

SUPPLEMENT TECHNIQUE

L'EMPLOI DE LA CASÉINE DANS LA PRÉPARATION D'AGENTS RENFORÇANTS POUR CAOUTCHOUC

par

G. GÉNIN

Ingénieur E.P.C.I.

On peut dire que le développement de l'industrie du caoutchouc, et en particulier l'utilisation de ce produit dans la confection des pneumatiques d'automobiles, ont été rendus possibles par la découverte des agents renforçants, dont l'incorporation dans la gomme, a augmenté dans de grandes proportions la résistance à l'usure des mélanges.

Pendant de nombreuses années, le seul agent renforçant efficace, pratiquement utilisé, a été le noir de carbone, c'est-à-dire le produit obtenu par la combustion incomplète de gaz naturel. Le principal inconvénient de ce produit est sa coloration noire et tous les produits renforcés au noir de carbone présentent donc une coloration noire, étant donné la proportion souvent importante de pigment qu'on introduit dans le mélange. Plus récemment, on est parvenu à produire des silices artificielles à particules extrêmement fines, ayant des propriétés renforçantes semblables à celles du noir, et dont l'emploi permet la préparation de mélanges blancs.

Enfin, plus récemment encore, des travaux ont été entrepris en différents laboratoires et en particulier à l'Institut Français du Caoutchouc, pour préparer des mélanges de caoutchouc à propriétés mécaniques élevées par l'emploi d'associations d'élastomères naturels ou synthétiques et de certaines résines synthétiques. On a constaté d'ailleurs, que le pouvoir renforçant de ces résines était augmenté si le mélange était préparé sous la forme de latex et si la résine était obtenue par synthèse au sein même de ce latex, le mélange étant ensuite coagulé pour la fabrication de caoutchouc solide. Des essais effectués sur des mélanges vulcanisés préparés en partant de caoutchouc renforcé par des résines ont permis d'obtenir des produits ayant des propriétés mécaniques très voisines de celles des mélanges utilisés pour la confection des pneumatiques.

Le principal inconvénient de l'utilisation de ces résines réside dans leur prix élevé. D'autre part, comme l'incorporation de la

résine doit se faire dans le latex, il y aurait un grand intérêt, tout au moins dans le cas du caoutchouc naturel, à ce que cette incorporation se fasse sur les lieux mêmes de plantation, c'est-à-dire dans les pays de l'Extrême-Orient, afin que le producteur des mélanges n'ait pas à supporter les frais de la concentration du latex sur les lieux de production, d'expédition du latex concentré qui contient néanmoins une assez forte proportion d'eau et que les mélanges puissent être finalement fabriqués dans les pays producteurs.

Mais cette solution présente un autre inconvénient, elle exige en effet l'expédition sur les lieux de plantation, des constituants de ces résines, leur mise en émulsion et le mélange au latex de ces émulsions par des opérateurs qui ne sont généralement pas parfaitement outillés pour ce genre d'opération.

Pour surmonter ces multiples difficultés, on a donc cherché à utiliser comme constituants des résines destinées à renforcer les latex, des produits susceptibles d'être trouvés au voisinage des lieux de plantation et on a immédiatement pensé aux protides qui sont une des plus anciennes matières de base des premières matières plastiques apparues sur le marché : la galalith. Il existe en effet, à proximité des régions de culture, un certain nombre de matières premières riches en protides, qui seraient susceptibles d'être utilisées, qu'il s'agisse de protides d'origine animale fournis par les déchets de poisson ou par le lait, ou de protides d'origine végétale fournis par le traitement de graines de plantes croissant dans ces régions, telles que le ricin, le soja, l'arachide, et même les graines d'hévéa. On a également songé à utiliser la gélatine.

C'est dans cette voie que des recherches ont été entreprises par l'Institut de Recherches sur le caoutchouc en Afrique, sous la direction de M. R. CHÉRITAT, qui a fait une communication sur les résultats de ses travaux au XXXI^e Congrès de Chimie industrielle, en 1958. Nous avons emprunté à cette communication, les renseignements qui suivent.

Les études de M. CHÉRITAT ont principalement porté sur l'utilisation de la caséine, étant donné que c'est cette protéine qui a fait l'objet des travaux les plus complets en vue de la préparation de matières plastiques du genre galalith. Des recherches préliminaires ont permis de déterminer les conditions dans lesquelles le mélange de latex et de protéine, ainsi que des agents de durcissement de cette protéine, doit être préparé :

Au latex de caoutchouc, on ajoute une solution ammoniacale de caséine et après homogénéisation complète, le mélange est traité à un pH rigoureusement déterminé, par du formaldéhyde, du

glyoxal ou un autre agent durcissant, l'opération se faisant à une température et pendant un temps convenablement choisis. Dans ces conditions, il se produit une micro-floculation de la dispersion et le produit précipité est lavé, séché et malaxé. C'est au cours de cette dernière opération qu'on peut introduire les ingrédients nécessaires à la vulcanisation du mélange.

Des essais entrepris avec des proportions variables de caséine ont montré que l'optimum des propriétés mécaniques du mélange vulcanisé se situe pour une proportion de 28 à 30 p. 100 en volume de caséine durcie par rapport au volume du caoutchouc et il est intéressant de souligner que cette proportion correspond à peu près exactement à celle de noir contenu dans les mélanges renforcés au noir de carbone.

Dans l'ensemble, le tannage de la caséine par le formaldéhyde conduit à des résultats légèrement supérieurs à ceux obtenus par tannage au glyoxal et un produit renfermant 28 volumes de caséine tannée au formaldéhyde se compare très favorablement aux produits classiques à renforcement noir de carbone.

Propriétés des mélanges caoutchouc-caséine durcie

Une des principales propriétés des mélanges classiques de caoutchouc et de noir est leur échauffement qui se produit lorsque ces mélanges, employés dans la construction d'un pneumatique, subissent des déformations continues au cours du roulement du pneumatique. Cet inconvénient est particulièrement marqué sur les pneumatiques de poids lourd. Or, on a constaté que les mélanges de caoutchouc et de caséine ne s'échauffent que faiblement, comparativement aux mélanges caoutchouc-noir de carbone, ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

Pourcentage de caséine	Echauffement interne : augmentation de température de l'éprouvette pendant 30 mn
5	11° C
10	15° C
15	18° C
20	20° C
25	22° C
30	26° C
35	34° C
40	58° C
témoin (28 vol. de noir M.P.C.)	55 à 65° C

Par contre, les mélanges caoutchouc-caséine, après vulcanisation, ont l'inconvénient de présenter une résistance à l'usure par abrasion qui est sensiblement inférieure à celle des mélanges à base de noir de carbone contenant, par exemple, des noirs des qualités M.P.C. ou H.A.F. et ceci est un inconvénient lorsque ces mélanges sont employés pour la préparation de bandes de roulement de pneumatiques.

On a donc envisagé de préparer des mélanges mixtes contenant, à côté du caoutchouc et de la caséine, une certaine proportion de noir de carbone ou de silice. De tels mélanges présentent de bonnes propriétés mécaniques et bénéficient, ainsi que le montre le tableau ci-dessous, d'une augmentation sensible du module.

	Mélanges noir M.P.C.		Mélanges noir H.A.F.		Mélange silice Hisil 233	
	28 vol. noir seul	18 vol. noir + 10 vol. caséine	28 vol. noir	18 vol. noir + 10 vol. caséine	28 vol. silice	18 vol. silice + 10 vol. caséine
Résistance à la rupture kg/cm ² . . .	288	280	270	280	205	290
Module à 300 % kg/cm ²	115	100	116	133	59	92
Allongement maximum %	570	500	550	500	560	620
Résistance au déchirement kg/cm	120	156	170	150	137	153
Dureté shore A	63	65	63	65	70	63
Abrasion cm ³ /CV/h	320	418	325	417		615
Grasselli cm ³ /1 000	2,3	3	2,3	2,7		4,6

Emploi d'autres protéines

Parallèlement aux essais entrepris sur la caséine, d'autres essais ont porté sur l'utilisation de protéines d'arachide, de soja, de poisson, de baleine, ainsi que sur des gélatines. Les essais se poursuivent actuellement, mais le tableau ci-dessous donnent les résultats déjà acquis.

On pourra remarquer que certaines gélatines, l'arachide et le soja, ont des propriétés mécaniques intéressantes. Par contre, les portions solubles des protides de poisson et de baleine qui ont été essayés n'améliorent que faiblement les mélanges de caoutchouc dans lesquels elles sont introduites. On souligne cependant que ces protides sont des résidus solubles de fabrication de farine de poisson, donc des produits assez dégradés qui nécessiteraient une mise en œuvre spéciale. Des recherches sont en cours sur l'utilisation de ces produits, car sur le plan économique, les protéines de poisson sont particulièrement intéressantes par leur bas prix.

	Caséine	Gélatine	Arachide	Soja	Poisson	Baleine
Module 300 %	125	100	100	90	41	44
Résistance à la rupture kg/cm ² . . .	305	310	360	300	300	280
Allongement %	535	570	600	560	560	650
Déchirement Afnor kg/cm ²	104	80	105	80	70	60
Dureté Shore	65	60	55	57	45	47

On a également essayé d'exploiter une autre source qui peut paraître assez inattendue de substance protidique : le sérum de centrifugation du latex de caoutchouc naturel. Au cours de la concentration du latex d'hévéa par centrifugation, on récolte en effet, un résidu renfermant 5 à 10 p. 100 d'extrait sec contenant des protides et des matières minérales et ce produit peut également être utilisé comme agent renforçant. Cependant, les meilleurs résultats sont obtenus en ajoutant à cette source de protides, une légère proportion de caséine, ce qui peut refléter une certaine synergie entre les protides en présence.

Bien que les réactions qui peuvent s'effectuer entre la formaldéhyde ou le glyoxal et les protides ne soient pas connues de façon rigoureuse, on peut faire à leur sujet quelques hypothèses probables. Si l'on excepte le groupement CO-NH- qui participe directement au réseau moléculaire du protide et qui, de ce fait, est peu réactif, il reste cependant des groupes amines primaires libres, des groupes imines fortement réactifs vis-à-vis de la formaldéhyde, ainsi que des groupes amines secondaires, des groupes alcools, des groupes phényles, etc. En additionnant les proportions relatives de chacun

de ces amino-acides, il est possible de mettre en évidence une sorte d'indice de réactivité des protides, vis-à-vis du formaldéhyde ou du glyoxal. On obtient, par exemple, le classement suivant :

	Caséine	Gélatine	Arachide	Glycine de soja	Farine de poisson	Myo- globine de baleine
Lysine	8,20	4,60	3,70	6,90	8,80	15,90
Arginine	4,10	8,50	15	7,94	6	2,24
Phényl-alanine .	5	2,60	5,62	5,82	4,30	3,96
Sérine	6,30	3,20	2,10		2,90	2,69
1 ^{er} indice de réactivité . . .	23,60	18,90	26,42	26,42	22,50	24,79
Tryptophane . .	1,20	0	0,79		0,90	2,60
Histidine	3,10	0,70	2,10	1,90	3,10	11,12
Tyrosine	6,30	1	4,20	3,70	3,30	2,12
Proline	10,60	14,80				2,38
2 ^e indice de réactivité . . .	44,80	35,40	33,61	26,96	29,8	43,01

M. CHÉRITAT souligne que cet indice de réactivité classe les protides essayés dans sensiblement le même ordre que les propriétés mécaniques des vulcanisats correspondants. En règle générale, le taux de formaldéhyde fixé est assez faible, la caséine en fixerait 2 à 4 p. 100.

On a également constaté que la composition en acides aminés du protide ne semble pas être le seul facteur conditionnant la valeur des associations obtenues avec le caoutchouc. Divers essais ont montré que la grandeur moléculaire peut jouer également un rôle important. Si par exemple, on obtient de bons résultats avec une gélatine de masse moléculaire supérieure à 70 000, les gélatines techniques de masse moléculaire plus basse, de l'ordre de 5 000, ne semblent pas convenir. Enfin, la structure physique qui peut caractériser une organisation fibreuse ou globulaire intervient également.

En résumé, ces recherches, qui font partie d'un programme de travail établi par l'Institut de Recherches sur le caoutchouc en Afrique, l'Institut français du Caoutchouc, l'Institut des Recherches sur le caoutchouc au Viet-Nam et la Société Autonome de Recherches sur le caoutchouc, sous l'égide de l'International Rubber Research Board, montrent que l'association caoutchouc-caséine possède un bon niveau de propriétés mécaniques qui rendent la suite de recherches dans ce domaine très prometteuse.

SUMMARY

Use of caseine in the preparation of reinforcing agents for rubber

The association of caseine and rubber possesses a high level of mechanical properties which makes further research in this domain very promising.

Bulletin Analytique

(Revue)

Acide lactique et lactates-Lactose

Cash (W. D.), Semeniuk (F. T.) et Hartung (W. H.). — Catalyseurs au palladium. VIII. Catalyseurs préparés en présence de lactate de sodium. J. Org. Chem., 1956, t. XXI, p. 999.

La présence d'anions d'acides organiques lors de la réduction du palladium pour la préparation de catalyseurs d'hydrogénation obtenus par dépôt de palladium sur du charbon, permet de modifier sélectivement l'activité du catalyseur obtenu. On a, par exemple, préparé différents catalyseurs dans des solutions tampons de divers sels organiques et de leurs sels de sodium : acide mandélique, acide succinique, acide acétique, acide lactique, acide tartrique, et on a étudié l'action catalysante des produits ainsi obtenus.

Il semble que les acides organiques provoquent une modification dans l'espacement des centres actifs du catalyseur due à la formation d'un sel ou d'un complexe entre le palladium et l'anion de l'acide organique.

Tananaev (I. V.) et Shcheglova (E. P.). — Réaction des solutions aqueuses de nitrate de béryllium avec l'acide lactique. Zhur. Neorg. Khim., 1957, t. II, p. 1365.

On a étudié la réaction du nitrate de béryllium avec les acides oxalique, malonique, succinique, lactique, tartrique, citrique, maléique et salicylique, en déterminant la concentration en ions H de la solution. Le degré de réaction de ces acides avec l'ion béryllium divalent, permet de classer ces produits dans l'ordre suivant : acides oxalique, malonique > salicylique > maléique, citrique > tartrique > succinique > lactique.