



Département de Génie de Procédés

Rapport de soutenance

En vue de l'obtention du diplôme

de Licence professionnalisant en :

Génie Chimique

Thème :

*Fabrication des joints adhérisation
caoutchouc-métal destinés au secteur
pétrolier*

Réalisé par :

- M^{elle} DAHMOUN Radia

Devant le jury composé de :

- M^r AKLIOAUT Hacem
- M^{me} LATRECHE Sadjia
- M^{me} MERAKCHI Akila

Président

Examinatrice

Encadreur

Tuteur de l'entreprise :

- DOKARI Aicha

Chef de service technique (PLYCAD)

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le tout puissant, pour m'avoir donnée la force et la patience d'accomplir ce travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à ma promotrice Mme MERAKCHI qui a su diriger ce travail avec beaucoup de patience. Et je la remercie de m'avoir fait confiance, de m'avoir guidée dans mon travail.

Je tiens à remercier également le Directeur de l'entreprise POLYCAD Mr. Temim Abdelhamide de m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir si bien accueillie dans son unité.

Je remercie aussi chaleureusement le personnel de l'entreprise POLYCAD pour leur aide.

J'adresse également mes sincères remerciements, à tous les enseignants, qui m'ont donnée les bases de la science et ont contribué à ma formation.

Je remercie vivement les membres de jury qui ont accepté avec amabilité d'examiner mon travail.

Je remercie enfin, mes amis et ma famille pour leur soutien sans limites et pour m'avoir encouragée tout au long de ce travail.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse,
qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite ; à ma mère.*

*A mon père ; qui est mon ombre durant toutes les années des études ; et qui a
veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

Que dieu les garde et les protège.

A Madame MERAKCHI

A mes sœurs et mes frères

A tout ma famille sans exception

A mes amies : Leila, Katia, Hania, Karima

Et à tous ceux qui m'ont aidé.

Radia

INTRODUCTION

Les élastomères sont des substances macromoléculaires, naturelles ou synthétiques, qui possèdent d'élasticité caoutchouteuse. Ces élastomères ne sont jamais utilisés à l'état brut. Avant de les transformer, des ingrédients (des charges, des plastifiants, des agents de protection, gonflants...) y sont ajoutés afin de faciliter la mise en œuvre et donner au produit final les propriétés voulues.

La production mondiale des élastomères a été de 20,7 millions de tonnes brutes en 2005, mais ce chiffre peut être doublé si l'on parle de consommation en pièces finies puisque les élastomères sont utilisés « formulés », c'est-à-dire renforcés, plastifiés, protégés et vulcanisés. Le caoutchouc naturel représente à lui seul près de 40% de la consommation mondiale de caoutchoucs.

Les élastomères occupent une bonne place de choix dans l'industrie de caoutchouc car ces utilisations sont multiples dans plusieurs domaines. Dans l'automobile elle-même sous la forme de joints, de liaisons élastiques, de tubes et de tuyaux, de membranes ou de dispositifs antivibratoires, ainsi que dans l'industrie pétrolier : essuie tige, protecteur de filetage, tétine, joints de portes, joints toriques, joints à lèvres, garniture de joints pour pompe bsb, joints avec une bague métal. Dans les transports, dans l'industrie électrique, mécanique... . Les élastomères peuvent être associés à d'autres matériaux tels que les métaux, les textiles et certaines matières plastiques.

Au cours de ce stage au département technique de l'usine POLYCAD, j'ai pu m'intéresser à la fabrication des joints destinés au secteur pétrolier en caoutchouc et métal (l'adhésion caoutchouc – métal). Ces joints sont fabriqués en caoutchouc NBR 80°A car ces propriétés sa marche avec le domaine d'application, ils résistent aux huiles, solvants et graisses, ils sont imperméables aux gaz.

Le présent travail s'articulera autour de deux parties principales : la première consiste en une partie théorique qui se compose de deux chapitres. Le premier chapitre présente une présentation de l'entreprise POLYCAD et le deuxième chapitre donne des généralités sur les élastomères et les principaux additifs ajoutés aux formulations de caoutchouc. La deuxième partie de ce travail est une partie pratique qui s'intéresse aux étapes de fabrication des joints destinés au secteur pétrolier.

CHAPITRE I

*Présentation de
l'entreprise POLYCAD*

SARL POLYCAD était créée en 1994 par Mr TEMIM Abdelhamide, ancien cadre dirigeant du secteur de la pétrochimie. POLYCAD a entamé son activité en fabriquant les joints et les pièces techniques en caoutchouc et plastique destinés aux différents secteurs industriels : agriculture ; hydraulique ; secteur pétrolier ; véhicules lourds et légers.

Son domaine d'excellence reconnu, acquis après plus d'une décennie d'existence est celui de l'étanchéité son savoir faire en couvrant les procédés conventionnels de transformation suivants : études, extrusion, moulage, compression, garnissage de cylindres et de rondelles tronçonnées, finition, découpe... L'entreprise est en cours de mise à niveau dans le programme MEDA avec EDPME et s'étale sur le programme de certification ISO.

I.1. Objectifs de POLYCAD

- Adapter l'approche commerciale à chaque marché cible.
- La flexibilité à fin de s'adapter à la diversité de la demande.
- Assurer une synergie entre le commercial et le marketing.
- Une meilleure analyse des besoins de la clientèle.
- L'interdépendance clients-fournisseurs.
- Le développement de nouvelles technologies.
- Acquisition d'un laboratoire de contrôle qualité en 2018.

I.2. Compétences et Moyens

A travers sa présence commerciale, **POLYCAD** assure une assistance technique et un accompagnement de la clientèle pour déterminer le meilleur rapport Qualité/Prix « qui a permis la fidélisation de ces derniers ».

Le mode de production permet de répondre aux demandes en pièces unitaires ou de grande séries, peut aussi proposer et concevoir des solutions clés en mains, avec l'accompagnement jusqu'à la réussite; les conseils aux clients couvrent l'aspect fonctionnel du produit ou son mode de mise en œuvre. L'objectif étant de trouver la meilleure solution au meilleur coût.

I.2.1. Compétences

- **Le bureau d'étude** : la conception du prototype et la validation technique.
- **Le service commercial** : disponibilité, conseil et écoute du client.
- **La production** varie selon la demande du client (petites, moyennes et grandes séries).
- **Service qualité** : la garantie de conformité et de fiabilité des fabrications.
- **La logistique stock** : sécurité, respect des délais, livraison juste à temps.

I.2.2. Moyens de production

POLYCAD utilise les méthodes et le matériel suivants pour obtenir un produit de bonne qualité pour satisfaire ses clients.

- 16 Presses Compression de 40 à 250 Tonnes.
- 01 Presses à découper 18 Tonnes (USM)
- 01 Cylindre mélangeur externe 40 kg et un Tour de refroidissement.
- 01 Presse d'emboutissage 16 Tonnes, (made in POLAND KT).
- 01 Guillotine découpe balles de caoutchouc.
- Equipements d'usinage pour réalisation moules (LACFER MAKILEZZO).
- Equipements d'utilité (Compresseurs d'Air) (ATLAS COPCO)
- 01 Groupe électrogène 150 KVA (EL Djarissi Motors Company)
- 01 Machine d'emballage en Skin-pack (ADOLF JLLIG)
- 01 Sableuse pour pièce adhésivée métal caoutchouc (SCHNELDER air-système)

I.3. Matériaux utilisés

Les différents matériaux utilisés par et transformés au sein de l'entreprise sont les suivants :

- NR : caoutchouc naturel.
- SBR: Styron butadiène caoutchouc synthétique.
- EPDM: éthylène propylène.
- CR : polychloroprène.
- Nitrile, bakélite, polyacétal, polyamide et polyuréthane.

I.4. Produits / Services

- Etanchéité : joints moteur, joints de porte, racleurs, cloches isolantes...
- Antivibratoire / Amortissement : plots de découpage, amortisseurs, appuis ressorts...
- Habillage/ Design : tapis de sol, soufflets de protection, capots...
- Environnement Extrêmes : patin de frein, impulseurs de pompe, membranes de vanne...
- Produits pétroliers : protecteur de filetage, joints de portes, joints à lèvres...

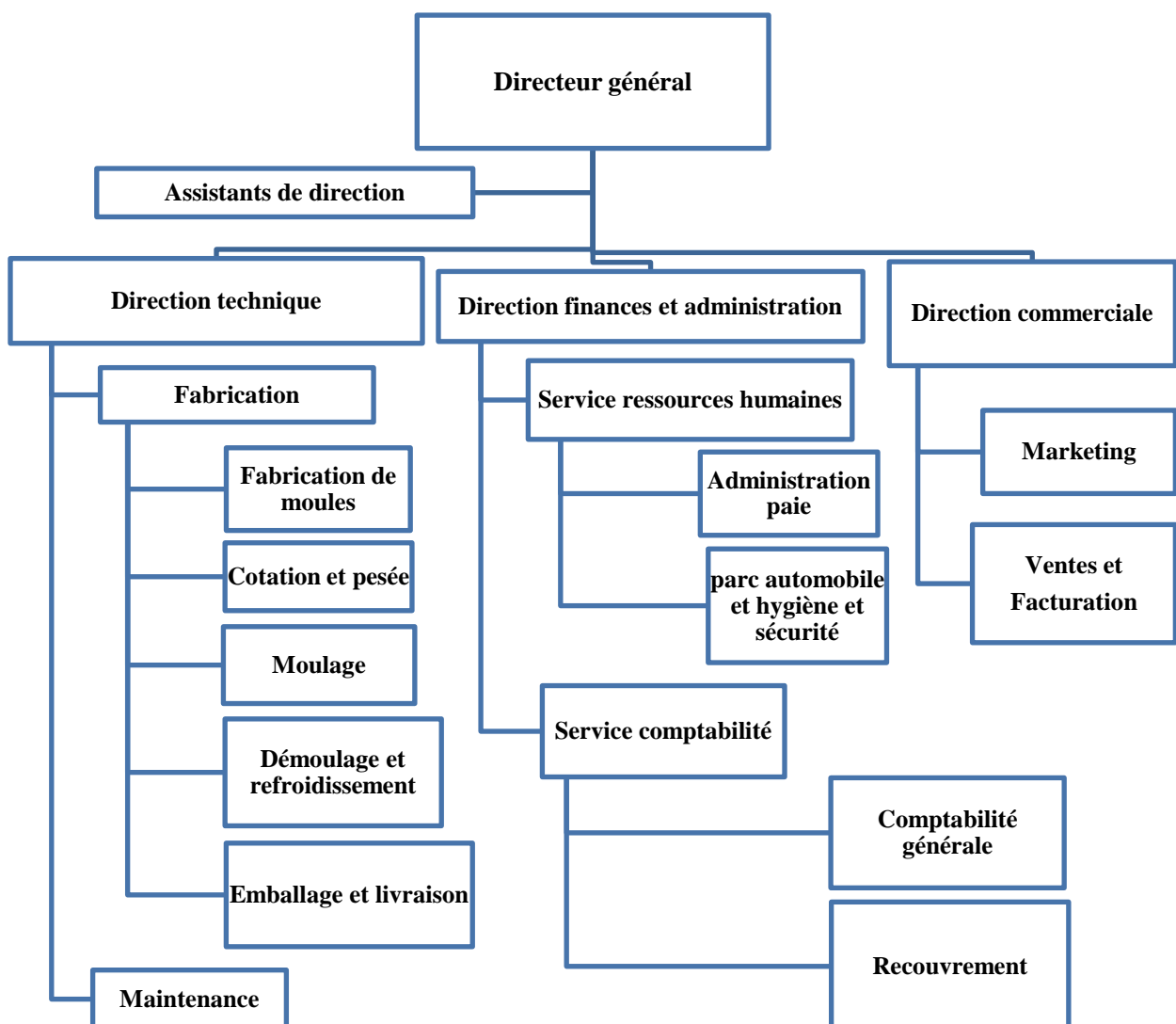


Fig. I.1. Organigramme de l'entreprise POLYCAD.

CHAPITRE II

Généralités sur les caoutchoucs

II.1. Historique

Au XVI^e siècle, les conquistadors voient les indiens d'Amérique jouer avec des balles aux rebonds étonnants. Ces balles sont moulées à partir d'un suc laiteux (latex) recueilli par saignée de certains arbres. Avec ce latex qui, en séchant, se coagule en gomme, les indiens imperméabilisent leurs vêtements et moulent sur des formes d'argile, des cuvettes, des bottes et même des poires à lavement.

Les indiens appellent ce suc : "Caoutchouc" de Caa = Bois, se de O-Chu= Pleurer

Deux Français Macquer et Hérisant découvrent des solvants capables de liquéfier la gomme coagulée : l'essence de térébenthine et l'éther. Cette composition est utilisée pour fabriquer des sodes médicinales.

En 1803, la première entreprise qui fabrique de caoutchouc sous forme de bandes est créée à Paris mais ces bandes deviennent poisseuses par temps chaud et cassantes par temps froid. Elles sont trop thermoplastiques.

1839, une bonne année vraiment, pour l'Américain Good Year, presque ruiné par ses recherches. Il découvre le moyen de rendre le Caoutchouc non poisseux, il suffit de mélanger le latex avec du soufre et de le chauffer. C'est la **vulcanisation**.

Les applications du caoutchouc vulcanisé se développent à une vitesse foudroyante, du tuyau d'arrosage au matelas pneumatique, du chapeau à la brassière de sauvetage.

En 1860 : l'Anglais William distille du caoutchouc. Il obtient ainsi un hydrocarbure très volatile à 5 atomes de carbone et hydrogènes. Il l'appelle « isoprène ».

En 1879, le chimiste français Bouchardat montre qu'il est possible de convertir l'isoprène en un solide analogue au caoutchouc.

En 1884 : Pilden réussit à fabriquer de l'isoprène par décomposition de l'essence de térébenthine, c'est le premier pas vers le caoutchouc synthétique.

En 1888, un vétérinaire écossais observant son neveu pédaler durement sur son vélo à pneus pleins, imagine un tube souple gonflé à l'air comprimé. Il dépose le premier brevet de pneu : c'est DUNLOP.

En 1916, démarrage de la première fabrique d'élastomères en Allemagne : Hofmann a remplacé l'isoprène par le Diméthyle Butadiène.

Après la guerre, les travaux de l'Allemand Staudinger montrent que le caoutchouc naturel est un thermoplastique constitué de macromolécules comprenant chacune environ 5000 molécules d'isoprène enchaînées.

Avant vulcanisation, les macromolécules sont enchevêtrées, pelotonnées sur elles mêmes comme autant de petits ressorts. Le matériau est très plastique, mais son élasticité est limitée. Par la vulcanisation, les atomes de soufre se combinent avec l'isoprène, créant ainsi des « ponts ». Le désordre initial a fait place à une structure « rétifée » moins plastique mais plus élastique. Il est désormais possible de fabriquer des élastomères à partir de produits disponibles en grandes quantités grâce à la carbochimie : butadiène, styrène, acrylonitrile.

La guerre lance à leur tour les USA dans la production d'élastomères, notamment dans la copolymérisation de styrène et de butadiène, qui donne l'élastomère S.B.R. (Styrène. Butadiène. Rubber). Le S.B.R est aujourd'hui l'élastomère le plus utilisé dans le monde. Grâce à lui, nos pneus durent plus longtemps se résistent mieux au dérapage sur les routes mouillées ou verglacées.

II.2. Les élastomères

Les mélanges à base de caoutchouc sont des systèmes réactifs polymères chargés qui doivent subir une transformation chimique pendant leur mise en forme pour leur permettre d'atteindre le niveau de propriétés requis pour leur utilisation finale. En effet, avant la transformation chimique appelée vulcanisation, ces matériaux ont une faible résistance à la déformation à température ambiante [1]. Les élastomères sont des matériaux amorphes dont la température de transition vitreuse est nettement inférieure à la température ambiante (de -110°C à -20°C selon le type d'élastomère) [2]. Ils font partie de substances appelées hauts polymères dont la principale caractéristique est la grande longueur des chaînes moléculaires qu'ils les constituent. Les élastomères possèdent une haute élasticité, déformables jusqu'à plus de 500% d'allongement tout en reprenant leur forme d'origine lorsque la contrainte appliquée disparaît [1]. Cette propriété est présente dans une large gamme de température (de -50°C à 150°C), ce qui explique leur dénomination d'élastomères [2]. La transformation chimique appelée vulcanisation consiste à créer des liaisons covalentes entre les chaînes macromoléculaires. Ces ponts améliorent les propriétés physiques et mécaniques des élastomères et donnent une véritable cohésion au produit fini. Le matériau ne peut plus s'écouler si bien que les produits finis gardent la forme dans laquelle ils ont été mis en œuvre et ce, de manière irréversible [3].

II.2.1. Différentes familles d'élastomères, structures et propriétés

L'histoire des élastomères commence par la découverte et l'observation d'une substance compacte, souple et résistante, issue de la sécrétion d'un arbre (Hévéa Brasiliensis) : le latex [4]. L'Hévéa Brasiliensis, originaire du bassin de l'Amazone, est maintenant implanté essentiellement en Asie du Sud Est (Malaisie, Indonésie, Thaïlande,...), mais également en Afrique (Libéria, Cameroun,...). Le latex est obtenu en pratiquant des saignées en spirale sur le tronc de l'Hévéa Brasiliensis (Figure 1). Il était vraisemblablement connu des Mayas et utilisé comme imperméabilisant des vêtements et chaussures ainsi que comme balle à jouer [2].



Fig. II.1. La récolte du caoutchouc



Fig. II.2. Hévéa brasiliensis.

La structure du caoutchouc naturel est constituée d'un groupe initial α , suivi de deux unités isoprène dans la configuration trans, d'une longue séquence d'unités isoprène dans la configuration cis et d'un groupe terminal ω . Les groupes initial et terminal sont dits être respectivement des protéines ou des acides aminés et des phospholipides.

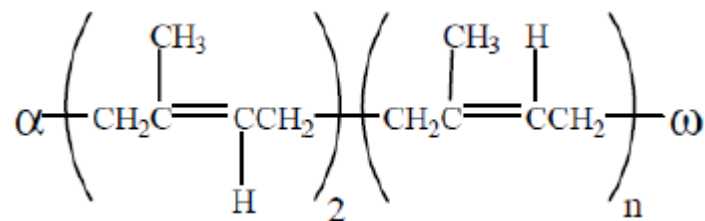


Fig. II.3. La formule chimique du caoutchouc naturel.

Les propriétés intéressantes du caoutchouc sont : une haute élasticité, une résistance à la traction élevée, ainsi qu'au déchirement et à la fatigue dans une large gamme de duretés. L'ensemble de ces propriétés permet de l'utiliser dans de multiples applications, en particulier les pneumatiques (poids lourds) et les pièces mécaniques antivibratoires (supports moteurs, étanchéité de véhicules de transport...) [2]. La consommation du caoutchouc naturel représente environ 42 % du marché mondial du caoutchouc pour l'année 2005 [5]. Notons que le caoutchouc naturel possède deux atouts environnementaux puisqu'il est constitué d'une matière naturelle renouvelable et que ses plantations constituent des puits de CO₂, principal gaz à effet de serre.

L'expansion rapide des besoins industriels actuels et en particulier les pneumatiques et les pièces automobiles, fait que la production de caoutchouc naturel ne suffit plus à la demande. Le recours au caoutchouc de synthèse, fabriqué à partir d'hydrocarbures, est donc nécessaire et représente 58% du marché mondial du caoutchouc [4]. Il existe une grande variété d'élastomères de synthèses qui possèdent des propriétés complémentaires de celles du caoutchouc naturel. Parmi les plus courants, on peut citer :

- Les copolymères butadiène-acrylonitrile ou caoutchouc nitrile (NBR), utilisés pour leur résistance aux huiles, solvants et graisses qui dépend de leur teneur en nitrile acrylique.
- Les copolymères d'éthylène et de propylène (EPM et EPDM), utilisés pour leur résistance au vieillissement.
- Les copolymères butadiène-styrène (SBR), utilisés pour leurs propriétés de résistance à la traction et à l'abrasion.
- Les polybutadiènes (BR), utilisés pour leur tenue remarquable dans les applications mécaniques à très basses températures. Les pneus, courroies, joints ainsi que d'autres pièces automobiles sont faits à partir de celui-ci.
- Les caoutchoucs butyl (IIR) et butyl-halogènes, en raison de leurs excellentes caractéristiques d'imperméabilité, sont utilisés en particulier pour les chambres à air et les pneus sans chambres. Ils sont également résistants à la chaleur, aux intempéries et à certains produits chimiques.
- Les polychloroprènes (CR), sont utilisés pour leurs propriétés mécaniques et leur tenue au vieillissement, aux flexions répétées et aux huiles aliphatiques [2].

II.2.2. Classification des élastomères

Les élastomères (naturels et de synthèse) sont classés en trois catégories [6] :

- **Les caoutchoucs à usages généraux** et non résistants aux huiles et aux solvants. Il s'agit du caoutchouc naturel (NR), du copolymère styrène-butadiène (SBR), du polybutadiène (BR), du poly isoprène de synthèse (IR), du copolymère de l'iso- butylène et de l'isoprène (IIR) et des Co- et ter polymères d'éthylène et de propylène (EPM et EPDM).
- **Les caoutchoucs à usages plus spécifiques**, présentant une bonne résistance vis-à-vis des liquides agressifs (solvants, acides, bases...), ainsi qu'un bon comportement à basse ou à haute température. Les deux plus importants sont les polychloroprènes (CR) et les copolymères butadiène-acrylonitrile (NBR).
- **Les élastomères thermoplastiques** comprenant les copolymères séquencés styrène-butadiène (SBS) et styrène-isoprène (SIS), les polyuréthanes (TPU), les copolyesters... Pour cette dernière catégorie d'élastomères, leur principale caractéristique est qu'ils présentent, à température modérée, des comportements similaires à celui des caoutchoucs vulcanisés, mais qu'ils peuvent être travaillés comme des thermoplastiques à température élevée. Tout ceci vient du fait qu'ils possèdent dans leur structure moléculaire des phases élastomères et des phases thermoplastiques. Ils sont utilisés, entre autres, pour la fabrication d'adhésifs, de pièces pour l'automobile et de pièces pour des appareils médicaux.

II.2.3. Les domaines d'application

Les élastomères sont présents dans de nombreuses applications de la vie quotidienne et occupent une place de choix dans l'industrie. Si les pneumatiques consomment plus de la moitié de la production des élastomères, on utilise aussi ces derniers dans un grand nombre d'autres secteurs industriels : dans l'automobile elle-même sous la forme de joints, de liaisons élastiques, de tubes et de tuyaux, de membranes ou de dispositifs antivibratoires, ainsi que dans l'industrie mécanique, dans l'industrie aéronautique, dans les transports, dans l'industrie électrique, dans le bâtiment, en médecine et en pharmacie, et même dans l'industrie pétrolier . Dans ces différentes applications, les élastomères peuvent être associés à d'autres matériaux tels que les métaux, les textiles et certaines matières plastiques.

II.3. La mise en forme des caoutchoucs

Il existe trois procédés pour la mise en forme des caoutchoucs : le procédé de calandrage, le procédé d'extrusion et le procédé de moulage-cuisson.

II.3.1. Le calandrage

Dans l'industrie du caoutchouc, le calandrage permet de mettre le mélange élastomère en feuilles minces (3 mm maximum) qui recouvriront ensuite des textiles ou des fils métalliques, donnant ainsi un composite. Afin de réaliser des feuilles de faible épaisseur, la technique est proche du procédé d'enduction consistant à déposer le caoutchouc sous forme liquide sur un support. Dans l'industrie du pneumatique par exemple, le calandrage est utilisé pour la réalisation des nappes de carcasses, des nappes de ceinture nylon et acier. Le calandrage sert aussi pour réaliser les bandes d'alimentation utilisées pour l'alimentation du procédé d'extrusion.

II.3.2. L'extrusion

Le procédé d'extrusion est la technique de fabrication de semi-produits la plus utilisée dans l'industrie du caoutchouc, notamment pour la réalisation des bandes de roulement. Cette technique s'est imposée pour plusieurs raisons. Tout d'abord, la complexité de certains profilés, nécessitant des moules complexes et donc très coûteux, interdit l'emploi du moulage. Ensuite, l'extrusion est la seule méthode permettant d'obtenir des pièces de grande longueur par rapport à leur section. Enfin, l'extrusion permet la production de pièces en continu, réduisant ainsi les coûts.

II.3.3. Le moulage-cuisson

Cette technique permet, à l'aide d'une presse et d'un moule, l'obtention de pièces de formes diverses de taille raisonnable. Cette technique permet d'obtenir, à l'aide d'une presse et d'un moule, un grand nombre de formes des pièces. Elle permet également l'insertion de supports ou renforts métalliques ou textiles dans les pièces moulées. Le temps de moulage dépend non seulement de la formulation du mélange mais aussi de la régulation thermique des

presses. Lors de l'opération de moulage, la forme de la pièce est donnée par l'empreinte du moule dans laquelle le mélange est déposé, transféré ou injecté. Le moule comporte au minimum deux parties, qui s'accostent selon un plan de joint. La presse fournit la pression nécessaire à la mise en forme. La chaleur permettant la vulcanisation est apportée, soit par transfert conductif à partir des plateaux thermo-régulés de la presse, soit par un système de chauffage intégré au moule. Le remplissage du moule peut alors s'effectuer selon trois méthodes :

- ✓ Moulage par compression.
- ✓ Moulage par transfert.
- ✓ Moulage par injection.

Le moulage par compression est le procédé le plus ancien et le plus répandu. Il se caractérise par les opérations suivantes : dans l'empreinte du moule, on place manuellement ou mécaniquement l'ébauche (Fig. II.4), dont le volume excède très légèrement celui de l'empreinte. Ainsi la matière va fluer et prend la forme de l'empreinte. Le moule est ensuite entrouvert pour permettre un dégazage de la matière. La vulcanisation s'effectue sous forte pression pour deux raisons : compacter le mélange et éviter que les volatils qui s'évaporent sous l'action de la chaleur ne rendent le produit poreux. Après la vulcanisation, l'ouverture du moule permet de récupérer le produit fini.

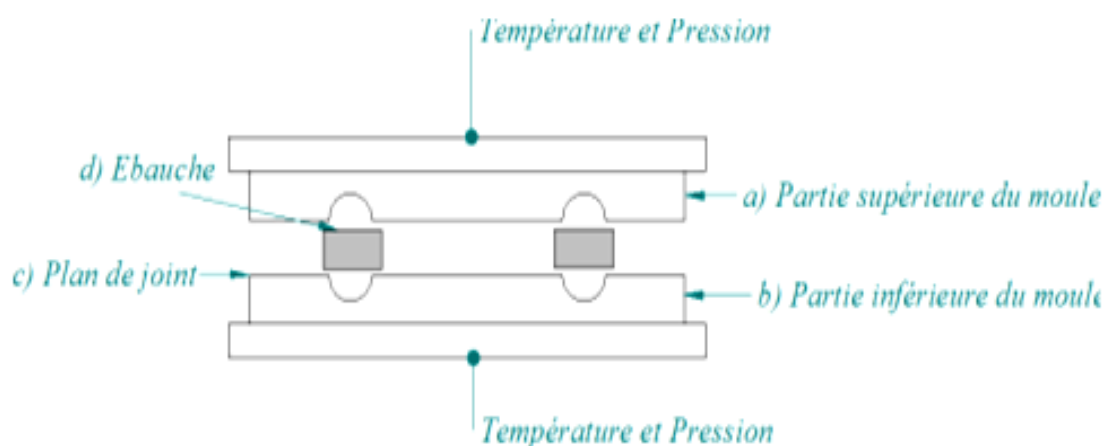


Fig. II.4 : Schéma de moulage par compression.

II.4. Les additifs

Les élastomères ne sont jamais utilisés à l'état brut. Avant de les transformer, des ingrédients y sont ajoutés afin de faciliter la mise en œuvre et donner au produit final les propriétés voulues. On parle alors de mélange d'élastomère dans lequel se trouvent, de façon générale, l'élastomère, des charges, des plastifiants, des agents de protection, un système de vulcanisation ainsi que divers ingrédients (gonflants, ignifugeants...).

En plus des élastomères et du système renforçant, divers agents protecteurs ainsi que le système de vulcanisation sont ajoutés à la formation des mélanges, la présence de ces additifs dans les formulations est absolument nécessaire et elle permet de faire varier considérablement leurs propriétés bien qu'ils aient par ailleurs certaines autres utilisations particulières [7].

Dans la préparation de gomme on utilise des différentes charges (additifs) pour l'amélioration du caoutchouc, chaque type de caoutchouc il a ses propres ingrédients à ajouter parmi ces mélanges de caoutchouc (NBR, SBR, EPDM, CR...) on s'intéresse sur les charges et les accélérateurs qui s'ajoutent à la gomme de Nitrile (NBR).

II.4.1. Les ingrédients de la gomme de Nitrile NBR

a) Noir de carbone

Ce ne sont pas des pigments minéraux, puisqu'ils sont constitués de carbone microcristallin finement divisé, mais ils ne sont pas considérés comme organiques car n'étant pas le résultat d'une synthèse chimique, ils sont très résistants à la lumière et aux intempéries et résistent bien à la chaleur (jusqu'à 300°C). Ils sont obtenus par combinaison incomplète du gaz naturel, ou de dérivés pétroliers. On distingue 3 grands types :

- ✓ **Le noir de fumée** : obtenu à partir de dérivés pétroliers, de granulométrie assez grossière ; de faible force colorante, de nuance bleutée ; il est assez peu utilisé.
- ✓ **Le noir au four** : obtenu à partir de dérivés pétroliers et gaz par un procédé amélioré de nuance bleutée sa force colorante et plus élevée que celle du noir de fumée.

- ✓ **Le noir Channel** : obtenu à partir de gaz ; d'un noir beaucoup plus profond que le noir de fumée, de nuance bleutée il est pratiquement plus fabriqué [8].



Fig. II.5 : Le noir de carbone.

b) Silice

La silice ou dioxyde de silicium est un solide minéral de formule brute SiO_2 constitué de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ liés par les sommets. Elle peut être synthétique ou naturelle, cristalline ou amorphe. C'est un matériau très largement répandu à l'état naturel dans les minéraux comme le quartz ou le sable et dans les plantes comme le bambou. Mais pour son usage industriel, la silice est plutôt d'origine synthétique et amorphe. La silice améliore la résistance à l'usure, la résistance au roulement, l'adhérence sur les sols mouillés et les sols froids. La silice dans le composé de la gomme améliore la traction sur pavé humide. Elle permet également au caoutchouc de garder sa souplesse sous de basses températures et de résister au durcissement avec l'âge. Sa formule chimique est SiO_2 .



Fig. II.6 : La poudre de silice.

c) Soufre

Le soufre utilisé comme agent de réticulation sert à empêcher l'écoulement du matériau après sa mise en forme. La réticulation se fait par cuisson (température de 150°C au minimum), pour apporter au système l'énergie nécessaire pour que des liaisons covalentes se

créent entre le soufre et les chaînes de l'élastomère. La réticulation permet de fixer la forme du matériau final. Lorsque le soufre est utilisé seul, la cinétique de réticulation est très lente. C'est pour cela que des agents activateurs et accélérateurs de réticulation sont ajoutés dans la formulation du mélange. Sa formule chimique est S_8 .



Fig. II.7 : Le soufre.

d) Oxyde de Zinc

L'oxyde de zinc occupe une place unique dans la mise en œuvre des caoutchoucs grâce à son exceptionnelle efficacité comme activateur des accélérateurs du processus de vulcanisation. Oxyde de zinc (ZnO), ou blanc de zinc est produit par oxydation des vapeurs de zinc pur ou par grillage des minerais oxydés du zinc. Il est employé comme un pigment dans les peintures, les vernis, et comme charge pour les matières plastiques et le caoutchouc. Il sert également dans l'industrie cosmétique, il entre dans la fabrication du verre, des pneumatiques. L'oxyde de zinc est aussi utilisé comme semi conducteur dans l'industrie électronique [9].



Fig. II.8 : Oxyde de Zinc.

e) CBS (N-cyclohexyl-benzothiazole-2-sulfénamide)

Le CBS est un accélérateur, il réduit de manière considérable le temps de vulcanisation. Sa formule chimique est $C_{13}H_{16}N_2S_2$. Son nom chimique est le N-cyclohexyl-

2-benzothiazole-sulfénamide. Le CBS doit être employé en présence d'acide stéarique AS. Cet agent permet de solubiliser le zinc issu de l'oxyde de zinc. Le stéarate de zinc produit peut ensuite former un complexe réactif avec le soufre et les amines du CBS. L'emploi de l'agent CBS requiert une attention particulière car le CBS n'agit pas seulement sur la vitesse de vulcanisation. En effet, le taux incorporé de cet agent agit également sur la densité de réticulation de la gomme. Il est par ailleurs nécessaire à l'activation des tétrasulfanes pendant la silanisation. La quantité de cet agent doit être maîtrisée [10].

Les accélérateurs de type sulfénamide sont bien connus pour leur sécurité de traitement exceptionnelle combinée à une activité d'accélération ultra-forte résultant en des vulcanisats de qualité supérieure. Les sulfénamides dérivés de différentes amines donnent des degrés variables de retard de grillage et d'activité accélératrice.

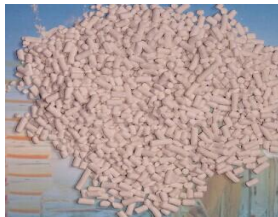


Fig. II.9 : L'accélérateur CBS

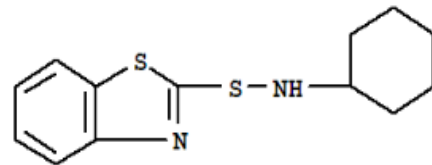


Fig. II.10 : Structure moléculaire de CBS.

II.4.2. La fonction des ingrédients [11]

- **Les élastomères de bases** (NR, SBR, EPDM, NBR ...) sont livrés en général sous forme de balles compactées, de granulés ou de feuilles empilées. Le plus souvent, les élastomères alimentent directement le mélangeur dans leur forme de livraison.
- **Les charges** (essentiellement les noirs de carbone et charges claires telles que la silice et le kaolin) ont pour rôle d'améliorer les propriétés mécaniques et de diminuer le prix de revient du produit fini (le prix de ces charges est généralement inférieur à celui du caoutchouc). Elles sont généralement livrées en poudre qui s'accompagne d'une quantité de fines particules qui agissent comme un lubrifiant dans le mélangeur.

- **Les plastifiants** (huiles minérales ou synthétiques) diminuent la viscosité des mélanges non vulcanisés et facilitent l'introduction des autres ingrédients ainsi que les opérations de mise en œuvre ultérieures (calandrage, moulage, extrusion...). Ils sont directement injectés dans le mélangeur. Leur absorption par le polymère varie selon le type de ce dernier. Cette étape est facilitée par l'utilisation des charges, dont une des caractéristiques est d'absorber les huiles.
- **Les additifs** (agents de protection, colorants, ignifugeants,...) peuvent être incorporés dans la machine sous forme de poudres, de granulés, de gel, ou apportés pré-mélangés à des polymères à basse température de ramollissement.
- **Les agents de vulcanisation** (agents à base de soufre ou de peroxyde organique), sous l'action de la chaleur, provoquent des réactions de pontage entre les chaînes d'élastomère formant ainsi des réseaux tridimensionnels qui permettent au matériau d'acquérir les caractéristiques de l'état élastique.

La vulcanisation nécessite : un apport d'énergie sous forme de chaleur, un agent de vulcanisation qui crée les ponts et quelquefois un activateur dont le rôle est de faciliter la réaction. Un inhibiteur peut parfois être additionné pour retarder le départ de la réaction de vulcanisation.



Fig. II.11 : Aspect des principaux constituants d'un mélange.

CHAPITRE III

*Fabrication des joints en
caoutchouc par le procédé
moulage-cuisson*

L'objectif de ce travail est la mise en forme du caoutchouc (mélange d'un caoutchouc naturel et un caoutchouc synthétique) par le procédé de moulage-cuisson pour fabriquer des joints adhérisation métal-caoutchouc destinés au secteur pétrolier. En premier lieu, on cite les matières premières utilisées pour fabriquer ces joints à savoir les matières premières utilisées pour la préparation de la gomme, les matières premières utilisées pour concevoir le moule et la matière première utilisée pour la conception des cercles en acier incorporés dans les joints. Comme deuxième étape, on va décrire les différentes étapes suivies pour fabriquer ces joints en caoutchouc.

III.1. Matières premières

a) Matières premières utilisées pour la préparation de la gomme

Les matières premières utilisées pour la préparation de la gomme sont : le caoutchouc naturel, le NBR synthétique (le caoutchouc synthétique), la silice, le noir de carbone, la duranite, le soufre, CBC et l'oxyde de zinc.

Les photos numériques et les spectres IRTF des deux caoutchoucs utilisés dans ce travail sont donnés dans les figures suivantes. Les spectres IR des deux échantillons ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de marque « JASCO FT/IR-4200, ATR PRO450-S », entre 400 et 4000 cm^{-1} .



Fig.III.1 : Le caoutchouc naturel (NR).



Fig.III.2 : Le caoutchouc synthétique (NBR).

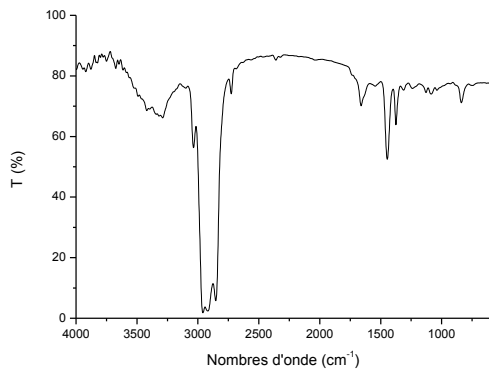


Fig.III.3 : Spectre IRTF du caoutchouc naturel.

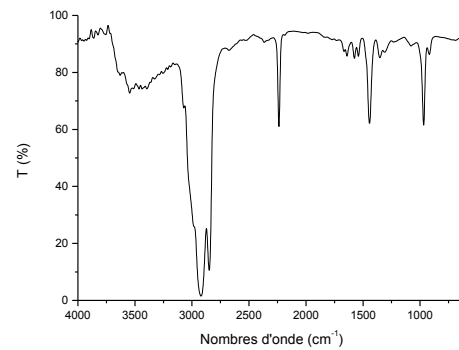


Fig.III.4 : Spectre IRTF du caoutchouc NBR synthétique.

L'analyse par spectrophotométrie IRTF nous permet de déterminer les groupements fonctionnels des deux caoutchoucs, attribués aux bandes les plus importantes, qui sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau III.1. Bandes caractéristiques des deux caoutchoucs naturel (CN) et synthétique (CS).

Bande d'absorption (cm^{-1})	Attribution de la bande	CN	CS
3250-3450	-N-H élongation	$3274,37 \text{ cm}^{-1}$	3387 cm^{-1}
2850-3000	C-H élongation	$2962,33 \text{ cm}^{-1}$	$2924,06 \text{ cm}^{-1}$
1640-1670	C=O élongation	$1666,36 \text{ cm}^{-1}$	$1637,66 \text{ cm}^{-1}$
Vers 1380	-CH ₃ déformation	$1363,16 \text{ cm}^{-1}$	$1363,16 \text{ cm}^{-1}$

Les différents additifs utilisés pour préparer la gomme Nitrile ainsi leur rôle sont donnés dans le tableau suivant.

Tableau.III.2 : Le rôle des additifs.

Additif	Structure chimique	Rôle
Oxyde de Zinc	ZnO	Activateur
Soufre	S ₈	Agent de vulcanisation
CBS	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ S ₂	Accélérateur
Noir de carbone	C	Coloration
Silice	SiO ₂	Améliorer la traction Résister au durcissement

b) Matière première utilisée pour concevoir le moule

L'acier rond Z200 est la matière première utilisée pour la conception du moule en acier. Ses propriétés physiques sont les suivantes :

- Densité: 7,7
- Module d'élasticité : 210 000 MPa
- Conductibilité thermique : 20 W/m/°C
- Coefficient moyen de dilatation en m/m°C : entre 20°C et 300°C : 11,0x10⁻⁶.

c) Matière première utilisée pour fabriquer les cercles incorporés dans les joints

La matière première utilisée pour fabriquer les bagues qui se trouvent à l'intérieur de joint bride c'est l'acier Z60. Ses propriétés sont les suivantes :

- Densité : 7,32
- Module d'élasticité : E=190÷210 [GPa]
- Coefficient de dilatation thermique : 11,7*10⁻⁶ °C⁻¹

III.2. Préparation de la gomme NBR(Nitrile) à une dureté shores 80°A

III.2.2. Formulation de la recette

La matière de base utilisée en production industrielle de caoutchouc est le résultat du mélange de différents produits : **une recette**. Conçue en laboratoire par le formulateur,

généralement un chimiste, cette recette varie selon le type de caoutchouc que l'on veut obtenir. Pour fabriquer le meilleur produit au plus bas coût possible, la formulation d'une recette de caoutchouc nécessite parfois de faire des compromis.

C'est à l'opérateur du mélangeur que revient la responsabilité de réaliser la recette de caoutchouc. Il s'agit d'une étape importante de la production puisque la qualité des produits qui sortiront de l'usine est directement liée à la qualité de ce mélange. La recette de caoutchouc à réaliser est fournie à l'opérateur du mélangeur sous forme de fiches de contrôle où sont inscrits les noms des ingrédients qui composeront le mélange, la quantité de ces ingrédients ainsi que l'ordre dans lequel ils doivent être incorporés dans le mélangeur. Cette recette comprend aussi des conditions d'opération des équipements de mélange.

L'opérateur dispose de différents instruments pour mesurer les ingrédients de la recette. Les poudres sont pesées sur des balances analogiques ou numériques. Selon le type de machinerie de l'usine, les huiles sont mesurées manuellement à l'aide d'une chaudière graduée ou mises dans le mélangeur à l'aide d'un système d'alimentation automatique. Les polymères sont pesés, au besoin, leur quantité est ajustée à l'aide d'une guillotine.



Fig.III.5 : Le mélangeur à cylindre.

III.2.2. Méthode de préparation de la gomme NBR(Nitrile)

La méthode de préparation de la gomme Nitrile est décrite ci-dessous.

- On coupe des morceaux de caoutchouc naturel et le NBR synthétique à l'aide d'une guillotine
- On pèse à l'aide d'une balance automatique 4 kg de NR et 7 kg de NBR.
- On fait passer chaque morceau de NR et de NBR tous seul dans un cylindre de mélangeur pour les ramouler et les rendra lisses. On laisse les deux matières de NR et NBR se reposer au moins 5 min.
- Après on pèse les quantités des additifs à ajouter pour améliorer le produit fini, on mélange toutes les poudres (silice, noir de carbone, oxyde de zinc) et on ajoute un plastifiant (environ 1 l de l'huile de gazoil).

Remarques

- L'huile est introduite dans certains mélanges pour réduire les coûts de production, diminuer l'efficacité des accélérateurs et faciliter la mise en œuvre sans diminuer propriétés physiques du matériau final.
- En mettre ZnO avec CBS et le soufre à la fin du mélange. N'on ajoutera jamais l'huile après les accélérateurs.

Les quantités des ingrédients ajoutés sont données dans le tableau suivant.

Tableau.III.3 : Les quantités des ingrédients de NBR.

Ingrédients	Quantité(Kg)
Le Noire de carbone	6 kg
La silice	2 kg
L'Oxyde de zinc	1 kg
La duranite	4 kg
Le soufre	1 kg
CBS	0.2 kg

III.3. La réalisation du moule

- a) **Etude :** Avant de concevoir le moule à utiliser pour fabriquer les joints de bride, une étude préalable doit être faite pour :

- Déterminer la matière première à utiliser pour concevoir le moule et qui résiste à une chaleur de 250-300°C et se trouve que l'acier rond Z200 a une bonne résistance à la chaleur.
- Déterminer toutes les dimensions et les détails de joint pour commencer la conception du moule.
- Déterminer la matière de caoutchouc de joint et pour quel domaine ce joint est destiné.

b) Conception du moule pour les joints de bride

La matière première utilisé dans cette fabrication c'est l'acier rond Z200. La méthode de fabrication de ce moule est la suivante : On coupe un morceau d'aciers ronds Z200 avec une scie mécanique (Fig. III.6) puis on le place dans un tour vertical pour faire la conception du moule.

Remarque : On a trois modèles de joint donc on a besoin de trois moule le grand, le moyen et le petit de diamètre de 4 pouce, 3 pouce et 2 pouce ; chaque 1 pouce égale à 24,5 mm.



Fig.III.6 : Scie mécanique.

c) Machine de tournage

Les mouvements cités ci-dessus sont communiquée simultanément à l'outil et à la pièce à l'aide d'une machine qu'on appelle TOUR. Il existe plusieurs types de tours, ils se

distinguent les uns des autres par leurs formes, dimensions, précision d'usinage, puissance et capacité de productions. Néanmoins, ils présentent sensiblement la même disposition générale d'agencement des organes mécaniques.

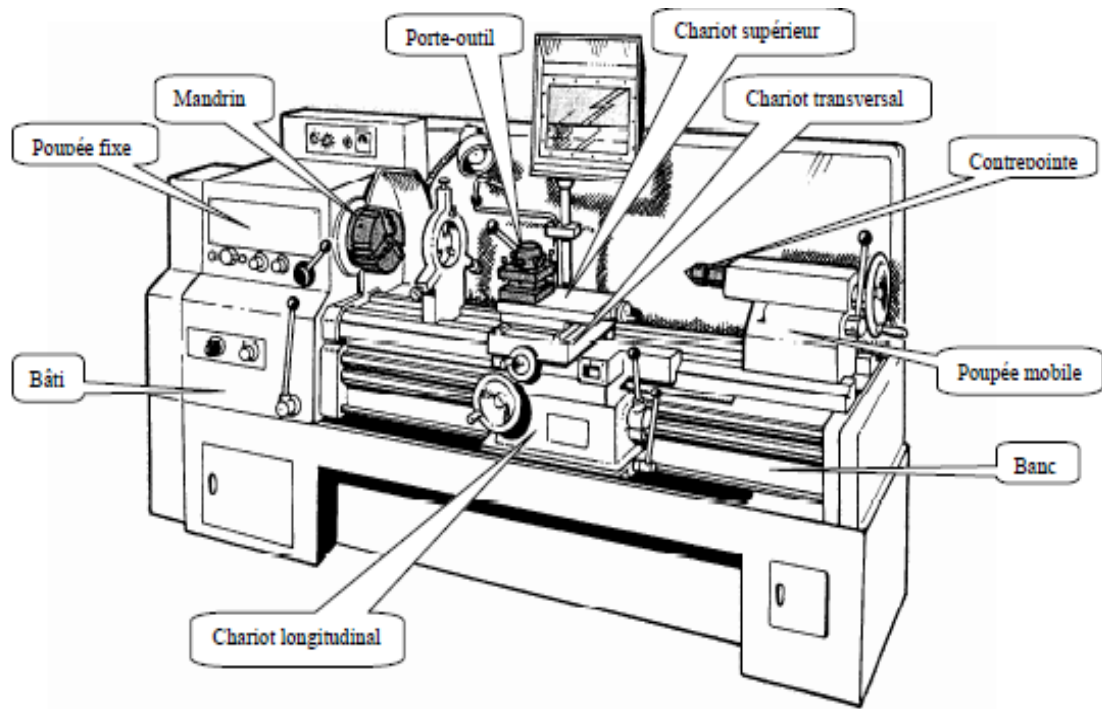


Fig.III.7 : La machine de TOUR.

Les images du moule en acier ainsi conçu sont données dans la figure suivante.



Fig.III.8 : Le moule.

III.4. Conception des cercles en acierZ60

La matière utilisé pour les bagues qui se trouvent à l'intérieure de joint de bride c'est l'acier Z60. Pour fabriquer cette pièce métallique, premièrement, on coupe un morceau de cet acier Z60 et on le place dans le tour pour faire l'usinage dans le but d'avoir des cercles qui se place à l'intérieur des joint (l'Adhésisation Caoutchouc / Métal). En deuxième temps, on étale les cercles avec une colle grise, après le séchage, on ajoute une autre couche de la colle noire, on laisse le cercle se sèchent pendant 24h pour les utiliser : ce précédé s'appelle le dégraissage de la pièce métallique.



Fig.III.9 : La pièce métallique.

III.5. La fabrication des joints de bride par le procédé moulage-cuisson

III.5.1. Méthode de fabrication, le moulage par compression

La méthode utilisée ici pour concevoir ces joints de bride est le moulage par compression. Le mode opératoire suivi est le suivant :

- On place le moule sur la presse pour le chauffer pendant 30 min à 200°C ;
- on prépare la gomme sous forme de fils, on met un morceau recoupé de mélange NBR 80°A dans un moule à deux pièces puis on ajoute la bague de métal au centre et on complète avec la gomme et on ferme le moule ;
- on met le moule sur la presse, et on applique une pression qui force le caoutchouc (gomme) à adhérer à la forme du moule et on laisse le joint cuire pendant 20 min.

- Le mélange excédentaire coule de chaque côté du moule et forme ce qu'on appelle une bavure.

Au cours de cette conception, des contrôles de dureté au niveau de laboratoire se font à l'aide d'un duromètre, il faut que la dureté soit 80°A.

III.5.2. Le produit fini

Les joints ainsi fabriqués sont destinés au secteur pétrolier pour l'accord des tubes ou tuyaux entre eux et pour la circulation du gaz. Ces joints résistent beaucoup plus aux huiles et aux hydrocarbures.



Fig.III.10 : Les joints adhérisation métal-caoutchouc.

III.5.3. Le schéma technique de la pièce (le joint)

Le schéma technique du joint ainsi fabriqué est fait en utilisant le logiciel **Solidworks** et donné dans la page suivante.

CONCLUSION

L'étude pratique réalisée dans ce travail a eu pour objectif de réaliser un moule en acier et préparer une gomme à une densité forte qui résiste aux produits pétroliers, pour la production des joints adhérisation caoutchouc- métal destinés au secteur pétrolier par le procédé de moulage-cuisson (vulcanisation).

D'après cette étude, il a été conclu que dans la préparation de la gomme Nitrile, le caoutchouc naturel joue un rôle très important dans les mélanges de la gomme et il résiste à la traction et à la déchirure, et on a conclu aussi qu'on peut jouer sur la dureté de la gomme en variant la quantité du noir de carbone ou celle de la silice. En effet, pour une forte dureté, on augmente les quantités de ces deux additifs et vers versa pour une faible dureté.

Le caoutchouc est une matière cassante en hiver et poisseuse en été, grâce à la vulcanisation, on peut fabriquer beaucoup de pièces dans tous les domaines et tellement élastique qu'il peut se tirer jusqu'à 10 fois de sa longueur et revenir à sa position initiale. Les joints occupent une bonne place dans le marché car ils sont trop utilisables presque dans tous les domaines.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] CH.OUDET, « polymère, structure et propriétés ». MASSOW ; Paris(1993).
- [2] IFOCA, «Groupe française d'études et d'application des polymères synthèse et technologie des élastomères », (1984).
- [3] R.DETERRE ; G.FROYER, «Introduction aux matériaux polymères » ; Paris(1997).
- [4] Syndicat National du caoutchouc et des polymères ; site web www.lecaoutchouc.com.
- [5] J.BSERIER, « Histoire du caoutchouc » ; des jonqueres, Paris (1993).
- [6] BRUNO VERGNES, « Caractérisation et lois rhéologiques d'élastomères chargés à basse température pour la simulation du procédé d'extrusion », thèse de doctorat, l'école Nationale supérieure des Mines de Paris ; 2014 ; page 287.
- [7] JEAN-PAUL BAILON ; JEAN-MARIE DORLOT, « Des Matériaux » ; réimprimée ;
- [8] BENBEKAI Asma, « Elaboration d'une formulation pour la production des raccords en PVC », mémoire de master, université Ferhat ABBAS, Sétif 1, 2015, p 56.
- [9] JEANNE MAGER STELLMAN, « Encyclopédie de sécurité et de santé au travail »
- [10] AMINE BENNANI, « Elaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice », thèse de doctorat, l'école nationale supérieure des Mines de Paris, 2006, p275.
- [11] ALICE CRIE, « Caractérisation et lois rhéologiques d'élastomères chargés à basse température pour la simulation du procédé d'extrusion », thèse de doctorat ; l'école nationale supérieure des Mines de Paris, 2014, p 287.