

CAOUTCHOUCS VULCANISES EVOLUTION QUANTITATIVE D ES CONSTITUANTS (THERMOGRAVIMETRIE)

Page 1/16

SANS RESTRICTION D'UTILISATION

AVANT-PROPOS

*Ce document est établi par les Groupes PEUGEOT S.A. et RENAULT. Il ne doit pas être modifié sans une consultation préalable des Services Normalisation de ces deux Groupes.
Il est conforme à l'accord intervenu entre ces Services en DECEMBRE 1989.*

1.OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode a pour objet l'évaluation quantitative des principaux constituants entrant dans la composition des mélanges de caoutchoucs vulcanisés tels que caoutchouc(s), plastifiant(s), noir(s) de carbone et charges minérales.

Elle permet d'établir la "fiche d'identité" du matériau soumis à des conditions parfaitement déterminées.

Cependant, cette évaluation ne correspond pas exactement à la formule théorique du caoutchouc

La présente méthode est applicable aux caoutchoucs seuls ou en association dans un mélange.

Plusieurs procédés peuvent être appliqués :

- Procédé A, s'appliquant aux :
 - caoutchoucs hydrocarbonés (NR, SBR, IIR, EPDM, ...),
 - caoutchoucs polyacryliques (ACM, EAM, ...),
 - caoutchoucs azotés (NBR, HNBR, NBR/PVC, ...),
 - caoutchoucs halogénés (CR, CSM, FPM, CM, CO, ECO, ...).
- Procédé B, méthode améliorée par rapport au procédé A et s'appliquant aux :
 - caoutchoucs halogénés (CR, CSM, FPM, CM, CO, ECO, ...).
- Procédé C, s'appliquant aux :
 - caoutchoucs silicones (MQ, MVQ, MFQ, MPQ, MFPQ).

2.PRINCIPE

Une masse connue du caoutchouc à analyser, placée dans la nacelle d'une thermobalance, est pyrolysée sous atmosphères contrôlées d'azote puis d'air. La variation de masse enregistrée en fonction de la température fournit un thermogramme exploitable quantitativement, constituant une empreinte caractéristique du matériau.

Nota : Parfois, cette analyse peut être affinée par une extraction préalable des plastifiants et additifs, selon la méthode d'essai D40 5271.

3. APPAREILLAGE ET REACTIFS

3.1. ANALYSEURS THERMOGRAVIMETRIQUES

Différents types d'analyseurs commercialisés peuvent être utilisés.

Ils doivent comprendre :

- thermobalance munie d'une nacelle appropriée en matériau inoxydable (par exemple platine ou alumine), que l'on peut recouvrir d'un couvercle percé en son milieu,
- enceinte à atmosphère contrôlée, chauffée électriquement,
- programmeur de température,
- distributeur de gaz permettant d'introduire successivement l'azote et l'air à débit contrôlé,
- dispositif de changement d'atmosphère, manuel ou automatique,
- enregistreur assurant le tracé continu de la variation de masse et de sa dérivée première, en fonction de la température.

3.2. DEBITMETRE.

3.3. AZOTE, "TYPE R",

comprimé en bouteille.

3.4. AIR COMPRIME SEC

en bouteille ou équivalent.

Nota :

- *Il est préférable que les bouteilles d'azote et d'air soient munies d'un double détendeur et d'une vanne à pointeau de façon à assurer un débit parfaitement constant.*
- *Pour certains appareils, l'air peut être remplacé par un mélange comburant reconstitué à partir de circuits d'azote et d'oxygène.*

4.MODE OPERATOIRE

Réaliser une prise d'essai, représentative de l'échantillon à analyser, de $8 \text{ mg} \pm 3 \text{ mg}$.

4.1.PROCEDE A (LE PLUS UTILISE)

- Brancher les différents éléments de l'analyseur thermogravimétrique (3.1).
- Programmer les différents paramètres de l'essai :
 - débit d'azote (3.3) de 20 à 200 ml/min selon l'appareillage,
 - température initiale de démarrage : 30 °C,
 - vitesse de chauffage sous azote (3.3) : 20 °C/min,
 - température finale sous azote (3.3) : 600 °C,
 - refroidissement sous azote de 600 °C à 400 °C,
 - température du changement d'atmosphère : 400 °C,
 - débit d'air (3.4) de 20 à 200 ml/min selon l'appareillage,
 - vitesse de chauffage sous air (3.4) : 20 °C/min,
 - température finale sous air (3.4) : 800 °C à 850 °C selon l'appareillage.
- Régler le zéro correspondant à la nacelle propre et vide.
- Introduire l'échantillon dans la nacelle.
- Fermer l'enceinte de la thermobalance, purger éventuellement avec un courant d'azote (3.3) au débit prééglé, et attendre que la thermobalance se stabilise avant de peser exactement la prise d'essai à 0,1 mg près.
- Selon l'appareillage, procéder au réglage du système d'enregistrement de façon à obtenir un tracé de la variation de masse, et de sa dérivée première, en fonction de la température.
- Débuter l'essai et l'enregistrement.
- Après le déroulement des opérations préprogrammées, refroidir l'enceinte, l'ouvrir, nettoyer la nacelle de la thermobalance ; l'appareil est prêt pour un nouvel essai.

4.2.PROCEDE B

Le procédé B est identique au procédé A sauf en ce qui concerne la vitesse de chauffage sous air qui est de 10 °C/min au lieu de 20 °C/min.

4.3.PROCEDE C

Le procédé C diffère du procédé A par une pyrolyse isotherme à 600 °C pendant 30 minutes à la fin de la pyrolyse sous azote.

5.INTERPRETATION DES THERMOGRAMMES ET METHODE DE CALCUL

5.1.INTERPRETATION DES THERMOGRAMMES

Le thermogramme obtenu représente la variation de masse en fonction de la température.

Deux types de fonctions peuvent être obtenues :

- la fonction principale $m = f(T)$

dans laquelle : m = masse de l'échantillon exprimée en pourcentage par rapport à la masse initiale,
 T = température de pyrolyse en degrés Celsius.

- la fonction dérivée $\frac{dm}{dT} = f(T)$

Ces fonctions doivent être exploitées complémentirement pour obtenir la teneur de chaque famille des constituants du caoutchouc.

Sous azote, le thermogramme met en évidence le départ des plastifiants puis la pyrolyse du caoutchouc (voir annexe 1).

Sous air, le thermogramme met en évidence la combustion des noirs de carbone et la décomposition de certaines charges (craie, talc, kaolin par exemple) (voir annexe 1).

5.2.METHODE DE CALCUL DES POURCENTAGES DE PERTE DE MASSE A PARTIR DES THERMOGRAMMES

- Noter, pour chaque pic des courbes dérivées, les deux minima A et C et le maximum du pic (point B). Ce dernier correspond à la vitesse maximale de perte de masse (voir annexe 1).
- Reporter les points A et C sur la courbe $m = f(T)$, en tenant compte éventuellement des décalages d'origine des deux courbes. On obtient A' et C'. Lire les pourcentages X et Y correspondants. La différence (X-Y) donne le pourcentage de perte de masse (voir annexe 1).
- Pour chaque pic des courbes dérivées, faire ce même calcul.

Nota : Les opérations de ce calcul peuvent être réalisées à l'aide d'un calculateur.

6.RESULTATS CONCERNANT LES CAOUTCHOUCS ET LES PLASTIFIANTS

6.1.CAS DES CAOUTCHOUCS HYDROCARBONES ET POLYACRYLIQUES

Sous azote, la courbe dérivée peut présenter deux pics (voir annexe 1).

Le premier pic à la température la plus basse correspond à la perte de masse des plastifiants. En calculant selon le paragraphe 5.2, on obtient :

P_1 = pourcentage de plastifiants

Le deuxième pic correspond à la perte de masse de caoutchouc, soit :

P_2 = pourcentage de caoutchouc

Si le premier pic est mal défini, on détermine le pourcentage global de plastifiants + caoutchouc, soit :

$P_1 + P_2$

6.2.CAS DES CAOUTCHOUCS AZOTES

Les courbes obtenues sous azote sont interprétées de la même façon qu'au paragraphe 6.1.

Sur la courbe dérivée obtenue dans l'air, on remarque deux pics (voir annexe 2).

Le premier pic correspondant à la combustion des résidus carbonés formés au cours de la pyrolyse du caoutchouc azoté, soit :

P_3 = pourcentage de résidus carbonés

Le pourcentage global du caoutchouc est en fait :

$P_2 + P_3$

6.3.CAS DES CAOUTCHOUCS CHLORES

Pour ce type de caoutchoucs, l'interprétation des thermogrammes est plus délicate.

Dans de nombreux cas, on remarque que le caoutchouc se décompose en trois ou quatre étapes (voir annexe 3).

- Départ d'acide chlorhydrique aux mêmes températures que les plastifiants et additifs.

Ce départ peut se faire en une ou deux étapes ; soit départ d'une partie des plastifiants puis départ d'acide chlorhydrique et du reste des plastifiants, soit départ du mélange acide chlorhydrique/plastifiants :

P_4 = pourcentage d'acide chlorhydrique.