

## Les élastomères silicones

Par A. RICHARD

Société Industrielle des Silicones, Paris\*

### Summary

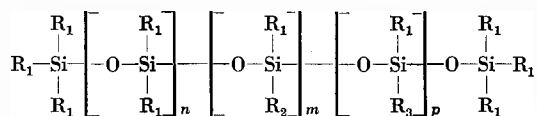
The first silicone rubber was made in 1945. Now there are two types of silicone rubbers: heat vulcanizing silicone rubbers and room temperature vulcanizing silicone rubbers. They have in common many properties but they are quite different in their nature and uses.

#### Heat vulcanizing silicone rubbers

The formulation of these silicone rubbers (stocks or pastes) is as follows:

Silicone gum	100 parts
Reinforcing fillers	15 to 55 parts
Semi-reinforcing fillers	0 to 100 parts
Vulcanizing agents	0,5 to 5 parts
Pigments	0 to 3 parts
Additives	0 to 10 parts

Silicone gums are linear high polymers, the general formula of which being as follows:



where:  $\text{R}_1 = -\text{CH}_3$   
 $\text{R}_2 = -\text{C}_6\text{H}_5$   
 $\text{R}_3 = -\text{CH}=\text{CH}_2$  or another organic radical.

The methyl radical is the most important, it can be used alone and is present in every gum.

The phenyl radical decreases the brittle point of the rubber.

The vinyl radical is present in a very little proportion (1 for 500 to 1000 methyl groups). The gums containing vinyl radicals give silicone rubbers with many improvements: ease of vulcanization and very good "compression set" without any other additives.

The fluoro-propyl or cyano groups bring oil and solvent resistance to the silicone rubbers.

The reinforcing fillers are quite exclusively very fine silica. They give to the rubbers their mechanical properties. There is probably a reaction between the filler and the silicone gum.

\* Adresse de l'auteur: Monsieur A. RICHARD, Chef du Service des Produits Nouveaux, Société Industrielle des Silicones, 10, avenue Franklin-D.-Roosevelt, Paris 8<sup>e</sup>.

On the contrary, the semi-reinforcing fillers are numerous. They are used to decrease the cost and to increase the hardness of the rubbers.

During the vulcanization, cross linkages are formed between the linear chain of the gum through the side groups attached to the silicon atom. The mechanism is not very well known and it might be different with the methyl and with the vinyl groups.

The main vulcanizing agents are: benzoyl peroxide, 2-4 dichlorobenzoyl peroxide, tertiary butyl perbenzoate, di-tertiary butyl peroxide and dicumyl peroxide.

There are few words to say on pigments and additives. Some additives are used to improve heat stability.

The interesting properties of heat vulcanizing silicone rubbers are: heat stability, weather and aging resistance, dielectric properties, chemical resistance. The mechanical properties are fair and the solvent resistance is poor except for the rubbers containing fluoro or cyano groups.

#### Room temperature vulcanizing silicone rubbers

Two types of RTV silicone rubbers are now available.

The first type is a two component silicone rubber. It is composed of a paste containing the silicone gum (generally a methyl gum with some hydroxyl groups), fillers and eventually pigments and a cross linking agent, and of a separated catalyst (generally an organometallic salt). The vulcanization occurs at room temperature when the catalyst is added to the paste.

In the second type called one component silicone rubber, the cross linking agent is the methyltriacetoxysilane and there is no catalyst. The vulcanization takes place at room temperature when the paste is exposed in a thin coat to the humidity of air.

The RTV silicone rubbers have properties similar to that of heat vulcanizing ones but they are a little less heat stable.

Silicone rubbers are young products and many improvements can be expected in the following years.

Sans vous refaire l'histoire désormais bien connu des silicones, je voudrais pour commencer, vous donner les dates qui ont marqué une étape décisive dans le développement des élastomères silicones, pour situer ces produits dans le temps.

- 1943 : Première fabrication industrielle des silicones par Dow Corning Corporation.
- 1945 : Commercialisation des premiers élastomères silicones par General Electric Company et Dow Corning Corporation.
- 1953 : Apparition sur le marché des premières gommages contenant des groupes vinylo.
- 1956 : Mise au point des élastomères silicones à vulcanisation à température ordinaire.

Comme vous pouvez le constater, il existe actuellement deux types d'élastomères silicones : les élastomères à vulcanisation à chaud et les élastomères à vulcanisation à froid. Bien qu'ils présentent de nombreux points communs, nous les traiteront séparément.

#### Elastomères silicones à vulcanisation à chaud

Bien que les élastomères silicones actuels diffèrent peu, dans leur composition, de leurs ancêtres de 1945, des progrès énormes ont cependant été réalisés aussi bien en ce qui concerne la facilité d'emploi que les propriétés de ces produits.

Avant de passer à leur étude proprement dite, nous allons dire quelques mots de leur mise en œuvre.

#### Mise en œuvre des élastomères silicones

Elle comprend un certain nombre de phases dont les principales se retrouvent dans la mise en œuvre des caoutchoucs classiques.

1. Plastification sur mélange à cylindres à froid. Cette opération qui n'est pas toujours indispensable a pour but de ramollir le mélange par un simple travail mécanique.
2. Mise en forme, par moulage sous presse, boudinage ou calandrage.
3. Vulcanisation à chaud soit sous presse, soit en autoclave vapeur, soit dans un four ou un tunnel à air chaud. Dans le cas du pressage, la mise en forme et la vulcanisation se font en une seule opération.
4. Cuisson finale en étuve ventilée à 200 ou 250°C.

#### Composition des élastomères silicones

Celle-ci est la suivante :

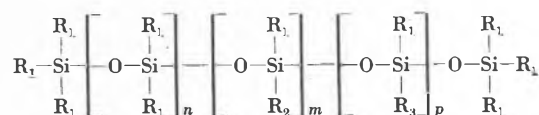
– gomme silicone	100 parties
– charges renforçantes	15 à 55 parties
– charges semi-renforçantes	0 à 100 parties
– agents de vulcanisation	0,5 à 5 parties
– colorants	0 à 3 parties
– additifs divers	0 à 10 parties

Nous allons examiner séparément les différents constituants.

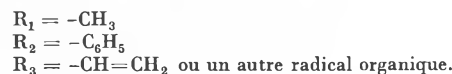
#### Gommages silicones

Ce sont de hauts polymères linéaires obtenus par hydrolyse et polymérisation d'un mélange de chlorosilanes.

On peut les représenter par la formule suivante :



dans laquelle :

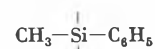


De plus  $n + m + p$  varie entre 2000 et 6000, ce qui donne un poids moléculaire de l'ordre de 150 000 à 500 000 et  $n$  est toujours très grand par rapport à  $m$  et  $p$  qui peuvent être nuls.

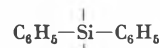
Nous voyons donc que le radical méthyle est indispensable.

a) Gomme méthyle : les premières gommages fabriquées ne contenaient que des radicaux méthyles. Il en est encore de même pour de nombreuses gommages actuelles.

b) Gomme méthyle-phényle : l'introduction du radical phényle soit sous forme du groupe :



ou du groupe :



apporte une dissymétrie dans la molécule qui s'accompagne d'un abaissement du point de fragilité. Il passe ainsi de  $-60^\circ C$  environ à  $-115^\circ C$  dans les meilleurs cas. Le radical phényle augmente également la résistance des élastomères aux radiations atomiques.

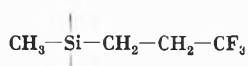
La proportion des phényles par rapport aux méthyles ne peut dépasser 10% car d'une part le point de fragilité remonte et d'autre part la mise en œuvre devient extrêmement délicate.

c) Gomme méthyle-vinyle ou méthyle-phényle-vinyle : l'introduction du radical vinyle dans les gommages constitue véritablement un énorme progrès tant du point de vue de la mise en œuvre que des propriétés des élastomères silicones. Grâce à sa facilité de vulcanisation, il permet d'utiliser moins d'agent vulcanisant ou des catalyseurs moins actifs, dont les produits de décomposition sont moins nocifs à la stabilité de l'élastomère. Il apporte, sans addition de produits spéciaux, une excellente déformation permanente à la compression. Il permet une vulcanisation régulière même en forte épaisseur, ainsi que la possibilité de vulcaniser les profilés et les câbles gainés en tunnel à air chaud en continu et à haute température sans risque de bullage.

Ces résultats sont obtenus avec des proportions extrêmement faibles de vinylo dans la molécule : environ 1 radical vinyle (sous forme de  $CH_3 - Si - CH=CH_2$ ) pour 500 à 1000 radicaux méthyles.

On a pu également préparer des gommages silicones compatibles avec les caoutchoucs organiques et pouvant se vulcaniser par action du soufre.

d) Gommés diverses : le radical trifluoropropyle sous forme de :



réduit légèrement la tenue en température, mais améliore considérablement la résistance aux huiles, aux fluides hydrauliques, à certains solvants et en particulier aux carburants.

Les radicaux cyanés (cyanométhyle, cyanoéthyle, cyanopropyle) conduisent sensiblement aux mêmes résultats.

#### Charges renforçantes

A l'inverse de la plupart des caoutchoucs organiques, les gommés silicones vulcanisées seules ne conduisent pas à une matière caoutchouteuse utilisable. On comprend donc que les charges renforçantes vont avoir une grande importance. Pratiquement les seuls produits utilisés sont des silices de combustion ou de précipitation. Elles se caractérisent par une très grande finesse ( $< 0,1\mu$ ) et une grande porosité ( $400 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Il y a certainement réaction entre la charge et la gomme silicone, probablement entre le silicium de la charge et l'oxygène de la gomme. Cette réaction est lente. Les propriétés physiques de l'élastomère silicone s'améliorent pendant les quelques jours qui suivent sa préparation (il doit s'agir d'un meilleur mouillage de la charge par la gomme) puis le mélange durcit (sans vulcanisation) et peut après un certain temps de stockage devenir inutilisable. C'est ce que les Américains appellent le *crepe-hardening*. Certains procédés permettent de réduire ce phénomène et d'avoir des mélanges stables dans le temps.

En traitant les charges pour les rendre hydrophobes, on améliore le contact entre la gomme et la charge et on augmente considérablement les propriétés mécaniques de l'élastomère. Malheureusement, dans la plupart des cas, ces traitements réduisent la tenue à la chaleur.

#### Charges semi-renforçantes

Elles sont plus nombreuses. Elles permettent soit de modifier la consistance de l'élastomère cru, soit d'augmenter la dureté du mélange vulcanisé.

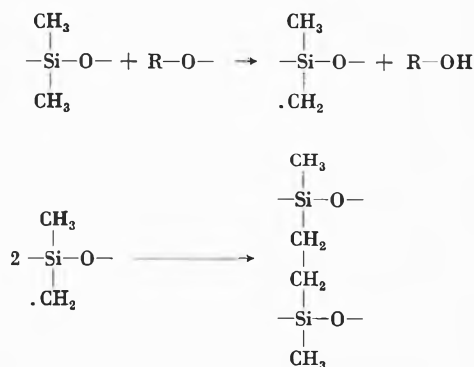
On peut citer les silices naturelles (terres à diatomées calcinées), le quartz broyé et les oxydes de titane, de zinc ou de fer, le carbonate de calcium, etc...

#### Agents de vulcanisation

La vulcanisation consiste à créer des liaisons entre les chaînes polysiloxanes linéaires. Suivant la nature des radicaux organiques fixés sur l'atome de silicium, cette liaison se fera différemment. Cependant dans la pratique cette vulcanisation est toujours produite par action conjuguée de la chaleur et d'un peroxyde organique.

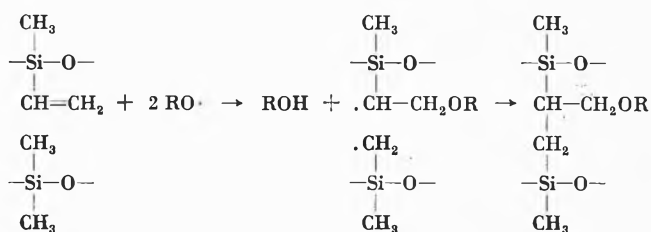
a) Radicaux méthyles : avec les radicaux méthyles il y a oxydation ménagée avec formation d'un radical

méthylène, deux radicaux méthylènes portés par des chaînes voisines s'unissant ensuite.



b) Radicaux vinyliques : On pense qu'avec les radicaux vinyliques il y a ouverture de la double liaison (sans oxydation) et addition des deux radicaux vinyliques entre eux.

Certains auteurs prétendent qu'étant donné la faible proportion des radicaux vinyliques dans la gomme, il y a peu de chances pour que cette addition puisse se produire. La liaison se ferait donc entre un vinyle et un méthyle, par exemple suivant le schéma suivant :



Parmi les peroxydes les plus employés comme agents de vulcanisation des élastomères silicones, on peut citer :

- Le peroxyde de benzoyle : c'est un agent très actif qui convient pour tous les types de gommés. Il permet la vulcanisation sous presse en 5 mn à  $120^\circ\text{C}$ , mais pas la vulcanisation en air chaud.
- Le peroxyde de 2-4 dichlorobenzoyle : il se comporte sensiblement comme le précédent (vulcanisation en 5 mn à  $115^\circ\text{C}$ ) mais n'étant pas inhibé par l'air il autorise la vulcanisation en air chaud.
- Le perbenzoate de dibutyle tertiaire : c'est un catalyseur plus doux. Il demande 10 mn à  $150^\circ\text{C}$ .

Pour ces trois peroxydes les proportions à introduire sont assez critiques car les propriétés obtenues varient beaucoup en fonction de leur concentration dans le mélange.

- Le peroxyde de dibutyle tertiaire : il ne convient que pour les gommés contenant des radicaux vinyliques. C'est le peroxyde qui permet d'obtenir la meilleure déformation permanente à la compression. De plus, au delà d'une valeur minima, la quantité introduite dans le mélange est sans importance sur les propriétés finales.

Il présente cependant des inconvénients : il est très volatil, il ne convient pas pour la vulcanisation en air chaud et il oblige à travailler à température élevée (10 mn à 170°C).

– Le peroxyde de dicumyle : il réagit sensiblement comme le précédent mais permet de vulcaniser à température plus basse (10 mn à 150°C).

Ces deux derniers peroxydes agissent même en présence de carbon black.

Bien qu'elle ne soit pas industrielle actuellement, on peut dire quelques mots de la vulcanisation par les radiations. D'excellents résultats ont été obtenus avec des radiations  $\gamma$  à haute énergie (cobalt 60) ou avec des électrons accélérés. La dose de radiations varie énormément avec la nature des radicaux organiques contenus dans la gomme.

Par exemple avec les radiations  $\gamma$  il faut, pour obtenir la résistance à la traction maximum :

- 1 mégard pour une gomme contenant le radical trifluoropropyle
- 4 mégard pour une gomme contenant 2 moles-% de méthyle-vinyle
- 6 mégard pour une gomme contenant 0,142 moles-% de méthyle-vinyle
- 12 mégard pour une gomme diméthyle pure
- 180 mégard pour une gomme méthyle-phényle pure

La cuisson finale ou recuisson des élastomères silicones qui s'opère en étuve ventilée à des températures de l'ordre de 200 à 250°C est absolument indispensable. Elle s'accompagne d'un retrait et d'une augmentation de la dureté, mais permet de stabiliser le mélange par élimination de produits volatils (bas polymères et produits de décomposition des agents vulcanisants).

#### Colorants

Il y a peu de choses à en dire. Ce sont le plus souvent des oxydes métalliques et en tout cas des composés pouvant résister à des températures de l'ordre de 250 à 300°C.

#### Additifs divers

Avant l'apparition des gommes vinyloxy, l'oxyde mercurique et l'oxyde de cadmium (tous deux toxiques) étaient utilisés pour améliorer la déformation permanente à la compression. L'addition de 1,5% de ces réactifs permettait de faire passer cette valeur de 80 à 10 ou à 15 (essai 22 h à 150°C).

Certains oxydes métalliques comme l'oxyde rouge de fer et certains sels comme le zirconate de baryum sont ajoutés pour améliorer la résistance à la chaleur.

Enfin des agents porophores (qui libèrent des gaz sous l'action de la chaleur) permettent d'obtenir des élastomères silicones mousses comme avec les caoutchoucs organiques.

#### Propriétés des élastomères silicones

Les élastomères silicones se caractérisent par :

- Une excellente résistance à la chaleur et au froid. Ils sont utilisables de -100°C à +300°C.
  - Une excellente tenue aux agents climatiques. Aucun vieillissement ne peut être constaté même après des années d'exposition à l'extérieur.
  - D'excellentes propriétés électriques surtout à température élevée.
  - Une bonne résistance chimique.
  - Des propriétés mécaniques moyennes à température ordinaire, mais qui par rapport à la plupart des autres élastomères deviennent excellentes à haute température.
- Pour fixer les idées, la résistance à la traction varie entre 50 et 100 kg/cm<sup>2</sup>, l'allongement à la rupture entre 150 et 500%, la résistance au déchirement entre 15 et 35 kg/cm et la dureté Shore A peut aller de 20 à 80.
- Une mauvaise tenue aux solvants sauf pour les élastomères fluorés ou cyanés.

#### Elastomères silicones à vulcanisation à froid

Alors que les élastomères silicones à vulcanisation à chaud se présentent soit sous forme de pâtes soit surtout sous forme de mélanges de consistance élevée (pour le moulage, l'extrusion et le calandrage), au contraire les élastomères silicones à vulcanisation à froid sont toujours des pâtes. Ils se mettent en œuvre par simple coulée et certains permettent l'enrobage au trempé.

Il en existe actuellement deux types bien distincts : les élastomères se vulcanisant à l'aide d'un catalyseur et ceux dits « autovulcanisants ».

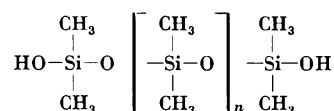
#### Les élastomères se vulcanisant à l'aide d'un catalyseur

C'est de loin le groupe le plus important et celui qui permet les réalisations les plus variées.

Ces élastomères se composent d'une gomme silicone, d'un agent de pontage, de charges et éventuellement de colorants (charges et colorants sont les mêmes que pour les élastomères à vulcanisation à chaud).

La gomme silicone a la particularité de contenir des radicaux hydroxyles en bouts de chaîne.

La formule pourra être la suivante :



L'agent de pontage est choisi de façon à ne pas réagir avec les hydroxyles sans addition d'un catalyseur, addition qui se fait au moment de l'emploi.

Les catalyseurs employés sont des sels organométalliques comme le dilaurate de dibutyle étain, l'octoate de plomb, etc...

Suivant la nature et la proportion de l'agent de pontage et du catalyseur, la vulcanisation (c'est-à-dire le passage à une masse caoutchouteuse manipulable) se produira à température ordinaire, en un temps plus ou moins long (de quelques minutes à quelques heures), la polymérisation étant pratiquement complète après 24 heures.

Il faut noter toutefois qu'en plus du catalyseur, l'oxygène et des traces d'humidité sont nécessaires pour que cette vulcanisation ait lieu. Il n'est donc pas possible de couler en une seule fois des masses d'épaisseurs importantes (bien supérieures cependant aux élastomères autovulcanisants).

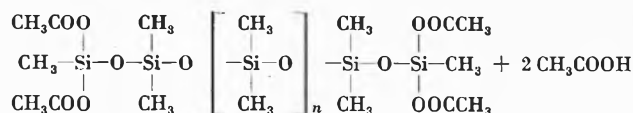
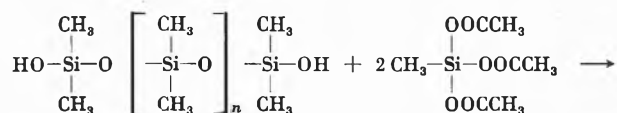
Par ailleurs, bien que théoriquement la gomme et l'agent de pontage ne réagissent pas en l'absence de catalyseur, en pratique une certaine réaction se produit, ce qui limite la conservation de ces élastomères à six mois environ.

#### Les élastomères « autovulcanisants »

Leur composition générale reste la même, mais l'agent de pontage est d'un type différent ce qui change le processus de la vulcanisation.

L'agent de pontage est le méthyltriacétoxysilane.

Mis en présence de la gomme, il réagit avec les hydroxyles de celle-ci pour donner un produit stable en l'absence d'humidité.



En présence d'humidité, il y a hydrolyse des radicaux acétoxyles avec libération d'acide acétique et réaction entre eux des hydroxyles ainsi formés.

Le temps de vulcanisation variera en fonction du degré hygrométrique de l'air mais il est en général de quelques heures.

Comme la présence d'eau est nécessaire et que l'acide acétique formé doit être éliminé, ces élastomères ne peuvent être utilisés qu'en couche mince ce qui limite beaucoup leur emploi.

#### Propriétés des élastomères à vulcanisation à froid

Ils présentent dans l'ensemble des propriétés assez voisines des élastomères à vulcanisation à chaud. Cependant leur tenue à la chaleur est moins bonne et ils ne permettent guère de dépasser 200°C. De plus leurs propriétés mécaniques sont plus faibles. Leur résistance à la traction varie de 15 à 35 kg/cm<sup>2</sup> et leur allongement à la rupture va de 100 à 250%.

Nous venons de faire un rapide tour d'horizon de la chimie et de la technologie des élastomères silicones. Ces produits sont arrivés maintenant à un stade déjà très avancé de leur développement, mais je suis persuadé que les prochaines années nous réservent encore de nombreuses surprises dans ce domaine de la chimie comme dans bien d'autres d'ailleurs.