

Structure interne du caoutchouc naturel lors du séchage

Richard AURIA et Jean-Claude BENET

Résumé — La structure interne du caoutchouc naturel hydraté est mise en évidence par des observations au microscope électronique à balayage en utilisant une technique de cryofracture. Il est montré que le caoutchouc naturel à l'état hydraté est constitué d'une agglomération de globules de caoutchouc qui conservent leur forme et leurs dimensions originelles. On montre que le caoutchouc naturel est un milieu diphasique au cours du séchage; l'espace entre les globules étant entièrement occupé par le sérum. Le processus de séchage amènerait un rapprochement progressif des globules jusqu'à un état compact qui correspond à la structure à l'état déshydraté observée.

Internal structure of natural rubber during drying

Abstract — The internal structure of hydrated natural rubber is shown by scanning electron microscopy using a freeze fracture technique. It is shown that hydrated natural rubber is made up of clustered globules of rubber which conserve their original shape and dimensions. Natural rubber is a diphasic medium during drying; the space between the globules is filled entirely with serum. The drying process probably involves progressive approaching of globules until the compact state of the dehydrated structure is reached.

Abridged English Version — Latex produced by the laticiferous layers of *Hevea brasiliensis* is in the form of a colloidal dispersion of spherical or ovoid globules of rubber with dimensions varying from 0.02 to 6 μm [1]. Coagulation leads to separation of the two phases of latex: serum and coagulum. The coagulum is then washed, rolled or granulated and dried. The internal structure of natural rubber in a hydrated state was investigated during the drying stage which follows coagulation. The question of whether the hydrated material was diphasic or triphasic was then addressed.

The latex used was from Côte d'Ivoire and was stabilized by the addition of a diluted ammonia solution (9 g/l of latex). The initial mass concentration of rubber in the latex was 37% and was reduced to a reference value of 15%. Coagulation was performed by the addition of diluted acetic acid (5%); coagulation pH was 4.8. The coagulum was rolled into sheets 4 mm thick with a machining ratio of 0.15.

Micrograph 1 shows the surface of a sheet of dehydrated natural rubber observed under scanning electron microscopy. The image represents the most characteristic state of the surface of dehydrated natural rubber. No significant porosity was observed. The internal structure of the material in its hydrated state was observed using a freeze fracture technique to prepare samples. This technique consists of fracturing a previously frozen hydrated sample and observing the fracture surface. Micrographs 2 and 3, prepared using samples with a water content of 13%, were taken from different angles at different magnifications and suggest that the structure consists of clustered globules of rubber. In spite of coagulation, rolling and drying, the globules appeared to conserve their original shape and dimensions. The globules as a whole formed a regular network with interconnected cavities enabling moisture transfer to the surface of the material during drying. The nature of the bonds between globules remains to be specified, but in light of the images obtained it would seem that freezing results in breaking of the phospholipoprotein layer surrounding the globules [4] enabling the bonding of *cis*-1-4 polyisoprene macromolecules which form the largest proportion of rubber [1].

Note présentée par Pierre-Gilles de GENNES.

It was attempted to find out whether the inter-globular space was entirely filled with a liquid phase consisting of the serum or whether a gaseous phase (air + water vapour) appeared during drying. The principle of the method chosen was to compare the variation in the apparent voluminal mass of the material to the water content obtained experimentally with an analytical relationship between the same two variables obtained using the hypothesis of diphasic structure, with this comparison making it possible to judge the validity of the hypothesis. The points in Figure represent the variation in apparent voluminal mass of the solid phase of rubber in relation to the average water content w of the sample. The analytical relation (1) derived from the diphasic medium hypothesis, shown in Figure by a continuous line, is a good approximation of all the experimental points. The good agreement between experiment and theory suggests that the diphasic hypothesis is satisfactory.

The preparation of samples of hydrated natural rubber using freeze fracturing is well-suited to the observation of this type of material. The structure observed, which consisted of interconnected rubber globules, appeared to be characteristic of hydrated natural rubber. It was shown that at 50°C rubber remained a diphasic medium during drying. The space between the globules was completely filled with serum. The drying process probably causes progressive approaching of the globules until a compact state is reached which is that of the dehydrated structure observed. The image of the internal structure of natural rubber obtained during this study makes it possible to orient models of the drying of this substance towards diphasic models with water transport taking place by filtration in the interglobular space.

1. INTRODUCTION. — Le latex est produit par les couches laticifères de l'*Hevea brasiliensis*. Une saignée pratiquée dans l'écorce laisse s'écouler le latex qui se présente sous la forme d'une dispersion colloïdale de globules de caoutchouc en suspension dans un liquide aqueux appelé communément sérum. Après récolte, la coagulation par addition d'acide acétique conduit à la séparation des deux principales phases du latex : le sérum et le coagulum. Un lavage et un laminage du coagulum sont ensuite réalisés; le coagulum se présente alors sous forme de feuilles de 2 à 3 mm d'épaisseur. Avant l'utilisation industrielle du caoutchouc naturel sous ses différentes formes les feuilles sont séchées; cette opération consomme plus de 70% de l'énergie totale de transformation après récolte. Cette importante dépense d'énergie s'explique d'une part par les conditions sévères imposées : la teneur en eau finale du produit sec ne doit pas dépasser en moyenne 0,7%, et d'autre part, par la structure particulière du caoutchouc : sa faible perméabilité n'autorise qu'un processus lent de transport de l'humidité de l'intérieur du matériau vers sa surface.

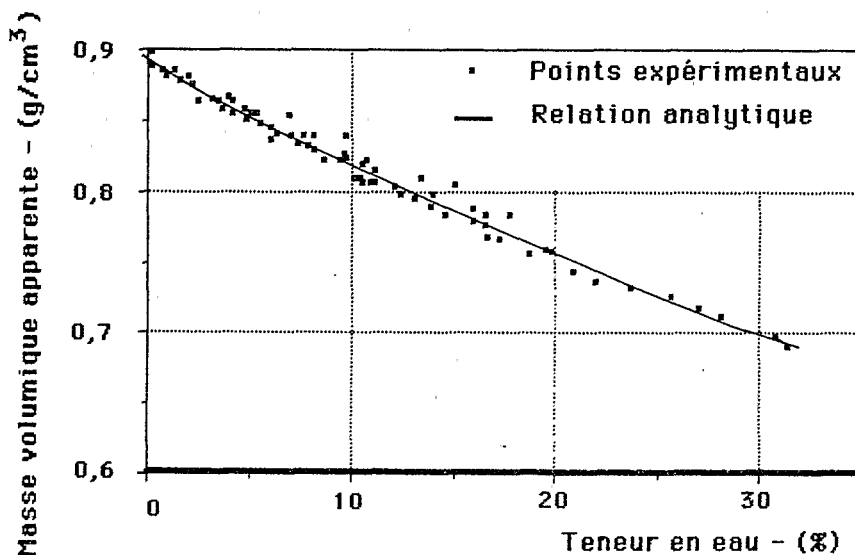
Durant ces dernières années, le travail de recherche réalisé dans le domaine de la physiologie végétale a permis d'aboutir à une description assez fine du latex de caoutchouc sous forme liquide. Les globules de caoutchouc sont de formes sphérique, ovoïde ou pyriforme. Leurs dimensions sont variables, et comprises entre 0,02 et 6 μm [1]. Peu de travaux concernent la description de la structure interne du caoutchouc naturel après coagulation. A notre connaissance, la seule description de cette structure a été donnée par Southorn [2]. Cet auteur met en évidence des poches d'humidité piégées dans la masse dont les dimensions sont de l'ordre du micron. Cette description de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté reste cependant incomplète : on ignore, en particulier si durant le séchage la structure est constituée d'une agglomération de globules

de caoutchouc gardant leurs caractéristiques originelles intactes (dimension, formes, composition) ou bien si la coagulation du latex, le laminage et le séchage du coagulum s'accompagnent d'une transformation importante de ces globules. De plus, on ignore si lors du séchage, le caoutchouc naturel peut être assimilé à un milieu diphasique (globules de caoutchouc + sérum) ou si une phase gazeuse apparaît rendant ainsi le matériau triphasique.

Dans cet article, nous tentons à partir d'une technique de préparation des échantillons de caoutchouc par cryofracture et par des observations au microscope électronique de préciser la structure interne du caoutchouc au cours du séchage. La question d'une structure diphasique ou triphasique du matériau est ensuite abordée.

2. ÉTUDE DE LA STRUCTURE INTERNE DU CAOUTCHOUC NATUREL. — Le latex utilisé provient de Côte d'Ivoire. Il a été stabilisé à l'aide d'une solution d'ammoniaque diluée (9 g/l de latex). Le DRC initial défini comme la concentration en masse du caoutchouc dans le latex est égal à 37%. Le latex est ensuite dilué avec de l'eau; le DRC de référence est fixé à 15%. La coagulation du latex est réalisée par addition d'une solution d'acide acétique diluée à 5%; le PH de coagulation est de 4,8. Le taux de laminage défini comme le rapport entre l'espacement des rouleaux du laminoir et l'épaisseur du coagulum est pris égal à 0,15.

(a) *Observation du caoutchouc naturel déshydraté.* — Une feuille de caoutchouc naturel est entièrement déshydraté dans une étuve dont la température est fixée à 50°C. La photo 1 représente la surface d'une feuille de caoutchouc naturel déshydratée observée au microscope électronique à balayage. Cette image représente l'état le plus caractéristique de la surface du caoutchouc naturel déshydraté. Aucune porosité significative n'est observée; cette compacité de la structure a été vérifiée sur plusieurs échantillons. Quelques pores ont pu cependant être observés dans les zones périphériques des échantillons. On observe à la surface des échantillons des « nodules » (zones les plus blanches sur la photo) dont les dimensions sont, en moyenne, de 20 à 30 μm . Ces « nodules » dont



Variation de la masse volumique apparente du caoutchouc naturel en fonction de la teneur en eau.

Variation of the apparent voluminal mass of natural rubber in relation to water content.

l'origine est encore mal expliquée pourraient être constitués par l'agglomération de globules qui n'ont pas été inclus dans la masse lors de la coagulation.

(b) *Observation du caoutchouc naturel hydraté.* — Pour ces observations; on utilise une feuille de caoutchouc naturel hydraté dont l'épaisseur est d'environ 4 mm. Cette feuille est séchée dans une étuve pendant 10 h à 50°C. Des échantillons de teneur en eau



Photo 1



Photo 2

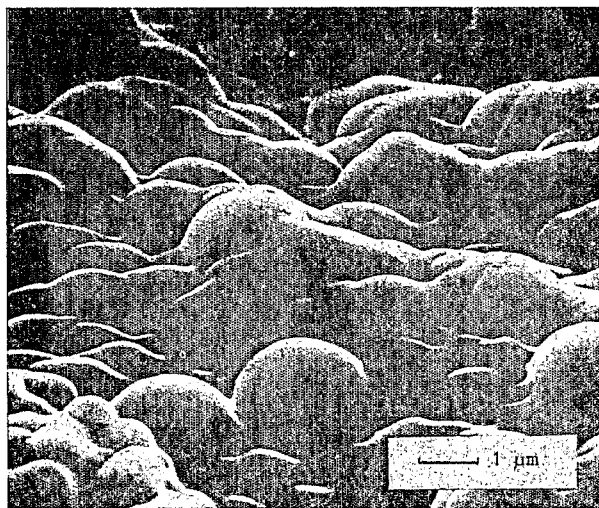


Photo 3

Photo 1. — Vue de la surface de la feuille de caoutchouc naturel déshydraté.

Photo 1. — View of the surface of a sheet dehydrated natural rubber.

Photo 2. — Vue de la structure interne de caoutchouc naturel hydraté ($w=13\%$).

Photo 2. — View of the internal structure of hydrated natural rubber ($w=13\%$).

Photo 3. — Vue de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté sous un angle rasant ($w=13\%$).

Photo 3. — View of the internal structure of hydrated natural rubber at a grazing angle ($w=13\%$).

moyenne égale à environ 13 % sont prélevés au centre de la feuille; ces échantillons se présentent sous la forme de bâtonnets de dimensions approximatives $0,5 \times 2$ mm. Pour l'observation de l'échantillon, une technique de préparation par cryofracture est utilisée; cette technique consiste à créer une fracture dans l'échantillon préalablement congelé. A cet effet, l'échantillon est disposé dans deux demi-coupelles de 1 mm de diamètre intérieur; il est ensuite congelé à l'azote liquide (-100°C) puis placé sous un vide élevé (2 à $3 \cdot 10^{-6}$ mm Hg). L'échantillon est fracturé par un effort de traction sur les deux demi-coupelles. La surface de fracture est décapée par sublimation de la glace en réchauffant à -50°C environ. Une très fine pellicule de carbone-platine est déposée sur les détails structuraux mis à nu par le décapage; cette dernière opération permet d'obtenir une réplique de la surface cryofracturée qui peut être observée au microscope électronique. La technique de cryofracture a pour principal avantage d'éviter les artefacts qui pourraient se produire lors de l'utilisation d'agent chimique pour fixer l'eau.

Les photos 2 et 3 réalisées sous des angles et grossissements différents montrent la structure interne du caoutchouc naturel hydratée. Ces photos suggèrent que cette structure est composée de globules de caoutchouc agglomérés entre eux. Malgré la coagulation, le laminage et le séchage, il semble que ces globules conservent globalement leurs formes et leurs dimensions originelles. L'ensemble des globules constitue un réseau régulier, ménageant des cavités reliées entre elles, permettant le transfert de l'humidité vers la surface du produit lors du séchage.

3. STRUCTURE DIPHASIQUE OU TRIPHASIQUE DU CAOUTCHOUC NATUREL PENDANT LE SÉCHAGE.

— On se propose de préciser si l'espace inter-globulaire mis en évidence photos 2 et 3 est entièrement occupé par une phase liquide constituée par le sérum ou si, à la température de 50°C généralement adoptée pour le séchage des feuilles, une phase gazeuse (air + vapeur d'eau) apparaît. Le principe de la méthode retenue est de comparer la variation de la masse volumique apparente du produit en fonction de la teneur en eau obtenue expérimentalement à une relation analytique entre ces deux mêmes variables issue de l'hypothèse d'une structure diphasique; la comparaison permettant de juger de la validité de l'hypothèse.

Des échantillons de caoutchouc naturel de teneur en eau initiale 35 % et de diverses épaisseurs comprises entre 0,8 et 4 mm sont placés dans une enceinte de séchage. L'air de l'enceinte est régulé à 50 % d'humidité relative par une solution d'acide sulfurique; la température est fixée à 50°C par un bain thermorégularisé [3]. A divers instants du séchage, des échantillons sont prélevés; on effectue des mesures de la masse m_e et du volume V à l'état hydraté et de la masse m_s à l'état anhydre. Le volume V est mesuré par détermination du volume déplacé lors de l'immersion de l'échantillon dans du mercure, la masse m_s est déterminée à l'aide d'une balance de précision (0,1 mg), après dessiccation complète. On en déduit la teneur en eau moyenne $w = m_e/m_s$ et la masse volumique apparente $\rho_s = m_s/V$.

Les points de la figure représentent la variation de la masse volumique apparente de la phase solide du caoutchouc ρ_s en fonction de la teneur en eau moyenne w de l'échantillon dans un intervalle de teneur en eau de 0 à 32 %. Pour interpréter analytiquement la relation expérimentale mise en évidence sur la figure, supposons que le caoutchouc naturel présente une structure diphasique. Sous cette condition, l'additivité des volumes de caoutchouc et d'eau, permet d'exprimer la masse volumique ρ_s en fonction de la

teneur en eau moyenne w par :

$$(1) \quad \rho_s = \rho_s^* \cdot \rho_e^* / (\rho_e^* + \rho_s^* \cdot w)$$

avec :

ρ_e^* : Masse volumique réelle de l'eau (0,99 g/cm³);

ρ_s^* : Masse volumique réelle de la phase solide du caoutchouc naturel.

La microscopie électronique a montré (*photo 1*) qu'à l'état déshydraté, le caoutchouc naturel est compact, la masse volumique réelle de la phase solide du caoutchouc naturel ρ_s^* est supposée indépendante de la teneur en eau et égale à la valeur de la masse volumique apparente ρ_s pour une teneur en eau nulle. D'après la figure 1 cette valeur est égale à 0,893 g/cm³. La relation analytique (1) représentée sur la figure en trait continu est une bonne approximation de l'ensemble des points expérimentaux. La bonne concordance entre l'expérience et la théorie suggère que l'hypothèse diphasique, qui est à la base de la relation (1) est satisfaisante.

4. CONCLUSION. — La préparation par cryofracture d'échantillons hydratés de caoutchouc naturel est bien adaptée à l'observation de ce type de matériau. La structure observée, composée de globules de caoutchouc liés entre eux, nous paraît caractéristique du caoutchouc naturel hydraté. Pour une température de 50°C, il a été montré que le caoutchouc naturel reste un milieu diphasique au cours du séchage : l'espace entre les globules est entièrement occupé par le sérum. Le processus de séchage amènerait un rapprochement progressif des globules jusqu'à un état compact qui correspond à la structure déshydratée observée. L'image de la structure interne du caoutchouc naturel hydraté obtenue à l'occasion de cette étude permet d'orienter les modèles de séchage de ce produit vers des modèles diphasiques, le transport de l'eau s'effectuant par filtration dans l'espace inter-globulaire.

La nature des liaisons entre les globules reste à préciser, il semblerait au vu des images obtenues que la coagulation réalise une rupture de la couche phospholipoprotéique entourant les globules [4] permettant une liaison de macromolécules *cis* 1-4 polyisoprène constituant la majeure partie du caoutchouc [1]. De la connaissance des liaisons entre globules, et de l'interaction entre phase solide et phase liquide dépend la compréhension de deux phénomènes qui apparaissent lors du séchage : la synérèse qui, aux fortes teneurs en eau, se manifeste par une exudation spontanée du sérum et le croûtage qui s'oppose au transport de l'eau aux faibles teneurs en eau. L'application de la technique d'observation mise au point à l'occasion de cette étude le long d'une cinétique de séchage, devrait apporter des informations sur les modifications structurelles du caoutchouc et orienter les modèles de séchage vers une prise en compte de l'interaction entre les déformations de la structure solide et les transferts d'eau.

Note remise le 11 mai 1989, acceptée le 30 juin 1989.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] P. COMPAGNON, *Le Caoutchouc Naturel*, G. P. Maisonneuve et Larose, Paris, 1986, 595 p.
- [2] W. A. SOUTHERN, *J. Rubb. Res. Inst. Malaya*, 18, Part 4, 1964, p. 151-154.
- [3] R. AURIA, Contribution à l'étude du caoutchouc naturel : Structure interne et transfert d'humidité lors du séchage, *Thèse de Doctorat*, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 1988, 190 p.
- [4] J. B. GOMEZ et A. SUBRAMANIA, Some recent electron microscopic studies of Hevea Latex particles, *Proc. Nat. Rubb. Res. Conf.*, Kuala Lumpur, Malaysia, 1985, p. 510-554.

R. A. : O.R.S.T.O.M., 213, rue Lafayette, 75480 Paris Cedex 10;

J.-C. B. : Laboratoire de Génie civil, U.R.A. n° 859 du C.N.R.S.,
Université de Montpellier-II, place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex.