



Votre partenaire polymère



Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

Claude JANIN

GFP

26 janvier 2012



Membre du réseau CTI



Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

- Introduction
- Le caoutchouc naturel - l'Hévéa
- D'autres plantes pour le caoutchouc naturel
- Les caoutchoucs synthétiques - Monomères C4 et C5
- D'autres élastomères biosourcés
- Les charges renforçantes
- Les plastifiants
- Les autres matières utilisées dans les formulations
- Le cas particulier des polyuréthanes

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

▪ Introduction - le caoutchouc un matériau formulé

- ✓ les polymères - élastomères
- ✓ les charges renforçantes ou non
- ✓ les plastifiants
- ✓ le système de vulcanisation
- ✓ le système de protection

En moyenne dans un objet en caoutchouc il y a moins de 50 % de polymères

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

▪ Introduction - Quelques caractéristiques de l'industrie française du caoutchouc

- 7,4 MM de CA (+ de 50% pneus)
- 2 leaders mondiaux (1 pneu, 1 caoutchouc industriel)
- 26 entreprises > 250 personnes
- 224 PME et TPE
- Une voiture moyenne contient 80 kg de caoutchouc (55% pneus, 45% caoutchouc industriel)

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

■ Le caoutchouc naturel

L'industrie du caoutchouc utilise environ 20 % de polymères biosourcés : le caoutchouc naturel

Dans les dix dernières années, le prix du caoutchouc naturel a varié entre 0,5 \$/kg et 6 \$/kg

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

■ Le caoutchouc naturel - l'hévéa

Le caoutchouc naturel est un polyisoprène avec un taux de liaisons cis > 99 %

Il contient du non caoutchouc (protéines en particulier).

Sa masse moléculaire est très élevée.

Il évolue au stockage. Nécessité de plastification.

Qualité particulière du caoutchouc CV

Du fait du non caoutchouc et de sa masse moléculaire, il cristallise sous tension. Compétition entre cristallisation et désenchevêtrement

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

■ Le caoutchouc naturel - l'hévéa

- ✓ Production : 11 millions de tonnes
- ✓ 3 pays produisent > 80%
- ✓ 35 millions de personnes vivent du caoutchouc naturel - Petites plantations
- 4 menaces :
 - Situation politique
 - Risques climatiques
 - Le palmier à huile
 - Le microcyclus Ulei

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

- **D'autres plantes pour le caoutchouc naturel**

- Une grande quantité de plantes sont capables de produire du latex de manière significative
- Deux plantes synthétisent + de 20% de latex :
 - Le guayule
 - Le dandelion - pissenlit russe
- La masse moléculaire du caoutchouc
- La séparation et la valorisation de la partie cellulosique

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

▪ Les caoutchoucs synthétiques

La production de caoutchouc synthétique s'élève à 13 MT.
Les principaux caoutchoucs :

- Styrène Butadiène Rubber SBR
- Polybutadiène
- EPDM
- Polyisoprène
- Butyl
- NBR et HNBR
- Caoutchoucs de spécialités

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

- **Les caoutchoucs synthétiques - monomères**

- Un point commun à beaucoup de ces polymères : des monomères en C4 et C5
- Problème de l'alimentation des steam-crackers avec du naphta et du gaz
- Évolution pour des raisons stratégiques et économiques vers des crackers au gaz
- Pénurie butadiène, isobutène, isoprène

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

- **Monomères par d'autres voies que le naphta**

➤ Le butadiène

- ✓ à partir d'éthanol obtenu par fermentation du glucose - procédés russes. L'éthanol peut être d'origine pétrolière
- ✓ à partir d'éthanol obtenu par traitement thermique de la biomasse et Fischer Tropsch. Syngas. Biomasse ou traitement de déchets
- ✓ à partir de glucose ou de la biomasse par fermentation - 2,3 butanediol, 1,4 butanediol, 1 butanol,...

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

- **Monomères par d'autres voies que le naphta**

- L'isobutène
 - ✓ à partir de l'isobutanol (glucose ou CO₂ par la voie isobutyraldéhyde)
 - ✓ à partir du béta pinène puis myrcène
- L'isoprène
 - ✓ synthèse biomimétique isopentylpyrophosphate par deux chemins fermentaires
 - ✓ à partir du limonène

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

- **Monomères par d'autres voies que le naphta**

- De nombreux projets industriels :
 - ✓ Goodyear/Genencor : Isoprène puis butadiène
 - ✓ Lanxess/GEVO : Isobutène puis butadiène
 - ✓ Michelin/Amyris : Isoprène
 - ✓ Michelin : Butadiène
 - ✓ Synthos/Global Bioénergies : Butadiène
 - ✓ Japon ? Chine ?
- De nombreux projets universitaires

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

- **Élastomères synthétiques**

Les élastomères synthétiques doivent passer au green non pas pour passer au green, mais par nécessité car le risque de pénurie en monomères est à terme bien réel.

Néanmoins Lanxess a annoncé la production d'EPDM vert sur son site brésilien de Triumfo.

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

■ Les charges

Deux types de charges dans le caoutchouc :

- Charges renforçantes : noir de carbone, silice, autres
- Charges de remplissage : craie, talc, kaolin, autres

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

▪ Possibilité de charges biosourcées

- Les travaux de Goodyear sur l'amidon - Concept BIOTRED en collaboration avec Novamont et BMW
- Le potentiel des charges cellulosiques
- Les charges obtenues à partir de la lignine
- Le riz comme matière première pour la silice
- Les charges issues de la pyrolyse du caoutchouc

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

▪ Les plastifiants pour le caoutchouc

- Problématique du remplacement des huiles aromatiques comme plastifiants
- Utilisation des huiles végétales
- Concept Héliocompound dans les pneus hiver de Michelin
- Des projets en cours

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

▪ Les plastifiants pour le caoutchouc

- D'autres études en cours en particulier avec l'huile de soja pour remplacer les huiles d'origine végétale
- Les plastifiants à base d'isosorbide en remplacement des phtalates

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

- **Les autres matières premières de caoutchouterie : le système de vulcanisation**

- Soufre
- Oxyde de zinc
- Acide stéarique - produit biosourcé
- Accélérateurs :
 - Produits bases aromatiques
 - Problématique aromatique pour biosourcé

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

- **Les autres matières premières de caoutchouterie : le système de protection**

- Antifatigue amines : même problématique que pour les accélérateurs
- Antifatigue phénoliques : potentialité de la base lignine

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

▪ Cas particulier des polyuréthanes

- Caoutchouc thermoplastique
 - Un diol de poids moléculaire élevé transformé en diisocyanate
 - Un extenseur de chaîne : amine pour polyurées ou diol pour polyuréthane
- Industriellement, de plus en plus de diols de poids moléculaire élevé d'origine végétale

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

▪ Le recyclage du caoutchouc

Historiquement en 1945, 40 % du caoutchouc utilisé en Europe était du caoutchouc recyclé, le caoutchouc régénéré obtenu par dégradation chimique du caoutchouc.

En 1990 moins de 2 %.

Les raisons :

- Prix des matières premières
- Pneu à carcasse radiale

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

■ Le recyclage du caoutchouc

- Réintégration du caoutchouc recyclé dans du caoutchouc neuf
- Problème de la récupération : mise en place en Europe pour les pneus - La déconstruction automobile

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

■ Le recyclage du caoutchouc

- Valorisation énergétique
- Valorisation matière après granulation : applications diverses. Terrains de sport, murs anti bruits, produits de remplissage

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

▪ Le recyclage du caoutchouc

- Réintégration des granulats dans du caoutchouc neuf
- Paramètre d'ordre 1 la taille du granulat
- Possibilité d'avoir des tailles fines de granulat par cryobroyage - Problème économique fonction du prix des matières premières
- Obtention de granulats de taille fine sans passer par le cryobroyage

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

■ Le recyclage du caoutchouc

- Compenser l'inconvénient d'une taille trop grosse par de l'activation :
 - Activation physique : surface
 - Régénéré par voie mécanique
 - Dévulcanisation
 - Activation chimique de surface
 - Utilisation d'un agent de liaison

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

▪ Le recyclage du caoutchouc

- Du caoutchouc dans d'autres matériaux que du caoutchouc :
 - ✓ Dans des thermoplastiques
 - ✓ Dans du bitume
 - ✓ Dans du ciment

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

■ Le recyclage du caoutchouc - la pyrolyse

- Trois produits issus de la pyrolyse :
 - ✓ Gaz
 - ✓ Huile
 - ✓ Noir de carbone
- Nécessité d'une valorisation matière
- Valorisation énergétique - Concurrence de la brûle directe

Au-delà du caoutchouc naturel dans l'industrie du caoutchouc

MERCI POUR VOTRE ATTENTION