



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Quelques applications de la SBSE dans le monde du caoutchouc

Houria KHALFOUNE

**Maison de la Chimie
20 janvier 2011**





Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

SOMMAIRE

- **Le LRCCP**
- **Cycle d'une pièce caoutchouc**
- **Migration des éléments du caoutchouc dans l'eau**
- **Recherche de solvant polluant**
- **Origine de l'odeur « amande » d'un caoutchouc cru**
- **Etude de l'odeur dégagée par un matériau – corrélation avec les ingrédients**
- **Conclusions**



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

LRCCP : chiffres clés

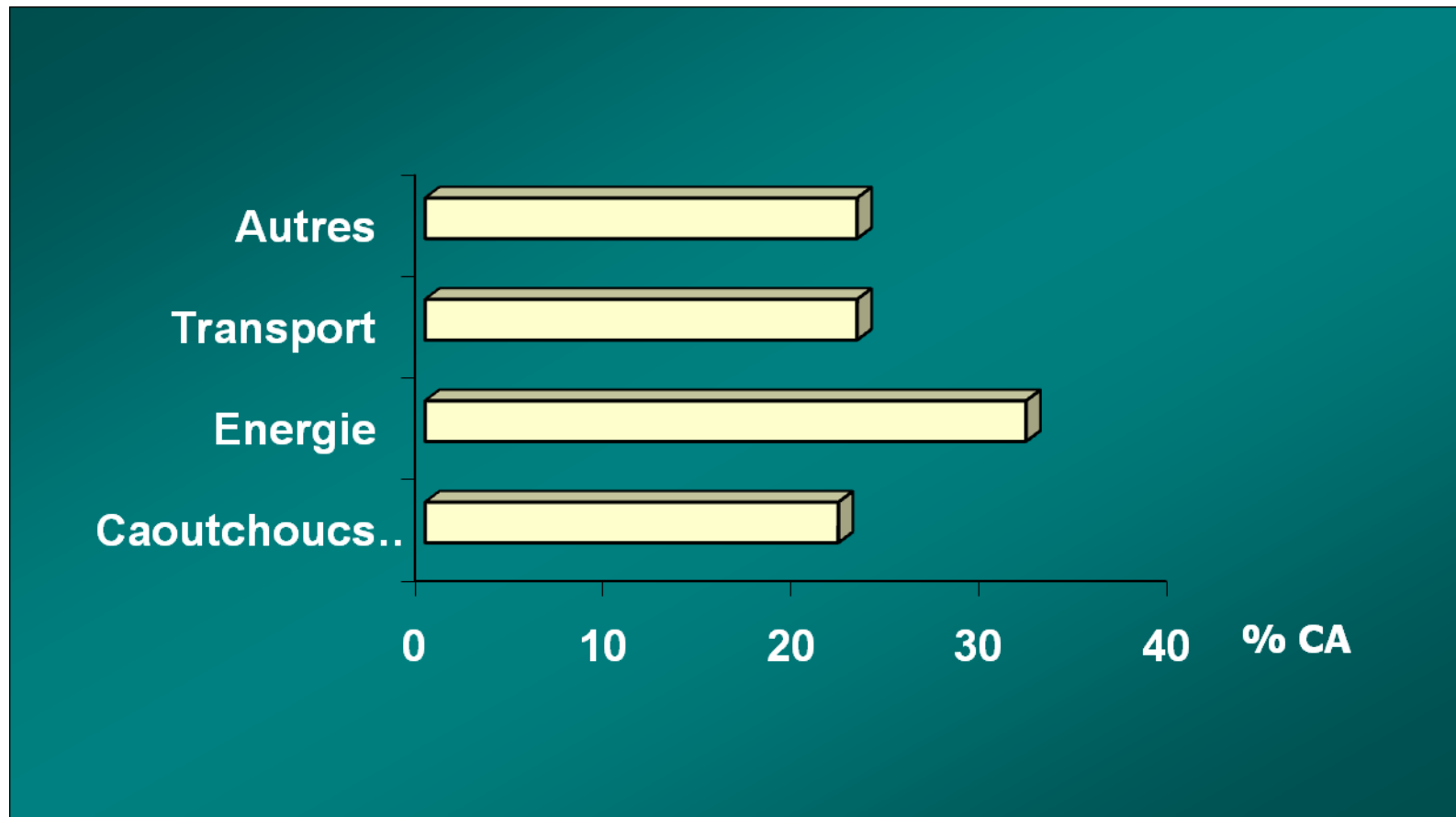
- **40 personnes dont 80% d'ingénieurs, docteurs, techniciens en physique, mécanique, chimie**
- **CA études privées : 3 millions d'€**
- **CA recherches : 1 million d'€ financé CETIM et SNCP**
- **1700 m² de laboratoires/1300 m² d'ateliers**
- **350 à 450 entreprises clientes par an**
- **Accréditation COFRAC selon la norme NF EN ISO/CEI 17025**
- **Agréments de grands donneurs d'ordre : EDF, SAFRAN...**



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Secteurs clients





Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Domaines de compétences

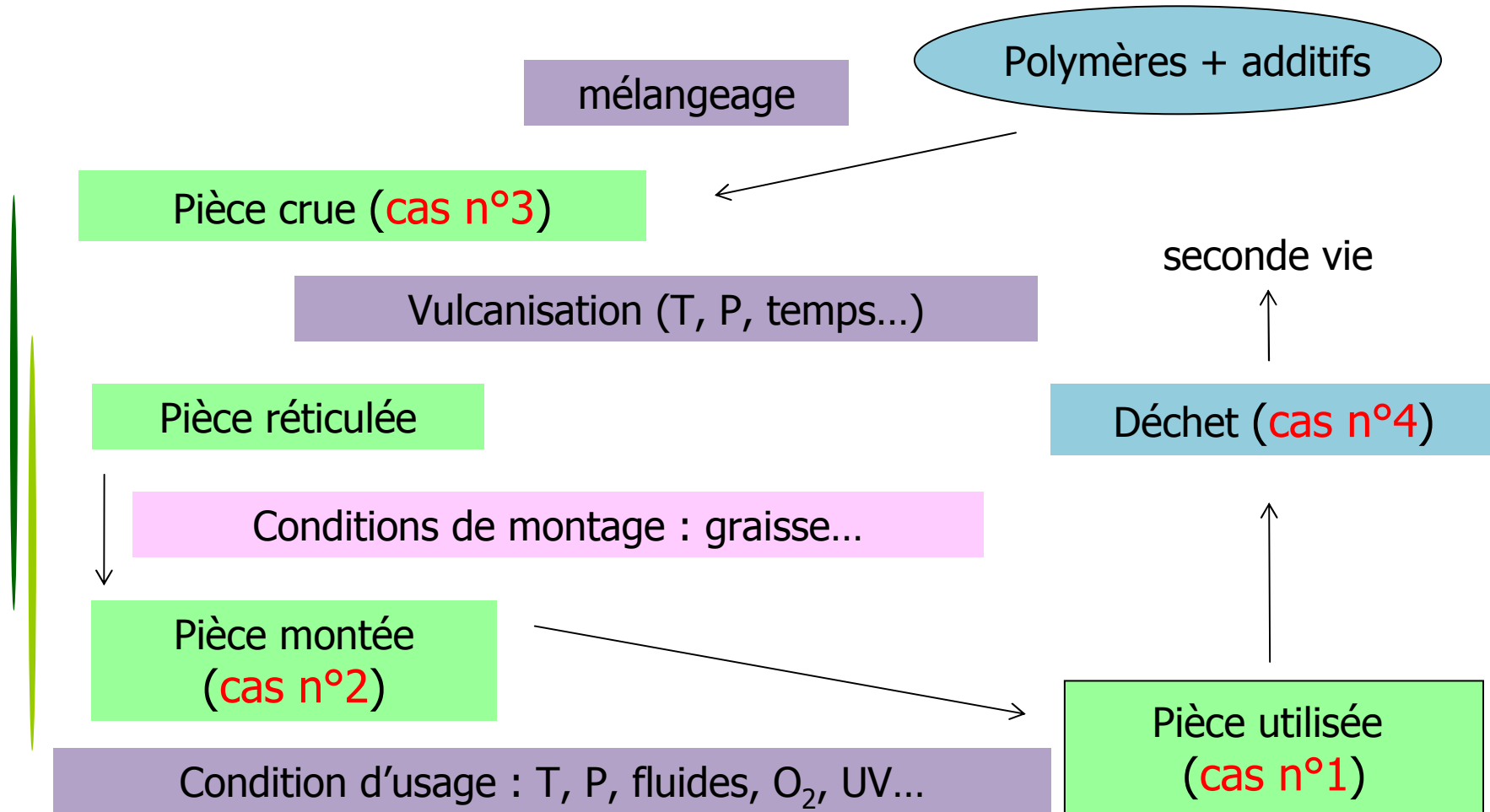
- **Conception des matériaux**
- **Mécanique des polymères**
- **Comportement à long terme des matériaux**
- **Essais, certification, homologation**
- **Analyse physico-chimique**
- **Expertises**
- **Assistance technique**
- **Veille & Valorisation scientifique**



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Cycle d'une pièce caoutchouc





Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Migration des éléments du caoutchouc dans l'eau (cas n°1)

Application : caoutchouc alimentaire, médical...

**Mise en contact : Arrêté de nov 1994
plaque de 50 cm² / 50 ml eau / 40°C / 24h**

Extraction : Twister 1h



Longueur 10 mm, épaisseur film : 0,5 mm

**Thermodésorption :
250°C, 10 min**





Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Migration des éléments du caoutchouc dans l'eau

	Nature	parts
Gomme	Néoprène WRT (CR)	100
Charges	Elastomag 170 (MgO)	4
	Noir de carbone	60
Protecteur	Octamine	2
Plastifiant	Di isooctyl sébaçate	15
Système de vulcanisation	Acide stéarique	0.5
	Oxyde de zinc	5
	ETU	0.75
	CBS	0.5



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Migration des éléments du caoutchouc dans l'eau

	Nature	parts
Gomme	Pernuban NT3445 (NBR)	100
Charge	Noir de carbone	65
Protecteur	TMQ	2
Système de vulcanisation	Acide stéarique	1
	Oxyde de zinc	5
	Soufre	0.2
	TMTD	2.5
	CBS	1.5



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Migration des éléments du caoutchouc dans l'eau

Mélange CR

Nom	n°CAS	origine probable
2-éthyl-1-hexanol	104-76-7	di isooctyl sébaçate
Diphénylamine	122-39-4	octamine



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Migration des éléments du caoutchouc dans l'eau

Mélange NBR

Nom	CAS	origine probable
Di sulfure de carbone	75-15-0	TMTD
Isocyanatocyclohexane	3173-53-3	CBS
Tétraméthylthiourée	2782-91-4	TMTD
2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine	147-47-7	TMQ



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Migration des éléments du caoutchouc dans l'eau

Conclusions

Produits issus :

- Système de vulcanisation (CBS, TMTD)
 - Protection (octamine, TMQ)
 - Plastifiant (di isooctyl sébaçate)



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Recherche d'un solvant polluant (cas n° 2)

**Dégraissage avec un solvant de pièces industrielles
A et B – Gonflement d'un joint d'étanchéité**

Mise en contact des 2 pièces avec un Twister, 24 h

Thermodésorption 100°C, 10 min

Thermodésorption directe du joint



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Recherche de solvant polluant

Conclusion

Détection de la **MEC** (solvant de dégraissage)
dans les 2 pièces
et dans le joint



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Origine de l'odeur « amande » d'un caoutchouc cru (cas n° 3)

Comparaison caoutchouc odorant par rapport au témoin non odorant

Twister : 24 h

Thermodésorption : 250°C, 10

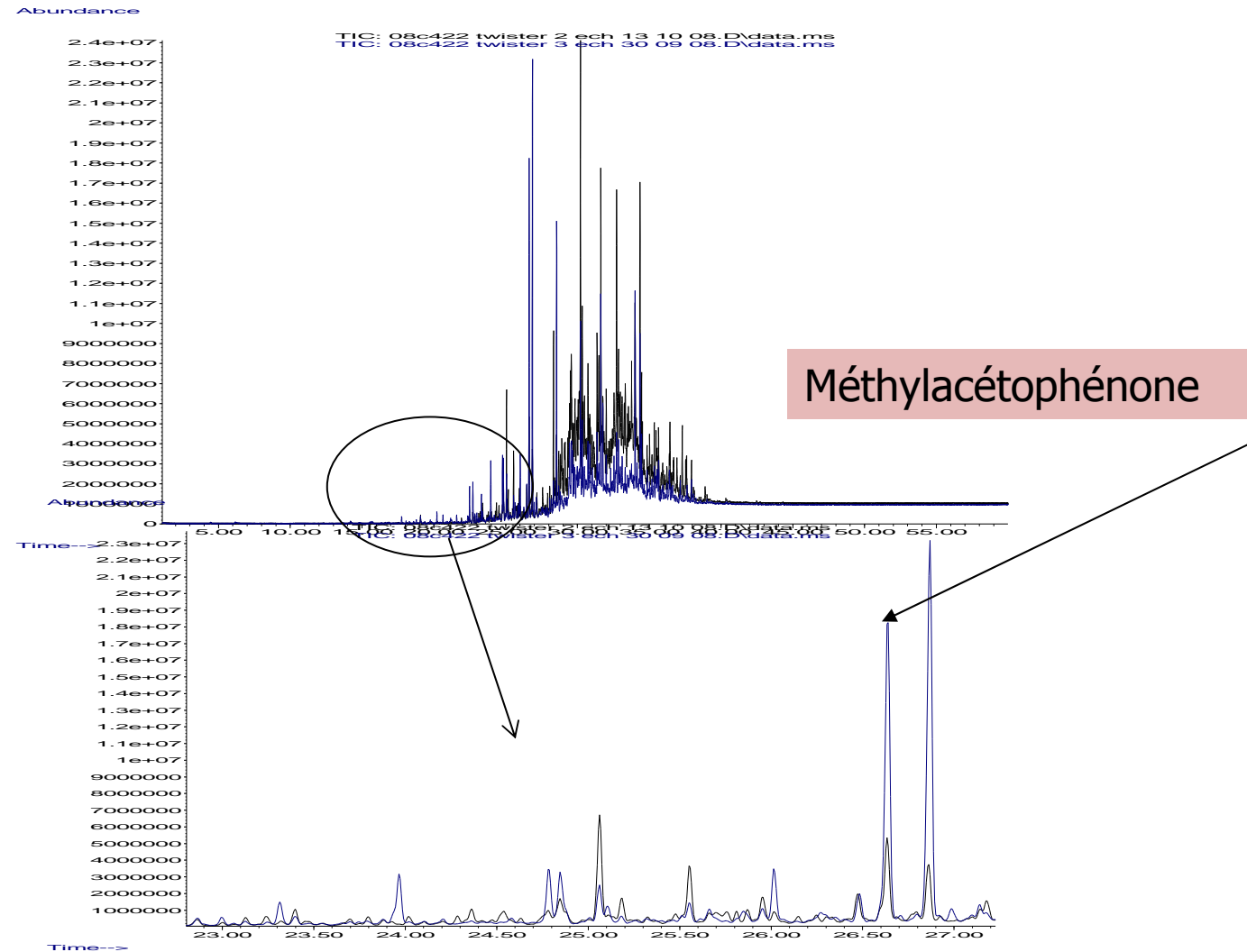




Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Origine de l'odeur « amande » d'un caoutchouc cru





Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Étude de l'odeur dégagée par un matériau - Corrélation avec les ingrédients (cas n° 4)

**Simulation du process : 130°C, 30 min,
refroidissement 1h**

Twister : 2 h

Thermodésorption : 130°C, 10 min



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Étude de l'odeur dégagée par un matériau - Corrélation avec les ingrédients (cas n° 4)

Substance chimique détectée	Nature odeur	Provenance probable
ter butyl amine	ammoniac	TBBS
isocyanatocyclohexane	âcre	CBS
dicyclohexylamine	poisson	DCBS
benzothiazole	aromatique	CBS, DCBS, TBBS
méthylisobutylcétone	légère odeur de camphre	6 PPD
aniline	âcre, amine	
diphénylamine	douce	



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Étude de l'odeur dégagée par un matériau - Corrélation avec les ingrédients (cas n° 4)

Conclusions

Molécules identifiées provenant :

- système de protection (6PPD)
- accélérateurs de vulcanisation (CBS, DCBS, TBBS)



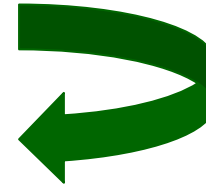
Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

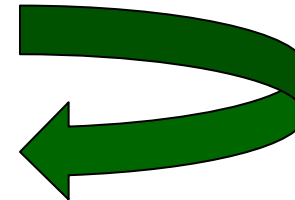
Conclusions

La technique SBSE aide à la caractérisation de **molécules**

- migrants dans des simulants
- odorantes
- toxiques



Identification des **additifs** du caoutchouc responsables de la formation de ces molécules



Substitution possible de ces additifs.



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Conclusions

MERCI DE VOTRE ATTENTION

Houria KHALFOUNE

khalfoune@lrccp.com

01 49 60 57 73

lrccp.com

60 rue Auber - 94408 Vitry sur seine

01 49 60 57 57



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Conclusions

- **Prochaines manifestations :**

Lundis de la Mécanique à Nantes, le 21 février 2011, sur le thème des systèmes de l'étanchéité

1/2 Journée Environnement organisée au LRCCP fin mars 2011

- **Venez également visiter notre nouveau site internet www.lrccp.com**



Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

Glossaire

6PPD : n (1,3 diméthylbutyl) n'phényl p phénylène diamine

TMQ : triméthyl dihydroquinoléine

Octamine ou octyldiphénylamine

Diisooctylsébaçate : DOS

ETU : éthylène thiourée

TMTD : disulfide tétraméthylthiurame

CBS : n cyclohexylbenzothiazyl sulfénamide

DCBS : n,n' dicyclohexylbenzothiazyl sulfénamide

TBBS : t butylbenzothiazyl sulfénamide

MEC :méthyléthylcétone

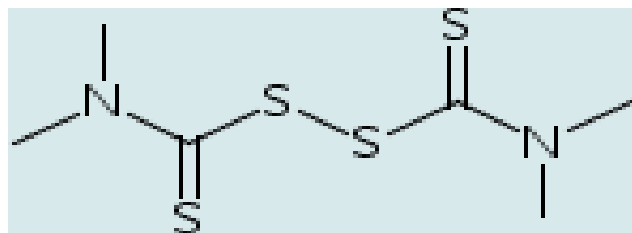
Méthylacétophénone



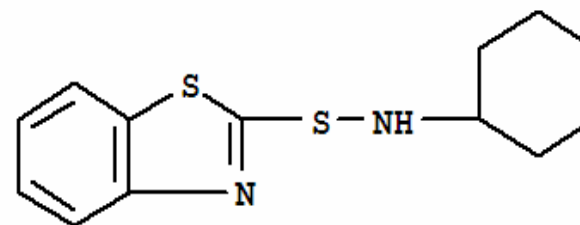
Votre partenaire polymère

Membre du réseau CTI

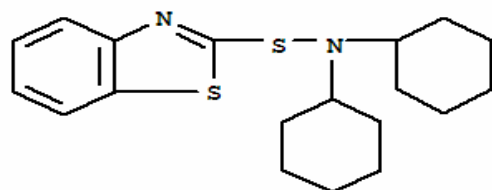
Glossaire



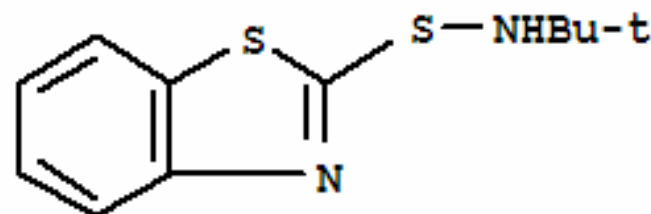
TMTD



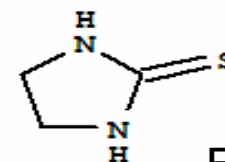
CBS



DCBS



DCBS



ETU

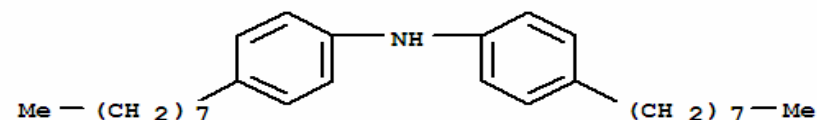
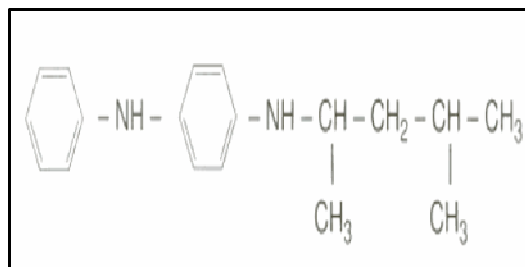


Votre partenaire polymère

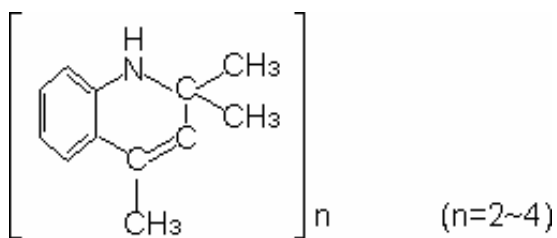
Membre du réseau CTI

Glossaire

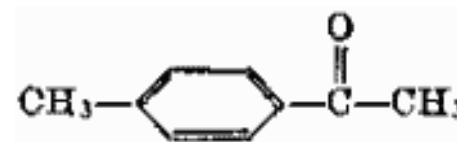
6 PPD



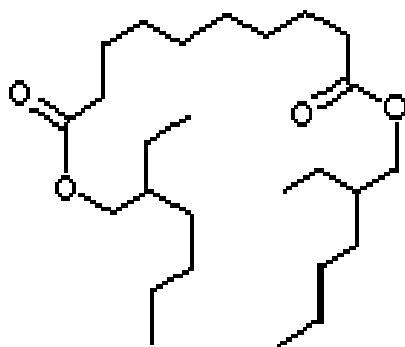
octamine



TMQ



methylacétophénone



DOS