénylhydrazine et donc le coût du matériau produit. Mais il n'y a jamais la possibilité de satisfaire tous les objectifs à la fois, pour quelque projet que ce soit. Je suis sûr qu'il pourra être trouvée une alternative à la phénylhydrazine, ou un catalyseur qui pourrait énormément réduire les coûts.

J'ai été très content, ce matin, d'écouter la présentation du Professeur BROSE. Si ces idées peuvent être réalisées, la demande pour le LNR ne sera pas de 1.000 tonnes, par an, mais peut-être bien de 10.000.

Je voudrais, à nouveau, féliciter l'IRCA et espère que le deuxième projet sera bientôt réalisé, ainsi il y aura, bientôt, de nouveaux produits performants sur le marché.

Monsieur R. de PADIRAC,

remercie pour cette appréciation sur les travaux, actuellement, poursuivis et l'intérêt souligné pour une ouverture plus grande, dans l'avenir. Il est certain qu'un très gros effort doit être fait pour tâcher d'améliorer le prix de revient du produit. Mais il faut garder, à l'esprit, que certains, parmi les grands de l'industrie chimique et de la manufacture des pneumatiques, s'intéressent au produit, même dans les conditions actuelles.

C E R E M O N I E D E C L Ő T U R E

SOMMAIRE ET CONCLUSIONS DE
LA CONFERENCE ONUDI - IRRDB
SUR LE CAOUTCHOUC NATUREL LIQUIDE

Monsieur H. de LIVONNIERE

IRCA

Au cours de cette conférence, ont été présentés les résultats, obtenus au cours du contrat financé par l'ONUDI, d'une contribution spéciale du Gouvernement de la République Fédérale d'Allemagne et confié par l'IRRDB à l'IRCA. Les objectifs de ce contrat étaient :

- le choix d'un procédé fiable pour l'obtention de caoutchouc liquide, à partir du latex des champs ;
- l'évaluation des débouchés industriels potentiels, pour le caoutchouc liquide, sous l'angle technique et économique ;
- la mise au point, dans un pays hévéicole, d'un procédé, à une échelle pilote, de taille suffisante, pour permettre son développement industriel ultérieur.

SESSION 1 : Présidée par Monsieur KOFFI, Directeur de la Compagnie des Caoutchoucs du Pakidié et de la Société MACACI.

Production du LNR

Les aspects théoriques, concernant les mécanismes de dépolymérisation du caoutchouc naturel, ont été présentés par le Professeur BROSSF, Université du Maine, France. Les résultats de la transposition au latex des champs, du procédé, mis au point en France, sur latex concentré dilué, ont été présentés par Monsieur BOCCACCIO, IRAP. L'historique de sa construction et une description générale du pilote ont été faits par Monsieur SAINTE BEUVE, IRCA.

Puis, Monsieur ALLET DON, IRCA, a donné des détails précis, sur le déroulement d'une opération de fabrication de caoutchouc liquide depuis la collecte du latex dans les champs, jusqu'à la coulée en fûts de 200 kg, du caoutchouc liquide. Enfin, Monsieur LEMOINE a présenté les résultats obtenus, depuis l'entrée en fonctionnement du pilote, en avril 1985, jusqu'à ce jour.

Les points suivants ont été abordés, dans la discussion qui a suivi :

- comme fréquemment, pour d'autres fabrications industrielles, sur le plan théorique, le mécanisme de dépolymérisation du polyisoprène naturel est d'une grande complexité et n'est pas complètement élucidé; cependant, il faut souligner que, désormais, existe un procédé fiable, permettant d'obtenir du caoutchouc liquide ;
- les problèmes concernant l'augmentation de viscosité au stockage du caoutchouc liquide, observée lors des premières opérations de production et due à la présence de diamines, dans le milieu, ont été résolus, en ajustant les conditions de coagulation (quantité d'acide ajouté, température), une autre voie proposée, est l'usage de latex concentré ou de protéines appauvries en certains éléments non caoutchouc, responsables du phénomène ;
- une masse moléculaire de 8.000 semble être une limite inférieure, qui ne doit pas être dépassée.

SESSION 2 : présidée par le Docteur MULLINS

Propriétés et applications du LNR

Monsieur MARTEAU, IRAP, a passé en revue les études technologiques qui ont été faites, indépendamment, ou en collaboration avec des industriels dans les domaines suivants :

- enrobage de produits chimiques ;
- plastifiants réactifs ;
- mélanges coulables ;
- liant pour meules abrasives ;
- industrie de la chaussure ;
- adhésifs

et évoqué les contacts prometteurs qui ont eu lieu, avec des industriels très intéressés, mais soucieux de tenir secrète l'utilisation finale du produit.

Le Docteur BRISTOW, MRPRA, a démontré l'intérêt du caoutchouc naturel liquide, comme plastifiant réactif, agent d'enrobage et produit de base, pour l'obtention d'antioxygène non migrant.

Le Docteur ALLEN, MRPRA, a terminé la session, en indiquant que le caoutchouc naturel liquide, obtenu, par le procédé mis au point et développé, au stade pilote en Côte d'Ivoire, conduisait à un produit de qualité meilleure, que ses concurrents, obtenus par un procédé mécano-chimique, mais plus coloré que les polyisoprènes liquides de synthèse. Le prix, évalué sur les bases actuelles, paraît élevé. Il pourrait diminuer, sensiblement, en utilisant d'autres procédés d'oxydoréduction du latex ou en réduisant le taux de phénylhydrazine initial. Le marché existant, actuellement, est de 500 tonnes.

Les principaux points abordés, au cours de la discussion, ont été les suivants :

- un gros effort de promotion du LNR a été fait, cependant, vis-à-vis de certains utilisateurs, il est nécessaire, qu'une unité de production de taille industrielle, soit construite pour offrir une garantie d'approvisionnement suffisant ;
- compte tenu de la mise en route, trop récente du pilote, il est impossible d'avoir, aujourd'hui, l'avis de certains industriels, pourtant très intéressés et donc de donner une évaluation précise du marché ;
- en dehors du marché existant de 500 tonnes, le LNR devrait trouver un débouché dans l'industrie du pneumatique (1.000 tonnes par an), en remplacement d'un polyisoprène liquide de synthèse, plus cher ;
- les deux leaders mondiaux de pneumatiques et le plus grand chimiste américain ont manifesté un intérêt certain pour le LNR ;
- il ne faut pas perdre de vue, les débouchés résultant de la modification chimique du LNR, en effet, sa faible masse moléculaire permet de l'utiliser comme une matière première de choix pour de telles applications.

SESSION 3 : présidée par le Docteur MEI TONGXIAN, Vice Président de la STCAC.

Modification chimique du LNR

Le Docteur TILLEKERATNE a présenté une méthode de production de caoutchouc liquide naturel, obtenue grâce à l'énergie solaire, à partir de crêpe pâle, en utilisant du nitrobenzène comme photoactivateur. Le caoutchouc obtenu, a un bel aspect, des propriétés et un champ d'application, analogues au LNR de Côte d'Ivoire, mais la toxicité du nitrobenzène, restant dans le produit final et sa relative instabilité, au stockage, ont empêché son développement industriel.

Les points abordés, lors de la discussion, ont concerné les conditions d'époxydation du produit, sa teneur en groupe carbonyle, l'utilisation éventuelle d'autres photosensibilisateurs. La production de ce type de caoutchouc n'a pas pu dépasser 500 kg.

Monsieur Bernard BILLE, SAPH, a fait état du développement actuel et futur, de l'hévéaculture en Côte d'Ivoire, apportant, aux scientifiques, des instituts membres de l'IRRDB, des informations sur l'organisation des plantations industrielles et surtout villageoises, ainsi que le rôle de l'IRCA.

Au cours de la discussion, des précisions ont été apportées sur la nature de l'assistance technique et financière apportée au paysan, le rôle de l'APROMAC et le haut niveau de revenus obtenus.

Le Docteur BUDIMAN, INDONESIE, a présenté l'état actuel de la production de caoutchouc naturel, les perspectives de développement de l'industrie manufacturière, dans son pays, les possibilités d'utilisation du latex crémé, produit à l'échelle du villageois et destiné à la confection de matelas et à la stabilisation des sols.

Un procédé de fabrication de caoutchouc liquide, à partir de caoutchouc d'écorce et de terre, est à l'étude pour son utilisation, dans la confection de fertilisants et pesticides à effet retard, mais il s'agit de caoutchouc de basse qualité.

Au cours de la discussion, des précisions ont été apportées sur les conditions de fabrication du latex crémé, ainsi que sur l'utilisation finale du caoutchouc liquide, dont la production est au stade expérimental et destiné à la consommation locale.

L'existence d'un marché potentiel, considérable pour le caoutchouc naturel, dans les pays en voie de développement et donc en cours d'industrialisation, a été souligné.

SESSION 4 : présidée par Monsieur Carlos MONTANO, attaché auprès du Superintendant de SUDHEVEA, BRESIL.

Modifications chimiques du LNR

Dans son exposé, le Docteur MEI TONGXIAN, Vice Président de la SCATC, a présenté le marché des caoutchoucs en Chine, qu'il s'agisse de caoutchouc naturel ou synthétique, ou de l'industrie de transformation, qui se distingue de celui de autres nations.

En effet, la Chine produit, non seulement, de grandes quantités de caoutchouc naturel, 188.000 tonnes en 1984, mais aussi de grandes quantités caoutchoucs synthétiques, 170.000 tonnes en 1984. Dans le même temps, la Chine est l'un des principaux consommateurs, dans le Monde : 550.000 tonnes par an. La proportion de caoutchouc naturel est proche de 65 % du total des caoutchoucs consommés.

En Chine, les recherches sur les caoutchoucs liquides et le LNR, en particulier, sont relativement anciennes, et sont restées, jusqu'à présent, au stade d'essais de production en laboratoire.

Deux axes de développement paraissent possibles :

- l'industrie de la chaussure, fort importante, avec la fabrication de 300.000.000 paires de chaussures par an ;
- l'industrie du revêtement qui absorbe 612.000 tonnes de peintures diverses, dont 500 tonnes à base d'élastomère.

Au cours de la discussion qui a suivi, a été souligné l'intérêt du développement du LNR, comme processing aid, pour la fabrication de bottes en caoutchouc naturel.

Monsieur BOCCACCIO, IRAP, nous a parlé de la modification chimique, par le chlore et l'anhydride maléique.

Les essais, au stade laboratoire, effectués dans le cadre du présent projet, ont montré :

- que la modification, par le chlore, conduit à un caoutchouc chloré, présentant des propriétés similaires à un ou deux grades de produits commerciaux, existants, obtenus à partir de caoutchouc synthétique.
- que la modification partielle, par l'anhydride maléique confère au LNR d'intéressantes propriétés adhésives et consitue le premier maillon, en vue de l'obtention de produits à haute valeur ajoutée.

Au cours de la discussion, il a été rappelé que la chloration, en phase latex, n'a pas donné, pour l'instant, les résultats attendus, les voies les plus prometteuses de caoutchouc liquide modifié devront faire l'objet d'études de marché.

Le Professeur BROSE, Université du Maine, a abordé la prospective sur le développement du LNR, chimiquement modifié.

Le LNR obtenu, suivant le procédé IRCA, développé à Bimbresso, est produit au stade préindustriel en zone hévéicole.

Bien que tous les marchés n'aient pas encore été explorés, de nombreux essais d'utilisation de ce produit nouveau, d'origine naturelle, ont été réalisés, au cours des années 84/85. Un certain nombre d'applications peuvent être considérées comme intéressantes et prometteuses, dans les pays en développement. Il faut bien comprendre que les besoins et les prix de revient, dans les pays industrialisés, ne correspondent pas, nécessairement, aux préoccupations des pays producteurs. En effet, les équipements technologiques, existant dans les pays industrialisés, ne sont pas immédiatement et facilement, adaptables à une technologie nouvelle, alors que les pays en développement se doivent d'envisager des équipements nouveaux, adaptés aux besoins futurs.

Le caoutchouc naturel liquide doit être considéré comme un complément de valorisation du caoutchouc naturel, en ce qu'il est un nouveau produit de base, industriel, pouvant être utilisé en tant que tel, mais pouvant, également, être soumis à une chimie de modification, laquelle conduira à des produits de deuxième et troisième générations qui devront trouver des utilisations dans de nombreux domaines :

- peintures anticorrosives,
- bandes adhésives,
- vernis photoréticulables,
- transporteurs de principes actifs à applications biomédicales ou agronomiques,
- supports de produits chimiques, à haute valeur ajoutée.

On ne doit jamais perdre de vue que cette chimie et ses applications concernent la valorisation de composés d'origine naturelle et par conséquent, renouvelables. Le capital de connaissances est considérable et il serait, sans doute, regrettable de ne pas saisir l'opportunité de le faire fructifier par des recherches et par leur développement technologique et industriel, dans les décennies à venir.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Monsieur H. de LIVONNIERE

IRCA

1 - Les représentants des instituts membres de l'IRRDB, présents à la Conférence, ont admis, à l'unanimité que les objectifs fixés pour le développement du caoutchouc naturel liquide mis en place par l'UNIDO et financés, grâce à une contribution spéciale de la République Fédérale d'Allemagne, ont été atteints.

2- Un procédé pour produire du LNR, à partir du latex des champs, a été développé. Une unité pilote a été construite, par l'IRCA, en Côte d'Ivoire. Elle produit, maintenant, de manière régulière, du caoutchouc liquide. La démonstration a été faite que du LNR peut être obtenu, à échelle industrielle, à partir de latex des champs et en quantité suffisante pour permettre une évaluation technique et économique, de son marché potentiel à développer, auprès des industriels intéressés.

3- Bien que d'autres instituts, membres de l'IRRDB, aient étudié la possibilité de produire du LNR, à partir d'autres qualités de caoutchouc naturel et d'autres procédés physiques et chimiques, la technique mise au point, à l'IRCA est, aujourd'hui, la seule praticable pour fabriquer du LNR, à l'échelle industrielle ; cependant, l'utilisation de la phénylhydrazine, comme réactif intervenant dans la réaction de dépolymérisation, accroît considérablement le coût du produit final.

Il faudra, donc, rechercher rapidement, un autre réactif moins cher, ou les moyens de réduire le taux, de phénylhydrazine, initial.

4- Le projet a montré qu'il existe, à l'heure actuelle, un marché d'environ 500 tonnes par an de LNR et que ce marché peut rapidement s'accroître jusqu'à 1.000 tonnes, par an. Un certain nombre de grands industriels du caoutchouc, ont montré un vif intérêt pour le LNR, à condition qu'il existe un approvisionnement suffisant et garanti. Il est, donc, recommandé qu'une usine rentable, économiquement et commercialement, soit construite. Sa capacité devra être d'environ 1.000 tonnes, par an.

5- Des recherches ont été conduites au laboratoire, sur la modification chimique du LNR, par le chlore, l'anhydride maléique, par époxydation, ou d'autres réactifs chimiques ou molécules actives.

Il existe un marché potentiel significatif pour de tels produits. Des travaux complémentaires, à l'échelle pilote, sont maintenant nécessaires pour permettre l'évaluation plus approfondie et, de la validité des procédés et, des marchés correspondants.

Ces opérations constituent la phase II du projet qui a déjà été soumis à l'UNIDO. Il est demandé à l'UNIDO de faire le nécessaire pour la mise en place immédiate, de la phase II du projet, afin de poursuivre les travaux déjà entrepris, et ce qui est important, de pouvoir conserver la même équipe de recherche.

6- Tous les pays producteurs de caoutchouc naturel sont aussi des pays en voie de développement, recherchant, activement, les moyens d'accroître le potentiel de leurs industries manufacturières, tout en utilisant du caoutchouc produit localement. Mais ils ne possèdent pas les grandes manufactures d'articles en caoutchouc, comme il en existe dans les pays industrialisés et qui ont demandé de lourds investissements.

C'est pourquoi, dans cette période de grande évolution technologique où apparaissent, notamment, des équipements hautement automatisés, l'opportunité existe pour les pays en voie de développement, de laisser de côté les vieilles technologies existantes, et en coopération étroite avec producteurs et consommateurs, de se tourner vers des techniques plus modernes, utilisant, en particulier, le LNR et des équipements adaptés et automatisés, afin de tirer le maximum d'avantages des nouvelles formes de caoutchouc.

D'autres perspectives s'ouvrent, donc, pour le caoutchouc naturel, quand ces techniques se développeront très largement à travers le Monde.

ALLOCUTION DE CLOTURE

Docteur BALLA KEITA
Ministre de L'Education Nationale
et
de la Recherche Scientifique

C'est pour moi un grand plaisir de me retrouver, une fois de plus, parmi vous, pour présider la clôture de l'important réunion sur la production de caoutchouc naturel liquide, qui a réuni, pendant quatre jours, d'éminents chercheurs, responsables de sociétés de développement héveicole et paysan, pour étudier et réfléchir sur les voies les meilleures susceptibles de mieux valoriser le caoutchouc naturel, d'élargir le marché et, comme je le disais, à l'occasion de la cérémonie d'ouverture de cette conférence, d'assurer une meilleure rémunération à de nombreux paysans, qui sont souvent les premières victimes de la dégradation des termes des échanges, qui est le vieux jeu des spéculateurs.

Je voudrais, au nom du premier paysan de Côte d'Ivoire, son Excellence Monsieur le Président de la République, Nana Félix HOUPHOUET-BOIGNY, féliciter et surtout remercier, non seulement les organisateurs, mais également, tous ceux qui, par leur aide financière et matérielle, ont assuré le succès de cette belle rencontre scientifique et technologique.

Vous me permettrez de faire une mention spéciale à l'ONJDI, à l'IRRDB et à la République Fédérale d'Allemagne, pour la part prise dans la réalisation du projet pilote, installé en Côte d'Ivoire, à Bimbresso et pour la confiance marquée, à l'égard de la Recherche Scientifique Ivoirienne.

Il me plait de saluer, également, les délégués des différents pays producteurs de caoutchouc et les artisans de cette coopération scientifique et technique, particulièrement dynamique et efficace.

Honorables invités, Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs, au cours de ces journées d'études et de réflexions prospectives, d'échanges et d'expériences d'idées, vous avez écouté d'éminents conférenciers, vous présenter des thèmes aussi variés et intéressants que sont les propriétés et les applications du caoutchouc naturel liquide, applications potentielles et aspects économiques, les modifications chimiques du caoutchouc etc...

Je voudrais, pour ma part, retenir de vos conclusions et recommandations, trois points, qui paraissent particulièrement significatifs :

- Le premier, est qu'à la date d'aujourd'hui, la démonstration est faite que du caoutchouc naturel liquide peut être obtenu, à l'échelle industrielle, à partir du latex des champs, en quantité suffisante, pour permettre une évaluation technique et économique de son marché potentiel à développer auprès des industriels, et ceci est très important.
- Le deuxième point, me paraît être, d'une part, l'existence de marchés très porteurs, pour le caoutchouc naturel liquide, dont les besoins sont estimés à environ 1.000 tonnes par an ; et d'autre part, les nombreuses possibilités de développement qu'offre ce nouveau produit.
- Enfin, j'ai noté l'affirmation des représentants de la recherche hévéicole en technologie, qui, loin de se satisfaire des premiers résultats très encourageants obtenus, ont souhaité que les efforts soient poursuivis, tant au niveau des moyens financiers, que des actions de recherche, afin de réduire le coût du produit final, du fait de l'utilisation de la phénylhydrazine.

La Côte d'Ivoire a maintenu sa vocation hévéicole, qui se concrétise par les faits suivants :

- 4.500 ha de plantations ;
- une production annuelle de 38.700 tonnes de caoutchouc, qui devra très rapidement atteindre les 70.000 tonnes, sur la seule base des superficies plantées ;
- un modèle de développement hévéicole original, directement inspiré des versions économiques et libérales et soutenu par une recherche agronomique et technologique hévéicole, de pointe ;
- des paysans ouverts au progrès et capables d'assimiler les technologies les plus sophistiquées.

En effet, les recherches en hévéaculture, conduites par l'IRCA-CIRAD et l'ORSTOM, ont comme objectif de contribuer à la réalisation du plan de développement hévéicole ivoirien, en mettant à la disposition des planteurs, des industriels et des villageois, du matériel végétal et des techniques adaptées aux conditions écologiques et socio-économiques de notre pays.

Les essais et expériences effectués, dans le cadre de ces recherches agronomiques et technologiques, sont mis en place, d'une part, sur les plantations expérimentales et les laboratoires des instituts concernés ; d'autre part, sur les différentes plantations industrielles et villageoises de Côte d'Ivoire. Cette dernière formule associe, étroitement, chercheurs et planteurs à la définition du protocole, de la mise en place du suivi, de l'interprétation des divers essais, assurant ainsi le passage direct de la recherche vers le développement.

Cet effort de recherche, réalisé par la Côte d'Ivoire, n'aurait pu atteindre les résultats, que vous avez pu constater, sur le terrain, et parvenir à un développement aussi rapide et dynamique, sans l'appui de la coopération scientifique et technique internationale. dont la réunion qui s'achève, aujourd'hui en est une brillante illustration.

En effet, il n'y a pas de recherche scientifique et technique vivante et efficace, sans une ouverture sur l'extérieur, dans laquelle chaque partenaire, tout en apportant son savoir-faire, tire des échanges et des expériences des autres, des connaissances et des technologies, susceptibles de promouvoir son propre développement.

A ces rendez-vous, du "donner" et du "recevoir", qui sont une constante de la politique de coopération et de dialogue, prônée par le père de la Nation Ivoirienne Monsieur le Président Nana Félix HOUPHOUET-BOIGNY pour améliorer les conditions matérielles de vie de nos populations et leur assurer plus de bonheur et une paix durable, la Côte d'Ivoire, je peux vous l'assurer, sera toujours présente.

Messieurs le représentants des pays industrialisés, un proverbe ivoirien dit "Lorsque vous avez un enfant qui n'a pas encore poussé les dents, il vaut mieux le nourrir afin qu'il pousse les dents, pour que le jour où vous aurez perdu les vôtres, il puisse vous nourrir".

En vous souhaitant une agréable fin de séjour, en Côte d'Ivoire, et un bon retour dans vos pays respectifs, je déclare close la Réunion ONUDI, IRRDB, IRCA, sur la Production du Caoutchouc Naturel Liquide.

Vive la recherche scientifique, au service du développement, vive la coopération scientifique et technique internationale, vive l'amitié, la fraternité et la solidarité entre ~~es~~ peuples de bonne volonté, pour que vivent, sur cette petite planète, appelée Terre des Hommes, la paix et la sécurité des uns et des autres.

LISTE DES PARTICIPANTS
A LA CONFERENCE

UNIDO representatives

Mr. YOUSSEF
Dr. MULLINS

UNIDO experts

Dr. S. BUDIMAN	BPPB Indonesia
Dr. LMK TILLEKERATNE	RRI Sri Lanka
Dr. GM BRISTOW	MRPRA
Dr. PW ALLEN	MRPRA
Dr. BRO SSE	Université du Maine France .
Mr. MEI TONGXIAN	SCATC China
Mr. CHEN XI XIN	SCATC China
Mr. ZAINAL BIN MAIDUNNY	RRIM Malaisia
Miss NEVES	EMBRAPA Brazil
Mr. SURASAK SUTTISONG	RRC Thailand

IRRDB experts

Mr. de PADIRAC	IRRDB-IRCA
Mr. de LIVONNIERE	IRCA France
Mr. BANCHI	IRCA Côte d'Ivoire
Mr. LAIGNEAU	IRCA Côte d'Ivoire
Mr. SAINTE BEUVE	IRCA Côte d'Ivoire
Mr. LEMOINE	IRCA Côte d'Ivoire
Mr. ALLET DON	IRCA Côte d'Ivoire
Mr. BOCCACCIO	IRCA-IRAP France
Mr. MARTEAU	IRCA-IRAP France
Mr. CARLOS MONTANO	SUDHEVEA Brazil
Mr. NKOUONKAM	IRA Cameroon
Mr. LIU ZUTANG	SCATC China
Mr. KURIAKOSE	RRI India
Mr. TRAN THAN LONG	IRCV Vietnam

WEBER ET SCHAER GFR

Mr. HOFFMANN.

Ministry of Industry

Mr. CHARRA Côte d'Ivoire