

Zeitschrift: Bulletin de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber: Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band: 63 (1945-1948)
Heft: 266

Artikel: Le caoutchouc synthétique
Autor: Goldstein, Henri
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-273570>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 19.02.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Le caoutchouc synthétique

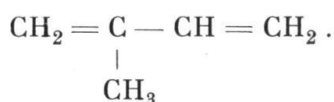
PAR

Henri GOLDSTEIN

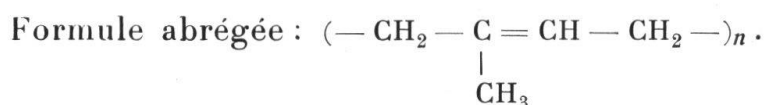
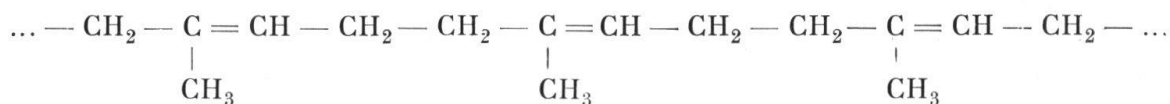
*Résumé d'une conférence faite le 21 novembre 1945
devant la Société vaudoise des Sciences naturelles.*

Le *caoutchouc naturel*, obtenu par coagulation du latex de certains arbres et plantes des régions tropicales (en particulier du genre *Hevea*), est constitué par un mélange d'hydrocarbures correspondant à la formule $(C_5H_8)_n$.

L'hydrocarbure C_5H_8 est l'*isoprène* ou méthyl-butadiène :



Les hydrocarbures constituant le caoutchouc naturel sont donc des *polymères de l'isoprène* ; ils résultent de l'union d'un grand nombre de molécules d'isoprène soudées bout à bout sous forme de longues chaînes (molécules filiformes) :

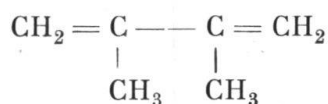


La valeur numérique de n varie dans de larges limites ; elle peut dépasser 6 000.

La *synthèse du caoutchouc* comporte la préparation de l'isoprène, puis la polymérisation de cet hydrocarbure ; bien que le procédé soit réalisable au laboratoire, il est inutilisable industriellement, le prix de revient de l'isoprène étant trop élevé. C'est pourquoi on a recours à des composés analogues beaucoup moins coûteux ; on renonce ainsi à obtenir un produit identique (au sens chimique du terme) au caoutchouc naturel ; pour les besoins de la pratique, il suffit en effet que le produit

obtenu possède des qualités équivalentes à celles du caoutchouc naturel, notamment au point de vue de la résistance et de l'élasticité.

Déjà pendant la première guerre mondiale, FRITZ HOFMANN, de la société allemande BAYER, a mis au point la fabrication d'un homologue de l'isoprène, le *diméthyl-butadiène* :



et sa transformation en ébonite (caoutchouc durci) synthétique. Plusieurs milliers de tonnes de ce produit ont servi à la construction de bacs d'accumulateurs pour sous-marins. Toutefois, comme le prix de revient était très élevé et que la fabrication de caoutchouc élastique par ce procédé n'a pas donné de résultats satisfaisants, la méthode a été abandonnée dès la fin des hostilités.

Les méthodes modernes prennent comme point de départ l'homologue inférieur de l'isoprène, le *butadiène* :



Le procédé utilisé par la société allemande *I. G. Farbenindustrie* est basé sur une série de réactions successives, dont les premières étaient connues depuis longtemps, tandis que les dernières ont exigé de nombreux travaux de mise au point. En chauffant la chaux vive avec du charbon, au four électrique, on obtient le *carbure de calcium* (I), qui est décomposé par l'eau en donnant l'*acétylène* (II) ; sous l'action de l'acide sulfurique dilué, en présence de sulfate mercurique comme catalyseur, l'acétylène additionne une molécule d'eau et se transforme en *aldéhyde acétique* (III) ; deux molécules de ce composé se condensent (par exemple, sous l'action d'un alcali dilué) en donnant l'*aldol* (IV) ; l'hydrogénation catalytique de l'aldol conduit au *butane-diol-1,3* (V) ; ce dernier donne finalement par déshydratation catalytique le *butadiène* (VI).

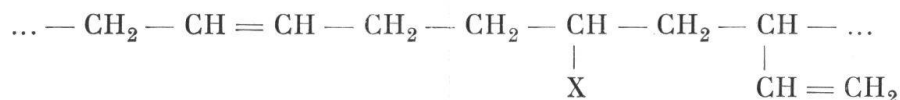
- I) $\text{CaO} + 3 \text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO}$
- II) $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$
- III) $\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CHO}$
- IV) $\text{CH}_3 - \text{CHO} + \text{CH}_3 - \text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$
- V) $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CHO} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$
- VI) $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} .$

Ce procédé est utilisé aussi aux Etats-Unis, où l'on emploie également d'autres méthodes de synthèse. Ainsi NIEUWLAND, de la société *Du Pont de Nemours*, condense deux molécules

sation en émulsion : le butadiène réparti, à l'état de fines gouttelettes, dans une solution aqueuse de savon ou d'un autre agent émulsionnant, est traité par un catalyseur approprié (peroxyde minéral ou organique), qui déclenche la polymérisation. Le caoutchouc est obtenu ainsi, lui aussi, à l'état d'émulsion dans la solution aqueuse, sous la forme d'un liquide laiteux analogue au latex naturel et utilisable de la même manière que celui-ci ; en particulier, l'addition d'une petite quantité d'acide provoque la coagulation.

La *vulcanisation* des bunas est effectuée d'après des procédés analogues à celle du caoutchouc naturel, par chauffage avec du soufre. Cette opération a pour effet d'établir des ponts transversaux, formés principalement par des atomes de soufre, entre les longues chaînes carbonées qui constituent le caoutchouc brut ; les molécules filiformes se transforment ainsi en un réseau tridimensionnel, dont la résistance est beaucoup plus considérable : c'est le *caoutchouc vulcanisé*. Une vulcanisation effectuée avec une forte proportion de soufre conduit à un produit rigide, le caoutchouc durci ou *ébonite*.

Au lieu de polymériser le butadiène seul, on préfère généralement préparer des *polymères mixtes* : on mélange le butadiène avec certains dérivés de l'éthylène, par exemple le *styrolène* ou le *nitrile acrylique*, et effectue la polymérisation par le procédé en émulsion. Les molécules de butadiène et de dérivé éthylénique s'unissent dans un ordre quelconque, en donnant des composés du type suivant :

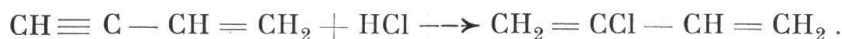


styrolène $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5$;

nitrile acrylique $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CN}$, $\text{X} = \text{CN}$

Le polymère butadiène-styrolène a reçu le nom de *buna S*, tandis que le polymère butadiène-nitrile acrylique est le *perbunan*. Ces produits se laissent travailler comme le caoutchouc naturel ; en particulier, ils sont vulcanisables par les mêmes méthodes. Le buna S a fait sensation à l'exposition internationale de l'automobile à Berlin en 1936, car il permet de fabriquer des pneus plus résistants à l'usure que ceux de caoutchouc naturel.

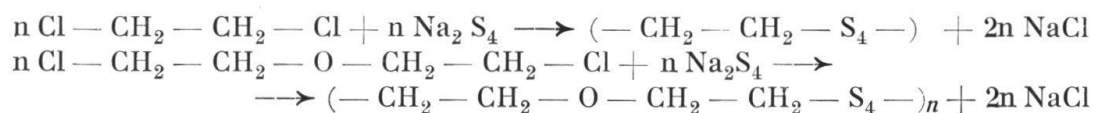
Le *vinyl-acétylène*, dont nous avons parlé plus haut, additionne une molécule d'acide chlorhydrique, sous l'action catalytique d'un mélange de chlorures cuivreux et d'ammonium, en donnant le *chloro-butadiène* ou *chloroprène* :



La réaction a été découverte par CAROTHERS, de la société *Du Pont de Nemours* ; ce chimiste a constaté que le chloroprène se polymérise spontanément déjà à la température ordinaire ; d'autre part, la polymérisation en émulsion donne d'excellents résultats. On obtient ainsi un caoutchouc synthétique, qui a été dénommé tout d'abord *duprène*, puis *néoprène* ; on en fabrique actuellement plusieurs variétés, désignées par des lettres. Le néoprène subit une transformation analogue à la vulcanisation déjà sous l'action de la chaleur seule ; on opère sans addition de soufre, mais il est toutefois préférable d'ajouter un oxyde métallique (zinc ou magnésium) ou une amine primaire. Comme dans les cas précédents, la vulcanisation résulte de la formation de ponts transversaux entre les molécules filiformes ; ces ponts sont constitués ici principalement par des atomes d'oxygène ou d'azote, selon que la vulcanisation est effectuée en présence d'un oxyde métallique ou d'une amine ; il en résulte un réseau tridimensionnel beaucoup plus résistant.

En Russie, les bunas sont fabriqués sous les désignations de *caoutchoucs SKA* et *SKB* et le néoprène sous le nom de *soprène*.

Une autre classe de produits destinés à remplacer le caoutchouc sont les *thioplastes*. On les obtient, d'après PATRICK, en chauffant un *dérivé dichloré*, par exemple le chlorure d'éthylène ou l'éther éthylique dichloré, avec un polysulfure alcalin, généralement le *tétrasulfure de sodium* :



Ensuite on élimine une partie du soufre par traitement avec le sulfure, le sulfite ou l'hydroxyde de sodium ; les tétrasulfures polymères se transforment ainsi en disulfures correspondants. Ces produits sont dénommés *thiocols* aux Etats-Unis (*Thiocol Corporation*) et *perdurènes* en Allemagne (*I. G. Farbenindustrie*) ; les diverses variétés sont désignées par des lettres. La vulcanisation est effectuée, comme dans le cas du néoprène, par chauffage sans addition de soufre, mais en présence d'oxyde de zinc ; elle correspond, comme dans les cas précédents, à une réticulation des molécules filiformes.

Pour remplacer le caoutchouc dans quelques-unes de ses applications, on utilise aussi des *matières plastiques synthétiques*, par exemple les produits obtenus par polymérisation du chlorure de vinyle (*igélite*, *koroseal*), de l'isobutylène (*oppanol*) ou de l'éther acrylique (*plexigum*). Suivant le degré de

polymérisation, on obtient soit des masses résineuses utilisées en mélange avec le caoutchouc naturel ou synthétique pour l'isolement des câbles électriques, soit des produits rigides destinés à remplacer l'ébonite. A l'inverse du caoutchouc, ces composés ne sont pas vulcanisables et ils se ramollissent sous l'action de la chaleur ; on les désigne pour cette raison du nom de *thermoplastes* et on ne les considère pas comme des caoutchoucs synthétiques.

L'industrie du caoutchouc synthétique s'est développée rapidement tout d'abord grâce à l'autarcie, puis à la guerre ; la production annuelle, qui atteint environ 1 million de tonnes aux Etats-Unis et des chiffres assez importants en Russie, en Allemagne, au Japon, en Italie, etc., n'est pas loin d'égaliser celle du caoutchouc naturel d'avant-guerre. La concurrence du produit naturel n'est pas encore sensible, car les plantations d'arbres à caoutchouc, dont la plus grande partie sont situées en Malaisie britannique et dans les Indes néerlandaises, ont beaucoup souffert de la guerre et de l'occupation japonaise ; mais, dans quelques années, le rétablissement de leur production normale soulèvera certainement de graves problèmes, d'autant plus que le prix de revient du caoutchouc synthétique est beaucoup plus élevé.

Il n'y a toutefois pas lieu d'être trop pessimiste quant à l'avenir du caoutchouc synthétique ; en effet, le perfectionnement des méthodes de fabrication permettra d'abaisser le prix de revient ; d'autre part, plusieurs variétés de caoutchouc synthétique ne sont pas de simples succédanés du produit naturel, mais lui sont nettement supérieures. Ainsi certaines d'entre elles sont particulièrement résistantes à l'usure et sont appréciées des fabricants de pneus, courroies, etc. ; d'autres variétés ne gonflent pas au contact de l'essence et de l'huile : elles sont utilisées pour les joints d'appareils et les tuyaux soumis à l'action de ces liquides ; la résistance à l'ozone, qui joue un rôle important pour l'isolement des câbles à haute tension et des machines électriques, est nettement supérieure, pour certaines variétés, à celle du caoutchouc naturel ; il en est de même de la résistance à la chaleur ; d'autre part, grâce à sa teneur en chlore, le néoprène est ininflammable et est recommandé, entre autres, pour le matériel destiné à la lutte contre l'incendie.

Il est donc probable que la fabrication du caoutchouc synthétique se maintiendra sur une échelle importante, grâce à la qualité de certains produits.

Bibliographie.

- A. SCH., Kunststoffe in der Kabelindustrie, *Chem.-Ztg.*, 63, 721 (1939).
- ASM, Die Kautschuksynthese in den Vereinigten Staaten, *Chem.-Ztg.*, 60, 781 et 804 (1936).
- BAYER, Neuere grosstechnische Entwicklung der aliphatischen Chemie, *Angew. Chem.*, 54, 353 (1941).
- CAROTHERS et collaborateurs, A new synthetic rubber : chloroprene and its polymers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 4203 (1931).
- DENIVELLE, Les caoutchoucs de synthèse, *Bull. Soc. chim. de France*, [5] 7, 1 1940.
- HOFMANN, Wie es zur Synthese des Kautschuks kam ? *Chem.-Ztg.*, 60, 693 (1936).
- HOUWINK, Chemie und Technologie der Kunststoffe, Leipzig, 1942, Akad. Verlagsges., tome II, page 341 : SCHAEFER, Synthetische Kautschuke.
- HUNTENBURG, Chemie der organischen Kunststoffe, Leipzig, 1939, Barth, page 66.
- KIRCHHOF, Fortschritte auf dem Gebiete des Kautschuks und seiner synthetischen Ersatzstoffe, *Chem.-Ztg.*, 60, 721 et 745 (1936).
- KLUCKOW, Laboratoriumsverfahren zur Unterscheidung von natürlichem Kautschuk und seinen Austauschprodukten, *Chem.-Ztg.*, 65, 109 (1941).
- NIEUWLAND et collaborateurs, The controlled polymerization of acetylene, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 4197 (1931).
- PROSKE, Ueber Thiokol, *Angew. Chem.*, 52, 344 (1939).
- SPIELBERGER, Quellbeständige kautschukähnliche neue Werkstoffe : Thioplaste, *Chem.-Ztg.*, 63, 29 (1939).
- STADLINGER, Synthetischer Kautschuk auf der Internationalen Automobil- und Motorrad-Ausstellung in Berlin 1936, *Chem.-Ztg.*, 60, 193 (1936).
- STAUDINGER, Ueber die makromolekulare Chemie, *Angew. Chem.*, 49, 801 (1936).
- STM, Russischer künstlicher Kautschuk, *Chem.-Ztg.*, 60, 313 (1936).
- ZIEGLER, Die Bedeutung der alkalimetallorganischen Verbindungen für die Synthese, *Angew. Chem.*, 49, 499 (1936). — Ueber die Butadienpolymerisation und die Herstellung des künstlichen Kautschuks, *Chem.-Ztg.*, 62, 125 (1938).
-