

UNIVERSITÉ FRANÇOIS – RABELAIS DE TOURS

ÉCOLE DOCTORALE EMSTU
LABORATOIRE DE MECANIQUE ET RHEOLOGIE

THÈSE présentée par : **Said SEG HAR**

Soutenue le : **09 octobre 2015**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université François – Rabelais de Tours**
Discipline/ Spécialité : Génie Mécanique et Productique

DEVULCANISATION DES CAOUTCHOUCS PAR MICRO-ONDE : INFLUENCE DES LIQUIDES IONIQUES

THÈSE dirigée par :

M. AÏT HOCINE Nourredine
M. AZEM Saïd

Professeur, INSA Centre Val de Loire (INSA-CVL), Blois
Professeur, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou

RAPPORTEURS :

M. DETERRE Rémi
M. BOUAFIA Youcef

Professeur, Université de Nantes, IUT de Nantes
Professeur, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.

JURY :

M. BOUAFIA Youcef
M. DETERRE Rémi
M. GOMEZ Emmanuel
M. TRAN VAN François
M. AÏT HOCINE Nourredine
M. AZEM Saïd

Professeur, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou
Professeur, Université de Nantes, IUT de Nantes
Docteur, Centre de recherche HUTCHINSON, Montargis
Professeur, Université François Rabelais de Tours, Tours
Professeur, INSA Centre Val de Loire (INSA-CVL), Blois
Professeur, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou

Résumé

Ce travail est axé sur l'optimisation de la dévulcanisation des caoutchoucs par la méthode des micro-ondes par l'utilisation d'additifs susceptibles de transformer efficacement l'énergie des micro-ondes en chaleur qui sera communiquée au caoutchouc pour accélérer sa dévulcanisation.

Un caoutchouc modèle de styrène butadiène (SBR) a été fabriqué, vulcanisé et caractérisé. Il a été ensuite broyé en poudrette qui a subi un traitement de dévulcanisation dans un Micro-onde adapté. La poudrette a été traitée seule et en présence de liquides ioniques, additif utilisés pour optimiser la dévulcanisation. Les différentes analyses ont montré :

- Une meilleure dévulcanisation des échantillons traités aux micro-ondes en présence de liquide ionique.
- Certains liquides ioniques ont tendance à dégrader le caoutchouc, cette dégradation se manifeste par une augmentation de la fraction soluble ainsi que la présence de noir de carbone dans les extraits.
- Une faible viscosité des mélanges obtenus des caoutchoucs les mieux dévulcanisés.
- Une réduction de la quantité de soufre dans les caoutchoucs les mieux dévulcanisés.

Des revulcanisats ont été fabriqués en mélangeant du SBR cru avec des fractions massiques différentes des meilleures variantes de caoutchouc dévulcanisé par différentes méthodes. L'analyse du comportement mécanique, de la densité de réticulation et des faciès de ruptures de ces revulcanisats a montré que :

- Les revulcanisats fabriqués en mélangeant le SBR cru avec le SBR dévulcanisé au Micro-onde en présence de liquide ionique possèdent les meilleures caractéristiques mécaniques, eu égard à leur densité de réticulation. En effet, une comparaison de ces caractéristiques mécaniques par rapport à la densité de réticulation des échantillons laisse penser que les macromolécules du caoutchouc recyclé sont mieux sauvegardées lorsque celui-ci est mieux dévulcanisé.
- Le malaxage mécanique du caoutchouc vulcanisé provoque la dégradation du réseau en réduisant drastiquement les longueurs des chaînes macromoléculaires.
- La faible viscosité des caoutchoucs les mieux dévulcanisés leur assure une bonne miscibilité avec le caoutchouc cru.

Les meilleurs paramètres de dévulcanisation obtenus pour le caoutchouc modèle ont été appliqués sur une poudrette de pneus usagés. Les analyses mécaniques ont montré que le recyclage du matériau industriel est beaucoup plus difficile pour plusieurs raisons :

- La présence de plusieurs types de caoutchoucs dans la poudrette.
- Le choix du caoutchouc cru (matrice) dans laquelle le mélange de caoutchouc dévulcanisé est incorporé, doit être fait avec précaution.
- La densité de réticulation des caoutchoucs revulcanisés décroît drastiquement avec la fraction massique du caoutchouc recyclé.

Mot clefs : recyclage des caoutchoucs, dévulcanisation, Micro-ondes, liquide ionique.

Résumé en anglais

This work is focused on optimization of microwave devulcanization of rubbers by using additives that can effectively transform the microwaves energy into heat, which will be communicated to rubber in order to increase its devulcanization.

Styrene butadiene rubber (SBR) has been manufactured, vulcanized and characterized. It was then ground to powder which is treated in a modified Microwave apparatus. The rubber crumb was treated with and without ionic liquid, used to optimize devulcanization, with various microwave energy. The various analyzes shown:

- A more substantial increase in the temperature of the mixture of rubber and ionic liquid compared to the same amount of crumb exposed to the same microwave energy. This greatly increased the rubber devulcanization.
- The crumb treated with one of two ionic liquids generates a significant amount of soluble fraction, which led us to think that this ionic liquid induce SBR degradation when the mixture is exposed to microwaves.

Vulcanisâts rubbers were made by mixing raw SBR with different mass fractions of the best variants devulcanized rubber when it is treated in presence of ionic liquid. The mechanical properties of these rubbers were compared to those manufactured from raw SBR, raw SBR mixed with the same mass fractions of rubber devulcanized with microwave only and rubber recycled with the mechanical method. These results showed that:

- A dependence between mechanical characteristics of the recycled rubber and the method of recycling, a comparison of the mechanical properties as function of cross linking density of the samples suggests that the recycled rubber structure is better safeguarded when it was devulcanized.
- The mechanical mixing of vulcanized rubber causes the degradation of the network reducing the length of the macromolecular chains.

Best devulcanization parameters obtained for the SBR was applied to an industrial material (Ground tire rubber), mechanical analyzes have shown that recycling industrial material is much more difficult for several reasons:

- The presence of several types of rubbers and elements in the industrial material.
- The choice of raw rubber with which the recycled rubber is mixed must be chosen carefully.
- The low cross linking density of vulcanisâts, it decreases with the mass fraction of recycled rubber.

Keywords: recycling of rubbers, Devulcanization, Microwave, ionic liquid.

Table des matières

Remerciements.....	
Résumé.....	3
Résumé en anglais.....	4
Table des matières.....	5
Liste des tableaux.....	9
Liste des figures.....	10
Liste des annexes.....	
Introduction générale.....	15
Chapitre I : Etat de l'art : Les caoutchoucs et leur recyclage.....	19
I. Introduction.....	20
II. Les caoutchoucs.....	20
II.1. Classification des caoutchoucs.....	20
II.2. Elaboration et mise en forme.....	21
III. Propriétés mécaniques des élastomères.....	25
III.1 Comportement mécanique global d'un élastomère.....	25
III.2 Comportement en petites déformations (domaine linéaire).....	26
III.3 Comportement aux grandes déformations.....	29
III.4 Influence du taux de vulcanisation.....	30
III.5 Influence de la densité de réticulation sur les caractéristiques mécaniques :.....	32
IV. Caoutchouc en fin de vie – Cadre juridique et économique.....	32
IV.1 Les caoutchoucs en fin de vie.....	32
V. Recyclage et valorisation du caoutchouc usagé.....	37
V.1 La valorisation énergétique.....	39
V.2 La valorisation matière.....	40
VI. Conclusion.....	52

Chapitre II : Matériaux, méthodes d'élaboration et de caractérisation	53
I. Introduction.....	54
II. Matériau et formulation	54
II.1 Matériau.....	54
II.2 Formulation - Mélange	58
II.3 Caractérisation du mélange.....	59
II.4 Vulcanisation du caoutchouc	62
III. Caractérisation du caoutchouc vulcanisé	63
III.1 Propriétés mécaniques en statique.....	63
III.2 Comportement mécanique en dynamique	65
III.3 Caractérisation thermique.....	68
IV. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	71
V. Microscopie électronique à balayage	72
VI. Broyage du SBR vulcanisé	72
VII. Dévulcanisation par micro-ondes	73
VII. 1. L'appareil Micro-onde utilisé	74
VII. 2. Chauffage par micro-ondes.....	75
VII. 3. Les liquides ioniques	76
VIII. Quantification de la vulcanisation et de la dévulcanisation	82
VIII.1 Gonflement à l'équilibre.....	83
VIII.2 Mesures mécaniques.....	85
IX. Evaluation de la dévulcanisation/dépolymérisation.....	88
 Chapitre III : Dévulcanisation du caoutchouc modèle et sa caractérisation	90
I. Introduction.....	91
II. Dévulcanisation	91
II.1 Estimation de la puissance du Micro-onde.....	91
II.2 Choix des énergies de traitement.....	92
II.3 Préparation du mélange poudrette/liquide ionique	94
II.4 Traitement de dévulcanisation.....	95
II.5 Température des différents échantillons après traitement	96
III. Analyses thermiques des poudrettes dévulcanisées	96
III.1 Analyse calorimétrique différentielle	96
III.2 Analyse thermogravimétrique	99

III.3 Analyse des résidus de calcination.....	101
IV. Evaluation de la dévulcanisation.....	102
IV.1 Analyses Sol-Gel et gonflement dans un solvant.....	102
IV.2 Influence de la température.....	105
IV.3 Diagramme d'Horikx	106
IV.4 Infrarouge à transformée de fourrier.....	109
IV.6 Micrographie MEB de la poudrette.....	112
V. Fabrication des mélanges à partir des différentes poudrettes.....	113
V.1 Méthode de fabrication.....	114
V.2 Densité de réticulation et fraction soluble des mélanges.....	114
V.3 Diagramme d'Horikx des mélanges	116
VI. Analyse des mélanges	117
VI.1 Viscosité Mooney	118
VI.2 Courbes de vulcanisation	119
VI.3 Quantification du soufre dans les caoutchoucs recyclés :.....	120
VII. Conclusion	124
Chapitre IV : Comportement mécanique du caoutchouc recyclé.....	126
I. Introduction.....	127
II. Fabrication de des éprouvettes :	127
II.1 fabrication des mélanges :	127
II.2 vulcanisation des mélanges :	127
III. Densité de réticulation.....	128
III.1 Méthode de gonflement à l'équilibre	128
III.2 Méthode mécanique	129
III.3 Comparaison des deux méthodes	130
IV. Comportement mécanique	131
IV.1 Essais en statique :	131
a) Propriétés des mélanges en traction	131
IV.2 Essais en dynamique	136
a) Balayage en déformation.....	136
Essai de relaxation.....	140
V. Microscopie électronique a balayage.	148
VI. Conclusion.	151

Chapitre V : Recyclage d'un caoutchouc industriel.....	153
I. Introduction	154
II. Caractéristiques et identification de la poudrette	154
a) Granulométrie.....	154
b) Analyse MEB/EDX du GTR	155
c) Analyses thermogravimétriques du GTR.....	157
III. Dévulcanisation.....	158
III.2. Analyse de la dévulcanisation	159
a) Fraction soluble	159
b) Densité de réticulation	160
c) Diagramme d'Horikx	161
IV. Mélanges recyclés	162
a) Densité de réticulation.....	162
b) Comportement mécanique.....	163
c) Microstructure	165
III. Conclusion.....	167
Conclusion générale	168
Références bibliographies	172
Annexe 1	
Résumé	185

Liste des tableaux

Chapitre I.

Tableau I. 1 Quelques caractéristiques de certains caoutchoucs.....	21
Tableau I.2 Exemple de formulation à base de SBR (source, IFOCA).....	22
Tableau I.3 Composition des pneus commercialisés en Europe (en % massique) [33].....	35
Tableau I.4 Fraction massique des produits de pyrolyse en fonction de la température[44] ...	40
Tableau I.5. Gaz obtenu par pyrolyse des caoutchoucs d'origine pneumatique[44]	40
Tableau I.6 Caractéristiques mécaniques des mélanges EPDM/EPDM recyclé [7]	51

Chapitre II.

Tableau II. 1. Différentes classes de SBR	56
Tableau II. 2. Quantités d'ingrédients utilisés dans le mélange étudié.	58
Tableau II. 3. Fraction massique des constituants du SBR.	71
Tableau II. 4. Quantité d'eau contenue dans les liquides ioniques utilisés.	77

Chapitre III.

Tableau III.1 Température de l'eau en fonction du temps d'exposition aux micro-ondes.	91
Tableau III. 2 Temps d'exposition et les densités d'énergies de traitement.	94
Tableau III. 3 Composition du résidu de pyrolyse	102
Tableau. III. 4 Comparaison des deux méthodes de dévulcanisation.	117
Tableau III. 5 Quantification des fractions massiques du soufre et du zinc par EDX.	122
Tableau III. 6 Fraction massique de soufre présent dans les caoutchoucs recyclés.	122
Tableau III. 7 Fraction massique du soufre résiduel des différents caoutchoucs recyclés.....	123

Chapitre IV.

Tableau IV. 1. Module de conservation (E') calculé sur le plateau élastique du caoutchouc.	138
Tableau IV. 2. Différents paramètres de la première relaxation.	142
Tableau IV. 3. Différents paramètres de la deuxième relaxation.....	143
Tableau IV. 4. Contrainte initiale et finale des essais de relaxations des différents échantillons déformés à 50%.	146
Tableau IV. 5. Taux de relaxation des échantillons à 50% de déformation.....	146

Liste des figures

Introduction :

Figure 1. Evolution des cours du pétrole (a) et du caoutchouc (b) 16

Figure 2. Nombre d'articles scientifiques publiés sur le site « *sciencedirect.com* »..... 17

Chapitre I :

Figure I. 1. Vulcanisation au soufre d'un caoutchouc..... 24

Figure I.2 Réseau formé avec les différentes techniques de vulcanisation [14] 25

Figure I.3 Module de conservation d'un élastomère cru et vulcanisé..... 26

Figure I.4 Courbe contrainte-déformation d'un élastomère vulcanisé [15] 26

Figure I.5 a) module de conservation, b) module de perte et c) facteur de perte en fonction de la température. 27

Figure I.6 Illustration de l'effet Payne dans les caoutchoucs chargés [20]. 28

Figure I.7 Module élastique et tangente delta en fonction du taux de déformation. 28

Figure I.8 Représentation de l'effet Mullins. 29

Figure I.9 Origine de l'effet Mullins selon BUECHE..... 30

Figure I.10 Module de conservation et de perte en fonction de la température [29] 30

Figure I.11 Variation de la transition vitreuse du SBR en fonction de la proportion de soufre utilisée.[29]..... 31

Figure I.12 facteur de perte du SBR cru et vulcanisé en fonction de la fréquence [29] 31

Figure I.13 Caractéristiques mécaniques du caoutchouc en fonction du taux de réticulation [30] 32

Figure I.14 Principaux organismes de gestions des déchets pneumatiques en Europe [32] 34

Figure I.15 Composition d'un pneu VL. 35

Figure I.16 les Flux de pneumatiques mis sur le marché en France de 2003 à 2013 [34]. 36

Figure I.17 Evolution du gisement de pneus usagés de 2003 à 2008 [34]. 36

Figure I.18 Les flux de recyclage de pneumatiques en 2008 [34] 37

Figure I.19 Modes de traitement des pneus usagés en France [34] 38

Figure I.20 Valorisation des pneumatiques usagés en Europe en 2011 [35,36]. 38

Figure I.21 Processus de broyage des pneus usagés. 41

Figure I.22 Morphologies des différentes poudrettes de caoutchouc..... 42

Figure I.23 Dévulcanisation et régénération 43

Figure I.24 Transformation du TMTD en thiocarbonate radicalaire sous l'effet de la température.....	44
Figure I.25 Schéma réactionnel du TMTD (stabilisation des radicaux libres) avec le caoutchouc dévulcanisé mécaniquement[70].....	44
Figure I.26 Schéma réactionnel de la dévulcanisation à l'aide d'une amine nucléophile [77]..	45
Figure I.27 Répartition des énergies entre les liaisons carbone-carbone du polymère et les liaisons soufre-soufre et soufre-carbone de la réticulation [92].....	47
Figure I.28 Comportement mécanique de l'EPDM cru et l'EPDM recyclé [99].....	48
Figure I.29 Extrudeuse couplée à une tête ultrasonore. [118].....	49
Figure I.30 température d'un liquide chauffé par a) micro-onde b) chauffage conventionnel [119].	49
Figure I.31 Phénomènes responsables de l'échauffement par micro-ondes.	50
Chapitre II :	
Figure II. 1. Structure chimique d'un SBR	55
Figure II. 2. Les différents motifs présents dans le styrène butadiène.	55
Figure II. 3. Mélangeur interne.	59
Figure II. 4. Mélangeur à cylindres	59
Figure II. 5. Schéma d'un rhéomètre MDR.....	60
Figure II. 6. Courbe de vulcanisation du SBR cru.	61
Figure II. 7. Variation de la vitesse de vulcanisation en fonction du taux d'accélérateur CBS, à une température de 140°C [132]	61
Figure II. 8. Viscosité Mooney du SBR cru avec des rotors larges.	62
Figure II. 9. Produits obtenus après vulcanisation.	63
Figure II. 10. Essai de traction effectué jusqu'à rupture sur une éprouvette.....	64
Figure II. 11. Viscoanalyseur Metravib VA4000.	65
Figure II. 12. Relaxation du caoutchouc cru et vulcanisé.	65
Figure II. 13. Balayage en déformation du SBR vulcanisé.....	67
Figure II. 14. Balayage en température, $f = 1\text{Hz}$, déformation = 0.03%.....	68
Figure II. 15. DSC du caoutchouc vulcanisé et non vulcanisé.....	68
Figure II. 16 Thermobalance Perkin-Elmer Diamond.....	69
Figure II. 17. Courbe ATG sous air et sous azote du SBR vulcanisé.	70
Figure II. 18. Courbe ATG du SBR vulcanisé et sa dérivée.	70
Figure II. 19. Spectre IRTF des extraits du SBR vulcanisé.	72

Figure II. 20. Poudrette obtenue après broyage du caoutchouc.	73
Figure II. 21. Répartition granulométrique de la poudrette.....	73
Figure II. 22. Micro-onde domestique instrumenté.....	74
Figure II. 23. Interface graphique de commande du Micro-onde.	75
Figure II. 24 Structure chimique des deux liquides ioniques.	77
Figure II. 25. Méthode à programmation de température continue [139].....	79
Figure II. 26. Capacité thermique des liquides ioniques en fonction de la température.	80
Figure II. 27. Evolution de la température en fonction du temps d'exposition aux MO	81
Figure II. 28. Détermination de la température de dégradation des deux IIs.	82
Figure II. 29. Densité de réticulation en fonction de la concentration en soufre du NR non chargé mesuré par différentes techniques : a) RMN, b) Gonflement dans un solvant et c) Mesures mécanique [159].....	83
Figure II. 30. Calcul de la fraction soluble et de la densité de réticulation.....	84
Figure II. 31. Photographie d'un échantillon au début de l'essai de gonflement, à l'état gonflé et lors de son séchage.	85
Figure II. 32. Contraintes en fonction des déformations :.....	87
Figure II. 33. Module élastique mesuré par les paramètres du modèle d'Ogden.....	87
Figure II. 34. Représentation schématique (a) dépolymérisation et (b) dévulcanisation.	88
Figure II. 35. Courbe d'Horikx : cas de dévulcanisation et dépolymérisation.	89

Chapitre III.

Figure III. 1 Augmentation de la température de l'eau en fonction du temps d'exposition. ...	92
Figure III. 2 Température des mélanges en fonction de la quantité de liquide ionique	95
Figure III. 3 Température des échantillons en fonction de la quantité d'énergie.....	96
Figure III. 4 Température de transition vitreuse du SBR et SBR traité.	97
Figure III. 5 Evolutions de la Tg en fonction de la densité d'énergie de traitement.....	98
Figure III. 6 Structure des ponts sulfuriques dans le caoutchouc naturel [174].....	99
Figure III. 7 ATG sous air et sous azote des différents caoutchoucs.	100
Figure III. 8. Résidus de la pyrolyse (a) photographie, b) micrographie MEB.....	101
Figure III. 9. Analyse EDS-X des résidus de la calcination du SBR.	101
Figure III. 10. Fraction soluble en fonction de la densité d'énergie.	103
Figure III. 11. Images des différents extraits.....	103
Figure III. 12. Densité de réticulation en fonction de la densité d'énergie.	104

Figure III. 13. Taux de dévulcanisation en fonction de la température.....	105
Figure III. 14. Température de la poudrette mesurée à l'aide de la caméra thermique.....	106
Figure III. 15. Diagramme d'Horikx de la poudrette SBR traitée.....	107
Figure III. 16. Diagramme d'Horikx de la poudrette SBRP.	108
Figure III. 17. Diagramme d'Horikx de la poudrette SBRT traitée.	108
Figure III. 18. Spectre IRTF des différents extraits des poudrettes traitées.	110
Figure III. 19. Spectres IRTF des différents extraits.....	111
Figure III. 20. Micrographies MEB des poudrettes.....	113
Figure III. 21. Transformation de la poudrette en mélange pâteux.....	114
Figure III. 22. Fraction soluble des différents échantillons.....	115
Figure III. 23. Densité de réticulation.	115
Figure III. 24. Diagramme d'Horikx de la poudrette dévulcanisée et de sa gomme.	116
Figure III. 25. viscosité Mooney ML (1+4) 100°C des différents mélanges.	118
Figure III. 26. Courbes de vulcanisations normalisées des différents mélanges.....	119
Figure III. 27. Mécanismes de la réaction selon Mouri et <i>al.</i> [97].....	120
Figure III. 28. Micrographies MEB des résidus de la calcination du MSBR.....	121
Figure III. 29. Spectre EDX des résidus de la calcination du MSBR sous air et sous azote..	121
Figure III. 30. Quantités de soufre par rapport à celle du zinc des différents échantillons....	122

Chapitre IV.

Figure IV. 1. Densité de réticulation mesurée par gonflement à l'équilibre.....	128
Figure IV. 2. Densité de réticulation déterminée à partir des essais de traction	129
Figure IV. 3. Comparaison des densités de réticulation mesurée par les deux méthodes.....	130
Figure IV. 4. Différents nœuds présents dans la structure du caoutchouc	130
Figure IV. 5. Courbes de traction des différents échantillons.....	132
Figure IV. 6. Déformation ultime en fonction de la fraction massique du SBR recyclé.	133
Figure IV. 7. Contrainte ultime en fonction de la fraction massique du SBR recyclé.	133
Figure IV. 8. Etat de surface des vulcanisats fabriqués avec 80% de caoutchouc recyclé : ..	134
Figure IV. 9. Déformation ultime en fonction de la densité de réticulation.....	135
Figure IV. 10. Contrainte ultime en fonction de la densité de réticulation.	135
Figure IV. 11. Module de conservation (E') des échantillons.....	137
Figure IV. 12. Facteur de perte ($\tan(\delta)$) des mélanges secondaires.	139
Figure IV. 13. Courbes de relaxation des mélanges secondaires.	141

Figure IV. 14. Courbes de relaxation du SBR avec une déformation imposée de 1%.....	142
Figure IV. 15. Contraintes initiales en fonction de la fraction massique de SBR recyclé.	144
Figure IV. 16. Contraintes finales en fonction de la fraction massique de SBR recyclé.	145
Figure IV. 17. Rapport de la contrainte finale et initiale pour les différents échantillons.	145
Figure IV. 18. Taux de relaxation en fonction de la fraction massique du SBR recyclé.	147
Figure IV. 19. Différence de contrainte de relaxation en fonction de la fraction de SBR recyclé.	148
Figure IV. 20. Micrographies des facies de rupture des échantillons.	149
Figure IV. 21. Spectre EDX des taches blanches présentes sur le faciès de rupture.	151

Chapitre V.

Figure V. 1. Répartition granulométrique de la poudrette de pneumatique usagée.	154
Figure V. 2. Morphologie de la poudrette de GTR utilisée.....	155
Figure V. 3. Contraste chimique en électrons rétrodiffusés du GTR frittée.	156
Figure V. 4. Composition chimique de la poudrette obtenue par EDS-X.....	156
Figure V. 5. ATG et vitesse de dégradation du GTR, sous air.....	157
Figure V. 6. ATG du GTR sous atmosphère d'azote.	158
Figure V. 7. Température de la poudrette en fonction de l'énergie de traitement.	159
Figure V. 8. Fraction soluble extraite en fonction de l'énergie de traitement.....	160
Figure V. 9. Densité de réticulation du GTR en fonction de l'énergie de traitement.	160
Figure V. 10. Diagramme d'Horikx du GTR et du GTRP traité.....	161
Figure V. 11. Densité de réticulation des plaques vulcanisées.	162
Figure V. 12. Courbe de traction uniaxiale du SBR et des mélanges SBR/GTR recyclé.	163
Figure V. 13. Contrainte a la rupture en fonction de la fraction massique du GTR recyclé..	164
Figure V. 14. Déformation a la rupture en fonction de la fraction du GTR recyclé.	164
Figure V. 15. Micrographies des facies de rupture des échantillons GTR-R/SBR cru :.....	166

Introduction générale

Les caoutchoucs ou élastomères sont des polymères constitués de chaînes moléculaires longues et flexibles. Leur caractéristique principale est leur aptitude à retrouver leur état initial après un étirement au moins égal au double de leur dimension initiale, lorsque la force appliquée pour les déformer est annulée.

Les élastomères peuvent être classés en deux catégories : La première, la plus importante en tonnage, concerne les caoutchoucs dits d'usage général, utilisés seuls ou mélangés entre eux ou avec d'autres types de caoutchoucs, ils sont largement employés dans l'industrie pneumatique. La seconde catégorie concerne les caoutchoucs spécifiques tels que le butyle, le polychloroprène, le nitrile, les élastomères thermoplastiques.... Ces matériaux sont employés dans des milieux exigeant des performances particulières telles que la résistance aux agents agressifs (agents chimiques, oxydation, huiles...) et la tenue aux très basses et très hautes températures.

Les matériaux élastomères sont utilisés pour diverses applications : supports antivibratoires, courroies, joints, pneumatiques... Le développement industriel de ces matériaux a commencé depuis la découverte par Charles Goodyear en 1840 [1] du procédé de leur vulcanisation par le soufre qui leur confère des propriétés remarquables.

Chaque année, des milliers de tonnes de pièces en caoutchoucs arrivent en fin de vie. C'est pourquoi, la gestion de ces déchets représente un des plus grands défis environnementaux du 20^{ème} siècle, essentiellement en raison de l'irréversibilité du phénomène de la vulcanisation qui rend les caoutchoucs difficilement recyclable. Ces résidus sont souvent stockés dans des décharges qui représentent des sites inflammables et constituent des milieux de prolifération d'insectes et de rongeurs porteurs de maladies. Leur dégradation très lente pollue l'air, les sols et les eaux [2]. De plus, en raison d'une consommation croissante de ce type de matériau dans le monde et la hausse des prix des hydrocarbures, le coût de la matière première ne cesse d'augmenter comme l'illustre la Figure 1 des 20 dernières années. (Données INSEE 2013)

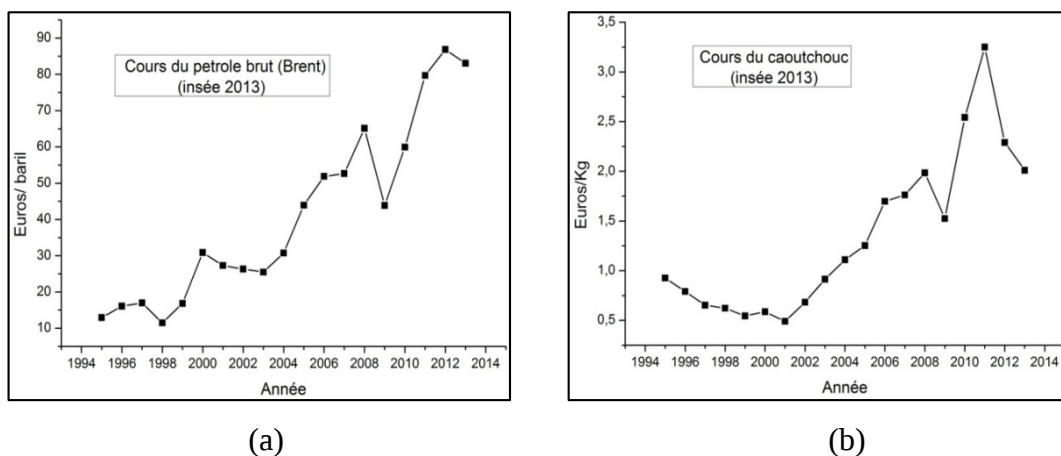


Figure 1. Evolution des cours du pétrole (a) et du caoutchouc (b).

Le recyclage des déchets de caoutchouc représente une solution élégante de leur élimination. La Figure 2 montre la tendance du nombre d'articles scientifiques publiés par Elsevier (www.sciencedirect.com), sur le « recyclage des caoutchoucs » durant ces 20 dernières années (mot clé : rubber recycling). On peut observer que la courbe a la même allure que celle des cours du pétrole et des cours du caoutchouc.

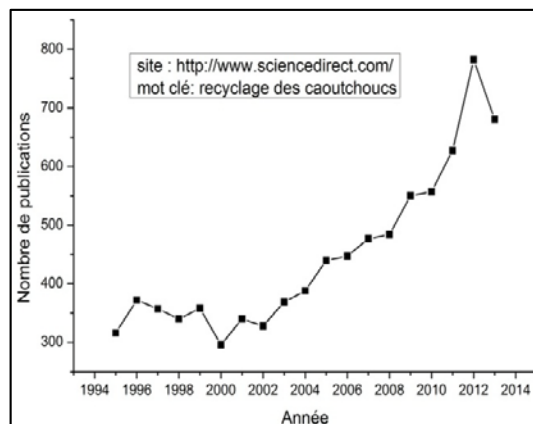


Figure 2. Nombre d'articles scientifiques publiés sur le site « *sciencedirect.com* ».

A ce jour, une partie de ces déchets est soit incinérée pour obtenir une source d'énergie thermique, souvent utilisée dans les cimenteries, soit enfouie ou encore employée pour le drainage des eaux pluviales et comme talus contre les glissements de terrains. Ils sont aussi utilisés sous forme de poudrette mélangée à des matériaux recouvrant les routes et les pistes d'athlétisme... Une petite quantité de ces déchets est revalorisée sous forme de matière première pour la fabrication des pièces à faible valeur ajoutée, comme les roues de caddys et de brouettes, des tapis antivibratoires, des panneaux pour l'isolation phonique ...etc.

De plus en plus de scientifiques et d'industriels s'intéressent à l'idée du recyclage de ces déchets par voie de dévulcanisation. Celle-ci consiste à briser les liaisons créées lors de la vulcanisation, à savoir, les liaisons carbone-soufre (C-S) et soufre-soufre (S-S). L'objectif est de redonner au matériau sa structure d'origine pour l'utiliser comme matière première pour l'élaboration de produits à haute valeur ajoutée. Plusieurs procédés de dévulcanisation sont utilisés : procédés mécanique [3], chimique [4,5] biologique [6], micro-ondes [7] et ultrasons [8,9] [10]. Cependant, dans la pratique, les procédés de dévulcanisation sont soit énergivores, ce qui augmente considérablement le prix de revient de la matière recyclée, soit difficilement contrôlables, ce qui provoque la rupture non désirée des liaisons carbone-carbone (C-C), réduisant ainsi la longueur des chaînes du polymère et détériorant les caractéristiques du matériau recyclé.

Le procédé utilisant l'énergie micro-onde pour dévulcaniser les déchets de caoutchouc a été proposé par Novotny à la fin des années 70. Il consiste à chauffer le caoutchouc très rapidement en appliquant une quantité contrôlée d'énergie micro-onde, de sorte à ne briser que les liaisons de vulcanisations comme les ponts monosulfurés (C-S), disulfurés (S-S) et polysulfurés (S-S-...-S-S).

Cependant, le caoutchouc doit être capable d'interagir avec un rayonnement électromagnétique qui lui assurera la génération de la chaleur nécessaire à sa dévulcanisation. Donc, il doit soit être polaire, soit contenir des entités ioniques qui assureront cette interaction.

Le but de ce travail est d'optimiser ce procédé en réduisant au mieux les temps de traitement et l'énergie nécessaire à la dévulcanisation, ce qui contribuera à l'augmentation de la compétitivité de la matière secondaire.

Nous nous proposons d'améliorer cette technique qui existe depuis les années 70 par l'utilisation des liquides ioniques comme éléments accélérant le phénomène de dévulcanisation. Les matériaux ainsi recyclés seront revulcanisés et testés mécaniquement dans le but de mettre en valeur l'utilité du couplage rayonnement micro-onde / liquides ionique. Le protocole de dévulcanisation sera ensuite appliqué sur un matériau industriel qui est une poudrette de pneus usagé.

Ce travail est divisé en cinq chapitres ; le premier chapitre décrit dans un premier temps le comportement mécanique caractéristique des caoutchoucs. Dans un deuxième temps, il décrit les déchets des caoutchoucs, leurs classifications et le cadre réglementaire européen encadrant ces déchets et leur traitement, l'accent sera mis sur les déchets d'origine pneumatique qui en constituent la part la plus importante. La dernière partie de ce chapitre passe en revue les différentes méthodes de traitement et de recyclage de ces déchets.

Le deuxième chapitre sera consacré à décrire les matériaux de l'étude, à la fabrication du styrène butadiène utilisé comme le matériau modèle et à la détermination de ces caractéristiques. Les techniques de caractérisation seront exposées et illustrées par des essais effectués sur le matériau modèle.

Le chapitre trois est dédié au traitement de devulcanization par énergie micro-onde du matériau modèle. La quantification de l'ampleur de la dévulcanisation sera exposée. Enfin, la fabrication des mélanges à partir de matière dévulcanisée sera discutée et analysée.

Le but de ce travail est de démontrer la faisabilité de la dévulcanisation par Micro-onde et de l'efficacité de l'utilisation des liquides ioniques dans l'accélération du phénomène de dévulcanisation

A la fin de ce chapitre, les conditions optimales de dévulcanisation seront déterminées.

Le quatrième chapitre sera consacré à la fabrication des caoutchoucs à base de mélanges de caoutchouc vierge et de caoutchouc recyclé. Les taux de vulcanisation ainsi que le comportement mécanique de ces caoutchoucs seront exposés. Nous nous intéresseront essentiellement à l'influence du procédé de dévulcanisation sur les caractéristiques mécaniques du caoutchouc.

Enfin, le cinquième chapitre sera consacré à l'application des meilleurs paramètres de dévulcanisation obtenus dans le chapitre III sur un caoutchouc industriel. Il mettra l'accent sur la caractérisation des déchets pneumatiques utilisés puis sur de l'application du protocole de dévulcanisation. La dévulcanisation des produits fabriqués à partir des caoutchoucs traités sera analysée. Enfin, les revulcanisats seront analysés d'un point de vu mécanique.

Nous terminerons par une conclusion générale et des perspectives.

Chapitre I : Etat de l'art : Les caoutchoucs et leur recyclage

I. Introduction

Nous commencerons ce premier chapitre par une partie bibliographique dans laquelle, nous exposerons les différents types de caoutchoucs, leur fabrication, leur vulcanisation et leurs comportements mécaniques caractéristiques.

Nous détaillerons ensuite les aspects concernant les déchets de caoutchouc en général et pneumatiques en particulier, du cadre juridique concernant ces déchets, puis de les définir et d'établir leur classification.

Enfin, nous exposerons les techniques, déjà existantes ou en cours de développement, de recyclage des caoutchoucs usagés, nous mettrons l'accent sur la dévulcanisation par micro-onde qui est le cœur de notre travail.

II. Les caoutchoucs

Les caoutchoucs ou les élastomères sont des polymères caractérisés par leur température de transition vitreuse souvent très basse, inférieure à la température ambiante [11]. Ils présentent une élasticité très importante et une faible rigidité. On distingue deux types de caoutchoucs, le naturel qui est obtenu par la transformation du latex sécrété par certains végétaux (par exemple l'hévéa) et le synthétique qui est obtenu de la synthèse des monomères à partir de combustible fossile (pétrole).

II.1. Classification des caoutchoucs

Les caoutchoucs sont souvent classés en fonction de leurs caractéristiques et donc de leurs domaines d'utilisation :

- Caoutchoucs à usages généraux

Cette catégorie de caoutchouc représente environ 80% de la consommation mondiale. Elle renferme des caoutchoucs utilisés dans des conditions dites normales. Parmi ces caoutchoucs, on peut citer le caoutchouc naturel (NR), le caoutchouc naturel de synthèse (IR), le copolymère butadiène-styrène (SBR), le polybutadiène (PB)...

- Caoutchoucs à usages spéciaux

Les caoutchoucs à usages spéciaux représentent environ 12% de la consommation mondiale. Ce sont des élastomères qui ont souvent une bonne résistance aux agents agressifs externes tels que les huiles, les carburants, l'ozone, les acides et bases ...etc. Parmi ces caoutchoucs, on retrouve le Polychloroprène (CR), le copolymère butadiène-acrylonitrile (NBR), le co ou terpolymère d'éthylène et de propylène (EPM ou EPDM) utilisé notamment pour la fabrication des joints.

- Caoutchoucs à usages très spéciaux

Ce sont essentiellement des élastomères élaborés pour des applications très spécifiques. Ils représentent environ 6% de la consommation mondiale. Font partie de cette catégorie, les caoutchoucs à base de silicone normal ou fluoré (VMQ, FVMQ) connus pour leur excellente tenue à la chaleur et leur biocompatibilité, les élastomères fluorocarbonés (FKM) pour leur

inertie chimique et thermique, les polyacrylates (ACM), les polyéthylènes chlorés, les chloro-sulfonés (CM et CSM) et les nitriles hydrogénés (HNBR) qui présentent une bonne résistance aux huiles et à la chaleur.

- Elastomères thermoplastiques / élastomères thermodurcissables

Ces matériaux font partie de la famille des copolymères, obtenus par un mélange d'un élastomère et d'un thermoplastique ou d'un élastomère et d'un thermodurcissable dans le but de combiner les propriétés élastiques de l'élastomère et les caractéristiques particulières du thermoplastique ou du thermodurcissable. Ils fondent et durcissent, généralement de manière réversible, sous l'action de la chaleur, ce qui facilite leur mise en forme par injection, extrusion, soufflage ou surmoulage. Ces matériaux sont beaucoup plus facilement recyclables que les autres types de caoutchouc.

Les caractéristiques de certains élastomères sont consignées dans le Tableau I. 1 [12,13].

Tableau I. 1. Quelques caractéristiques de certains caoutchoucs.

Caractéristiques	NR	CR	CIIR	SBR	NBR	EPDM	CSM	MQ	FKM
Résistance en traction	+	+	+	+	+	+	+	=	=
Résistance à la flexion	+	+	+	+	+	+	+	+	=
Résistance au déchirement	+	+	+	=	=	+	=	=	=
Résistance à l'abrasion	+	+	=	+	+	+	+	=	=
Résilience	+	+	-	+	=	=	=	+	-
Déformation rémanente	+	+	-	+	+	+	=	+	+
Imperméabilité au gaz	=	=	+	=	+	-	=	-	+
Résistance au feu	-	+	-	-	-	-	+	-	+
Tenue au froid	+	=	+	+	=	+	=	+	=
Tenue à la chaleur	-	+	+	=	+	+	+	+	+
Résistance aux intempéries	-	+	+	-	-	+	+	+	+
Resistance à lumière	-	+	+	-	-	+	+	+	+
Résistance aux solvants	-	+	-	-	+	-	=	-	+
Résistance aux solvants	-	=	-	-	=	=	-	-	+
Résistance aux solvants	=	-	=	=	-	=	=	-	-
Résistance aux acides et bases	=	+	+	=	+	+	+	+	+
Résistance aux acides forts	=	=	+	=	=	+	+	=	+
Résistance aux produits	-	+	-	-	+	-	=	-	+

(+ : bonne caractéristique, = : caractéristique moyenne, - : mauvaise caractéristique).

II.2. Elaboration et mise en forme

a) Formulation

Les élastomères nécessitent d'être formulés pour répondre aux exigences des applications industrielles. La formulation consiste à mélanger l'élastomère avec d'autres ingrédients, appelés additifs, jouant chacun un rôle bien défini :

- **Les charges** : Sous formes particulières, elles sont souvent ajoutées dans le but de renforcer le mélange (noirs de carbone, silices). Elles permettent dans ce cas d'augmenter, par exemple, la rigidité et la résistance à la rupture d'un caoutchouc après sa vulcanisation. Cependant, elles peuvent aussi être ajoutées seulement pour réduire le prix de revient du caoutchouc (kaolins, craies).
- **Les plastifiants** : Ce sont essentiellement des huiles naturelles ou synthétiques, ajoutées au mélange pour plusieurs raisons : faciliter le malaxage, réduire la viscosité du mélange, baisser la température de transition vitreuse du caoutchouc et dans certains cas d'augmenter sa déformation.
- **Les agents vulcanisant** : Essentiellement du soufre ou des éléments sulfurés, ces ingrédients sont à l'origine de la formation d'un réseau tridimensionnel du caoutchouc après l'opération de vulcanisation. Le réseau tridimensionnel peut être obtenu par l'utilisation d'autres agents à l'instar de certains peroxydes et oxydes métalliques.
- **Les protecteurs** : Ce sont des dérivés aminés ou phénoliques qui protègent le caoutchouc contre l'environnement. Les plus employés sont les anti-oxygènes et les anti-ozones.
- **Les ingrédients divers** : Ils incluent les colorants (pigments), les agents gonflants, les agents de mise en œuvre et les agents ignifugeants qui sont utilisés dans des applications spécifiques.

Pour obtenir un caoutchouc avec des caractéristiques spécifiques, il est nécessaire donc de mélanger les différents ingrédients dans des proportions bien définies. C'est l'opération de formulation. Dans le Tableau I.2, est donné un exemple de proportions d'ingrédients permettant d'obtenir une formulation classique d'un caoutchouc de type styrène butadiène.

Tableau I.2. Exemple de formulation à base de SBR (source, IFOCA¹)

Elément	Quantité (Phr)	Rôle
Elastomère (SBR)	100	Elastomère de base
Noir de carbone	50	Charges de renfort
Huile	15	Plastifiant
Soufre	1,5	Eléments de vulcanisation
CBS (Sulfénamide)	1,5	
TMTD (Thiurame)	0,5	
Acide stéarique	2	
Oxyde de Zinc	5	
Anti-oxygène	2	Agents de protection
Anti-ozone	2	

¹ Institut national de formation et d'enseignement professionnel du caoutchouc (IFOCA)

L'unité la plus utilisée dans la formulation du caoutchouc est le Phr (partie pour cent de caoutchouc). Dans l'exemple de la formulation donnée dans le Tableau I.2, 50 unités en masse de noir de carbone sont utilisées pour 100 unités de caoutchouc.

b) Fabrication

Plusieurs étapes sont nécessaires pour la fabrication des caoutchoucs. En effet, une fois la formule établie, les différents éléments doivent être mélangés en respectant un ordre de passage bien déterminé, jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène appelée mélange maître (Masterbatch). Ce mélange sera ensuite cuit (vulcaniser) pour obtenir un caoutchouc avec les caractéristiques escomptées.

- **Mélangeage**

Le mélangeage des différents ingrédients, appelé aussi le malaxage, consiste à « plastifier » (ramollir) l'élastomère brut en utilisant un mélangeur ouvert (à cylindres) ou fermé (interne) ou encore une extrudeuse à vis, puis à introduire dans un ordre prédéfini les différents ingrédients de la formule. Le mélange relativement homogène obtenu peut être directement utilisé pour mouler des produits finis.

- **Le calandrage**

Ce procédé consiste à faire passer le mélange dans un mélangeur à cylindres pour le transformer en feuille de quelques millimètres d'épaisseur. Pour cela, les deux cylindres du mélangeur doivent tourner à la même vitesse pour éliminer tout effet de cisaillement. Ces feuilles calandrées sont largement utilisées pour la fabrication de divers produits finis tels que les pneumatiques, les bandes transporteuses, les courroies...etc.

- **L'extrusion**

L'extrusion est une technique très employée dans la fabrication de semi-produits en série. Une extrudeuse se compose d'un corps cylindrique dans lequel tourne une vis sans fin (ou deux vis sans fin pour les extrudeuses bi-vis), au bout de l'extrudeuse est placée une filière, pièce métallique qui déterminera la géométrie du profilé. C'est la technique utilisée pour la fabrication des profilés, tuyaux, joints des portières, câbles, qui seront ensuite vulcanisés. Elle permet d'obtenir des pièces de grande longueur par rapport à leur section.

- **Le moulage**

Le moulage permet d'obtenir n'importe quelle forme de pièce à l'aide d'un moule et une presse chauffante. La gomme formulée est ainsi placée dans un moule maintenu en compression à l'aide d'une presse, à une température fixe et pendant un temps donné. Ces deux derniers paramètres dépendent, entre autres, de la formule du mélange et de la géométrie du moule. Ils sont souvent fixés après des essais rhéométriques qui consistent à déterminer les temps nécessaires aux agents de vulcanisation de réagir avec le caoutchouc.

- **Vulcanisation**

La vulcanisation est une réaction chimique qui se produit à des températures souvent comprises entre ~140 et ~200 °C. Elle permet de créer un réseau tridimensionnel grâce à la formation de liaisons chimiques entre les chaînes macromoléculaires, appelées couramment des ponts

sulfuriques (Figure I. 1). Ce processus a été découvert par l'américain Charles Goodyear en 1839 [1]

Aujourd'hui, le terme vulcanisation n'est pas exclusivement réservé à la réticulation au soufre mais il est aussi utilisé pour désigner des réticulations obtenues avec d'autres constituants tels que les peroxydes et les oxydes métalliques.

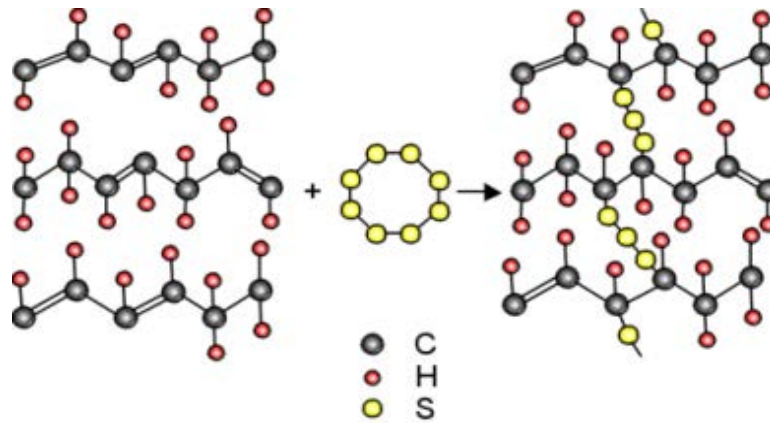


Figure I. 1. Vulcanisation au soufre d'un caoutchouc

Le rapport entre la quantité de l'agent vulcanisant et l'accélérateur détermine la longueur des ponts sulfuriques, comme le montre la Figure I.2.

On obtient des ponts longs de polysulfure lorsque la proportion de l'agent de réticulation est plus importante que celle de l'accélérateur, on parle alors d'un système de vulcanisation conventionnel.

L'utilisation de la même quantité d'agent de vulcanisation et d'accélérateur conduit à la formation des ponts sulfuriques de longueurs diverses (mono, di et polysulfure). Ce système de vulcanisation est appelé couramment un système semi-efficace ou mixte.

Le système efficace est un système où la quantité d'accélérateur est supérieure à celle de l'agent de vulcanisation, on obtient alors des longueurs de ponts courtes composés essentiellement de mono et de disulfures.

Les conséquences de la vulcanisation sur les propriétés du caoutchouc sont nombreuses. On peut en citer, à titre d'exemples, l'amélioration des caractéristiques mécaniques (hyperélasticité, grande rigidité, bonne résistance à la fissuration...) et des caractéristiques thermiques (suppression de la thermo-plasticité), autrement dit, le caoutchouc ne « s'écoule » plus sous l'effet de la chaleur.

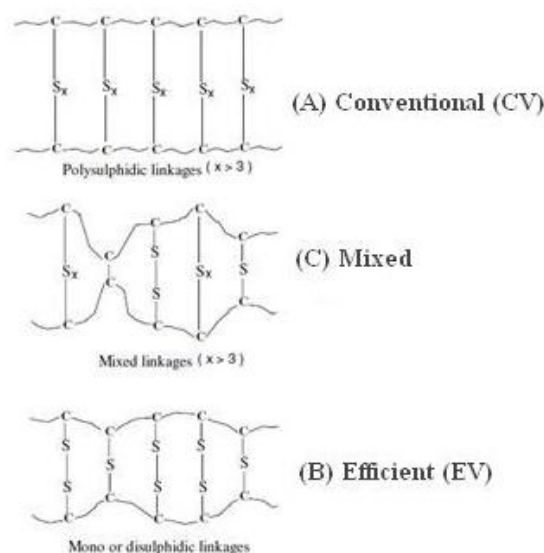


Figure I.2. Réseau formé avec les différentes techniques de vulcanisation [14]

Il est à noter que cette caractéristique (différence de longueur des ponts de réticulation) ne peut pas avoir lieu lorsque l'agent de réticulation est le peroxyde. En effet, celui-ci contribue à la formation des liaisons C-C entre les macromolécules du caoutchouc.

III. Propriétés mécaniques des élastomères

III.1 Comportement mécanique global d'un élastomère

Les élastomères vulcanisés et chargés ont un comportement viscoélastique. Aux faibles sollicitations, le comportement de l'élastomère est linéaire et son module est indépendant de la déformation (ou de la contrainte) appliquée.

La Figure I.3 montre le comportement typique d'un élastomère lors d'une sollicitation dynamique, à fréquence constante, en fonction de la température.

Le module élastique ou module de conservation des élastomères à l'état vitreux (aux basses températures) est de l'ordre de quelques GPa, une rigidité contrôlée par le nombre d'interactions de type Van Der Waals entre les macromolécules. L'énergie mise en jeu dans ces interactions est supérieure à celle de l'agitation thermique.

Avec l'augmentation de la température, une diminution brutale du module élastique est observée aux voisinages d'une température appelée température de relaxation T_α , associée à la température de transition vitreuse T_g . Cette transition vitreuse dépend de la capacité de mobilité des chaînes qui est influencée par le taux de réticulation du réseau, la polarité du matériau et l'encombrement stérique des segments.

A l'état caoutchoutique (aux températures supérieures à T_g), la valeur du module élastique des élastomères non chargé est comprise entre 0.1 et 1 MPa. Dans cet état, l'agitation thermique est prédominante dans les interactions entre macromolécules. La grandeur du module de conservation est, dans ce cas, directement liée à l'enchevêtrement des chaînes (liaisons physiques) et à la réticulation (liaisons chimiques), mais aussi à la présence de charges de renfort qui augmentent le module d'une matrice lorsqu'elles lui sont ajoutée.

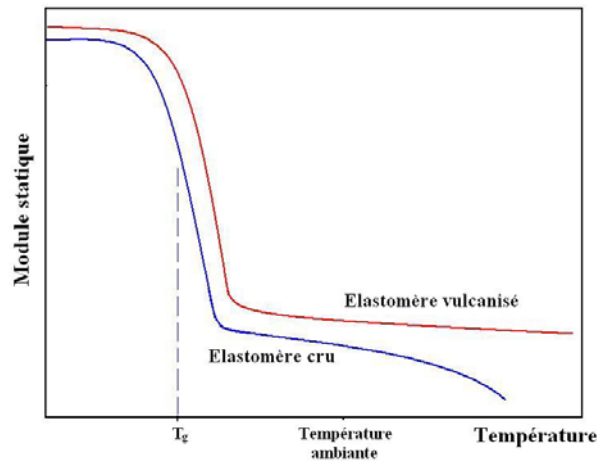


Figure I.3. Module de conservation d'un élastomère cru et vulcanisé.

En grandes déformations, le comportement des élastomères est non linéaire. La Figure I.4 montre une courbe type contrainte-déformation d'un élastomère vulcanisé et renforcé et chargé. Les élastomères sont caractérisés par leur allongement, leur résistance à la rupture et leurs modules 100 et 300 qui sont les rapports de la contrainte sur la déformation respectivement à 100% et à 300% de déformation.

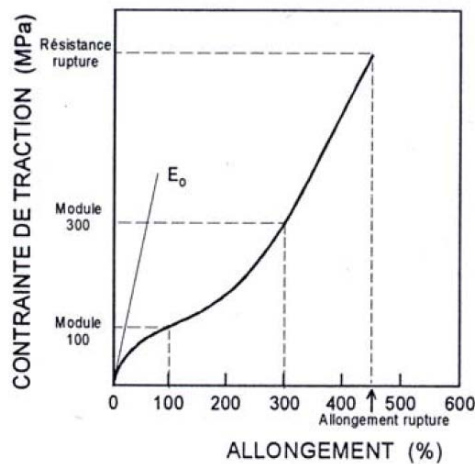


Figure I.4. Courbe contrainte-déformation d'un élastomère vulcanisé [15]

Le module de Young (ou module élastique) des caoutchoucs est calculé comme la tangente à l'origine de la courbe de traction contraintes-déformations.

III.2 Comportement en petites déformations (domaine linéaire)

Les élastomères chargés présentent une relaxation principale qui se traduit, lorsqu'ils sont sollicités à une fréquence donnée tout en augmentant la température, par une chute du module de conservation E' et par l'apparition d'un pic au niveau de l'évolution du module de perte E'' et le facteur de perte $\tan\delta$.

La Figure I.5 montre l'évolution de ces trois paramètres en fonction de la température d'un élastomère chargé avec des fractions massiques de silice allant de 0 à 80 % [16].

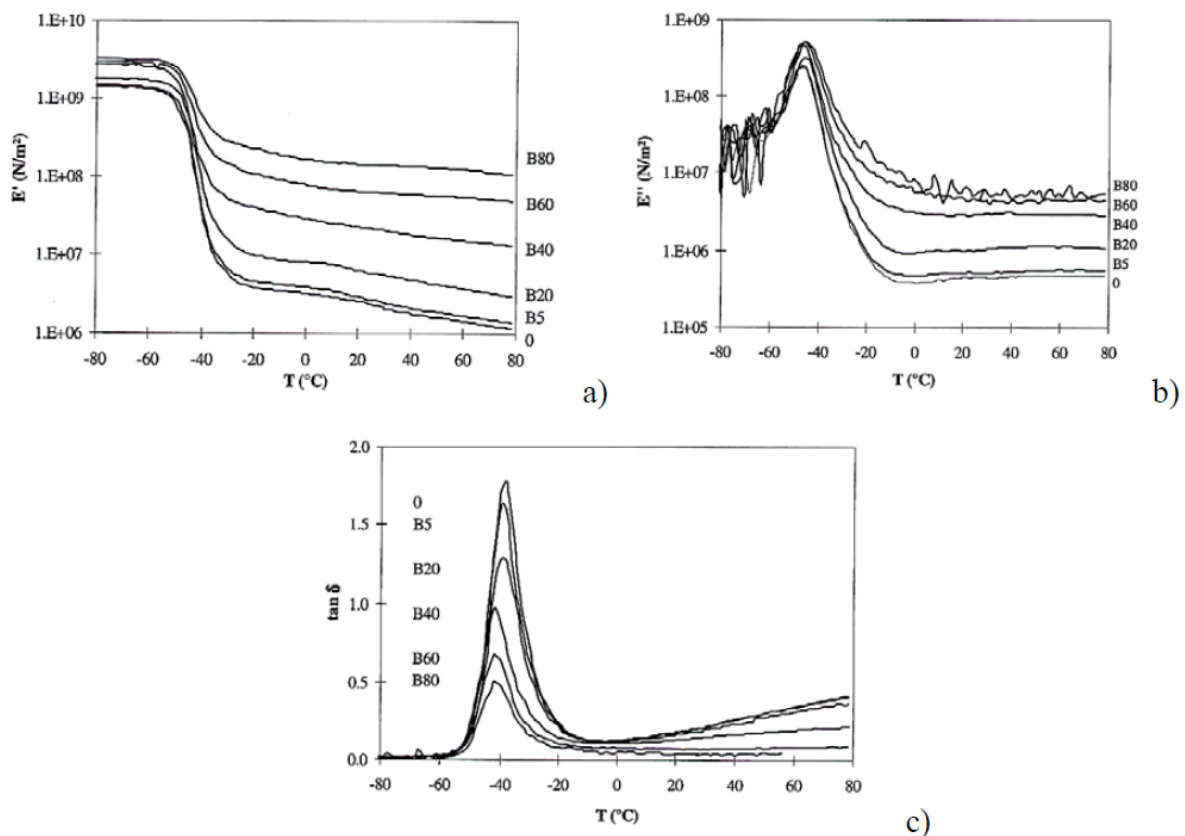


Figure I.5. a) module de conservation, b) module de perte et c) facteur de perte en fonction de la température.

Généralement, à l'état caoutchoutique, la rigidité d'un élastomère est de plus en plus grande à mesure que la fraction de charges de renforts est plus grande.

• Effet Payne

Le caoutchouc chargé étant un matériau composite, les charges se présentent sous-forme d'agrégats disposés dans la matrice en agglomérats interconnectés formant un réseau de percolation continu et étendu sur tout le volume du matériau. Ce réseau structural ou ossature est un chemin privilégié de la contrainte.

Lors d'un essai de balayage en déformation, l'évolution du module élastique de cisaillement d'un caoutchouc présente un plateau aux faibles déformations. Sa valeur décroît avec l'augmentation du taux de cisaillement jusqu'à atteindre un module stabilisé.

Cette diminution est causée par la rupture du réseau de charge [17,18] ou par des mécanismes mis en jeu à l'interface charge-matrice. Ce phénomène est connu sous le nom d'effet Payne [19]. L'interprétation de ce phénomène est résumée par la (Figure I.6).

D'après Payne et *al.* [19] la valeur du module élastique de cisaillement initial dépend du réseau de charges et des interactions entre les particules renforçantes, la chute de ce module, à partir d'une certaine déformation, est liée à la rupture de ce réseau. Aux plus grandes déformations, la valeur du module élastique serait liée aux effets hydrodynamiques et aux interactions charges-matrice.

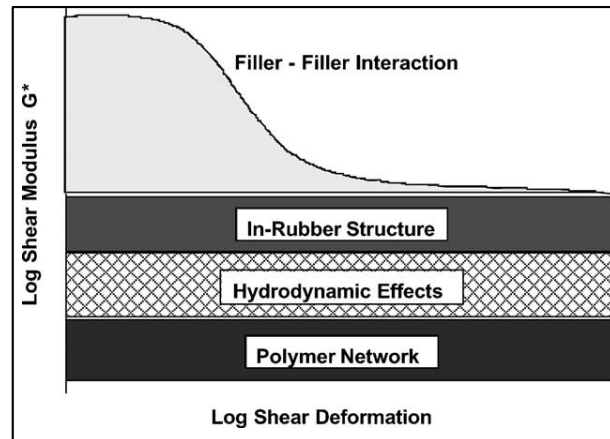


Figure I.6. Illustration de l'effet Payne dans les caoutchoucs chargés [20].

L'effet du réseau du polymère est essentiellement lié à la densité de réticulation, l'ajout de particule de charge modifie cette densité de réticulation, ce qui entraîne une augmentation du module.

L'effet hydrodynamique est lié à la présence de particules solides indéformables, ce qui engendre une déformation locale du polymère plus importante que la déformation macroscopique, ce qui induit une augmentation du module.

L'effet « in-rubber structure » est lié au polymère occlus, c'est le polymère piégé par les agrégats de charge et qui ne participe pas à la déformation, le volume effective de la charge est alors augmenté et induit une augmentation du module.

La chute du module élastique correspond à un maximum du module de perte qui traduit une dissipation d'énergie. L'amplitude de l'effet Payne est influencée par plusieurs paramètres. Elle augmente généralement avec la fraction de charges (Figure I.7a). Cette augmentation est prépondérante aux faibles déformations.

La figure I.7 montre l'évolution du module de conservation en cisaillement ainsi que l'angle de perte, en fonction du taux de cisaillement, d'un élastomère chargé avec différentes proportions de noir de carbone [21].

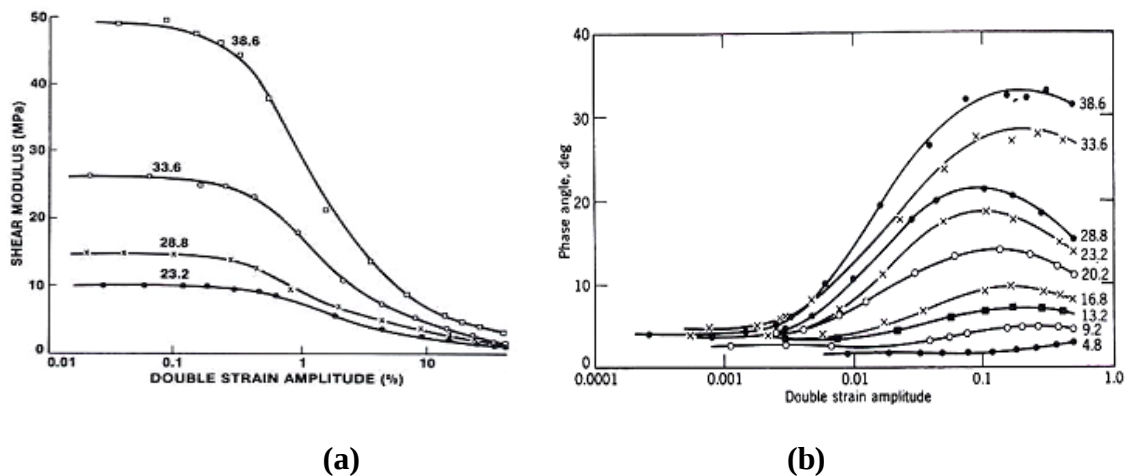


Figure I.7. Module élastique et tangente delta en fonction du taux de déformation.

Notons aussi que le point de percolation est distinctif de deux domaines. Ainsi, l'effet Payne est beaucoup plus sensible lorsque la fraction volumique de la charge est supérieure au seuil de percolation. Cette sensibilité est associée à de fortes dissipations d'énergie comme le montre la Figure I.7b.

L'effet Payne est aussi influencé par plusieurs autres paramètres, comme par exemple la dispersion de la charge au sein de la matrice, les interactions charges-matrice et charges-charges, la nature de la charge et sa surface spécifique.

III.3 Comportement aux grandes déformations

Les élastomères chargés sont connus pour leur grande capacité à se déformer sous des contraintes relativement faibles. Ce comportement est accompagné d'un phénomène dissipatif lié, entre autres, à un effet dit « effet Mullins ». En effet, lorsqu'un élastomère renforcé est soumis à une sollicitation cyclique en traction, son comportement change dès le premier cycle. La première extension entraîne une réduction de la rigidité qui se poursuit pour les cycles suivants comme le montre la Figure I.10, ce phénomène aboutissant à une stabilisation au bout de quelques cycles (de l'ordre de la dizaine) est décrit comme un adoucissement du matériau.

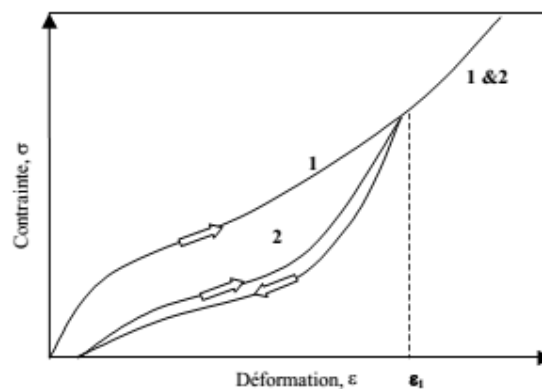


Figure I.8. Représentation de l'effet Mullins.

Ce phénomène est recouvrable en partie en laissant l'éprouvette testée au repos pendant plusieurs jours à température ambiante. La durée de recouvrance peut être réduite à quelques heures en portant l'éprouvette à des températures proches de celle de la vulcanisation du caoutchouc.

Plusieurs hypothèses pour tenter d'expliquer ce phénomène sont avancées. Mullins [22] attribue ce phénomène à la désagrégation de la structure formée par un réseau de charges. Yatsuyanagi et *al.* [23], quant à eux, ont montré par des observations au microscope électronique à transmission (MET) la rupture du réseau secondaire (agglomérats) durant la déformation, puis une réorganisation du réseau de charges, sous l'effet de la traction. La même observation a également été faite en se basant sur des observations obtenues à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) [24] sur des caoutchoucs chargés de noir de carbone.

Certains auteurs considèrent que la matrice subit des déformations locales très fortes et attribuent l'effet Mullins à des phénomènes engendrés essentiellement par la rupture des chaînes attachées à des charges adjacentes. Ils supposent que la distribution aléatoire des

longueurs de chaînes inter-particulaires fait qu'à chaque seuil de déformation, un certain nombre de ces chaînes atteignent leurs limites d'extension. Les chaînes cassées lors de la première déformation ne participent plus aux déformations suivantes comme le montre la Figure I.9 [25,26].

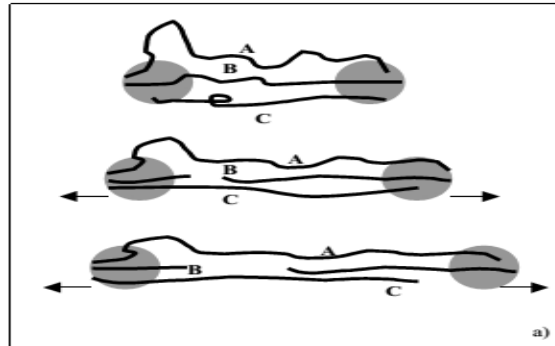


Figure I.9. Origine de l'effet Mullins selon BUECHE

Plusieurs autres hypothèses ont été émises pour tenter d'expliquer les mécanismes mis en jeu dans l'effet Mullins. En effet, aux grandes déformations, des phénomènes d'endommagement peuvent aussi apparaître, traduisant soit la décohésion à l'interface entre la charge et la matrice, soit la naissance de cavité notamment aux voisinages de la charge. Ces phénomènes ont été mis en évidence expérimentalement par des essais de traction [24,27] et des essais de gonflement [28].

III.4 Influence du taux de vulcanisation

La densité de réticulation est le nombre de liaisons créées entre les chaînes macromoléculaires (nœuds de réticulation) par unité de volume ou de masse. La réticulation joue un rôle clef dans le comportement mécanique des élastomères. La Figure I.10 montre la courbe d'un balayage en température, en cisaillement, réalisé sur des caoutchoucs SBR vulcanisés avec de différentes fractions massiques de soufre. La quantité de soufre présente dans le SBR est croissante de SBR1 à SBR4.

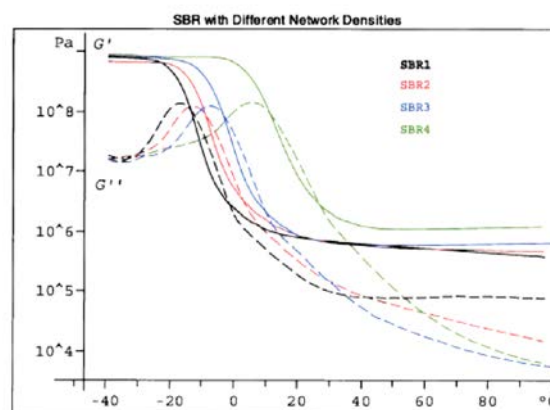


Figure I.10. Module de conservation et de perte en fonction de la température [29]

La présence d'un grand nombre de liaisons de vulcanisation limite la mobilité des chaînes macromoléculaires, ce qui conduit à l'augmentation de la température de transition vitreuse du

matériau. Ce phénomène se manifeste par un retard thermique de la chute du module élastique et au décalage vers les hautes températures du pic du module de perte.

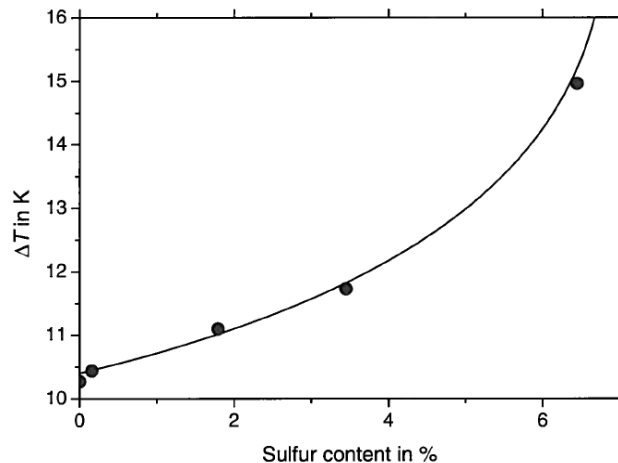


Figure I.11. Variation de la transition vitreuse du SBR en fonction de la proportion de soufre utilisée.[29]

La Figure I.11 montre un exemple de la variation de la transition vitreuse d'un SBR chargé en noir de carbone, en fonction de la proportion de soufre (en %) utilisée pour sa vulcanisation.

Les grandeurs mécaniques issues d'un essai de balayage en température, en dynamique, fournissent des informations sur l'organisation du réseau microstructural des polymères en général et des élastomères en particulier. Elles mettent aussi en évidence une relation entre la température de transition vitreuse et le degré de vulcanisation.

La Figure I.12 Montre un balayage en fréquence réalisé sur des échantillons de SBR non vulcanisé et vulcanisé avec différentes quantités de soufre, la quantité de soufre utilisée pour la vulcanisation du SBR augmente de l'échantillon SBR1 à SBR4.

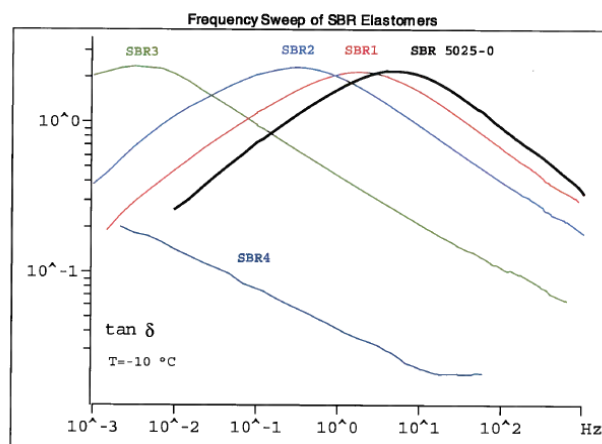


Figure I.12. facteur de perte du SBR cru et vulcanisé en fonction de la fréquence [29]

Avec l'augmentation du taux de vulcanisation, le domaine et le pic de la relaxation est décalé vers les basses fréquences, le pic de relaxation s'élargit indiquant l'existence d'un temps de relaxation plus important.

Les mesures de la relaxation par des essais de balayages en fréquence permettent d'obtenir des informations sur le changement et le réarrangement de la structure du matériau lié à la vulcanisation. Elles permettent aussi d'obtenir une estimation qualitative du taux de vulcanisation d'un élastomère.

III.5 Influence de la densité de réticulation sur les caractéristiques mécaniques :

La figure I.15 représente les évolutions des principales propriétés mécaniques d'un élastomère en fonction de son taux de vulcanisation.

L'évaluation de la densité de réticulation des caoutchoucs vulcanisés peut être réalisée par plusieurs méthodes telles que les essais de gonflement dans un solvant, les mesures RMN bas champs, la diffusion des neutrons aux petits angles ou par de simples essais mécaniques.

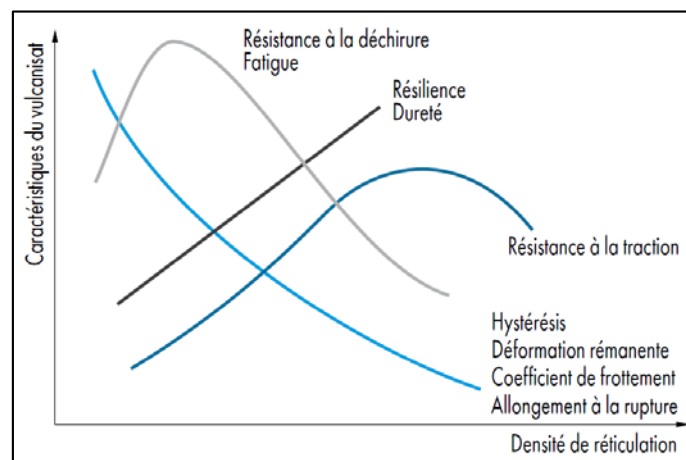


Figure I.13. Caractéristiques mécaniques du caoutchouc en fonction du taux de réticulation [30]

La résistance à la traction des caoutchoucs augmente avec l'augmentation de sa densité de réticulation, cette tendance s'accompagne d'une baisse de la déformation à rupture.

IV. Caoutchouc en fin de vie – Cadre juridique et économique

IV.1 Les caoutchoucs en fin de vie

Le classement des déchets de caoutchoucs se fait souvent suivant leurs origines. On peut distinguer essentiellement deux catégories : les déchets urbains et les déchets industriels.

- **Les déchets urbains** : Ils englobent l'ensemble des déchets produits par la collectivité. Parmi ces déchets, on retrouve essentiellement les déchets des ménages et ceux des activités économiques. Leurs gestions incombent, en premier lieu, aux municipalités qui les traite directement ou les soustraite à des sociétés spécialisées.
- **Les déchets industriels** : Cette catégorie englobe l'ensemble des déchets produits par les entreprises industrielles ou commerciales. Elle regroupe des quantités importantes de différents types de matière. Souvent considérés comme toxiques et dangereux pour l'homme et l'environnement, ces déchets sont gérés par les entreprises qui les produisent. Ils peuvent être répartis en deux classes [31] :

- *Les déchets industriels banals (DIB)* : ce sont généralement des déchets essentiellement issus des produits d'emballage, exempts de toute toxicité et produits par une industrie artisanale et de service, On y trouve les pneumatiques usagées, les rebus de productions des unités de transformation du caoutchouc... etc. .

- *Les déchets industriels spéciaux (DIS)* : ils représentent le reste des déchets industriels pouvant avoir un caractère dangereux soit parce qu'ils contiennent des éléments polluants (des huiles aromatiques, des oxydes, de l'arsenic ...) soit en raison de leurs propriétés (écotoxique, inflammable, explosif, cancérigène...). Leur élimination nécessite des précautions particulières. (Décret n°97-517 du 15 mai 1997).

La demande de la consommation de plus en plus forte de produits en caoutchoucs implique des processus industriels qui engendrent des déchets appelés des rebus de production. Seule une faible quantité de ces rebus de production est introduite dans le produit d'origine ou dans d'autres produits en raison de la difficulté de réversibilité de leur processus de vulcanisation.

Les déchets de caoutchouc représentent un gisement très important à revaloriser, tant en volume qu'en masse. En effet, plus de 500 000 tonnes/an de caoutchouc usagé est généré en France. Il provient essentiellement de deux sources. La première source génère les déchets pneumatiques qui constituent 60% du gisement regroupant les pneumatiques usagés, les déchets de fabrication de pneus et les déchets de rechapage. La deuxième origine concerne les déchets de caoutchoucs industriels qui représentent 40% du gisement.

IV.2.1 Cadre juridique :

La directive européenne n°75/442/CEE du 15 juillet 1975, relative aux déchets, modifiée par la directive du 18 mars 1991, évoque le principe de pollueur/payeur. Elle précise que l'organisme qui engendre un déchet quel qu'il soit doit prendre en charge les dépenses liées à son élimination.

La définition du terme « déchet » dans la transcription française de cette directive est comme suit : « *Est classé comme déchet, tout résidu d'un processus de production de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau ou plus généralement tout bien que son détenteur destine à l'abandon* ». Cette loi a été modifiée par la loi du 13 juillet 1992 qui précise les bases juridiques et les principes fondamentaux pour une meilleure maîtrise des déchets. Ces principes peuvent être résumés comme suit :

- **Réduction des déchets à la source** par l'adoption des technologies propres et le développement d'écoproduits.
- **Valorisation** des déchets par leur recyclage pour la fabrication d'autres produits réutilisables ou pour récupérer de l'énergie.
- **Traitement** des déchets par des procédés physicochimiques et d'incinérations.
- Mise en place de **centres de stockage** réservés aux déchets ultimes.
- **Traitement des déchets à proximité** de leur lieu de production.
- **Information du public** de la dangerosité des déchets si tel est le cas.

La politique française de gestion des déchets privilégie leur valorisation que ce soit comme matière pour la fabrication de produits ou pour y récupérer une énergie thermique. C'est pour cette raison que des réseaux de trie et de collecte sélectifs se sont développés sur le territoire Français. En effet, on retrouve des filières dédiées à la récupération de toutes sortes de déchets notamment des pneumatiques.

Un décret relatif à l'élimination des pneumatiques usagés est en vigueur depuis 2002. C'est le décret n°2002-1563 du 24 décembre 2002 qui, en résumé, stipule :

- L'interdiction d'abandonner ou de brûler des pneumatiques en milieu naturel.
- La préférence de la valorisation des déchets de caoutchoucs à leur destruction.
- La valorisation en fin de vie de tout pneu neuf vendu en France.
- Les producteurs de pneumatiques doivent annuellement collecter et traiter à leur frais une quantité de pneus usagés équivalente à leur vente de l'année écoulée.
- L'obligation des distributeurs de pneus neufs de reprendre gratuitement les pneus usagés, dans la limite de leur vente annuelle.

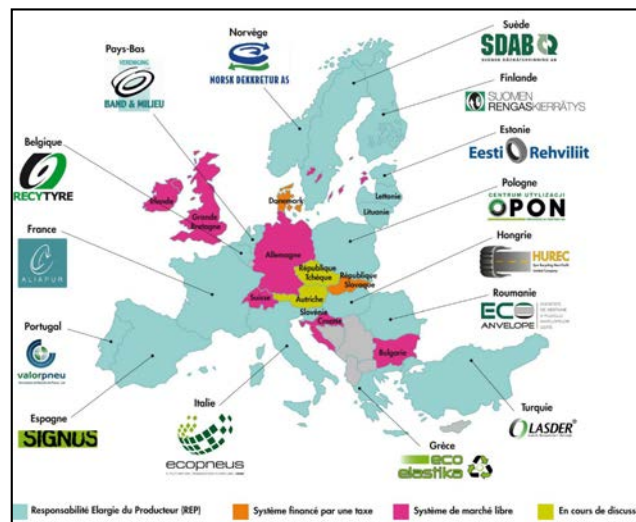


Figure I.14. Principaux organismes de gestions des déchets pneumatiques en Europe [32]

Ce décret a conduit les plus importants producteurs de pneumatiques à s'organiser en confiant la collecte et la valorisation de leurs produits à ALIAPUR qui est une entreprise créée par un regroupement de principaux manufacturiers, Bridgeton, Continental, Dunlop, Goodyear, Michelin, Kléber et Pirelli.

Des manufacturiers de pneumatiques européens se sont aussi organisés pour créer des organismes pour traiter leurs déchets, la figure I.16 montre les plus importants.

IV.2.2 Les pneumatiques et leurs déchets

Les pneumatiques usagés représentent la plus grande partie des déchets de caoutchouc, en volume et en tonnage. Nous exposerons dans ce qui suit, la composition des différents types de pneus ainsi que les déchets qui en découlent.

a) Composition des pneumatiques

Un pneu est un composite constitué de plusieurs types de caoutchouc (naturel et synthétique), de charge particulaire (noir de carbone), d'adjuvants chimiques (soufre, huiles, etc.), de renfort en textiles et/ou métalliques.

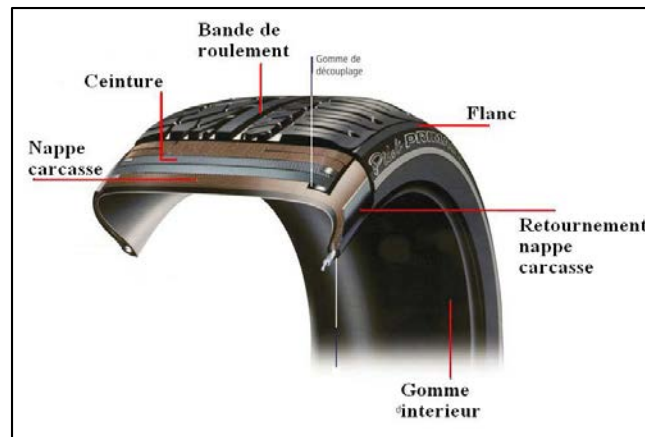


Figure I.15. Composition d'un pneu VL.

Il est divisé en trois grandes zones : la bande de roulement qui est en contact avec le sol, les flancs qui sont les deux parties latérales, et enfin le bourrelet qui assure l'accroche du pneu à la jante (Figure I.15). Ces zones sont constituées de divers composants. En effet :

- la bande de roulement, nécessitant une résistance à l'abrasion, est fabriquée avec du SBR,
- les flancs sollicités en fatigue sont en caoutchouc naturel,
- l'intérieur du pneu est quant à lui souvent en Bromobutyle (BIIR) qui, grâce à son imperméabilité aux gaz, assure l'étanchéité du pneumatique.

Le Tableau I.3 montre les proportions, en pourcentage massique, des différents éléments constituant les pneumatiques pour véhicules légers (VL) et pour poids lourds (PL).

Tableau I.3. Composition des pneus commercialisés en Europe [33]

Matériau	Véhicules légers	Poids lourds
Différents caoutchoucs	48	43
Noir de carbone	22	21
Métal	15	27
Textile	5	-
Oxyde de zinc	1	2
Souffre	1	1
Autres additifs	8	6

La différence majeure entre la composition des pneus VL et PL réside principalement dans le renforcement en métal. Dans notre exemple, 27% de la masse d'un pneu PL est de l'acier contre 15% pour un pneu VL.

Une autre différence, non indiquée dans le tableau I.3, est la proportion du caoutchouc naturel utilisé. En effet, les pneus pour PL étant plus sollicités mécaniquement, contiennent une proportion plus importante en caoutchouc naturel.

b) Les déchets pneumatiques

La consommation croissante des pneumatiques de tout genre (Figure I.16) engendre des quantités de déchets en augmentation continue, comme l'illustre la Figure I.17. Les problèmes environnementaux et sanitaires liés au stockage de ces déchets ont poussés les pouvoirs publics à durcir la réglementation, ce qui a entraîné l'apparition de filières d'élimination et de recyclage de ces produits, dans les deux dernières décennies.

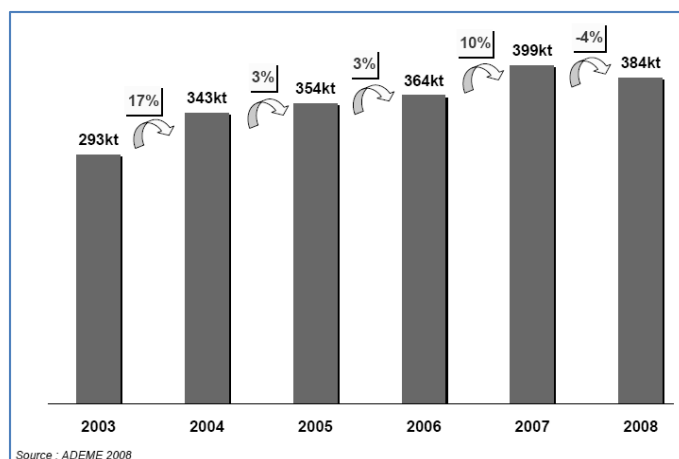


Figure I.16. les Flux de pneumatiques mis sur le marché en France de 2003 à 2013 [34].

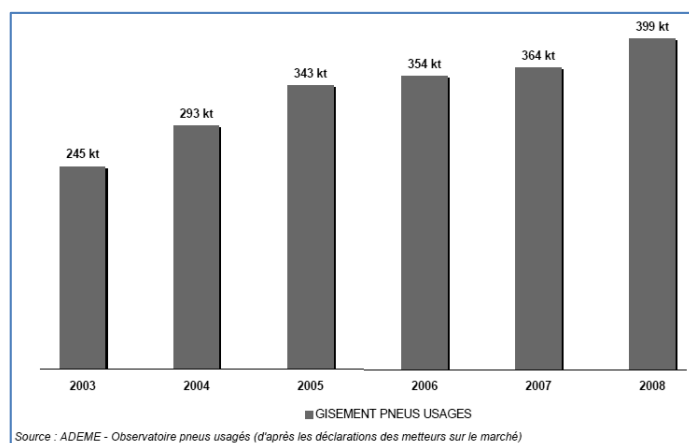


Figure I.17. Evolution du gisement de pneus usagés de 2003 à 2008 [34].

La Figure I.18 montre les flux des pneumatiques en France avec différents types de valorisation. Cette figure est extraite du rapport de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie de 2008.

On peut distinguer deux types de pneus usagés :

- *Les pneus usagés réutilisables* : ce sont des pneus souvent destinés aux entreprises de rechapage qui leur donne et donc donner une seconde vie en leur faisant subir une opération dite de rechapage.
- *Les pneus usagés non réutilisables* : Ce sont des pneus impossibles à rechapier à cause d'une usure avancée, une déformation structurale ou une dégradation prononcée. Ces pneus sont destinés au marché de valorisation.

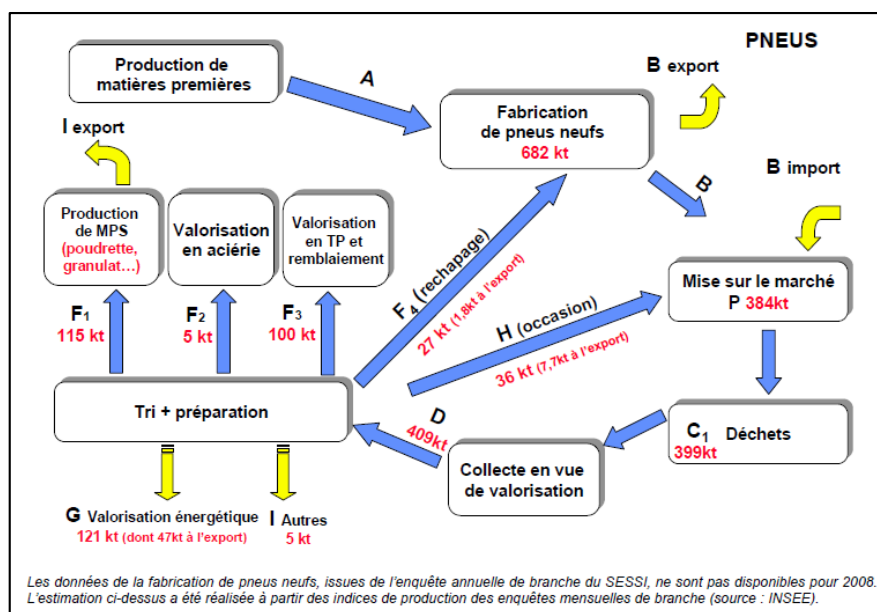


Figure I.18. Les flux de recyclage de pneumatiques en 2008 [34]

V. Recyclage et valorisation du caoutchouc usagé

La valorisation des pneumatiques usagés non réutilisable est essentiellement énergétique. Celle-ci reste la voie privilégiée pour le traitement de ces déchets, en raison de son rendement énergétique important. En effet, 3 tonnes de pneus est l'équivalent à 2 tonnes de fioul en terme d'énergie, ce qui fait de cette matière un combustible de choix à un prix compétitif.

Les

Figure

I.19

et

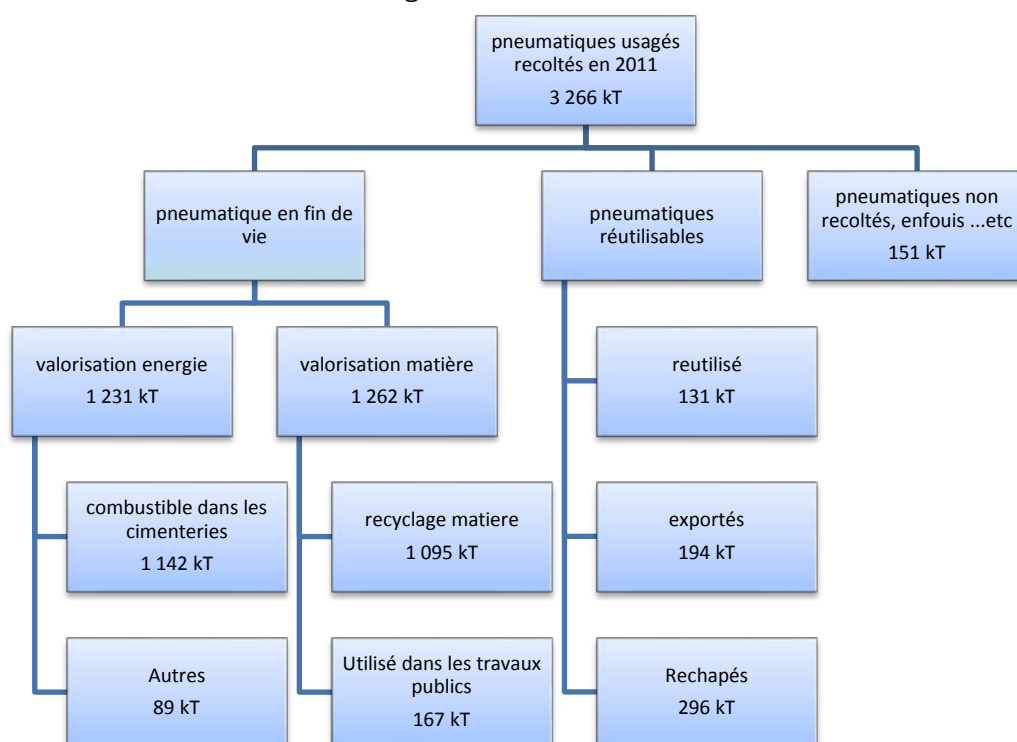
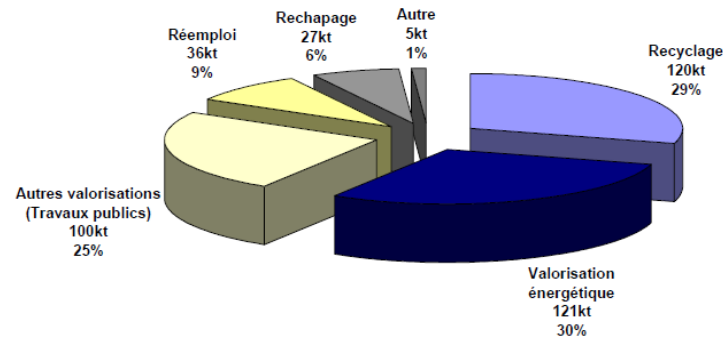


Figure I.20 montrent les voies de recyclage des pneumatiques usagés, respectivement, en France et en Europe. On voit très clairement que la valorisation de ces pneumatiques en matière première est très faible devant leur valorisation en énergie et enfouissement.

Dans le rapport de l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), 362203 tonnes de pneumatiques ont été traitées en 2011. D'après ce même document, la part de valorisation énergétique est estimée à 35,2%, suivie du traitement par granulation avec 29,6% puis vient l'utilisation dans le domaine des travaux publics et génie civil avec 18% et enfin la réutilisation des pneus ou le rechapage avec 16,4%.



Source : ADEME - Observatoire pneus usagés (d'après les déclarations des metteurs sur le marché)

Figure I.19. Modes de traitement des pneus usagés en France [34]

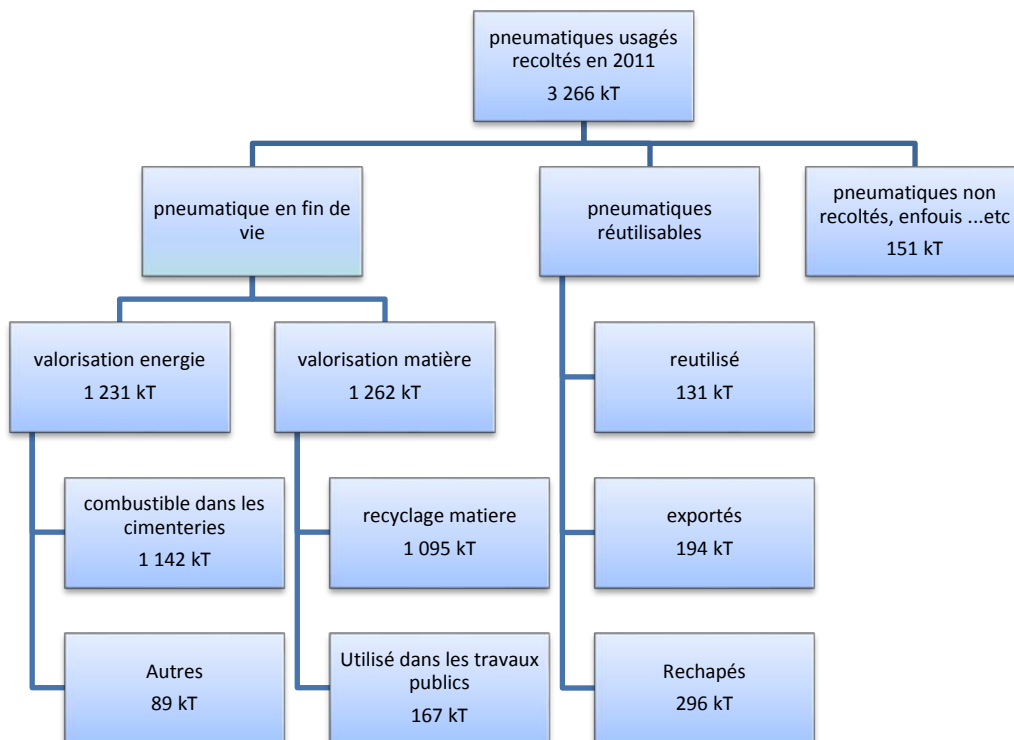


Figure I.20. Valorisation des pneumatiques usagés en Europe en 2011 [35,36].

Des voies alternatives de recyclage pour les pneumatiques usagés sont en cours de développement. Ainsi, des chercheurs et des industriels s'intéressent depuis quelques années aux possibilités d'utilisation de granulats issus des pneumatiques dans les pièces plastiques. Le

matériau composite fabriqué contient alors plusieurs produits : thermoplastiques, granulats de pneus et additifs. D'après certains travaux de recherche publiés, on peut utiliser jusqu'à 40% en masse de granulat de pneus usagés dans l'élaboration des TPE [37][38]. Ce constat n'est pas encore transféré dans l'industrie, à une grande échelle.

Les granulats sont aussi utilisés dans les bassins d'infiltration et de rétention, pour le chauffage urbain, comme combustible dans les cimenteries et pour le drainage des eaux. Ils sont aussi compactés pour être utilisés comme écrans acoustiques, mélangés avec des liants pour fabriquer des sols sportifs ou encore des plates-formes de tramway et mélangés avec les bitumes dans le revêtement des routes... Enfin, des chercheurs essaient de développer des procédés efficaces pour la dévulcanisation des déchets de caoutchouc pour les réinjecter dans les circuits de production comme matière première.

V.1 La valorisation énergétique

a) Incinération.

Les caoutchoucs possèdent une teneur en carbone très élevée, ce qui permet de récupérer de leur combustion une énergie thermique importante [39,40]. En effet, la chaleur dégagée par la combustion d'un kilogramme de caoutchouc est estimée à ~33 MJ [41]. Ce procédé de récupération qui permet d'absorber ~30% des pneus usagés en Europe [35], est souvent utilisé pour alimenter des chaudières et des fours industriels telles que les cimenteries. Il génère peu de résidus solides qui, toutefois, sont mélangés avec le ciment lui apportant des oxydes et de la cendre qui améliorent ses caractéristiques.

Les analyses des gaz émanant de la combustion des pneus usagés montrent qu'ils ne sont pas plus néfastes que les émissions de la combustion du charbon. Les résultats indiquent même une réduction dans certains cas des émissions de SO_x , NO_x et d'autres particules.

Enfin, certaines études [42] concluent que le rapport de l'énergie récupérée de la combustion des caoutchoucs sur l'énergie utilisée pour leur fabrication varie entre 30 et 37%. Toutefois, le recyclage du caoutchouc par voie de dévulcanisation est plus pertinent que l'incinération car il répond au principe d'une économie circulaire.

b) Pyrolyse.

La pyrolyse, connu aussi sous le nom de dépolymérisation thermique ou encore craquage thermique, est un processus de décomposition thermique, sous une atmosphère inerte, d'une substance. Elle est souvent réalisée dans un four rotatif dans lequel les déchets sont maintenus à certaine température pendant un certain temps. Le temps et la température de traitement sont les paramètres essentiels qui déterminent la quantité et la qualité des produits de pyrolyse. La pyrolyse des caoutchoucs génère trois produits principaux : le carbone, l'huile et les gaz [40][43].

Le Tableau I.4 montre la répartition approximative des produits de pyrolyse d'un caoutchouc, en fonction de la température de traitement. Le char, résidu de pyrolyse, est une matière particulaire fine composée essentiellement de noir de carbone, de cendres, de soufre, d'oxyde de zinc, des carbonates de calcium et de magnésium, et des silicates [44].

Tableau I.4. Produits de pyrolyse en fonction de la température [44]

Température du réacteur (°C)	Gaz (% en masse)	Huile (% en masse)	résidus solides (% en masse)
500	6	42	52
600	10	50	40
700	15	47	38
800	31	40	29

Les huiles obtenues de la pyrolyse des caoutchoucs sont souvent constituées d'un mélange d'huiles lourdes (molécules d'hydrocarbures à 8 atomes de carbone ou plus) et des huiles légères (molécules d'hydrocarbure avec 3 à 7 atomes de carbone) et des concentrations élevées de produits chimiques potentiellement utiles tels que le benzène, le toluène et le xylène [44].

Des Analyses chromatographiques effectuées sur des gaz de pyrolyse (Tableau I.5) ont montrées que ces derniers sont constitués d'un mélange de plusieurs gaz dont le nombre de carbone varie entre 1 à 5. Des huiles légères non condensés peuvent aussi faire partie de ces gaz dans une proportion d'environ 2%.

Tableau I.5. Gaz obtenu par pyrolyse des pneumatiques [44]

Constituant	Volume %
Hydrogène	47.83
Méthane	29.62
Ethane	18.52
Propane	5.70
Propylène	8.82
Isobutylène	0.73
Isobutène	0.34
Butane	0.23
Butène-1	0.14
trans-Butène-2	0.07
iso-Butène-2	trace
Pentane	Non détecté
1,3-Butadiène	Non détecté

Economiquement, la pertinence d'une pyrolyse d'un caoutchouc dépend essentiellement du coût et de la constitution des résidus solides [42]. C'est pourquoi, des analyses approfondies de cette technique ont été conduites afin d'améliorer la carbonisation qui réduira la formation des sous-produits indésirables [45].

V.2 La valorisation matière

V.2.1 Valorisation sous forme de poudrette

Le broyage du caoutchouc est considéré comme une forme de recyclage physique. Les poudrettes de caoutchouc obtenues sont utilisées dans plusieurs domaines et applications. Elles sont par exemple incorporées dans des nouveaux produits en caoutchouc ou dans d'autres polymères [46] où elles jouent le rôle de renforts [38,47]. Elles sont aussi mélangées avec le

bitume utilisé pour le revêtement des routes afin d'améliorer sa souplesse, ce qui limite considérablement la fissuration des route causée par leur dilatation thermique liée aux variations de température [48,49]. Elles sont également utilisées dans la fabrication des aires de jeu pour enfants, des pistes de course et dans le béton pour améliorer ses caractéristiques mécaniques [50–52].

Il a été constaté que l'activation de la surface de la poudrette augmente son interaction avec les matrices polymères, ce qui conduit à des composites avec des caractéristiques mécaniques améliorées [38,53].

- *Technique de broyage :*

La Figure I.21 montre les différentes étapes du processus de broyage de pneus usagés, elles consistent en : (1) la collecte des caoutchoucs usagés, (2) le cisailage pour réduire les pièces de caoutchouc en broyats, (3) le broyage successif des granulats jusqu'à l'obtention de la granulométrie voulue, (4) l'extraction des éléments métalliques par aimantation et enfin, (5) la séparation du textile par densimétrie et le tamisage. Ce processus est mis en œuvre avec des équipements spécifiques qui fonctionnent avec une énergie élevée, ce qui entraîne une augmentation significative de la température du matériau et donc un système de refroidissement adapté pour retarder l'usure des éléments de broyage.

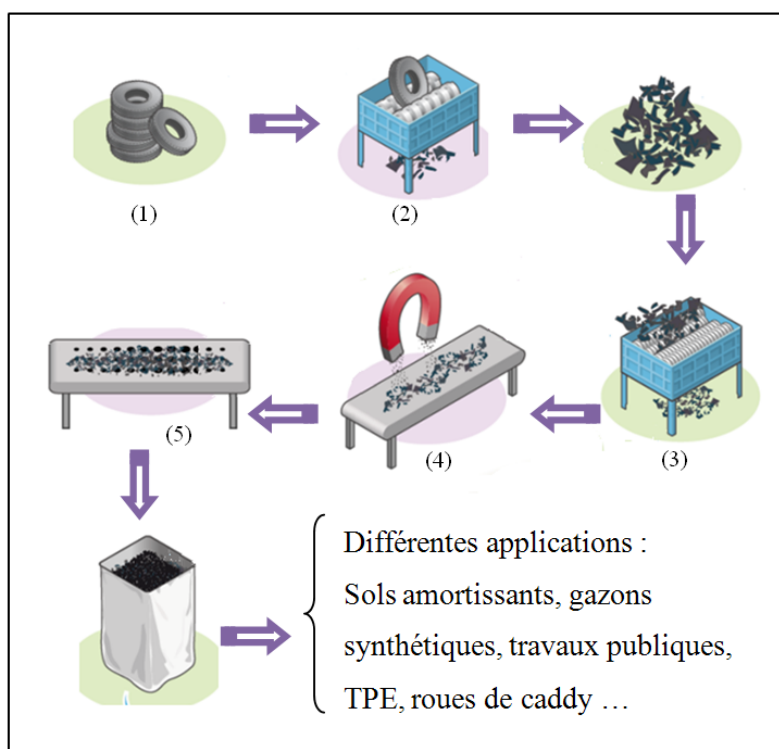


Figure I.21. Processus de broyage des pneus usagés.

Le broyage des caoutchoucs peut être effectué à température ambiante, sous atmosphère cryogénique ou dans un milieu humide. La température de broyage est l'un des facteurs importants qui conditionnent la morphologie et la chimie de surface de la poudrette. Le broyage à une température au-dessus de la transition vitreuse se produit principalement par cisaillement, conduisant à une poudrette rugueuse avec une surface spécifique élevée. Le broyage à des

températures en dessous de la transition vitreuse, par exemple par cryogénie, conduit à une poudrette lisse avec une surface spécifique relativement plus faible. Toutefois, ce procédé présente les avantages suivants [54] :

- Faible oxydation de la surface de la poudre, car l'azote agit comme un gaz inerte.
- Réduction des risques d'inflammabilité du matériau traité.
- Réduction de l'usure des équipements de broyage.
- Une plus grande capacité de broyage par rapport au broyage à température ambiante.

Les principaux inconvénients de cette méthode sont les coûts liés à la consommation d'azote liquide et la difficulté de contrôler la granulométrie. De nouvelles techniques sont développées pour parer à ces inconvénients, comme la technique de découpe au jet d'eau à haute pression [55–57] qui permet l'obtention d'une poudrette fine, de l'ordre de 50 à 500 microns [58].

La Figure I.22 montre les morphologies des particules obtenues par différents procédés de broyage, ces procédés déterminent essentiellement la morphologie et la granulométrie de la poudre.

Des études ont montrés qu'avec l'addition de 20% de poudrette de caoutchouc issue d'un broyage à jet d'eau, les propriétés physiques des matériaux revulcanisés sont comparables à celles des matériaux obtenus par vulcanisation des matières vierges [58]. Cependant, la technologie du broyage à jet d'eau reste très cher à mettre en œuvre et donc, à ce jour, peu rentable [59].

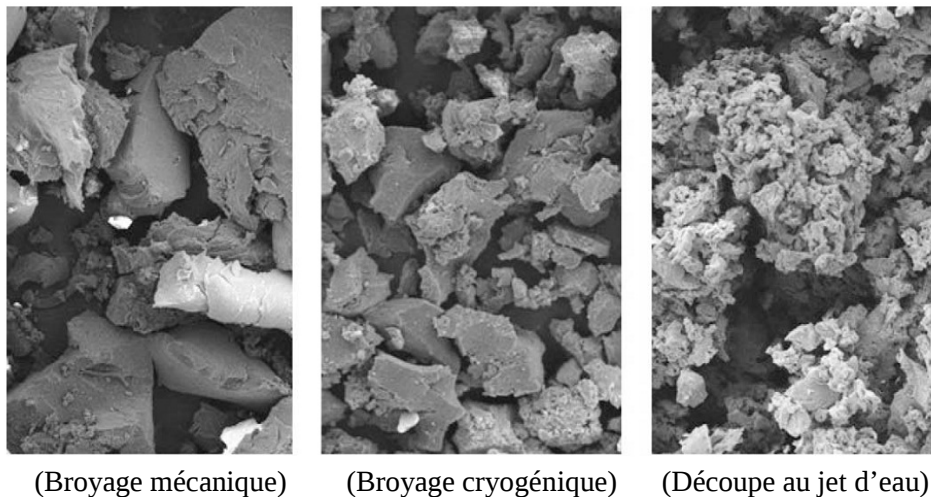


Figure I.22. Morphologies des différentes poudrettes de caoutchouc.

V.2.2 Dévulcanisation - Régénération.

Les caoutchoucs sont infusibles et leur réticulation est un phénomène réputé irréversible, d'où la difficulté de leur recyclage. Pour parvenir à recycler ces matériaux, il faut arriver à défaire le réseau formé lors de la vulcanisation, ce qui revient à rompre les liaisons soufre-carbone (S-C) ou soufre-soufre (S-S) formées entre les longues chaînes macromoléculaires du polymère (Figure I.225). Malheureusement, les techniques utilisées actuellement pour tenter de réaliser cette opération, cassent certes les liaisons visées S-C et S-S mais aussi les liaisons carbone-

carbone (C-C). On parle dans ce cas d'une régénération (Figure I.225) même si ce processus est souvent appelé à tort dévulcanisation.

La rupture des liaisons C-C conduit à des produits avec de très faibles propriétés. En effet, il est bien connu que les propriétés des caoutchoucs sont gouvernées par, entre autres, la longueur des macromolécules du matériau.

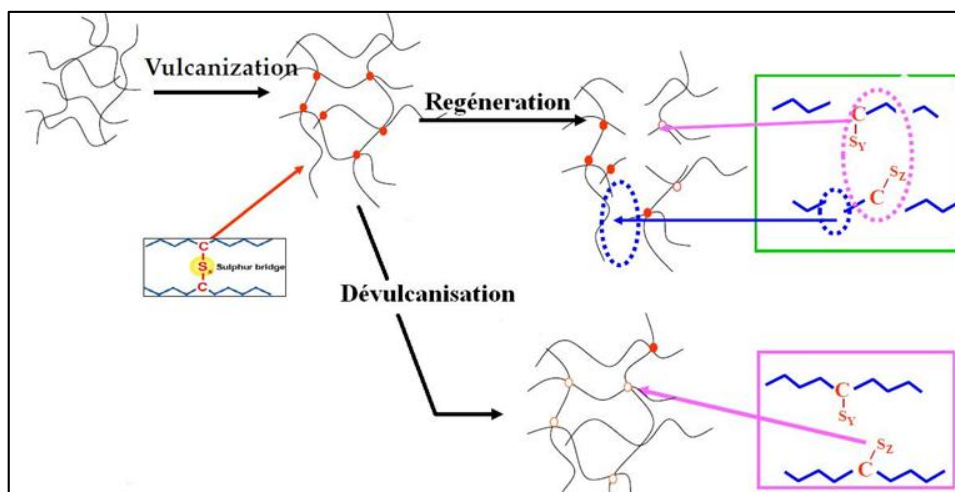


Figure I.23. Dévulcanisation et régénération

Plusieurs processus de devulcanization des caoutchoucs usagées ont été développés et appliqués sur une poudrette de caoutchouc de différentes granulométries [60–66]. Nous utiliserons dans la suite de ce travail le terme dévulcanisation, le processus qui conduit à la rupture des ponts sulfuriques tout en limitant celle de chaîne polymérique.

Les différents procédés de devulcanization de caoutchouc peuvent être classés en trois catégories :

a) Procédé chimique :

Cette technique repose sur l'utilisation de faibles quantités d'adjuvants chimique qui jouent le rôle d'activateur de dévulcanisation. Ces adjuvants sont conçus pour favoriser la rupture des ponts sulfuriques.

Plusieurs types d'adjuvants chimiques ont été développés pour la dévulcanisation du caoutchouc. Leur rôle est de rompre les liaisons sulfuriques puis de réagir avec les radicaux libres formés après rupture pour empêcher la revulcanisation ou l'oxydation. Ce sont des composés organiques (mercaptans, disulfures, des phénols, des amines ...) ou inorganiques (chlorure, des oxydes ...). La réaction des agents de dévulcanisation avec le caoutchouc s'effectue selon deux mécanismes : le mécanisme radicalaire et le mécanisme de substitution nucléophile.

- Mécanisme radicalaire :

Les agents de dévulcanisation jouent le rôle de stabilisateur radicalaire, c'est-à-dire qu'ils réagissent avec les radicaux formés au cours du processus de dévulcanisation, empêchant ainsi la reformation des ponts de réticulation. Ils sont souvent des disulfures, des thiols, des phénols

ou des dérivées de ces produits tels que le disulfure de diallyle (DADS) [67,68], disulfure de diphenyle (DPDS) [69] ou tétraméthyl thiuram-disulfide (TMTD) [70–72].

Plusieurs travaux [64,73] ont montré l'efficacité des thiols et/ou des disulfures à stabiliser les radicaux formés lors du malaxage mécanique de caoutchoucs avec un mélangeur à cylindres. Ce mécanisme se manifeste par une baisse de viscosité des produits dévulcanisés. Il se déroule en deux étapes. Si on prend l'exemple du TMTD, celui-ci se transforme d'abord en thiocarbonate radicalaire sous l'effet de la température (Figure I.24), puis réagit avec les ponts sulfuriques libérés par le processus de dévulcanisation (Figure I.25).

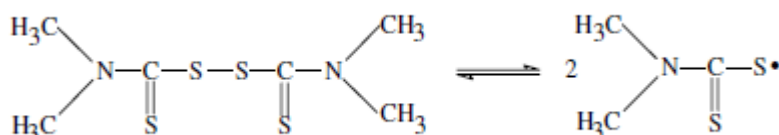


Figure I.24. Transformation du TMTD en thiocarbonate radicalaire sous l'effet de la température.

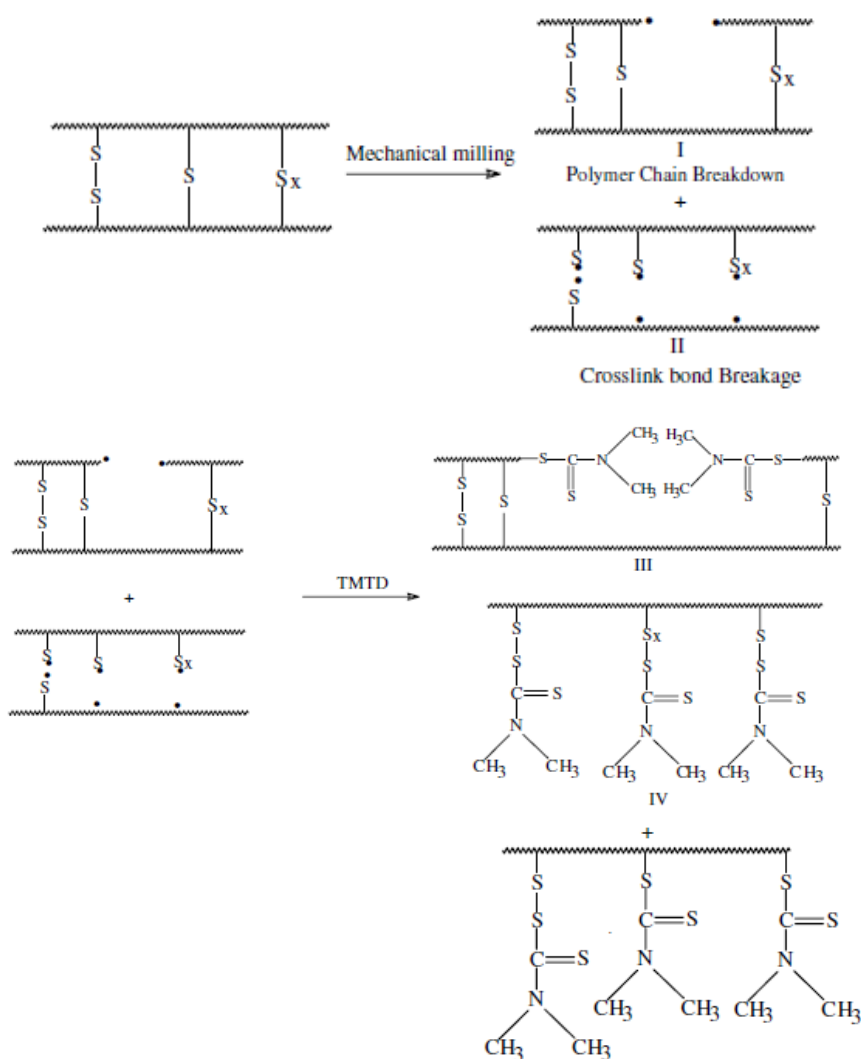


Figure I.25. Schéma réactionnel du TMTD (stabilisation des radicaux libres) avec le caoutchouc dévulcanisé mécaniquement[70]

- Mécanisme de substitution nucléophile :

Une réaction de substitution nucléophile est une réaction au cours de laquelle un groupe nucléophile riche en électrons attaque une molécule électrophile ayant des sites pauvres en électrons et remplace ainsi un ou des groupe(s) d'atomes d'origine.

Les amines et leurs dérivées [74–76] sont des composés nucléophiles [75] qui peuvent agir comme agents de transfert d'hydrogène et de stabilisateurs radicalaires. La Figure I.26 montre un schéma réactionnel de la dévulcanisation de caoutchouc par un amine nucléophile.

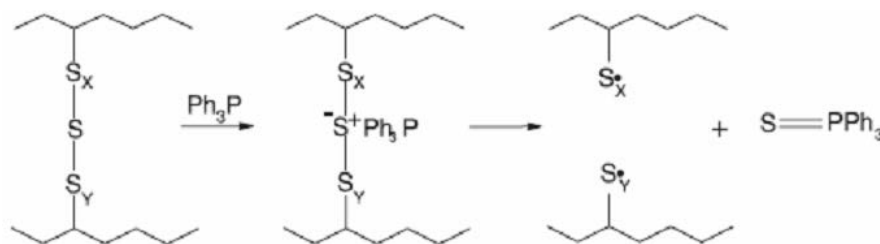


Figure I.26. Schéma réactionnel de la dévulcanisation à l'aide d'un amine nucléophile [77].

Les deux mécanismes chimiques cités précédemment peuvent avoir lieu après la libération des ponts sulfuriques par, par exemple, une sollicitation mécanique. La conjugaison de ces deux processus est qualifiée de technique de dévulcanisation mécano-chimique.

Il existe d'autres techniques de dévulcanisation chimique des caoutchoucs. Elles sont répertoriées en fonction de la nature de l'agent de dévulcanisation (organique, oxyde ...etc.) et du mécanisme réactionnel. On peut citer par exemple la dévulcanisation du caoutchouc par des catalyseurs inorganiques tels que les chlorures métalliques ($FeCl_2$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$...) [78], des métaux alcalins [79], ou par d'autres éléments tels que les iodures de méthyle (CH_3I), la triphénylphosphane ($P(C_6H_5)_3$), le tétra-hydruro-aluminate de lithium ($LiAlH_4$ généralement noté LAH) ... etc. Certains de ces éléments chimiques sont aussi utilisés dissous dans un solvant qui gonfle le caoutchouc (le toluène, le cyclohexane...). Cet agent de gonflement joue alors le rôle d'un vecteur transportant l'agent de dévulcanisation jusqu'au cœur de la matière. D'après Grigoryeva et *al.* [80], le gonflement de la poudrette de pneus usagés dans un solvant pendant 72 heures puis mélangée avec un agent de dévulcanisation, améliore considérablement sa dévulcanisation thermochimique.

Des techniques utilisant des agents de gonflement plus écologiques comme le dioxyde de carbone supercritique (CO_2Sc) ont été développées [81,82]. L'avantage de l'utilisation du CO_2Sc comme solvant est son élimination facile après traitement, devenant gaz à température ambiante.

Kojima et *al.* [83] ont utilisé le CO_2Sc couplé à différents types d'agents de dévulcanisation tels que le mercaptobenzothiazole (MBT), le triphénylphosphine (TP), le disulfure de diphenyle (DPDS), des thiol-amines et des n-butylamine (n- $BuNH_2$). Ils ont constaté que les réactifs de type thiol-amine sont les plus réactifs et que lors de l'utilisation de cet agent de dévulcanisation, la densité de réticulation baisse sensiblement. Cette réduction de densité de réticulation est d'autant plus importante que la pression du CO_2 est élevée. Ils ont conclu que la diffusion de l'agent de dévulcanisation dans la matière est plus importante en présence du CO_2Sc .

b) Procédé biologique

Le caoutchouc naturel est souvent attaqué par des micro-organismes [84] causant ainsi sa dégradation [85]. Des chercheurs ont essayé d'utiliser ce procédé afin de développer une technique de dévulcanisation écologique de ce type de matériau. C'est l'une des techniques la plus prometteuse qui suscite l'intérêt de nombreux scientifiques et industriels. En effet, plusieurs études ont été menées sur le recyclage des élastomères par des micro-organismes [86] où les bactéries utilisées étaient de la famille des actinomycètes [87,88]. Ce sont des eubactéries gram-positives se trouvant naturellement dans les sols. Elles jouent un rôle très important dans la décomposition de la matière organique.

Dans d'autres travaux plus récents, ont été utilisées des bactéries sulfo-oxydants chimiolithotrophes [89] pour tenter une dévulcanisation de caoutchoucs. Ce sont des bactéries qui se nourrissent essentiellement des composés sulfurés. Dans ces travaux, a été principalement utilisée une suspension aqueuse riche en microorganismes que l'on a mélangé à de la poudrette de caoutchouc. Ce procédé a conduit à des résultats intéressants en terme de dévulcanisation. Il a été ensuite amélioré par Forkmann et *al.* [90] en autorisant un apport d'air au dispositif séparant ainsi l'acide sulfurique du soufre élémentaire, ce qui favorise le mécanisme de dévulcanisation. Plusieurs autres espèces de bactéries ont été utilisées : les thiobacillus ferrooxidans, le T-thiooxidans et la T-thioparus... La quantité de soufre a diminué de près de 4,7%, après 40 jours de séjour du caoutchouc dans les bactéries T-thioparus [90]. Le procédé biologique est très sensible à la composition du caoutchouc. En effet, il a été observé que le noir de carbone ainsi que certains accélérateurs tels que le cyclohexylbenzothiazole Sulfénamide (CBS) réduisent considérablement l'efficacité de cette méthode [87,88,91]. C'est pourquoi, les investigations sont actuellement tournées vers l'identification d'autres bactéries qui seraient plus efficaces et peu sensibles à l'effet des différents adjuvants présents dans le caoutchouc.

c) Procédé physique

- Procédé mécanique :

La poudrette de caoutchouc est malaxée entre les deux cylindres d'un mélangeur ouvert ou extrudé à l'aide d'une extrudeuse. Aucun adjuvant chimique ni aucun apport thermique externe n'est nécessaire pour mettre en œuvre ce procédé.

Fukumori et *al.* [6] ont proposé une approche originale pour expliquer les phénomènes de rupture des liaisons du réseau du caoutchouc lors du malaxage mécanique d'un caoutchouc vulcanisé.

Cette approche est illustrée dans la figure I.27. Elle est basée sur la différence de la constante élastique des différentes liaisons, qui est, plus importante que leur différence en énergie de liaison. La constante élastique (K) pour les liaisons S-S est estimée à environ 1/30 de celle des liaisons C-C, tandis que le rapport des énergies de liaison est inférieur à 1/2, comme le montre la Figure I.27 (a).

D'après cette approche, les liaisons dont la constante élastique est faible (S-S) s'étirent d'une manière plus importante que les liaisons avec des constantes élastique plus importante (C-C),

comme le montre la Figure I.27 (b). Ce qui signifie que l'énergie élastique induite par le cisaillement mécanique sera plus efficace sur les liaisons S-S, ce qui provoque une rupture sélective des liaisons transversales.

En réalité, les enchevêtrements des macromolécules les unes par rapport aux autres réduit l'efficacité de cette technique et provoque des ruptures très importante des chaines moléculaire, affectant considérablement les propriétés physiques et mécaniques des produits recyclés.

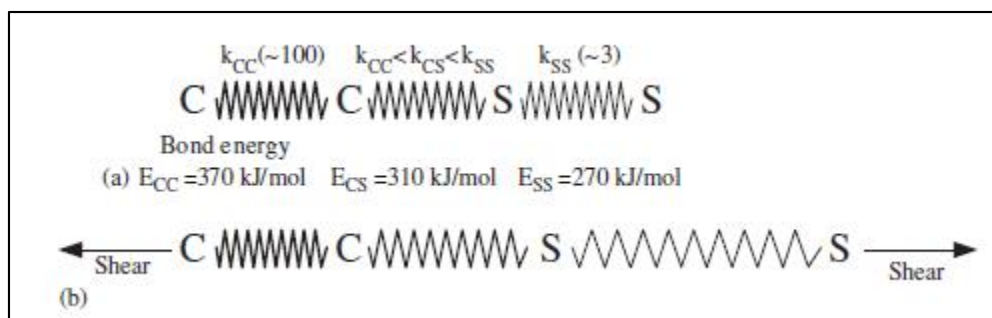


Figure I.27. Répartition des énergies entre les liaisons carbone-carbone du polymère et les liaisons soufre-soufre et soufre-carbone de la réticulation [92]

Un des inconvénients de cette technique est la difficulté d'obtenir des propriétés uniformes dans le caoutchouc recyclé. Cela est certainement dû à la distribution inhomogène des déformations pendant le mélangeage mécanique.

Dans les travaux de Zhang et *al.* [93–95] et Bilgili et *al.* [96], de différents procédés mécano-chimiques basés sur des réactions chimiques couplés à des cisaillements mécaniques, ont été mis en œuvre. Les changements structuraux qui ont lieu dans le matériau traité ont été soigneusement décrits. Ces auteurs ont utilisé un mélangeur qui génère des contraintes de cisaillement élevées et combinées avec des réactions chimiques pour tenter de briser les liaisons de réticulation tout en gardant inchangé l'ossature principale du polymère.

- Procédé thermomécanique :

La méthode de régénération thermomécanique consiste à imposer au matériau des contraintes de cisaillement à une température élevée. Souvent, l'auto-échauffement cause l'augmentation de la température de traitement [97,98]. Le processus est purement thermomécanique, aucun agent chimique n'est ajouté.

Des extrudeuses bi-vis ont aussi été utilisées pour mettre en œuvre ce type de procédé. C'est l'outil le mieux adapté pour conjuguer au mieux les énergies thermique et mécanique, pour essayer de dévulcaniser les matières caoutchoutique [99,100].

Ce procédé cause, sans distinction, la rupture de toutes les liaisons notamment celles des chaînes principales, C-C, ce qui dégrade la matière traitée et conduit à des propriétés amoindries du produit secondaire. En effet, une perte des propriétés, équivalente en pourcentage à la proportion de matière recyclée ajoutée à de la matière vierge, a été constatée [101].

L'élévation de température favorise la rupture des liaisons de vulcanisation sous l'effet d'une énergie mécanique (Figure. I.29). En théorie, ce sont les liaisons de soufre qui devraient se

rompre en premier. Malheureusement, l'hétérogénéité de la distribution de température dans le matériau rend plus difficile la rupture exclusive des liaisons ciblées.

La Figure I.28 montre les essais de traction réalisés sur un EPDM vulcanisé comparé à ce même EPDM après son recyclage par la méthode thermomécanique. Les auteurs de ces travaux [99] ont déterminé certains paramètres qui conditionnent la qualité des produits recyclés, à savoir la configuration de la vis, la température de réaction et la vitesse de rotation de la vis. L'EPDM recyclé a été reformulé en ajoutant des accélérateurs et des agents de vulcanisation, la courbe contrainte/déformation de l'EPDM et de l'EPDM recyclé et vulcanisé est montré sur la figure I.30. Il est constaté que l'EPDM recyclé présente d'excellentes propriétés en traction comparé à celles de l'EPDM de référence.

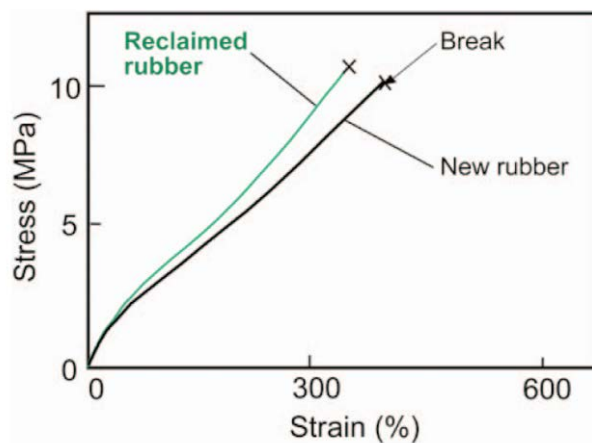


Figure I.28. Comportement mécanique de l'EPDM cru et l'EPDM recyclé [99].

Les premiers travaux réalisés sur cette forme de dévulcanisation ont été effectués à l'aide d'un mélangeur ouvert, ce qui fait de la technique un processus non continu [102]. De nos jours, cette technique est améliorée, elle utilise désormais des extrudeuses donnant un caractère continu au procédé [103,104]. La principale amélioration a été apportée au niveau des géométries des vis d'extrusion. Certains auteurs ont ajouté des adjuvants chimiques afin d'optimiser ce processus et ont constaté alors une amélioration notable de la qualité des produits dévulcanisés [103–105].

d) Procédé par Ultrason

Le processus de dévulcanisation du caoutchouc par les ultrasons a été introduit en 1973 par Pelofsky [106]. On parlait alors d'un processus discontinu parce que l'auteur mettait des fragments de caoutchouc dans un bain liquide traversé par des ultrasons à une fréquence de 20 kHz.

En 1987, un brevet a été déposé sur cette technique par Okuda et Hatano [107]. Ces auteurs ont exposé des échantillons en caoutchouc aux ultrasons, à une fréquence de 50Hz, pendant 20 minutes. Les résultats ont montré que seules les liaisons sulfuriques (C-S) et (S-S) étaient cassées et que la majorité des liaisons des C-C était restée intacte. En effet, les caractéristiques de la matière secondaire après revulcanisation, étaient semblables à celles de la matière première vulcanisée.

Plus récemment, Isayev et ses collègues ont développé un processus de dévulcanisation de caoutchouc continu, basé sur l'utilisation des ultrasons sur une extrudeuse. Les résultats qu'ils ont obtenus ont été diffusés à travers une cinquantaine de publications internationales [10,102,108–118]. La Figure. I.31 montre le dispositif expérimental mis au point.

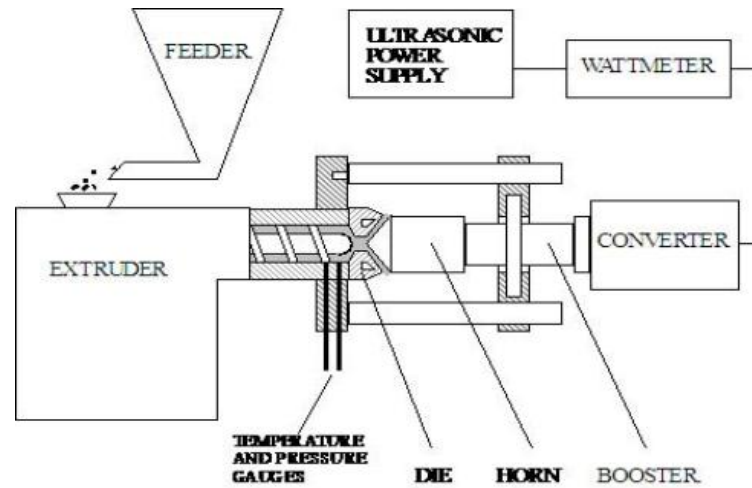


Figure I.29. Extrudeuse couplée à une tête ultrasonore. [118]

Il est basé sur la combinaison d'une source ultrasonore à haute énergie avec une extrudeuse, sans solvant ni additifs chimiques. Ce processus a été décrit comme très rapide, simple et efficace. Toutefois, des études de la structure ont montré que, dans tous les cas, une rupture des liaisons des chaînes polymérique accompagne toujours le processus de dévulcanisation.

e) Procédé par énergie micro-onde

Plusieurs travaux ont démontré la possibilité de dévulcanisation du caoutchouc vulcanisé au soufre à l'aide de l'énergie des micro-ondes. Cette méthode consiste à chauffer rapidement et de manière homogène un caoutchouc vulcanisé pour lui fournir l'énergie nécessaire à sa dévulcanisation. L'avantage que présentent les micro-ondes réside dans leur capacité à chauffer le matériau dans tout son volume, contrairement au chauffage conventionnel, comme le montre la Figure I.30.

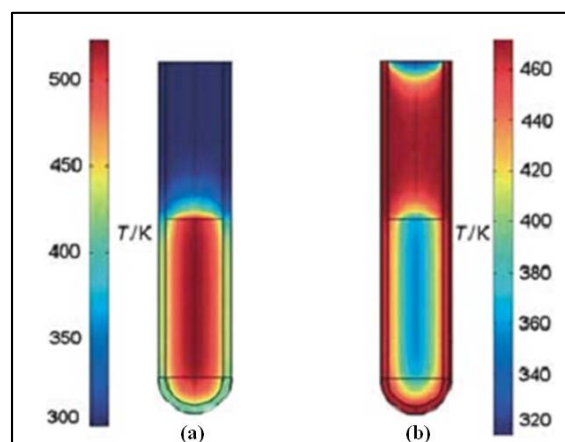


Figure I.30. Température d'un liquide chauffé par a) micro-onde b) chauffage conventionnel [119].

L'utilisation des micro-ondes dans la synthèse organique a montré un meilleur rendement comparé au rendement obtenu par le chauffage conventionnel effectué à la même température. Ceci a poussé certains chercheurs à émettre l'hypothèse d'une existence d'effet non thermique des micro-ondes [120,121]. Cependant, aujourd'hui, la plupart des scientifiques conviennent à dire que ce rendement meilleur obtenu avec les micro-ondes est entièrement lié à l'effet thermique et à la cinétique de réaction.

Deux phénomènes sont responsables de l'échauffement des matériaux exposés au rayonnement micro-onde : la rotation dipolaire et la conductivité ionique, comme le montre la Figure I.31.

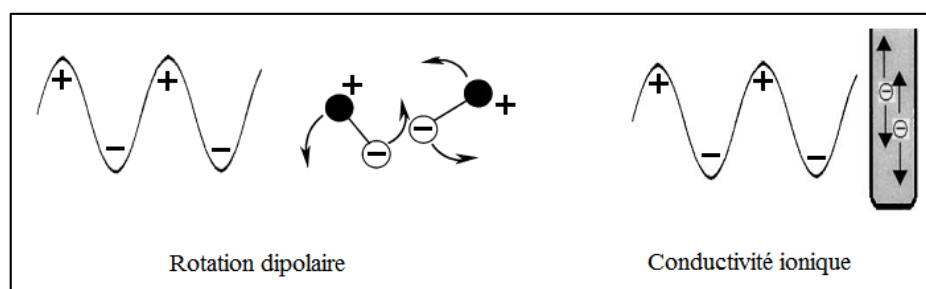


Figure I.31. Phénomènes responsables de l'échauffement par micro-ondes.

Seuls quelques élastomères sont polaires, comme par exemple le nitrile et le polychloroprène, ce qui ne favorise pas leur chauffage par les micro-ondes. Toutefois, la présence de charges de noir de carbone dans les caoutchoucs contribue à la conduction et la dispersion de la chaleur à travers tout le volume de ces matériaux. En effet, les ions libres de l'interface particules de carbone / caoutchouc sont agités sous l'effet du champ électromagnétique, ce qui crée une énergie cinétique qui correspond à l'énergie transmise par le rayonnement micro-onde. Les ions en mouvement entrent en collision entre eux et avec les molécules du polymère. Cette énergie cinétique est alors convertie en énergie thermique qui provoque l'échauffement du caoutchouc.

La technique de dévulcanisation par micro-ondes a été utilisée pour la première fois par Novotny et *al.* et leurs travaux ont fait l'objet de dépôt d'un brevet [7]. Une poudrette de caoutchouc usagé de granulométrie allant de 6 à 10 mm a été utilisée. Elle est transportée à l'aide d'un tapis roulant pour traverser un tube transparent irradié par un rayonnement micro-onde où elle est chauffée à des températures allant de 260 à 350°C.

Fix et *al.* [62] se sont penché sur l'efficacité de ce type de dévulcanisation et ils ont conclu que le coût total de l'opération appliquée sur des caoutchoucs de chambres à air et de différentes durites est très faible, comparé au prix de leur fabrication. Ils ont aussi confirmé que la transformation de ces caoutchoucs usagés en matière réutilisable ne prend que quelques minutes.

Le travail réalisé par la compagnie Goodyear sur la dévulcanisation de l'EPDM par l'énergie des micro-ondes [7,62] montre que les caractéristiques mécaniques des mélanges reformulés ne diminuent pas par rapport à celles des mélanges issus de 100% de matière vierge.

Ces auteurs avaient utilisé des fréquences allant de 915 à 2450 MHz et exposé le matériau à des énergies incidentes variant de 325 à 1404 kJ/kg. L'EPDM étant un caoutchouc apolaire, l'énergie des micro-ondes est donc véhiculée par le noir de carbone qu'il contient.

Tableau I.6. Caractéristiques mécaniques des mélanges EPDM/EPDM recyclé [7]

Propriétés mécaniques	% EPDM recyclé		
	0 %	18 %	26 %
Resistance max (MPa)	8.6	9.2	7.9
Déformation max (%)	315	375	330
Dureté Shore A	73	70	71

Bani et *al.* [122] ont aussi utilisé l'énergie micro-onde pour tenter de dévulcaniser un EPDM chargé en noir de carbone. Ils ont utilisé 40 grammes de poudrette qu'ils chauffaient, à différentes températures, à l'aide d'un Micro-onde industriel, avec une puissance égale à 40% de sa puissance maximale. Il a conclu que le matériau traité est partiellement dévulcanisé et que cette dévulcanisation n'est effective qu'au-delà de 300°C.

Scagliusi et *al.* [123] ont étudié la dévulcanisation du chloroprène par la même technique. Des quantités de 250g ont été exposées à un rayonnement micro-onde, à des puissances allant de 1000 à 3000 W durant 43 à 360 secondes. Ces auteurs ont revulcanisé le matériau traité, à 160°C pendant 15 minutes. Ils ont constaté que la dureté et la résistance à la rupture du matériau secondaire décroissent avec l'augmentation des temps de traitement. La déformation à rupture du matériau, quant à elle, augmente. Ils ont expliqué cette augmentation par la réduction de la densité de réticulation qui facilite le mouvement et l'étirage des macromolécules du polymère. Le même protocole a été appliqué par Landini et *al.* [124] sur des bouchons de capsule pharmaceutique en Bromobutyle (BIIR). Ces auteurs ont réussi à revulcaniser les produits traités qui affichent des caractéristiques mécaniques intéressantes. Ils ont conclu que les meilleures conditions de dévulcanisation correspondaient au traitement de 250g de BIIR à une puissance de 2000 W, pendant 780 secondes.

Vega et *al.* [125] ont, quant à eux, essayé de coupler l'énergie micro-onde avec un agent chimique, le Diphenyle sulfide (DPDS), sensé améliorer la dévulcanisation.

Kleps et *al.* [126] et Scuracchio et *al.* [127] ont utilisé la technique micro-onde pour dévulcaniser les caoutchoucs et ont proposé d'évaluer le taux de dévulcanisation par une analyse thermogravimétrique. Par ailleurs, Pistor et *al.* [128] ont mis en parallèle du processus de dévulcanisation par micro-ondes, un moyen de mesure de l'énergie d'activation lors de la dégradation thermique du matériau traité. Malheureusement, aucune de ces études n'a réussi à mettre en relation les paramètres de dégradation avec la densité de réticulation des matériaux traités.

En fin, une comparaison de l'efficacité de la dévulcanisation de la poudrette de l'EPDM par deux méthodes différentes (micro-onde et ultrason) a été effectuée par Hong et *al.* [129], le meilleur taux de dévulcanisation a été observé pour les échantillons traités aux micro-ondes. Elle passe d'environ 207 mol/m³ qui est la densité de réticulation de la poudrette à environ 179 mol/m³ pour 60g de poudrette exposée à une puissance de 400w pendant 90 secondes. L'autre poudrette a été traitée avec une puissance ultrasonore de 10 KW dans une extrudeuse

préchauffée à 150°C avec une vitesse de rotation de la vis de 45 RPM, la densité de réticulation de la matière obtenue était d'environ 187 mol/cm³.

VI. Conclusion

La réutilisation des caoutchoucs usagés pour la fabrication des produits en caoutchouc recyclé s'avère être un moyen très intéressant pour répondre à des considérations environnementales d'une part et économiques d'autre part. En effet, les produits usagés peuvent constituer un gisement de matière première non négligeable.

La sauvegarde des propriétés de la matière recyclée est l'un des défis à relever. Pour cela, la dévulcanisation, si elle est réussie, représente le moyen le plus prometteur pour y parvenir. Ce procédé est censé permettre de briser les ponts de réticulation formés lors de la vulcanisation sans dégrader le polymère.

Cette étude bibliographique nous a permis de passer en revue les différentes techniques de dévulcanisation des caoutchoucs usagés existantes, en particulier celles qui assurent une meilleure sauvegarde de la chaîne macromoléculaire.

La dévulcanisation par les micro-ondes nous a semblé particulièrement intéressante à étudier puisqu'elle semble être la plus sélective et la plus facile à mettre en œuvre. Nous tenterons de l'utiliser en la couplant avec des adjuvants (liquide ionique) qui seront capable de transformer l'énergie micro-onde en chaleurs et la communiquer au caoutchouc afin d'accélérer la réaction de dévulcanisation, ceci réduira les temps de traitements et donc, le coût du caoutchouc recyclé.

Chapitre II : Matériaux, méthodes d'élaboration et de caractérisation

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter le mélange modèle, matériau de référence étudié dans ce travail.

Dans un premier temps, nous donnerons la formule du caoutchouc choisie et le procédé de fabrication utilisé. Nous décrirons ensuite les différentes techniques que nous avons adoptées pour caractériser les propriétés du matériau avant et après sa vulcanisation.

Dans un second temps, nous exposerons la technique de broyage du caoutchouc vulcanisé, sous forme de poudrette. Nous donnerons aussi un aperçu sur le principe de chauffage de la matière par micro-ondes. Nous définirons les liquides ioniques utilisés dans cette étude comme vecteur de chaleur ainsi que les techniques utilisées pour les caractériser.

Enfin, nous détaillerons le principe de dévulcanisation et le protocole de sa mise en œuvre ainsi que les différentes techniques adoptées pour suivre les changements de la microstructure du caoutchouc suite à leurs traitements de dévulcanisation.

II. Matériau et formulation

II.1 Matériau

Le matériau étudié est un Styrène Butadiène Rubber (SBR) renforcé par des charges de noir de carbone et réticulé au soufre. Ce choix est motivé par l'utilisation fréquente de ce matériau dans l'industrie du caoutchouc et donc, naturellement, par son abondance dans les déchets industriels. En effet, il représente une forte proportion dans les pneus usagés et dans les autres caoutchoucs industriels dits caoutchoucs techniques.

Dans un premier temps, nous avons étudié un matériau modèle pour faciliter la mise en œuvre des analyses et la compréhension des mécanismes mis en jeu dans le traitement de dévulcanisation. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à un matériau industriel issu des pneus usagés. Le matériau modèle a été élaboré à l'IFOCA (Institut national de formation et d'enseignement professionnel du caoutchouc). Quant au matériau industriel, il nous a été fourni par la société Phenix Machinery située à Sancheville (28800).

Les différents éléments entrant dans la fabrication du mélange modèle sont détaillés dans ce qui va suivre.

Le Styrène Butadiène Rubber :

Le SBR est un copolymère de butadiène et de styrène. Sa structure chimique est donnée sur la Figure. II.1. Classé dans la famille des élastomères à usages généraux, il est très utilisé dans l'industrie et spécialement dans la fabrication des pneumatiques.

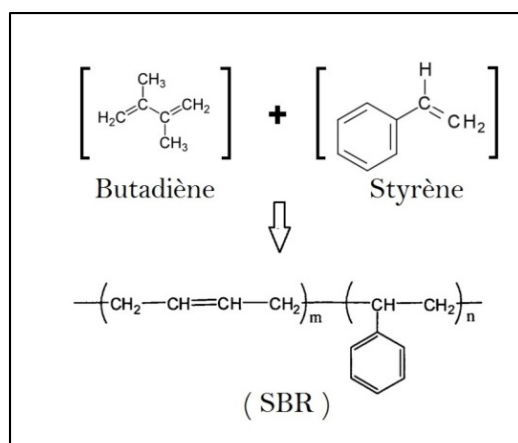


Figure II. 1. Structure chimique d'un SBR

La distribution styrène/butadiène dans ce matériau est statistique : le motif du styrène est unique alors que celui du butadiène peut prendre plusieurs configurations, comme le montre la figure. II.2.

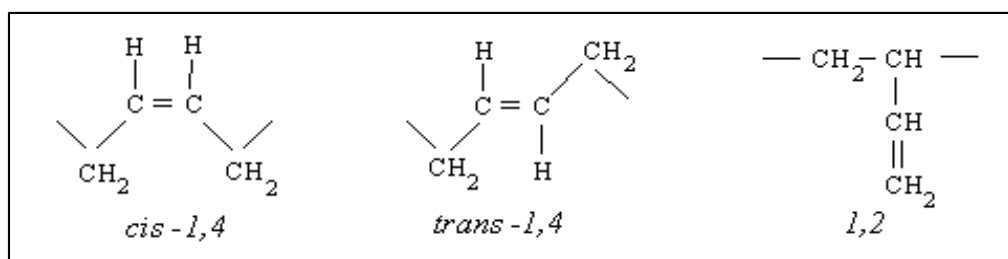


Figure II. 2. Les différents motifs présents dans le styrène butadiène.

Le SBR étudié dans ce travail est de type *trans*. C'est un mélange de deux grades de SBR : 50 parts en masse de SBR de grade 1500 avec un taux de styrène de 23.5% et 50 parts en masse de SBR de grade 1900 (nom commercial SS260) avec un taux de styrène de 75%. Nous avons délibérément choisi un mélange avec une quantité limitée de butadiène pour réduire le nombre des doubles liaisons carbone-carbone (C=C) et, par conséquent, d'obtenir un réseau réticulé relativement espacé. Ce choix limitera aussi l'influence du milieu extérieur (oxygène, ozone ...) sur la structure du mélange lors de son traitement et son stockage. La réduction de la fraction du butadiène réduit le nombre de doubles liaisons (C=C) dans le SBR ce qui le rend plus résistant au vieillissement et à l'ozone et à l'oxygène. En effet, les sites réactifs dans les caoutchoucs avec ces éléments sont souvent les doubles liaisons [12].

Le SBR de grade 1500 est très utilisé dans l'industrie des pneumatiques, essentiellement dans la fabrication des bandes de roulement. Quant au SBR de grade 1900, plus rigide, il est employé dans la fabrication des durites, des semelles, des tapis et de tous types de tuyaux.

Le tableau II.1 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre les propriétés des autres classes du SBR utilisées dans l'industrie.

Tableau II. 1. Différentes classes de SBR

Classes	propriétés
1000	Emulsion à chaud à 50°C
1200	En solution
1500	Emulsion à froid à 5°C
1600	Mélange maître noir de carbone
1700	Etendu à l'huile
1800	Mélange maître huile/noir de carbone.
1900	Haute teneur en styrène

Le styrène confère au matériau une bonne dureté et une bonne résistance à la traction ainsi qu'à l'abrasion. L'un des inconvénients de l'augmentation de la fraction de styrène est la réduction de l'allongement du caoutchouc et la diminution de ses propriétés sous sollicitations dynamiques.

Les charges :

Plusieurs types de charges sont utilisées comme renforts dans les formulations des élastomères afin d'améliorer leurs propriétés d'usage et/ou de réduire leurs coûts.

Le noir de carbone utilisé dans cette étude est de type HAF (High Abrasion Furnace), classé sous la référence N330 suivant la norme ASTM [130]. Le diamètre moyen d'une particule est d'environ 31 nm et sa surface spécifique de 82 m²/g. Il confère au matériau caoutchoutique une bonne résistance à la rupture et une bonne tenue à l'abrasion, d'où son utilisation abondante dans les pièces industrielles notamment dans les pneumatiques.

Agents de vulcanisation :

Les agents de vulcanisation, tels que le soufre ou les peroxydes, sont des produits chimiques qui réagissent sous l'effet de la température pour lier ou se lier aux chaînes des polymères afin de constituer un réseau tridimensionnel. C'est le processus de réticulation, appelée vulcanisation lorsque l'agent de réticulation est le soufre. L'opération de vulcanisation est pratiquée sur tous les caoutchoucs dont la macromolécule contient des doubles liaisons C=C.

Certains oxydes métalliques peuvent aussi réagir avec les élastomères pour former des réseaux tridimensionnels. Ils sont surtout utilisés dans le cas des caoutchoucs contenant des halogènes (Cl, Br ...).

Dans ce travail, nous avons utilisé comme agent de réticulation le soufre moléculaire S8 qui se présente sous forme de poudre de couleur jaune.

Plastifiants :

Les plastifiants sont utilisés depuis le début du XX^e siècle pour faciliter la mise en œuvre des caoutchoucs (boudinage, calandrage, extrusion...) et améliorer l'homogénéité du mélange. Ce sont essentiellement des huiles dérivées du pétrole dont les plus utilisées dans l'industrie du

caoutchouc sont les huiles aromatiques et naphténiques. Les huiles aromatiques étant nocives pour la santé, on cherche de plus en plus à les remplacer par des plastifiants moins nocifs.

Dans ce travail, nous avons utilisé une huile naphténique (Circosol 4240) qui est un plastifiant à usage général et qui se mélange sans difficulté avec le SBR. Il contribue à l'amélioration des caractéristiques mécaniques du matériau notamment la résistance à la fissuration et à l'abrasion, sa résistance à l'oxydation et diminue son auto-échauffement.

Notons que les huiles paraffiniques, très pauvres en cycles aromatiques et en hétérocycles, sont très peu compatibles avec ce type d'élastomère et sont, de plus, très couteuses.

Agents de protection :

Les caoutchoucs à usage général sont des matériaux sensibles au vieillissement et aux attaques de l'environnement. Ces phénomènes dégradent sensiblement les propriétés du matériau. Les facteurs qui en sont responsables sont généralement l'oxygène, l'ozone, la chaleur, les poisons métalliques [131] et la lumière (UV). Pour protéger le matériau de toutes ces formes d'agression, on ajoute au mélange des agents de protection.

Dans notre étude, nous avons utilisé trois types de protecteur, essentiellement pour protéger le caoutchouc contre l'oxydation et l'attaque d'ozone. Il s'agit d'un IPPD (N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylene-diamine $C_{15}H_{18}N_2$), d'un 6PPD (N-(1,3-Dimethylbutyl)-N'-phenyl-p-phenylenediamine $C_{18}H_{24}N_2$) et d'un TMQ (2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoline $(C_{12}H_{15}N)_n$, $n=2\sim 4$).

Activateurs et accélérateurs :

La vulcanisation du SBR contenant du soufre moléculaire S8 se produit à une température d'environ 170°C. Sans l'ajout d'activateurs et d'accélérateurs, la vulcanisation conduira à la formation de ponts de soufre très longs (40 à 50 atomes). Ces chaînes de soufre peuvent être connectées à deux chaînes de caoutchouc différentes par leurs deux extrémités ou à deux endroits différents de la même chaîne, formant ainsi des sulfures cycliques. La vulcanisation en l'absence d'activateurs et d'accélérateurs nécessite des temps de réaction très longs, les produits ainsi vulcanisés présenteraient de faibles caractéristiques mécaniques.

Pour favoriser la formation des ponts sulfuriques plus courts (mono ou/et disulfure) à des temps de vulcanisation raisonnables, il est recommandé d'ajouter aux mélanges des activateurs, comme l'oxyde de zinc (ZnO) et l'acide stéarique, ainsi que des accélérateurs, comme le Dibenzothiazole Disulfide (MTBS) ou le n-cyclohexyl-2-benzothiazyl-sulfénamide (CBS).

Nous avons utilisé dans nos mélanges le ZnO comme activateur et le CBS comme accélérateur. Le CBS est un agent à action différée, sa température de décomposition est proche de la température de vulcanisation ce qui nous permet de mélanger la gomme sans risque de réticulation prématurée.

Le rapport entre la quantité d'agent vulcanisant et d'accélérateur détermine la longueur des ponts sulfuriques qui se forment lors de la vulcanisation. Selon les dosages, on peut classer ces ponts dans l'une des trois catégories suivantes (Cf. Chapitre 1, paragraphe II.2) : système conventionnel, système semi-efficace et système efficace. Dans ce travail, nous avons choisi des dosages qui visent l'obtention d'un système semi-efficace.

II.2 Formulation - Mélange

Formulation :

La formulation choisie pour élaborer nos mélanges à base de styrène butadiène, est proche de celle employée pour les bandes de roulement des pneumatiques. Nous avons, toutefois, utilisé une huile naphénique à la place du plastifiant aromatique que l'on retrouve traditionnellement dans la fabrication des pneus et qui est interdit depuis peu par la réglementation européenne REACH, à cause de ses effets cancérigènes.

Les proportions des différents éléments introduits dans les formulations sont évaluées dans l'industrie du caoutchouc, en parts pour cent unités de caoutchouc (Phr : parts per hundred of rubber) afin d'en faciliter la lecture. Les quantités des différents constituants utilisés dans nos mélanges sont consignées dans le Tableau II. 2.

La densité du caoutchouc, calculée à partir de ces différents éléments avant vulcanisation, a été estimée à environ 1.146 g/cm³.

Tableau II. 2. Quantités d'ingrédients utilisés dans le mélange étudié.

Constituants	Quantité (g)	Fraction (%)	Volume (cm ³)
SBR 1502	50	24.79	
SBR SS260	50	24.79	51.02
HAF N330	60	29.75	33.33
Huile naphénique	25	12.39	26.88
Huile paraffinique	1.2	0.59	1.35
IPPD (80%)	1.25	0.62	1.06
6PPD (80%)	1.25	0.62	1.13
TMQ (100%)	1	0.5	0.92
Cire de paraffine	2	0.99	2.00
ZnO	5	2.48	0.89
Stéarine	2	0.99	2.35
soufre	1.5	0.74	0.75
CBS	1.5	0.74	1.12
Total	201.70	100	175.99

Le mélangeage :

Deux types de mélangeurs ont été utilisés : un mélangeur interne pour l'élaboration du mélange maître (master batch) qui contient tous les ingrédients à l'exception des agents de vulcanisation et un mélangeur externe à cylindres avec lequel le calandrage a été réalisé après ajout de l'agent de vulcanisation et de l'accélérateur.

Le mélangeur interne utilisé dans cette étude est doté de deux rotors interpénétrant (Figure II. 3). Il possède une chambre d'une capacité de 2 litres et il est régulé en vitesse et en température.

Le SBR est introduit dans le mélangeur dont la vitesse de rotation des rotors est préalablement fixée à 40 tr/min. Compte tenu de la forte viscosité du polymère, les phénomènes de malaxage et de friction font grimper la température du mélange de ~25°C à ~60°C. La gomme est donc ramollie par scission partielle de la longueur des macromolécules (phénomène irréversible) et par échauffement (phénomène réversible).

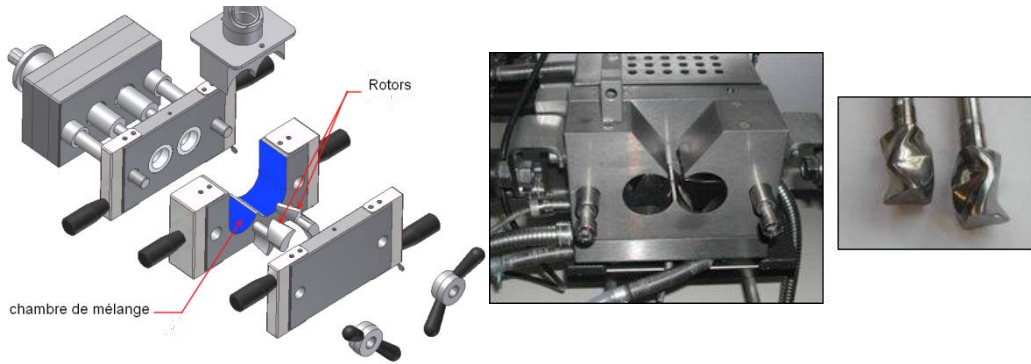


Figure II. 3. Mélangeur interne.

L'ordre et le mode d'incorporation des ingrédients sont judicieusement choisis car ils jouent un rôle clef sur la qualité du mélange. Ainsi, après 2 minutes de malaxage de la gomme, la température atteint environ 110°C, les activateurs, les protecteurs et 2/3 de la quantité de noir de carbone sont ajoutés. Le malaxage est poursuivi durant près de 4 minutes dans le but d'homogénéiser le mélange. Enfin, le tiers restant du noir de carbone mélangé avec le plastifiant sont introduits dans le mélangeur et l'ensemble est malaxé durant encore 3 minutes avant l'arrêt de l'opération.

Le mélange maître est récupéré, refroidi puis repris sur un mélangeur à cylindre dont le rapport de friction ou le rapport de la vitesse du cylindre arrière sur la vitesse du cylindre avant est de 1,3. On y a incorporé l'agent de vulcanisation (le soufre) et l'accélérateur (le CBS). L'opération dure environ 10 minutes avec un maintien de la température au voisinage de 30°C. La température des cylindres est régulée par circulation d'eau froide pour éviter les risques de vulcanisation prématurée du mélange.



Figure II. 4. Mélangeur à cylindres

La deuxième opération réalisée sur le mélangeur à cylindres est le calandrage. Le rapport des vitesses des deux cylindres est alors ramené à 1 pour supprimer tout phénomène de friction au niveau de l'entrefer. Des plaques de 40 x 15 x 3 mm sont alors découpées pour être vulcanisées.

II.3 Caractérisation du mélange

La courbe de vulcanisation du mélange et la variation de sa viscosité Mooney ont été tracé afin de déterminer le temps nécessaire pour obtenir une vulcanisation complète, la vitesse de la vulcanisation ainsi que la viscosité du mélange.

Courbe de vulcanisation :

Un rhéomètre MDR (Moving Die Rheometer) de type Gibitre Instruments a été utilisé pour suivre l'état de vulcanisation du caoutchouc en mesurant l'évolution de sa viscosité en fonction de son état de vulcanisation (Figure II. 5). Les courbes exploitées dans ce genre d'essai donnent l'évolution du couple appliqué en fonction du temps, pour une température donnée.

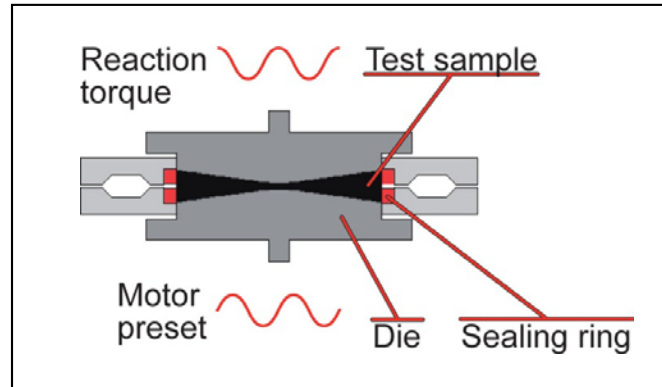


Figure II. 5. Schéma d'un rhéomètre MDR.

La chambre qui renferme l'échantillon est constituée de deux plateaux chauffants. Le plateau inférieur applique une oscillation d'une amplitude de $\pm 0,5^\circ$ d'arc, à une fréquence constante de 1,67 Hz soit 100 cycles/mn et à la température de 170°C représentative des conditions de vulcanisation et de moulage. Le plateau supérieur mesure simultanément le couple résistant du matériau. On constate sur la figure II.6 une légère diminution du couple initial. Cette diminution est liée au ramollissement du caoutchouc sous l'effet de la température. C'est la période d'écoulement du matériau qui précède l'étape de réticulation caractérisée par une augmentation du couple. Après environ 10 min d'essai, la courbe atteint un plateau qui est indicateur de la fin du processus de vulcanisation.

Le temps nécessaire pour que le caoutchouc atteigne un taux de vulcanisation de 95%, appelé aussi (t_{c95}) a été calculé pour être utilisé comme temps de référence pour la vulcanisation de nos mélanges. Ce temps a été déterminé à partir de la courbe représentée sur la figure II.6 comme suit :

Le couple enregistré à 95% de la vulcanisation totale est donné par la relation (1) :

$$C_{95} = (M_{HR} - M_L) \cdot 0,95 + M_L \quad (II.1)$$

Avec :

M_{HR} : couple final = 10 dN.m

M_L : couple minimal = 1.20 dN.m

Le C_{95} vaut alors 9,56 dN.m.

Pour obtenir le t_{c95} , nous traçons une droite horizontale passant par 9.56 dN.m en ordonné, l'intersection de cette droite avec la courbe de vulcanisation donne le t_{c95} , il est estimé à environ 7 minutes.

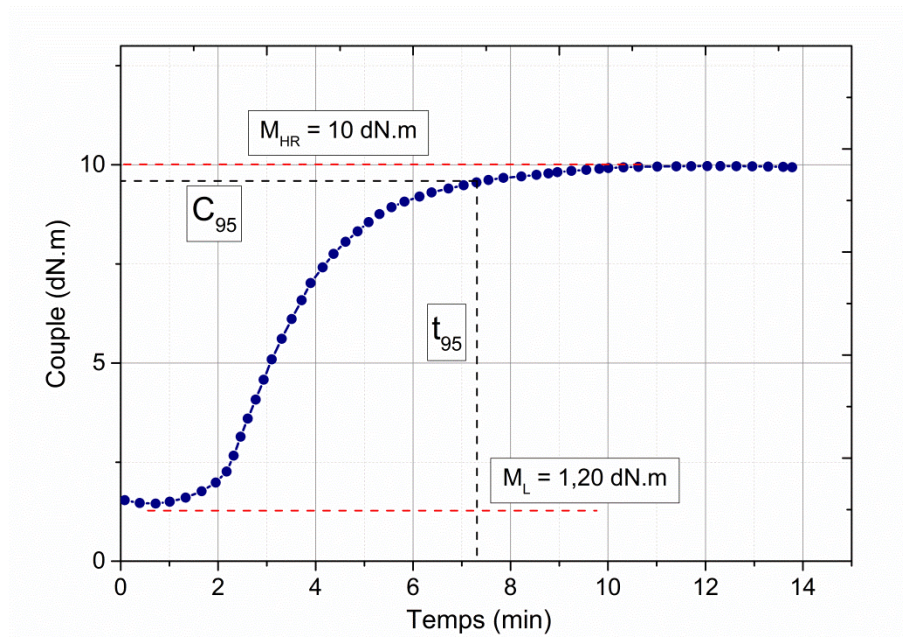


Figure II. 6. Courbe de vulcanisation du SBR cru.

Notons que pour un même mélange et à la même température de mise en œuvre, la proportion d'accélérateurs modifie l'évolution de la courbe de vulcanisation, comme l'indique la figure II.7 dans le cas d'un accélérateur de type CBS.

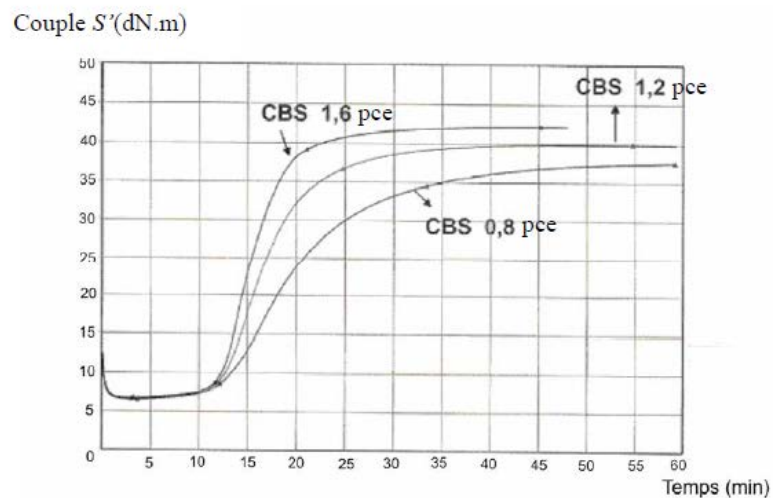


Figure II. 7. Variation de la vitesse de vulcanisation en fonction du taux d'accélérateur CBS, à une température de 140°C [132]

Cette figure montre que la proportion de l'accélérateur CBS modifie essentiellement la valeur du couple maximal et la vitesse de vulcanisation, alors qu'elle laisse inchangés la période d'induction (début de la vulcanisation) et la valeur du couple minimal.

Viscosité Mooney :

Les mesures de la viscosité Mooney ont été réalisées sur un viscosimètre de type Gibitre Instruments suivant la norme ISO-289. Elles consistent à mesurer le couple nécessaire pour

faire tourner un disque métallique à 2tr/min dans une chambre cylindrique étanche de 20 cm³ remplie de caoutchouc à une température de 100°C.

La désignation de cet essai est ML (1 + 4) 100°C qui signifie que le test a été effectué à l'aide de larges rotors, à une minute de préchauffage et à 100°C suivie d'une rotation de l'un des rotors à 2tr/min pendant 4 minutes. Le résultat est donné en unité Mooney (Mooney Unity « MU ») avec 1 MU = 0.083 N.m.

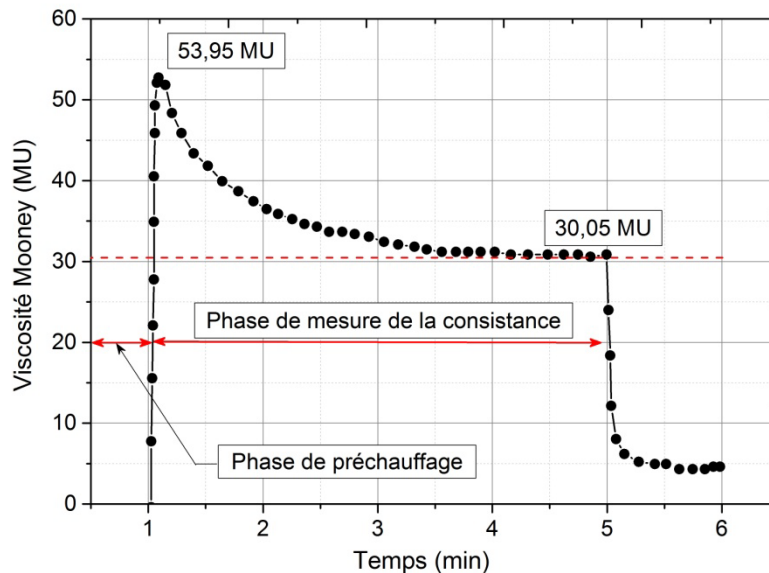


Figure II. 8. Viscosité Mooney du SBR cru avec des rotors larges.

Dans ce travail, nous avons utilisé des rotors larges sachant que la viscosité Mooney du SBR est inférieure à 100MU.

La figure II.8 représente l'évolution de la viscosité Mooney en fonction du temps, durant la durée de l'essai. Cette figure montre que la viscosité du mélange augmente rapidement au début de l'essai, pour atteindre une valeur de ~54 MU. Elle diminue progressivement avec le temps et vient à se stabiliser à ~30 MU au bout de 4 minutes. Ces résultats seront comparés à ceux qui seront obtenus pour les mélanges de caoutchouc dévulcanisé, pour tenter de faire un lien entre la valeur de ce couple et la microstructure des caoutchoucs dévulcanisés.

II.4 Vulcanisation du caoutchouc

La vulcanisation des élastomères est une réaction chimique qui se produit généralement à une température comprise entre 140 °C et 200 °C. Elle crée un réseau tridimensionnel grâce à la formation de liaisons chimiques « ou ponts » entre les chaînes macromoléculaires. L'objectif de cette opération est d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau traité.

Pour les besoins de notre travail, des plaques de 240 x 200 x 2 mm³ ont été moulées dans un moule rectangulaire préalablement préchauffée à 170°C. Une quantité de caoutchouc dont le volume est légèrement plus élevé que le volume du moule a été placée dans l'empreinte de ce moule qui est ensuite mis dans une presse hydraulique chauffante, sous pression, pour un temps tc95 de 7 minutes calculé précédemment. Toutes les plaques ont été vulcanisées dans les mêmes conditions pour minimiser les dispersions expérimentales.



Figure II. 9. Produits obtenus après vulcanisation.

Différents types d'éprouvettes ont été découpés des plaques pour la caractérisation mécanique et les essais de gonflement du matériau.

Le moulage des plaques étant lent, pour des raisons de rapidité et de commodité, une partie de la gomme est injectée dans un moule à soufflets de cardan (Figure. II.9) pour la fabrication d'un vulcanisât dans les mêmes conditions de moulage de ces plaques. Ces soufflets sont destinés à être broyés en poudrette qui subira le processus de dévulcanisation qui est au cœur de ce travail.

Une autre partie du mélange cru est stockée dans une cave à vin maintenue à 4°C pour éviter toute évolution de ses caractéristiques, il sera mélangé, à différents pourcentages, avec le mélange de caoutchouc qu'on obtiendra après le traitement de dévulcanisation.

III. Caractérisation du caoutchouc vulcanisé

Différentes techniques, couramment utilisées dans l'industrie, ont été mises en œuvre pour caractériser les propriétés du caoutchouc vulcanisé.

III.1 Propriétés mécaniques en statique

a) Essai de traction

Les essais de traction ont été réalisés jusqu'à la rupture, sur une machine de traction de type Zwick / Roell Z010 dotée d'une cellule de force de 10 kN. Des éprouvettes de type H2 (figure II.9) ont été testées suivant la norme NF-ISO 37, à une vitesse de déplacement de la traverse de 500 mm/min. La distance entre mors est de 40 mm et la déformation est mesurée à l'aide d'un extensomètre sur une longueur initiale de 20 mm.

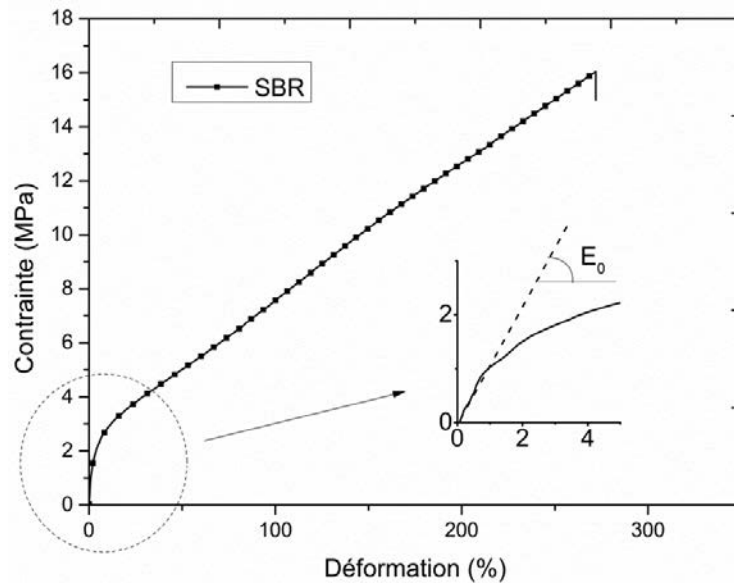


Figure II. 10. Essai de traction effectué jusqu'à rupture sur une éprouvette.

La courbe charge-déplacement est enregistrée (figure II.10) et les propriétés usuelles du matériau en sont extraites : le module de Young ou le module élastique à l'origine de la courbe, la déformation à rupture et la contrainte à rupture. Ces paramètres seront utilisés comme indicateur pour comparer le comportement des caoutchoucs fabriqués à partir des matériaux recyclés à ceux obtenus sur des caoutchoucs neufs. Plus particulièrement, le module de Young servira dans le calcul de la densité de réticulation qui sera exposée plus loin.

b) Relaxation des contraintes

La relaxation des contraintes dans les élastomères aux temps courts est attribuée uniquement au processus physique [133] tels que l'orientation des chaînes, la densité du réseau ...etc. Aux temps plus longs, la relaxation est souvent attribuée aux processus chimique tels que les différentes réactions de l'environnement avec l'élastomère comme l'oxydation.

Dans cette étude, des essais de relaxation relativement courts ont été menés pour tenter de trouver un lien entre les différentes modifications de la microstructure des caoutchoucs recyclés et leur comportement en relaxation.

Pour cela, des éprouvettes de forme rectangulaires de dimensions $30 \times 9 \times 2 \text{ mm}^3$, ont été testées en traction et à température ambiante, sur un viscoanalyseur Metravib VA4000 (Figure. II.11). Le couple de serrage des mors a été réglé à l'aide d'une clé dynamométrique à une valeur 2 N.m, pour tous les échantillons, et l'écartement entre mors est fixé à 20 mm.

Deux déformations ont été imposées (1% et 50%) pour une durée de 3000 secondes. l'évolution de la contrainte en fonction du temps a été enregistrée.



Figure II. 11. Viscoanalyseur Metravib VA4000.

L'évolution de la relaxation des contraintes en fonction du temps, à température ambiante obéit à l'équation empirique suivante, largement utilisée dans la littérature [133]:

$$\sigma_t = \sigma_0 \cdot t^{-n}, \quad (\text{II.2})$$

Où σ_t est la contrainte à un temps t et σ_0 la contrainte initiale, et n est un paramètre qui évalue le taux de baisse de la contrainte par unité de temps.

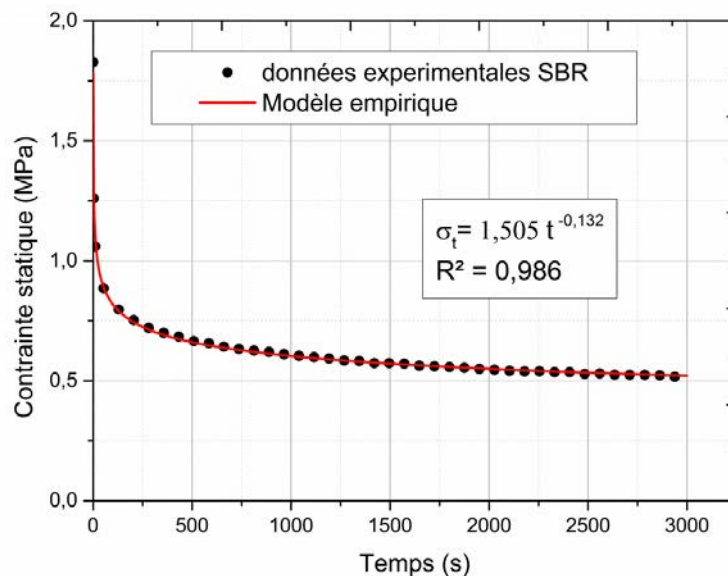


Figure II. 12. Relaxation du caoutchouc cru et vulcanisé.

La figure II. 12 montre que la relaxation des contraintes du SBR étudié, évolue suivant la loi empirique donnée par l'équation (2).

III.2 Comportement mécanique en dynamique

L'analyse des propriétés mécaniques dynamiques a été réalisée sur des éprouvettes rectangulaires de 2 mm d'épaisseur, de 9 mm de largeur et de 20 mm de longueur. L'analyse mécanique dynamique (Dynamic Mechanical Analysis) a été réalisée avec un appareil Viscoanalyseur Metravib VA4000 (figure. II.11). Deux types de sollicitations ont été choisies : un balayage en déformation et un balayage en température. La fréquence de sollicitation a été réglée à 1Hz pour tous ces essais. Les propriétés viscoélastiques du matériau ont été mesurées.

L'analyse consiste à appliquer une déformation sinusoïdale de la forme :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(\omega t), \quad (\text{II.3})$$

Où ε_0 est l'amplitude du cycle de déformation, $\omega = 2.\pi.f$ est la pulsation en ($\frac{rad}{s}$), f la fréquence en Hertz et t le temps.

Cette sollicitation induit une contrainte sinusoïdale déphasée d'un angle δ , sous la forme :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta), \quad (\text{II.4})$$

Où σ_0 est l'amplitude de cycle de contrainte et δ l'angle de déphasage entre la sollicitation et la réponse du matériau. La tangente de cet angle, $\tan \delta$, est appelé coefficient d'amortissement du matériau ou le facteur de perte.

Le module de conservation ou élastique (E'), lié à l'énergie élastique emmagasinée de manière réversible et le module de perte ou visqueux, (E''), lié à l'énergie dissipée sont donnés respectivement par les équations suivantes

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta) \quad (\text{II.5})$$

Et

$$E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin(\delta) \quad (\text{II.6})$$

Le facteur de perte est alors donné par l'équation (7) :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}, \quad (\text{II.7})$$

Pour un solide parfaitement élastique, le module de perte (E'') est nul, alors que pour un liquide newtonien, c'est le module de conservation qui est nul. Pour un matériau viscoélastique tel que les caoutchoucs, les deux modules subsistent.

Les variations du module de conservation et du facteur de perte en fonction de la déformation et de la température seront utilisées pour essayer de comprendre les différentes modifications de la structure du caoutchouc recyclé.

a) Balayage en déformation

Des éprouvettes rectangulaire ont été serrées entre les mors de la machine avec un couple de 1 N.m, contrôlé à l'aide d'une clé dynamométrique. La plage de déformation balayée va de 0.01 à environ 2% et l'essai a été effectué à température ambiante.

La figure II. 13, montre les évolutions du module de stockage (E') et du facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction des taux de déformation. Les deux courbes mettent en évidence deux domaines de comportement : un domaine de viscoélasticité linéaire et un domaine viscoélastique non-linéaire.

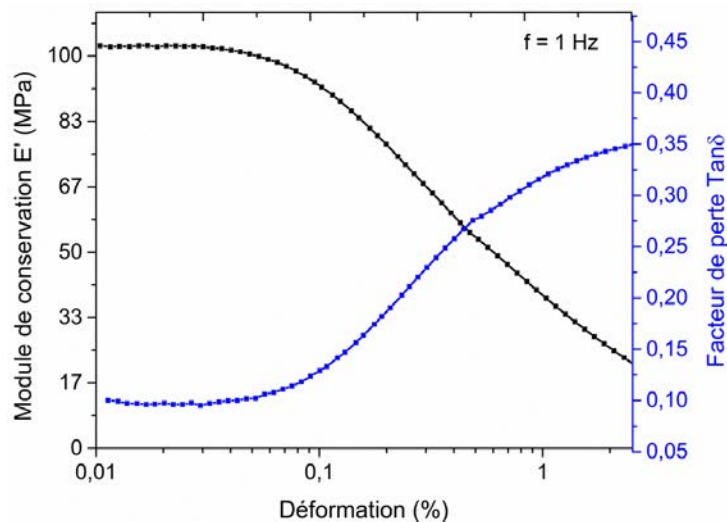


Figure II. 13. Balayage en déformation du SBR vulcanisé

Le module de conservation passe d'environ 102 MPa aux faibles déformations à environ 40 MPa à 1% de déformation, cette diminution est accompagnée par une augmentation du facteur de perte ($\tan\delta$) qui traduit ainsi une grande dissipation d'énergie.

Le module de conservation dépend de plusieurs paramètres : la nature du polymère, la quantité de la charge de renforcement mais aussi de la densité de réticulation du réseau. Les valeurs de ce module seront utilisées pour comparer les différents caoutchoucs que nous fabriquerons à partir du caoutchouc dévulcanisé.

b) Balayage en température

Le SBR vulcanisé est analysé en dynamique à déformation imposée, avec un balayage en température allant de -125°C à la température ambiante par paliers de 3°C . Le taux de déformation pour cet essai a été choisi de façon à se placer dans la zone élastique (linéaire) du matériau (0,03 %).

La figure II.14 montre l'évolution du module de stockage et du facteur de perte en fonction de la température. Le signal du coefficient de perte nous permet de définir la température de transition vitreuse du SBR vulcanisé, elle correspond à la température à laquelle la valeur du facteur de perte est maximale. Elle est estimée à environ 39°C dans notre cas.

L'essai montre que le comportement mécanique du SBR est très dépendant de la température. En effet, à une fréquence de 1 Hz, le module de conservation est de 1580 MPa à -120°C , il passe à environ 104 MPa à température ambiante.

En plus de la température, les valeurs de module de conservation et du facteur de perte dans la région caoutchouteuse (à des températures supérieures de T_g) dépendent de la composition du matériau en polymère, sa densité de réticulation, son taux de charge de renforcement, de la quantité des plastifiants et des autres additifs.

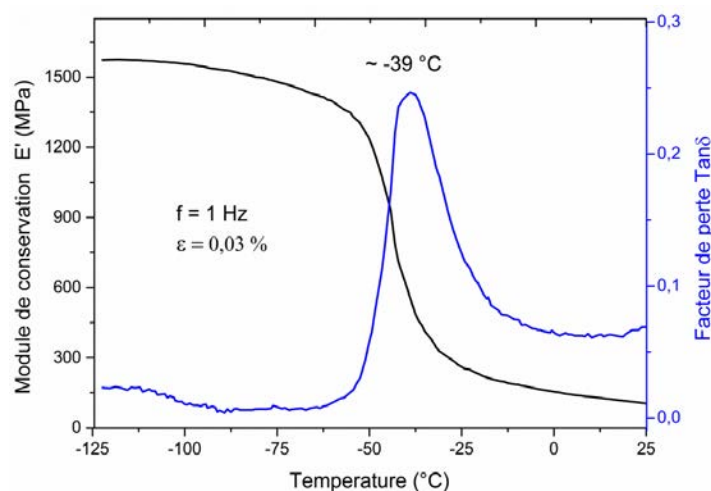


Figure II. 14. Balayage en température, $f = 1\text{ Hz}$, déformation = 0.03%

III.3 Caractérisation thermique

a) Analyse calorimétrique différentielle

Des essais thermiques différentiels (DSC) ont été réalisés sur un appareil de type DSC Netzsch Maya 200F. Le mélange maître cru et le vulcanisat ont été chauffés de -120°C à 250°C , à une vitesse de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous atmosphère d'azote. Ces essais nous ont permis de déterminer la température de transition vitreuse des matériaux analysés et d'évaluer, en première approximation, l'énergie nécessaire à la vulcanisation du caoutchouc cru.

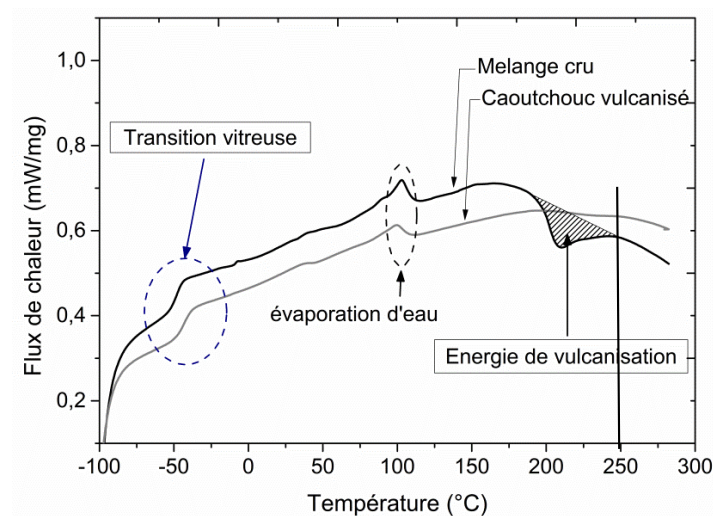


Figure II. 15. DSC du caoutchouc vulcanisé et non vulcanisé.

En effet, la figure II.15 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température pour les deux caoutchoucs testés. Les deux courbes présentent un saut endothermique aux basses températures qui est caractéristique de la transition vitreuse, estimée à -48°C pour le caoutchouc cru et à -43.18°C pour le même caoutchouc vulcanisé. L'augmentation de la température de transition vitreuse est liée à la vulcanisation qui consiste à lier les chaînes macromoléculaires les unes aux autres par l'intermédiaire des ponts sulfuriques, formant ainsi un réseau tridimensionnel qui induit la diminution du mouvement de ces chaînes.

La courbe du mélange cru met aussi en évidence un pic exothermique dont la largeur est délimitée par les températures de $\sim 175^{\circ}\text{C}$ et $\sim 250^{\circ}\text{C}$. Il représente la signature de la réaction de vulcanisation. En effet, ce pic n'est pas présent sur la courbe du caoutchouc vulcanisé, ce qui prouve que la vulcanisation de ce matériau était complète.

Le pic endothermique que l'on peut observer à la température proche de 100°C est attribué à l'évaporation de l'humidité présente dans l'échantillon.

b) Analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique qui permet d'évaluer la dégradation thermique d'un matériau en mesurant la perte de sa masse en fonction de l'augmentation de température.



Figure II. 16. Thermobalance Perkin-Elmer Diamond.

Afin de quantifier les quantités des constituants du caoutchouc à l'aide de cette technique, un échantillon d'environ 15mg est placé dans l'une des deux nacelles d'une thermo-balance de type Perkin-Elmer Diamond (Figure II.16), puis chauffé de la température ambiante jusqu'à 700°C avec une vitesse constante de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sous air et sous azote. La machine enregistre l'évolution de la masse en fonction de la température. Cette opération permet d'identifier la température de dégradation de chaque constituant et d'évaluer sa quantité. La figure II.17 montre les deux évolutions de la masse obtenue sous les deux atmosphères.

A partir de ces deux courbes, nous pouvons estimer les fractions des différents constituants comme suit :

- La fraction des résidus de pyrolyse, essentiellement des oxydes dont la température de dégradation est supérieure à 700°C , et quelques cendres correspond à la masse résiduelle à 700°C sous air.
- La fraction de la matière organique correspond à la fraction de la matière dégradée sous azote.
- La quantité de noir de carbone correspond à la différence entre la masse résiduelle sous azote et la masse résiduelle sous air. En effet, ce dernier n'est pas affecté par la

température sous une atmosphère inerte et s'oxyde au contact de l'oxygène à partir d'environ 500°C.

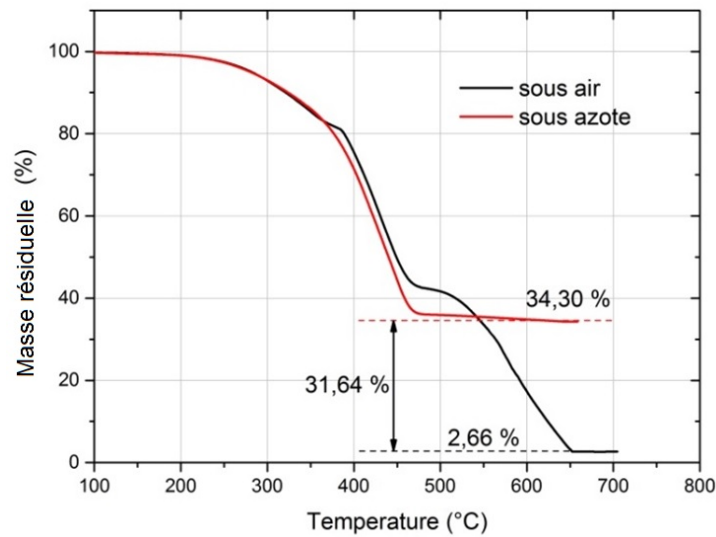


Figure II. 17. Courbe ATG sous air et sous azote du SBR vulcanisé.

La matière organique contenue dans le caoutchouc est constituée de polymère et des différentes huiles utilisées, pour avoir la fraction de chaque composant, nous utilisons la dérivée de la courbe thermogravimétrique obtenue avec un chauffage sous air (Figure II.18).

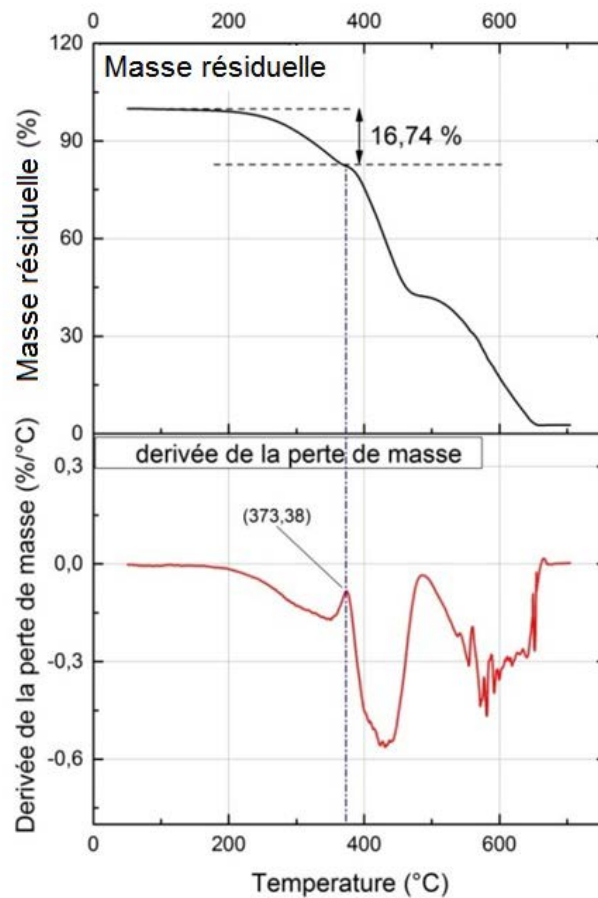


Figure II. 18. Courbe ATG du SBR vulcanisé et sa dérivée.

La température de dégradation des huiles contenues dans le caoutchouc étant plus basse que celle du polymère, la première rupture de la courbe thermogravimétrique correspond alors à la dégradation de ces huiles. Leur quantité correspond à celle de la quantité de matière entre le début et la fin de cette première rupture de courbe (Figures II.18). La quantité du polymère est alors égale à la fraction de la matière organique moins la fraction des huiles.

Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau II.4 et sont mis en vis-à-vis avec les valeurs de la formule du caoutchouc (Tableau II.2).

Tableau II. 3. Fraction massique des constituants du SBR.

élément	Déterminé par ATG (%)	Déterminé à partir de la formule (%)
Polymère	48.96	49.58
Noir de carbone	31.64	29.75
huiles	16.74	13.97
autres	2.66	6.7

On constate que les fractions du polymère et du noir de carbone déterminées par thermogravimétrie sont très proches de celles utilisées dans la formule du SBR, néanmoins, on constate une différence des fractions des huiles et des autres adjuvants, ces différences sont sans doute liées aux différentes réactions chimiques induites par le processus de vulcanisation.

La thermogravimétrie est une technique très rapide avec laquelle nous pourrions déterminer les fractions massiques du polymère et du noir de carbone qui constituent nos échantillons, elle sera donc utilisée pour vérifier que les échantillons pour lesquels nous déterminerons la densité de réticulation contiennent la même fraction en noir de carbone, en effet, les mesure de la densité de réticulation sont très sensible à la fraction de la charge.

IV. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) par transmission a été réalisée sur les produits extraits du caoutchouc vulcanisé à l'aide du toluène comme solvant. L'appareil utilisé est de type Perkin-Elmer Paragon 500 – Série 2000 – Spectrum BX. Trente mesures ont été effectuées sur chaque échantillon de 500 à 3500 cm^{-1} , avec une résolution de 4 degrés afin d'affiner le résultat. La Figure II.19 montre le spectre IRTF obtenu, avec des pics correspondent essentiellement à l'huile naphénique récupérée lors de l'extraction et à quelques traces de bas poids moléculaires, essentiellement des fragments de chaînes du polymère non réticulés.

En effet, ces bandes caractéristiques sont la vibration en traction des liaisons ($=\text{C-H}$) à 3026 cm^{-1} , à la vibration en étirement du (C-H) des groupes aliphatiques saturés entre 2900 et 3000 cm^{-1} mais aussi à la vibration de la double liaison ($\text{C}=\text{C}$) caractéristiques des deux pics à 1500 et 1600 cm^{-1} et à celle de la liaison ($-\text{CH}_2$) à 1454 cm^{-1} .

Les traces des bas poids moléculaires sont respectivement : le pics d'absorbance observé à 968 cm^{-1} qui correspond à la vibration de la liaison 1,4-trans ($-\text{CH}=\text{CH}-$), la vibration de la déformation du groupe (CH) de l'anneau aromatique à 755 cm^{-1} et 699 cm^{-1} [134].

Les mêmes analyses seront effectuées sur des extraits des caoutchoucs recyclés afin de les comparer et d'essayer de comprendre les différents phénomènes rentrant dans le processus de dévulcanisation.

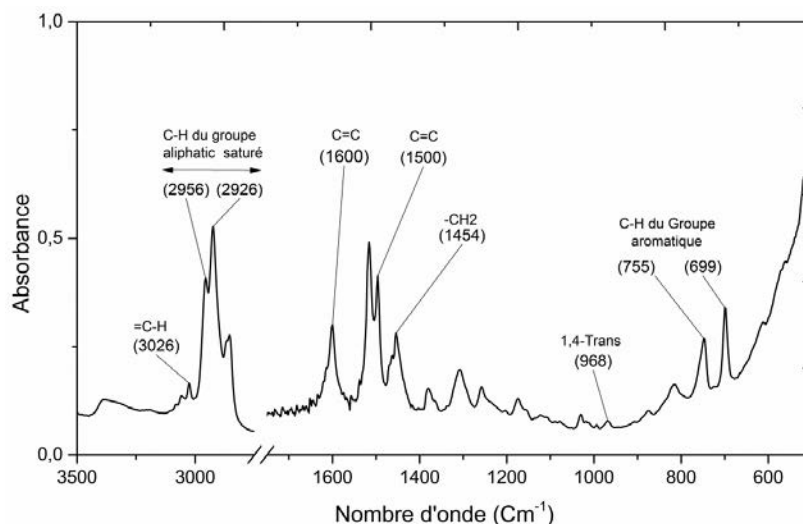


Figure II. 19. Spectre IRTF des extraits du SBR vulcanisé.

Cette technique nous permettra de comprendre renseigner sur l'existence de nouvelles liaisons qui se manifestent par l'apparition de nouveaux pics dans le spectre du matériau analysé.

V. Microscopie électronique à balayage

Les échantillons vulcanisés et dévulcanisés sont examinés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sur un appareil de type JEOL-6100. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la topographie des différents échantillons n utilisant le capteur des électrons secondaire mais aussi de l'homogénéité chimique de la surface analysée en utilisant le mode électrons rétrodiffusés. En plus des observations micrographiques, la nature des éléments chimiques constituant le matériau (analyse qualitative) et leur quantité (analyse quantitative) peuvent être déterminées grâce au capteur EDX (*Energy Dispersive X-ray*).

Le principe de la microanalyse chimique élémentaire est basé sur le traitement des énergies émises par les photons X générés par la rencontre d'un faisceau électronique incident et les atomes du matériau analysé. Ces photons sont caractérisés par l'énergie de transition électronique de chaque élément qui constitue l'objet.

Le traitement des signaux X permet donc de trier les photons par énergie (en électron volt eV) et par nombre, l'attribution de chaque photon détecté à un élément chimique constitue l'analyse qualitative et le nombre de photon l'analyse quantitative.

Cette technique a été utilisée dans cette étude pour déterminer les évolutions des quantités des différents éléments dans le caoutchouc et ses résidus de calcination avant et après traitement de dévulcanisation.

VI. Broyage du SBR vulcanisé

Les soufflets de cardans élaborés en SBR (Cf. Figure. II.9) ont été broyés à température ambiante, chez Phénix Machinery (2880, Sancheville), un industriel spécialisé dans le broyage

des pneumatiques, en utilisant un broyeur à disque de type PQ500, à une puissance de 11 KW, avec un entrefer de 0.4 mm et une grille de 4 mm diamètre.



Figure II. 20. Poudrette obtenue après broyage du caoutchouc.

La poudrette obtenue (Figure II.20) est passée dans une succession de tamis à différentes mailles, ce qui nous a permis de représenter sa répartition granulométrique montrée sur la Figure II.21.

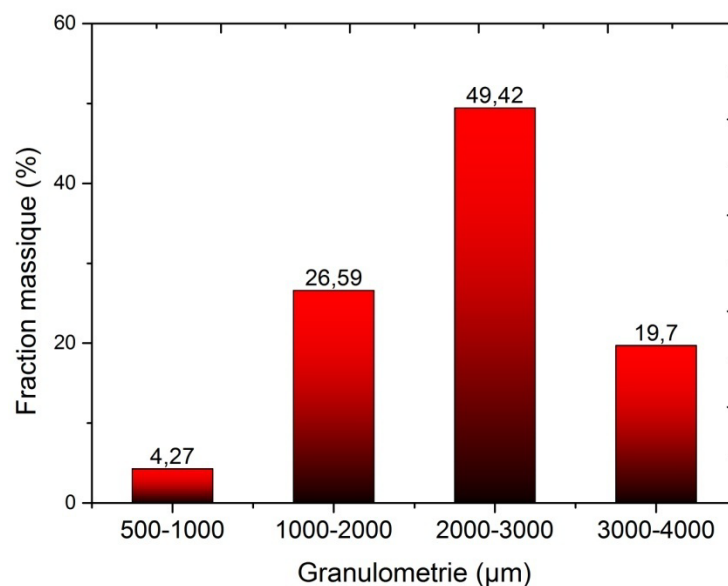


Figure II. 21. Répartition granulométrique de la poudrette.

Nous avons choisi d'analyser dans cette étude la poudrette d'une granulométrie supérieure à 1000 μm représentant ~95% de la quantité totale.

VII. Dévulcanisation par micro-ondes

Le recyclage des caoutchoucs usagés par voie de dévulcanisation contribuerait, entre autre, à la protection de l'environnement, à la conservation des énergies fossiles et à la création de nouvelles sources de matières premières à moindre coût.

En raison de sa facilité de mise en œuvre et des possibilités de maîtrise de ses paramètres, nous avons choisi d'utiliser la technique des micro-ondes pour tenter de développer un protocole expérimental rapide et peu coûteux, permettant de dévulcaniser des caoutchoucs réticulés au soufre.

L'échauffement des matériaux sous un rayonnement micro-onde est directement lié à la capacité de ces matériaux à absorber l'énergie micro-onde. Deux mécanismes sont responsables de cette absorption : la **rotation dipolaire** et la **conduction ionique** (Cf. Chapitre I, paragraphe V.2.2 (e)). Or, les élastomères, notamment ceux utilisés dans les pneumatiques, sont en général apolaires. Le seul constituant qui contribue à leur échauffement par micro-ondes est le noir de carbone utilisé comme charge. Notre idée était donc d'employer un adjuvant, mélange avec la poudrette de caoutchouc, accroîtrait l'absorption de l'énergie des micro-ondes et donc, augmenterait la température de la mixture. Notre choix s'est orienté vers les liquides ioniques en raison de leur stabilité thermique, de leur inflammabilité, de leur non nocivité pour l'environnement et de leurs caractéristiques ioniques et polaires intéressantes.

VII. 1. L'appareil Micro-onde utilisé

Nous avons utilisé un Micro-onde domestique que nous avons instrumenté pour l'adapter au traitement de dévulcanisation à appliquer aux différentes poudrettes en caoutchouc (Figure II. 22).

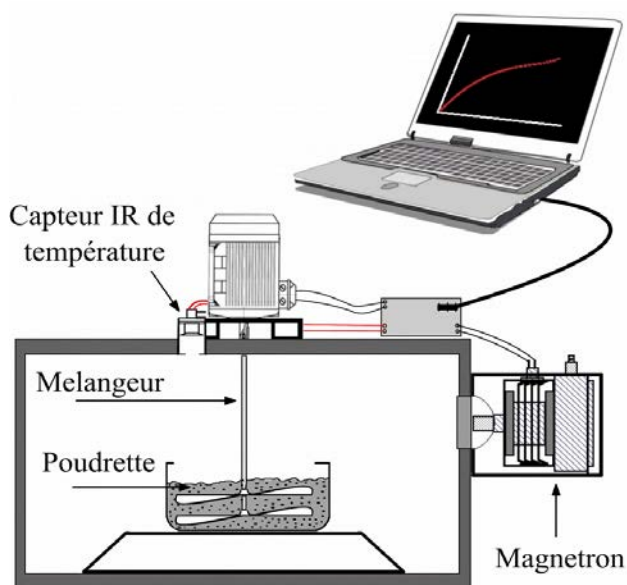


Figure II. 22. Micro-onde domestique instrumenté.

En effet, nous l'avons équipé d'un agitateur en téflon permettant de mélanger la poudrette lors de son traitement, ce qui contribue à l'homogénéisation de sa température. Cet agitateur est entraîné par un moteur à courant continu. Un capteur de température infrarouge a été placé à l'extérieur du Micro-onde pour éviter toute interaction avec les ondes électromagnétiques. Il est pointé vers la zone centrale du cristallisateur contenant la poudrette exposée aux micro-ondes et enregistre, via un ordinateur, l'évolution de la température du caoutchouc durant son traitement.

Le capteur de température, le moteur à courant continu et le magnétron du Micro-onde ont été connecté à un ordinateur et sont asservis à l'aide d'un programme informatique, via une carte de contrôle de type Arduino dotée d'un microcontrôleur ATmega 328. Le programme informatique est conçu sous NI-Labview et un exemple de son interface graphique est montré sur la Figure II. 23. On règle via cette interface les différents paramètres de l'essai : la densité d'énergie micro-onde (Wh/kg), la masse de la poudrette, la puissance du magnétron et la vitesse de rotation de l'agitateur.

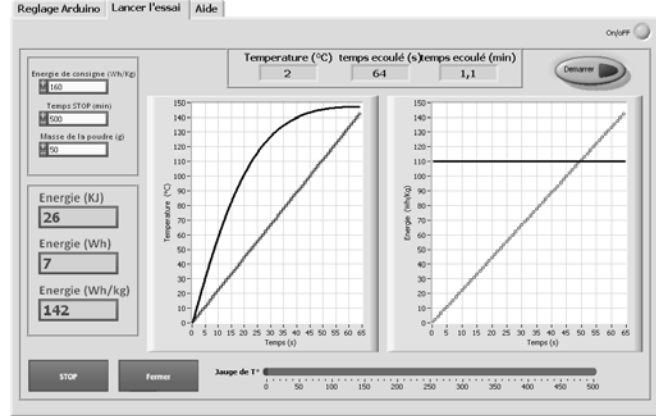


Figure II. 23. Interface graphique de commande du Micro-onde.

VII. 2. Chauffage par micro-ondes

Les matériaux se comportent différemment lorsqu'ils sont irradiés par une onde électromagnétique, selon qu'ils soient transparents, absorbants ou réfléchissants. Cette différence de comportement est liée à la nature de la matière, constituée de charges mobiles qui sont caractérisées par la conduction (σ) et par des charges fixes qui peuvent s'orienter plus ou moins sous l'effet d'un champ électrique ou magnétique. Ces dernières sont caractérisées par la permittivité complexe (ϵ^*) exprimée par la relation (7) [135] :

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (\text{II.7})$$

Avec ϵ' la constante diélectrique et ϵ'' la perte diélectrique.

Les matériaux transparents aux ondes électromagnétiques se caractérisent par une très faible perte diélectrique, l'onde est transmise sans perte d'énergie. Les matériaux réfléchissants, qui en raison de la faible profondeur de pénétration de l'onde électromagnétique, la réfléchissent presque en totalité. Les matériaux absorbants les ondes électromagnétiques vont quant à eux, emmagasiner une fraction plus ou moins importante de l'énergie transportée par l'onde électromagnétique.

D'après Ryynanen et *al.* [136], la **conductivité ionique** et la **rotation dipolaire** sont les deux phénomènes dominant dans la perte diélectrique. Ils la décomposent alors en deux termes ϵ_d'' et ϵ_σ'' qui sont respectivement les contributions de la rotation dipolaire et de la conductivité ionique à la perte diélectrique du matériau :

$$\epsilon'' = \epsilon_d'' + \epsilon_\sigma'' \quad (\text{II.8})$$

Dans un matériau diélectrique, l'énergie électromagnétique est transformée en chaleur, l'ampleur de cette transformation est dictée par la quantité absorbée de la puissance émise. Elle est plus importante lorsque la perte diélectrique du matériau est grande et elle est donnée par la relation suivante [137]:

$$P_{abs} = \frac{(\omega \varepsilon_0 \varepsilon'')|V|^2}{2}, \quad (\text{II.9})$$

Avec :

P_{abs} : La puissance absorbée.

ω : La pulsation de l'onde électromagnétique.

ε_0 : La permittivité du vide ($8.854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$)

V : L'amplitude du champ électrique à l'intérieur du matériau.

D'après Kingston et *al.* [138], la relation entre l'énergie absorbée par un matériau soumis à un rayonnement micro-onde afin d'augmenter sa température de T_0 à T_1 est donnée par la relation suivante :

$$E_{abs} = P_{abs} t = m C_p (T_1 - T_2), \quad (\text{II.10})$$

Avec :

E_{abs} : L'énergie absorbée en Joules (J)

P_{abs} : La puissance absorbée en Watts (W)

t : Le temps en secondes (s).

m : La masse de l'échantillon en grammes (g).

C_p : La capacité thermique du matériau en Joules/gramme x °C (J/g.°C)

La chaleur spécifique détermine la quantité d'énergie absorbée par la matière pour que sa température augmente de 1°C. Pour deux matériaux dont la capacité calorifique est la même, exposés à la même densité d'énergie, la matière présentant une perte diélectrique la plus élevée verra sa température augmenter plus fortement.

VII. 3. Les liquides ioniques

Les liquides ioniques (LIs) sont des liquides particuliers constitués d'un assemblage d'ions. Ils sont généralement liquides à la température ambiante et possèdent une viscosité très faible. Ils sont considérés comme une alternative aux solvants organiques classiques grâce notamment à leurs caractéristiques physico-chimiques. En effet, ils présentent une très faible tension de vapeur, une très grande stabilité chimique et thermique et ils sont, pour la plupart, ininflammables.

Le mécanisme de transfert d'énergie de micro-ondes à un échantillon par conduction ionique nécessite que celui-ci contienne des ions ou des espèces ioniques. Le champ électrique des micro-ondes engendre un mouvement ionique très rapide, entraînant une augmentation de la

température de la matière. La conduction ionique étant très sensible à la température, lorsqu'elle augmente, le transfert d'énergie devient plus efficace.

Ces liquides sont distincts en raison de leur pression de vapeur négligeable. Ils sont miscibles avec la plupart des solvants apolaires et sont utilisables dans une large plage de température (> 300 ° C) et leur toxicité est très faible.

Lors du chauffage des liquides ioniques par micro-onde, le mécanisme de conduction ionique représente un effet beaucoup plus important que le mécanisme de polarisation dipolaire, ce qui augmente considérablement leur perte diélectrique. Ils peuvent donc être chauffés à des vitesses très élevées.

Pureté des LIs :

Les liquides ioniques que nous avons utilisés ont été synthétisés au laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E), de l'Université François-Rabelais de Tours (UFRT). Deux liquides ont été utilisés : le Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate [Pyr][HSO₄] d'une couleur jaunâtre et le Triéthylamonium para-toluène sulfonates [TeaP][SO₂O] transparent. Les structures chimiques des deux liquides ioniques utilisés sont montrées sur la Figure. II.24.

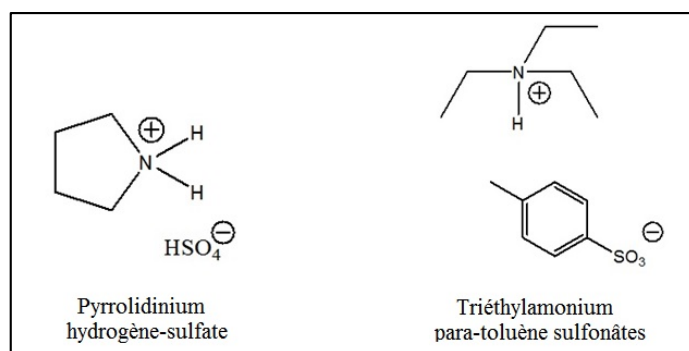


Figure II. 24. Structure chimique des deux liquides ioniques.

La pureté de ces deux liquides ioniques, qui est évaluée en fonction de la quantité d'eau qu'ils contiennent, a été mesurée. Cela a consisté à chauffer une masse de 7 g du liquide à 100°C, pendant 48 heures et déterminer la masse d'eau contenue dans ce liquide comme la différence des masses avant et après séchage. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau II.4.

Tableau II. 4. Quantité d'eau contenue dans les liquides ioniques utilisés.

Liquide ionique	Masse initiale (g)	Masse finale (g)	Quantité d'eau (%)
[TeaP][SO ₂ O]	7.939	6.3184	20
[Pyr][HSO ₄]	7.5214	7.3722	1.98

Nous pouvons constater que le Triéthylamonium para-toluène sulfonates contient ~20% d'eau alors que le Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate n'en contient que ~2%. Dans ce travail, ces deux liquides ioniques ont été utilisés sans aucun traitement ni modification préalable.

La capacité thermique des LIs :

La capacité calorifique massique à pression constante d'un corps est l'une des grandeurs thermodynamiques importantes qui permet de quantifier l'énergie thermique qu'il faut lui communiquer pour augmenter sa température d'un degré Celsius. Elle s'exprime en Joule par kilogramme et par degré Celsius (J/Kg.°C). Nous avons mesuré ce paramètre physique pour les deux liquides ioniques à partir d'essais de calorimétrie différentielle à balayage réalisés à l'aide du même appareil DSC décrit précédemment.

En effet, pour un échantillon de masses m , la capacité calorifique est donnée par l'équation suivante :

$$c_p = \frac{1}{m} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (\text{II.11})$$

Où H est l'enthalpie et p la pression.

Lors d'un balayage en température à une vitesse de chauffage constante β et à pression constante, le flux de chaleur Φ enregistré par la machine DSC peut être exprimé comme suit :

$$\Phi = m \cdot c_p \frac{dT}{dt} = m \cdot c_p \cdot \beta \quad (\text{II.12})$$

Il existe plusieurs méthodes de mesure de la capacité calorifique c_p [139–141] : la méthode à programmation de température continue, la méthode à programmation incrémentale ou par paliers, la méthode par chute .. Etc.

Dans ce travail, nous utiliserons la méthode à programmation de température continue [142] où la capacité thermique est mesurée par une succession d'essais. L'illustration de cette méthode est montrée sur la Figure II.25.

La méthode utilisée nécessite trois essais successifs réalisés dans des conditions expérimentales identiques. Elle consiste à maintenir deux creusets vides, qui seront utilisés au cours des deux essais suivants, à la température ambiante pendant 10 minutes suivie d'une montée en température à 1°C/min jusqu'à atteindre la température maximale à laquelle on veut mesurer la capacité calorifique, on finira cette première étape par une isotherme de 10 minutes à cette température. On appellera blanc le signal enregistré pendant ce test. La plage des températures allant de l'ambiante à $T_{\max}$ sera le domaine de température sur lequel la capacité thermique massique va être déterminée.

Le même protocole sera appliqué avec les mêmes creusets en plaçant dans l'un d'eux un matériau de référence dont la capacité thermique massique est parfaitement connue, on appellera le signal enregistré « signal référence ». Enfin, on refait le même protocole en remplaçant le matériau de référence par le matériau pour lequel on veut déterminer la capacité calorifique et on notera le signal enregistré par « signal échantillon ».

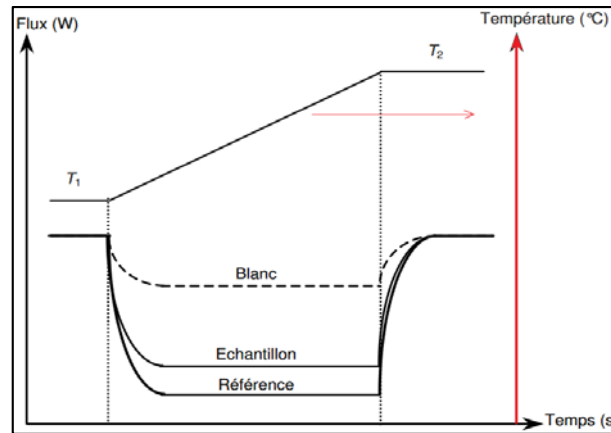


Figure II. 25. Méthode à programmation de température continue [139]

Plusieurs éléments peuvent être utilisés comme matériaux de référence [143]. Nous avons opté dans cette étude à un oxyde d'aluminium appelé aussi saphir. La chaleur spécifique de l'oxyde d'aluminium est d'environ 7,788 KJ/kg.°C à la température ambiante et de 10,247 KJ/kg.°C à 200°C, plage de température sur laquelle nous voulons caractériser les deux liquides ioniques [144].

Le cycle de chauffage imposé pour les trois échantillons est le suivant :

- une isotherme à 30°C pendant 5min,
- une rampe de 30°C à 200 °C avec une vitesse de 1 °C/min,
- une isotherme à 200 °C pendant 5min,

Un traitement des signaux obtenus est alors effectué pour obtenir les valeurs de la capacité calorifique en fonction de la température sur la gamme testée, la capacité calorifique est calculée comme suit :

$$C_{pe} = \frac{m_r}{m_e} \times \frac{\varphi_e - \varphi_0}{\varphi_r - \varphi_0} \times C_{pr}, \quad (\text{II.13})$$

Dans l'équation (II.13), m_r et m_e sont respectivement la masse du saphir et celle de l'échantillon à analyser. φ_0 , φ_r et φ_e sont les flux de chaleur mesurés respectivement lors des essais avec creusets vides, avec le saphir et avec l'échantillon à analyser. C_{pr} et C_{pe} représentent les capacités calorifiques massiques du saphir et de l'échantillon à analyser.

Pour vérifier la pertinence du protocole proposé, nous l'avons d'abord appliqué à l'eau distillée. L'évolution de la capacité calorifique de l'eau et des deux liquides ioniques en fonction de la température est présentée sur la Figure II.26. Cette figure montre que le Cp de l'eau mesuré correspond aux valeurs données dans la littérature (4.185 kJ/kg.°C à 15°C et a pression atmosphérique 101.325 kPa). Ceci ce permet de valider la pertinence du protocole expérimental mis en œuvre.

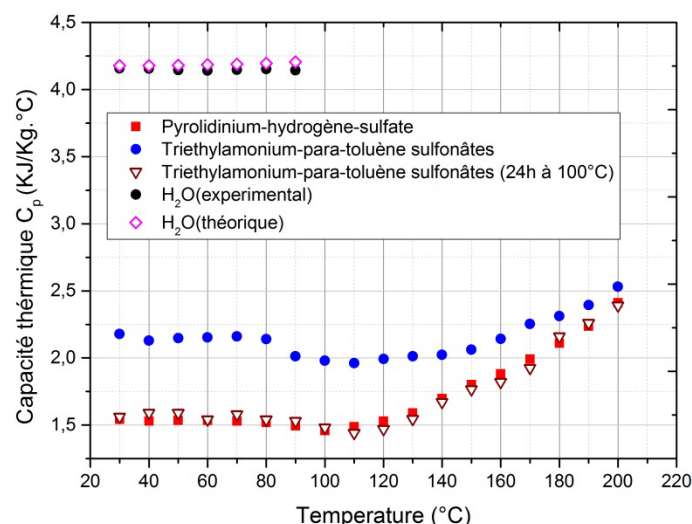


Figure II. 26. Capacité thermique des liquides ioniques en fonction de la température.

La Figure II.26 montre aussi que les capacités calorifiques des deux liquides ioniques sont constantes pour les températures comprises entre l'ambiante et 130°C. De plus, il s'avère que la capacité calorifique du Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate est supérieure à celle du Triéthylamonium-para-toluène-sulfonâtes sur toute la plage de température d'analyse. Cependant, elles tendent à se rapprocher de plus en plus à mesure que la température augmente, au-dessus de 120°C. Toutefois, lorsque le Triéthylamonium-para-toluène-sulfonâtes est séché au préalable à 100°C pendant 24h, il affiche une capacité calorifique quasi identique à celle du Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate, sur toute la gamme de température étudiée. Ceci signifie que les différences observées entre les capacités calorifiques du Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate et du Triéthylamonium-para-toluène-sulfonâtes non séché sont dues principalement à l'excédent d'eau présente dans ce dernier.

Chauffage des LIs sous rayonnement électromagnétique :

L'échauffement des liquides ioniques sous un rayonnement micro-onde est lié à leurs caractéristiques diélectriques et notamment à leurs pertes diélectriques comme nous l'avons montré précédemment (cf. chapitre VII.2). L'eau est l'un des liquides qui possède la constante et la perte diélectrique les plus élevées, sa perte diélectrique est égale à 13, à la température de 25°C.

Ne connaissant pas les caractéristiques diélectriques des deux liquides ioniques, nous les avons exposés à un rayonnement électromagnétique de la même puissance et nous avons comparé leurs courbes de chauffage à celle de l'eau.

Pour cela, une quantité de 60 g des trois liquides (eau et les deux liquides ioniques) ont été exposés aux micro-ondes dans les mêmes conditions à une puissance de 345 watts, les courbes de l'évolution de la température en fonction du temps d'exposition sont montrés sur la figure II.27.

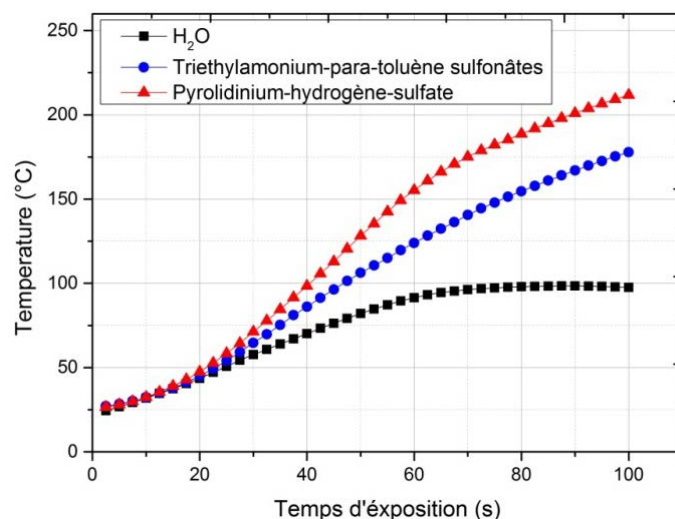


Figure II. 27. Evolution de la température en fonction du temps d'exposition aux MO

La Figure. II. 27 montre que l'évolution des courbes est la même pour les trois liquides, durant les 20 premières secondes d'exposition. Au-delà de cette limite, les deux liquides ioniques s'échauffent beaucoup plus rapidement que l'eau, ce qui prouve qu'ils absorbent plus de rayonnement micro-ondes [145,146]. En effet, la conductivité ionique de l'eau pure est pratiquement nulle, son échauffement est lié uniquement aux phénomènes de rotations dipolaires. On peut aussi noter que la vitesse d'échauffement du Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate est sensiblement plus grande que celle de son homologue le Triéthylamonium para-toluène-sulfonâtes. La présence de l'eau dans le Triéthylamonium para-toluène-sulfonâtes est peut-être responsable, du moins en partie, de cette différence. De plus, contrairement aux températures de ces deux liquides ioniques qui augmentent continuellement, la température de l'eau se stabilise à partir de ~70 secondes d'exposition, lorsqu'elle atteint son seuil d'évaporation proche de 100°C.

Dégradation thermique des LIs :

La stabilité thermique des deux liquides ioniques a été analysée à l'aide d'essais thermogravimétriques et les deux thermogrammes obtenus sont montrés sur la Figure II.28, en termes de masse résiduelle en fonction de la température. Les deux courbes sont confondues, ce qui signifie que les deux liquides ioniques ont un même comportement en dégradation thermique. Leur température de début de dégradation, $T_{\text{début}}$, évaluée par la méthode des tangentes (Figure II.28) est de ~330°C. Ces deux liquides peuvent donc être utilisés dans les traitements de dévulcanisation par micro-ondes jusqu'à cette température seuil, sans risque de les détériorer et sans émanations d'éventuelles vapeurs toxiques.

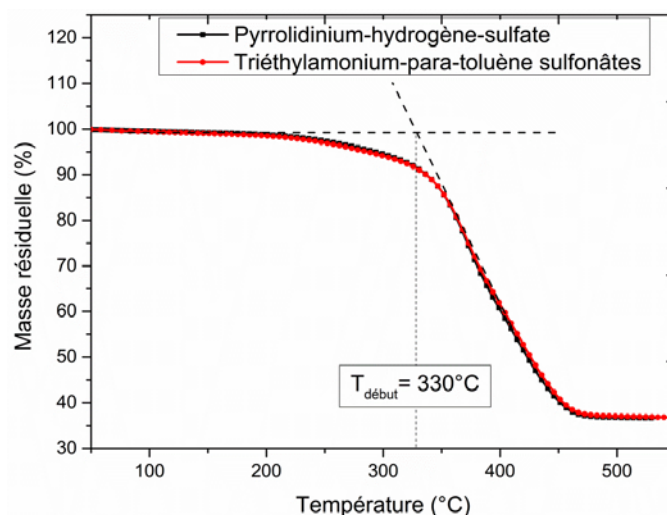


Figure II. 28. Détermination de la température de dégradation des deux IIs.

Les caractéristiques calorifiques des deux liquides ioniques ainsi que leur comportement sous un rayonnement micro-ondes et leur bonne résistance à la dégradation thermique fait d'eux des candidats privilégiés pour être utilisés comme vecteurs de chaleur dans le processus de dévulcanisation des caoutchouc par micro-ondes. L'objectif recherché par l'utilisation de ces liquides ioniques est évidemment de dévulcaniser les caoutchoucs jusqu'au cœur en un temps court, réduisant ainsi l'énergie nécessaire à la dévulcanisation.

VIII. Quantification de la vulcanisation et de la dévulcanisation

Il existe plusieurs techniques expérimentales très précises pour évaluer la densité de réticulation des réseaux de caoutchoucs telles que la méthode par spectroscopie RMN [147–149] et la diffusion des neutrons aux petits angles. Dans ce travail, nous avons utilisé les deux techniques les plus courantes et les plus simples: par gonflement à l'équilibre [150,151] et par mesures mécaniques [152,153].

Plusieurs études [154–160] ont été menées où ces différentes méthodes ont été comparées. La Figure II.29 montre les résultats de l'une de ces études où la densité de réticulation mesuré par trois méthodes (RMN, gonflement et mesures mécanique) en fonction de la concentration de soufre utilisée pour vulcaniser un caoutchouc naturel non chargé peut être comparée. Dans cet exemple, le C1 et C2 représentent les paramètres de Mooney-Rivlin avec lesquels les auteurs avaient calculés la densité de réticulation, A et B se réfèrent à deux séries d'échantillons fabriqués séparément et x, la longueur des ponts sulfurique.

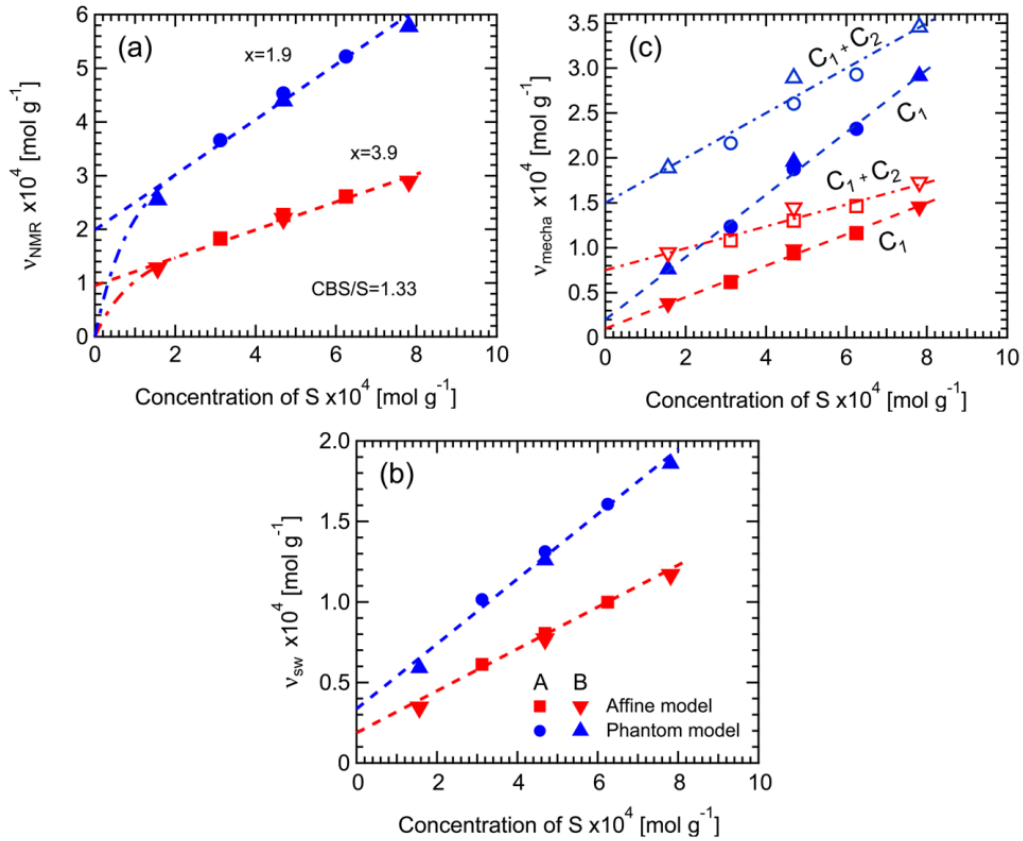


Figure II. 29. Densité de réticulation en fonction de la concentration en soufre du NR non chargé mesuré par différentes techniques : a) RMN, b) Gonflement dans un solvant et c) Mesures mécanique [159]

Une nette différence est constatée entre les résultats déterminés par ces trois méthodes. Ces différences ont été attribuées à la sensibilité de ces méthodes aux architectures du réseau, en effet, dans un réseau d'élastomères on trouve en plus des liaisons chimiques (pont de réticulation), des liaisons physiques telles que les enchevêtrements et les étranglements des macromolécules les unes par rapport aux autres, mais aussi des extrémités de chaîne qui affectent la densité de réticulation [161].

On note toutefois que ces trois techniques montrent toutes les mêmes évolutions de la densité de réticulation en fonction de la concentration de soufre dans le caoutchouc.

VIII.1 Gonflement à l'équilibre

Les essais de gonflement à l'équilibre sont effectués en deux étapes. On évalue d'abord la fraction soluble du caoutchouc puis on mesure la densité de réticulation [70]. Cette démarche est illustrée sur la Figure II.30.

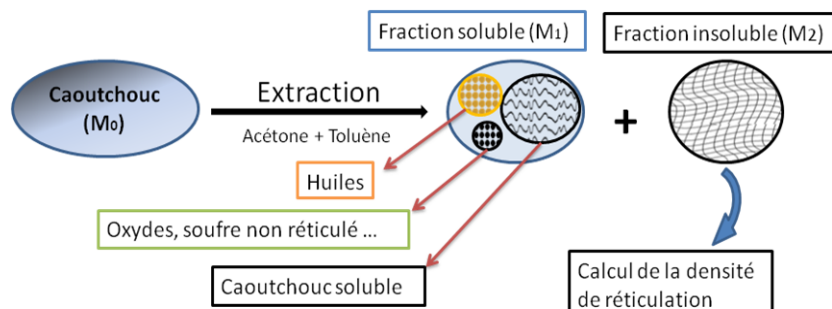


Figure II. 30. Calcul de la fraction soluble et de la densité de réticulation.

Les fractions solubles et insolubles du mélange maître, du caoutchouc vulcanisé et dévulcanisé ont été déterminées à l'aide d'essais d'extraction dans un Soxhlet. Dans un premier temps, les échantillons ont été lavés à l'acétone pendant 24 heures afin d'extraire les bas poids moléculaires, les éléments polaires et les résidus d'accélérateurs et des agents de vulcanisation non réagit. Dans un second temps, les échantillons sont immergés pendant 72 heures dans le toluène, renouvelé chaque 24 heure, dans le but d'extraire les éléments apolaires tels que les différents plastifiants et les chaînes de polymère libres qui sont le résultat d'une vulcanisation incomplète ou d'une dévulcanisation.

Après l'opération d'extraction, les échantillons ont été séchés pendant 24 dans une étuve, à 50°C sous vide. La fraction soluble est alors calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Fraction soluble (\%)} = \frac{M_0 - M_3}{M_0} \times 100, \quad (\text{II.14})$$

Avec M_0 et M_3 , la masse initiale de l'échantillon et sa masse après séchage et extraction.

Pour mesurer la densité de réticulation des échantillons, nous avons donc utilisé la méthode de gonflement à l'équilibre, une méthode largement utilisés pour déterminer la masse moléculaire moyenne M_c (en g/mol) entre deux points de réticulation d'un réseau ou de sa densité de réticulation $v = 1/M_c$ (en mol/g) ou $v = \rho/M_c$ (en mol/cm³).

Les essais de gonflement ont été réalisés en utilisant le cyclohexane comme agent de gonflement. Ce dernier est volatile et possède de bonnes interactions avec le SBR. La volatilité du liquide facilite la détermination de la masse de l'échantillon à l'état gonflé, en effet, après 72 heures dans le cyclohexane, l'échantillon est retiré puis laissé à l'air libre quelques secondes pour que le cyclohexane superficiel s'évapore.

Des échantillons d'une masse d'environ 0.2 g ont été plongés dans le cyclohexane donc pendant 72 heures à l'obscurité puis retirés et pesés à l'aide d'une balance analytique d'une précision de 0.1 mg, ces échantillons sont ensuite séchés dans une étuve sous vide pendant 24 heures à 50°C et pesés de nouveau.

La Figure II.31 montre une photographie d'un échantillon avant et pendant son immersion dans le cyclohexane ainsi que lors de son séchage.



Figure II. 31. Photographie d'un échantillon au début de l'essai de gonflement, à l'état gonflé et lors de son séchage.

Pour déterminer la densité de réticulation du réseau, nous avons utilisé la théorie de Flory-Rehner [150,151]. Cette théorie est basée sur la réponse élastique de chaînes du caoutchouc aux contraintes osmotiques du solvant.

L'équation de Flory-Rehner qui relie le taux de gonflement du caoutchouc à l'équilibre et la densité de réticulation du réseau suivant le modèle affine, s'écrit comme suit :

$$v_c = \frac{v_r + \chi v_r^2 + \ln(1-v_r)}{v_s (0.5 v_r - v_r^{\frac{1}{3}})}, \quad (\text{II.15})$$

Avec

$$v_r = \frac{m_r}{m_r + m_s \left(\frac{\rho_r}{\rho_s} \right)}, \quad (\text{II.16})$$

Où :

v_c est la densité de réticulation du réseau.

v_r est la fraction volumique du caoutchouc à l'état gonflé.

v_s est le volume molaire du solvant utilisé pour le gonflement.

χ est le paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory-Huggins ($\chi = 0.390$ pour le SBR-Toluène [162], 0.489 pour SBR-Cyclohexane (ASTM-D6814-02))

m_r est la masse du caoutchouc séché.

m_s est la masse du solvant absorbé.

ρ_r et ρ_s sont les densités respectivement du caoutchouc séché et du solvant.

Le taux de dévulcanisation des échantillons traités aux micro-ondes a été déterminé suivant la norme ASTM-D6814-02, comme suit :

$$\% \text{ devulcanisation} = \left(1 - \frac{v_f}{v_i} \right) \times 100, \quad (\text{II.17})$$

où :

v_f est la densité de réticulation du caoutchouc dévulcanisé.

v_i est la densité de réticulation du caoutchouc vulcanisé non traité.

VIII.2 Mesures mécaniques

Le premier principe de la thermodynamique prédit que la variation d'énergie interne d'un réseau de caoutchouc soumis à une sollicitation est une somme de toutes les variations d'énergie

tels que la chaleur apportée au système, le travail dû à la déformation du réseau et au changement de volume. La force totale appliquée pour déformer un réseau aura alors deux contributions, l'énergie interne et la variation d'entropie.

L'énorme capacité de déformation qu'ont les élastomères provient de l'élasticité entropique des chaînes entre les points de réticulations, ce qui est appelé couramment : élasticité caoutchoutique.

Le modèle le plus simple de l'élasticité caoutchoutique est celui proposé par Kuhn, appelé modèle de déformation affine. Cette hypothèse suppose que la déformation affine de chaque segment élastique du réseau est la même que la déformation macroscopique appliquée à l'échantillon. C'est le modèle que nous avons choisi dans notre étude.

Lorsqu'on impose une déformation uniaxiale à un réseau d'élastomère réticulé, c'est-à-dire, l'étirer dans une seule direction, la contrainte nécessaire pour le déformer peut alors s'écrire :

$$\sigma_n = \frac{\rho RT}{M_c} \left(\lambda - \frac{1}{\lambda^2} \right), \quad (\text{II.18})$$

Avec, σ_n la contrainte nominale, ρ la densité du réseau, R la constante des gaz parfait égale à $8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, T la température absolue à laquelle l'essai est effectué, M_c la masse molaire moyenne d'un segment élastique et λ l'allongement de l'échantillon.

La contrainte nominale est alors reliée à l'allongement par un facteur équivalent au module de cisaillement G .

Le coefficient de Poisson des élastomères $\eta \cong \frac{1}{2}$ [163], leur module élastique peut être écrit sous la forme suivante :

$$E = 2. (1 + \eta). G \text{ Soit } E = 3. G \quad (\text{II.19})$$

Les densités de réticulation (ν) des caoutchoucs de cette étude ont été évaluées à partir des modules calculés des courbes contraintes-déformations comme suit [164] :

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E}, \quad \nu = \frac{\rho}{M_c}, \quad (\text{II.20})$$

Le module élastique (E) peut être soit considéré comme étant la pente de la droite à l'origine de la courbe contraintes-déformations, soit évalué à partir de modèles hyper-élastiques développés dans la littérature. Nous avons opté pour cette dernière possibilité pour sa précision, sa répétabilité et sa facilité à mettre en œuvre. Nous avons ainsi testé les capacités à prédire l'évolution d'une courbe expérimentale en traction, de 3 modèles théoriques couramment utilisés dans la littérature : le modèle Néo-Hookeen, le modèle de Mooney-Rivlin et le modèle d'Ogden. Ce dernier s'est avéré le meilleur candidat pour déterminer le module élastique de nos matériaux car c'est lui qui décrit le mieux les évolutions des courbes expérimentales, comme l'illustre la Figure. II.32 sur le SBR vulcanisé.

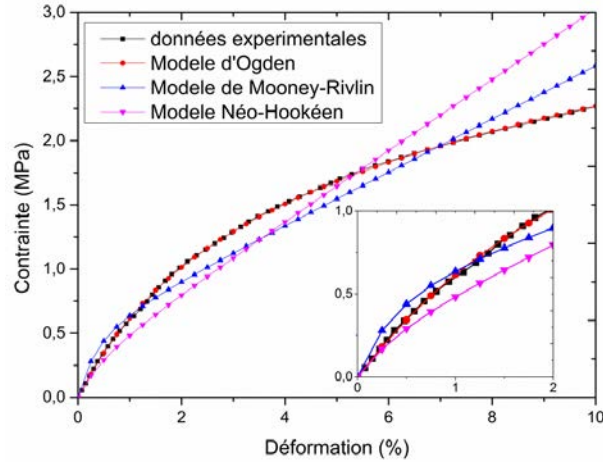


Figure II. 32. Contraintes en fonction des déformations :

Données expérimentales (SBR) et les prédictions des modèles théoriques.

Le modèle d'Ogden est donné par l'expression suivante [165] :

$$W(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) = \sum_{i=1}^N \frac{\mu_i}{\alpha_i} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3), \quad (\text{II.21})$$

Où W est la densité d'énergie de déformation, λ est l'allongement, μ_i , α_i sont des constantes matériaux.

Pour des faibles déformations, le module de cisaillement du matériau est donné par l'équation suivante [166] :

$$G = \mu = \sum_{i=1}^N \mu_i \quad (\text{II.22})$$

Une corrélation entre la courbe contrainte-déformation expérimentale en traction et le modèle d'Ogden, a été effectuée jusqu'à 10% de déformation, en utilisant le logiciel ABAQUS qui a généré automatiquement les constantes matériaux de ce modèle. Les résultats de cette corrélation sont montrés sur la figure. II. 33, elle représente une courbe expérimentale contrainte-déformation et une courbe tracée suivant le modèle d'Ogden avec un nombre de termes $N=2$.

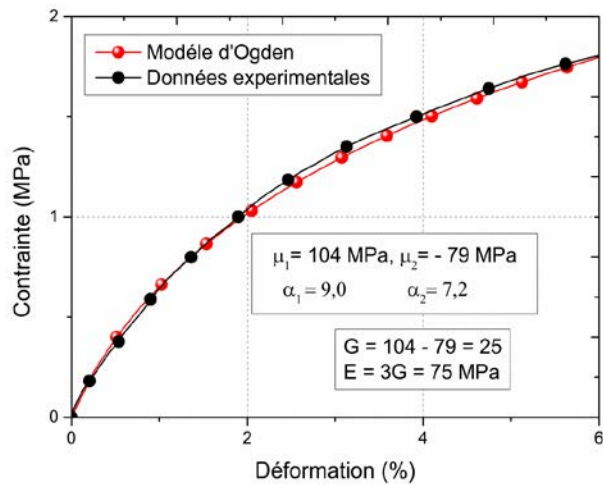


Figure II. 33. Module élastique mesuré par les paramètres du modèle d'Ogden.

Trois éprouvettes de chaque échantillon ont été utilisées pour déterminer le module élastique moyen qui a été utilisé pour déterminer la densité de réticulation.

IX. Evaluation de la dévulcanisation/dépolymérisation.

La Figure II.35 montre le phénomène de dépolymérisation (coupure au niveau de la chaîne du polymère) (Figure II.34a) et de dévulcanisation (coupure des ponts sulfuriques) (Figure II.34b) d'un réseau de caoutchouc lors de son traitement. Dans cet exemple, les sites de réticulation sont considérés comme des tétra-fonctionnels [167], c'est-à-dire chaque point de réticulation est relié à quatre segments de la chaîne.

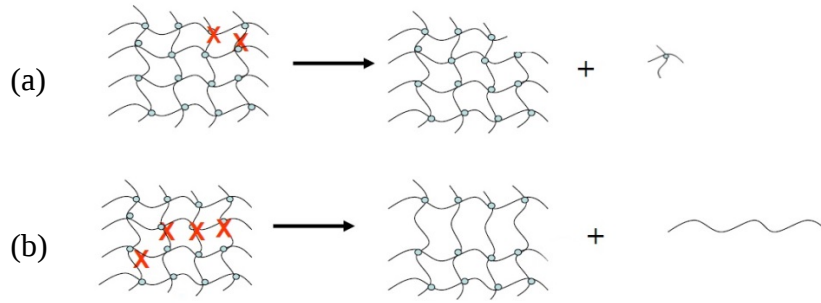


Figure II. 34. Représentation schématique (a) dépolymérisation et (b) dévulcanisation.

La dépolymérisation consiste à rompre deux à quatre chaînes polymériques pour engendrer une fraction soluble de quatre bouts de segment de chaîne et d'un nœud de réticulation. Quant à la dévulcanisation, elle consiste à libérer des chaînes polymériques complètes en coupant les ponts de réticulation qui la maintiennent à d'autres chaînes. D'après la Figure II.34, on comprend facilement que la dépolymérisation génère plus de fraction soluble que la dévulcanisation.

Ces deux phénomènes ont été mis en équation par Horikx et al. [168] (équation II.22 et II.23) dont la démarche est développée en annexe (Annexe 1). La méthode d'Horikx a été donc utilisée pour estimer l'ampleur de la dépolymérisation et de la dévulcanisation des caoutchoucs traitée aux micro-ondes.

Cette méthode fait le lien entre le taux de la dévulcanisation du caoutchouc traité et sa fraction soluble dans le cas de la dépolymérisation pure par l'équation (II.22) :

$$1 - \left(\frac{v_f}{v_i}\right) = 1 - \left[\frac{(1-s_f^{1/2})^2}{(1-s_i^{1/2})^2} \right], \quad (\text{II.22})$$

Où s_i est la fraction soluble du vulcanisât initial, v_i la densité de réticulation du réseau initial, s_f et v_f sont les mêmes paramètres du vulcanisât après traitement.

Dans le cas de la dévulcanisation pure, cette relation est donnée par l'équation (II.23) :

$$1 - \left(\frac{v_f}{v_i}\right) = 1 - \left[\frac{\gamma_f (1-s_f^{1/2})^2}{\gamma_i (1-s_i^{1/2})^2} \right] \quad (\text{II.23})$$

où γ_i et γ_f sont respectivement l'indice de réticulation avant et après traitement du matériau qui peuvent être calculés en utilisant la relation suivante proposée par Charlesby [169].

$$s = 1 - g = \frac{1}{(1 + \gamma - \gamma s)^2} \quad (\text{II.24})$$

La Figure II. 35 montre les courbes théoriques reliant la fraction soluble au taux de dévulcanisation dans le cas d'une rupture aléatoire des chaines et dans le cas de rupture des ponts sulfuriques uniquement. Pour tracer ces deux courbes, nous avons utilisé la fraction soluble du caoutchouc de référence qui était d'environ 17,5 %.

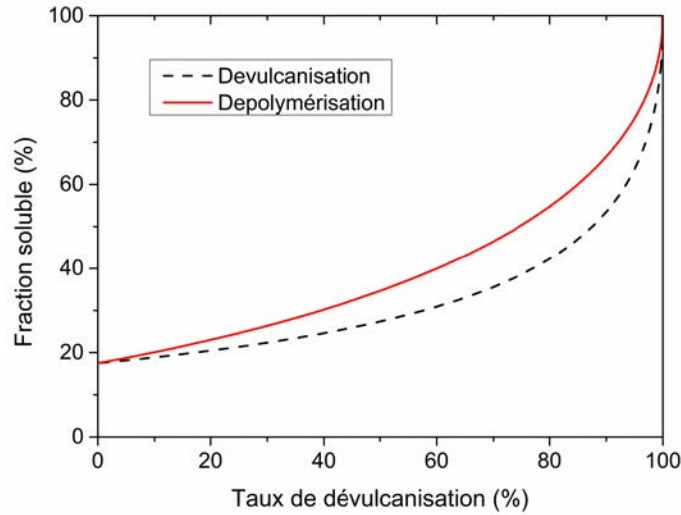


Figure II. 35. Courbe d'Horikx : cas de dévulcanisation et dépolymérisation.

Ces courbes théoriques permettent d'évaluer l'ampleur de la dévulcanisation et celle de la dépolymérisation d'un caoutchouc traité, selon la position des points expérimentaux par rapport aux courbes théoriques d' Horikx (Figure II.35).

Un logiciel a été conçu pour tracer l'évolution de la dévulcanisation et de la dépolymérisation théoriques, suivant les relations d'Horikx, pour n'importe quel caoutchouc, connaissant uniquement sa fraction soluble à l'état initial.

Chapitre III : Dévulcanisation du caoutchouc modèle et sa caractérisation

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons les différents traitements de dévulcanisation et nous discuterons les différents indicateurs qui ont permis d'évaluer son ampleur.

Les valeurs des différentes densités de réticulation et des fractions solubles mesurées seront utilisées sur le diagramme théorique d'Horikx afin de comprendre les phénomènes dominants observés lors des différents traitements.

Enfin, la procédure de fabrication des mélanges, à partir des poudrettes les mieux dévulcanisées, sera décrite et discutée. Ces mélanges seront utilisés, mélangés avec du SBR cru, pour fabriquer des plaques vulcanisées qui seront caractérisées pour évaluer la pertinence du processus de dévulcanisation adopté. Ces caractérisations seront présentées dans les chapitres 4.

II. Dévulcanisation

II.1 Estimation de la puissance du Micro-onde

Dans le but de déterminer la puissance effective du Micro-onde, une quantité masse de 500g d'eau, placée dans un cristalliseur, est chauffée à l'aide de ce Micro-onde à différents temps d'exposition et à la puissance maximale de l'appareil dont la valeur mesurée avec un wattmètre est de 1200 W. La puissance des micro-ondes absorbées par l'eau est alors déterminée par l'équation suivante [170–172] :

$$P_{abs} = \frac{m \cdot C_p \cdot \Delta T}{t}, \quad (\text{III.1})$$

Où P est la puissance absorbée en watt, t est le temps d'exposition en secondes, m est la masse de l'eau distillée (en kg), C_p la capacité thermique massique de l'eau (4185 J/kg.K), stable pour les températures allant de 10 à 80°C, et ΔT est la différence de température (°C).

L'énergie E absorbée par l'eau (en joules) est alors donnée par :

$$E = P_{abs} \times t \quad (\text{III.2})$$

Les valeurs de ΔT obtenues pour les différents temps de chauffage, sont reportées dans le Tableau III.1. Chaque valeur représente la moyenne de trois mesures.

Tableau III.1. Température de l'eau en fonction du temps d'exposition aux micro-ondes.

Masse (Kg)	temps (s)	T° initiale	T° finale	ΔT (°C)
0,5	30	23,3	32,9	9,6
0,5	50	22,9	39,1	16,2
0,5	70	25,3	47,4	22,1
0,5	90	24,2	52,2	28
0,5	120	23	60,6	37,6

Pour déterminer la puissance du Micro-onde, nous avons tracé l'augmentation de la température de l'eau en fonction du temps d'exposition comme le montre la Figure III.1.

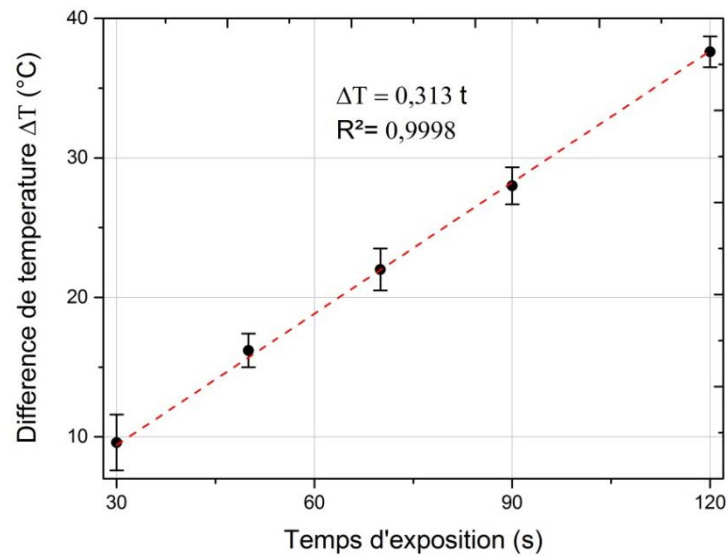


Figure III. 1. Augmentation de la température de l'eau en fonction du temps d'exposition.

Les points expérimentaux sont raisonnablement lissés par une droite dont la valeur de la pente $\Delta T/t$ est introduite dans l'équation (III.1) pour déduire la puissance réelle du Micro-onde qui s'avère être égale à 656 Watts. Le rendement du Micro-onde utilisé, correspondant au rapport entre la puissance absorbée par l'eau sur la puissance consommée par le Micro-onde, est donc de 54,6 %. L'énergie perdue est absorbée par les différents composants du Micro-onde (câblage, plateau, lampes ...).

Pour les traitements de dévulcanisation, nous avons utilisé les mêmes conditions et le même matériel que ceux employés pour la détermination de la puissance effective du Micro-onde.

II.2 Choix des énergies de traitement

Novotny et *al.* [5] concluent à partir des résultats de leur travaux sur la dévulcanisation des caoutchoucs avec la technique des micro-ondes, qu'une quantité d'énergie comprise entre 165 et 220 Wh/kg est suffisante pour rompre la quasi-totalité des liaisons soufre-soufre et soufre-carbone sans rompre les liaisons carbone-carbone. Ces auteurs ont utilisé de l'EPDM et ont constaté que lorsque ce matériau est exposé aux micro-ondes dans la plage d'énergies citée précédemment, il atteignait des températures comprises entre 230 à 425 °C.

Kleps et *al.* [6] ont utilisé des quantités d'énergie comprises entre 97 à 165 Wh/Kg pour dévulcaniser un SBR. Leur but était de suivre l'évolution du processus de dévulcanisation par la méthode thermogravimétrique. Ils ont conclu que plus le matériau est soumis à une forte puissance micro-ondes plus sa température de dégradation thermique augmente. Cependant, aucune mesure de densité de réticulation, une des quantités pertinente pour évaluer le taux de vulcanisation/dévulcanisation, n'a été effectuée.

Scuracchio et *al.* [7] ont étudié par analyse thermique une poudrette d'origine pneumatique dévulcanisée par Micro-onde. Ils ont utilisé cinq quantités d'énergies choisies dans la plage de valeurs allant de 194 à 972 Wh/Kg, sans se soucier du rendement du Micro-onde utilisé. Les

analyses sol-gel présentées dans cette étude ont montré que la fraction soluble des échantillons est stable jusqu'à 388 Wh/Kg puis augmente brusquement de 16 à 36% pour la poudrette de caoutchouc exposée à 583 Wh/Kg et à 46% pour celle exposée à 777 Wh/Kg. La poudrette qui a été traitée à 972Wh/Kg était calcinée. La fraction soluble ne peut pas, à elle seule, être un indicateur de la dévulcanisation. Néanmoins, ces travaux ont permis de mettre en évidence que la quantité d'énergie nécessaire pour dévulcaniser un caoutchouc dépend aussi de la nature chimique du matériau à traiter. Deux ans plus tard, le même auteur a contribué à une autre étude [8] réalisée sur le recyclage du SBR usagé par la même technique. Aucune information sur la nature de ce matériau n'a été communiquée. Il a utilisé trois valeurs de densités d'énergie : 300, 450 et 600 Wh/Kg. Le rendement du Micro-onde n'a pas été spécifié. Cependant, la température du caoutchouc a été mesurée après chaque traitement. La poudrette exposée à la plus forte densité d'énergie a atteint une température d'environ 277°C et a été dévulcanisée à ~75%. Celle exposée à 450 Wh/Kg a atteint une température d'environ 169 °C et n'a été dévulcanisée qu'à ~14%, bien que la poudrette traitée fut très fine (0.21µm à 0.85µm).

Hirayama et *al.* [162] avaient utilisé une seule densité d'énergie, soit 388 Wh/Kg, dans leur étude qui a porté sur de l'influence de la proportion de noir de carbone sur l'efficacité de la dévulcanisation aux micro-ondes. Le but de cette étude n'était pas la dévulcanisation du caoutchouc mais la compréhension des modifications chimiques qui interviennent lors de la dévulcanisation. Les résultats de cette étude peuvent être utilisés comme moyen de vérification de la dévulcanisation de nos échantillons traités. Cependant, la densité d'énergie a été calculée en fonction de la puissance consommée par le Micro-onde, sans prendre en considération le rendement réel de l'appareil.

Toutes les études récentes montrent que pour la dévulcanisation par les micro-ondes, les densités d'énergies suggérées par Novotny et *al.* [7] ne sont pas suffisantes. Ceci peut être lié, au moins en partie, à l'évolution de la formulation du caoutchouc depuis l'année de son étude, en 1978. En effet, de nouveaux agents protecteurs efficaces sont introduits dans les formulations de caoutchoucs, ce qui rend ces derniers plus stables thermiquement. De plus, en raison de l'évolution des cahiers des charges de l'utilisation des caoutchoucs, les types et les quantités de noir de carbone utilisés de nos jours, ont complètement changées, ce qui influence certainement les quantités d'énergies nécessaires à la dévulcanisation. En effet, la majorité des élastomères sont apolaire, c'est essentiellement le noir de carbone qui est responsable de leur échauffement lorsqu'ils sont exposés à un rayonnement micro-onde.

L'utilisation des liquides ioniques combinés avec les radiations aux micro-ondes est susceptible d'augmenter l'efficacité du traitement de dévulcanisation. En nous inspirant des travaux précédemment cités, nous avons choisi des densités d'énergies de traitement relativement faibles dans le but d'obtenir des taux de dévulcanisation faible sans liquide ionique ; ce qui nous permettra d'avoir une marge importante d'analyse de l'influence des liquides ioniques sur cette dévulcanisation.

Les densités d'énergies ont été obtenues en exposant l'échantillon à différents temps, elles sont calculées à partir de l'équation (III.3) suivante :

$$D_e = \frac{P \times t}{M} \quad (III.3)$$

Ou, D_e est la densité d'énergie en Joules par gramme (J/g), P est la puissance effective du Micro-onde en Watts (W), t est le temps d'exposition en secondes (s) et M la masse de la poudrette à traiter en gramme (g)..

Les temps de traitement choisi ainsi que les densités d'énergies correspondantes sont récapitulés dans le Tableau III.2.

Tableau III. 2. Temps d'exposition et les densités d'énergies de traitement.

temps (s)	Puissance (W)	masse (g)	Energie (J/g)	Energie (Wh/Kg)
30	656,84	50	394,10	110
60	656,84	50	788,20	220
90	656,84	50	1182,30	330
120	656,84	50	1576,41	440

II.3 Préparation du mélange poudrette/liquide ionique

Le mélange de la poudrette avec chacun des deux liquides ioniques utilisés, est réalisé manuellement. Pour cela, nous avons placé dans un cristalliseur une quantité de poudrette de caoutchouc à laquelle nous avons ajouté une quantité de liquide ionique et l'ensemble est mélangé, à l'aide d'une spatule, pour imprégner la poudrette de liquide ionique de manière homogène.

Des essais ont été effectués afin de déterminer la quantité de liquide ionique nécessaire pour une meilleure imprégnation. Ils consistent à exposer la même quantité de poudrette, mélangée avec des fractions massiques, de liquide ionique, différentes, à une même densité d'énergie micro-onde. La quantité idéale correspond au point de changement de pente de la courbe d'évolution de la température du mélange en fonction des fractions massiques des liquides ioniques.

Les résultats de l'augmentation de la température en fonction de la quantité de liquide sont représentés sur la Figure.III. 2.

La température des mélanges poudrette/liquide ionique tend à se stabiliser à partir d'environ 6,9 % pour le Triéthylamonium para-toluène sulfonâtes et d'environ 7,5% pour le pyrrolidinium hydrogène sulfate. Ces quantités dépendent essentiellement de la surface spécifique de la poudrette et de la masse volumique des liquides ioniques.

Pour s'assurer une bonne imprégnation de la poudrette par les deux liquides ioniques, nous avons donc choisi d'utiliser une fraction massique de 10% de ces deux derniers. L'excédent de liquide ionique est systématiquement supprimé en transvasant la poudrette d'un cristalliseur à un autre.

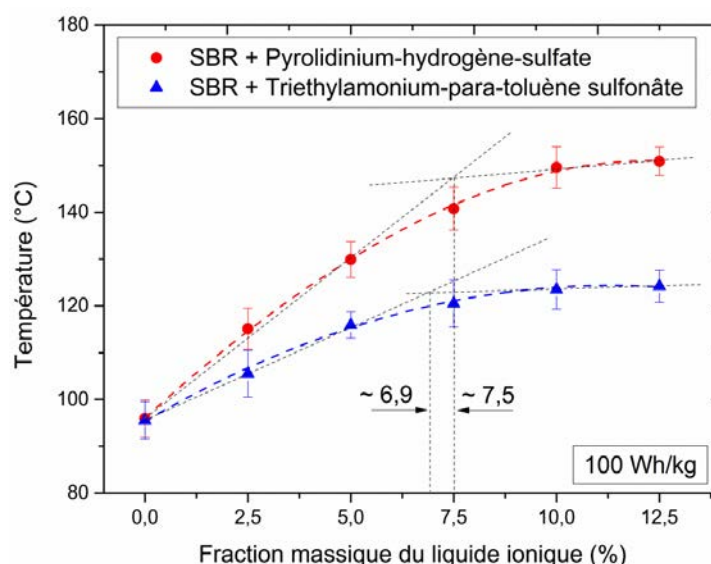


Figure III. 2. Température des mélanges en fonction de la quantité de liquide ionique

II.4 Traitement de dévulcanisation

Le traitement de dévulcanisation a été effectué dans un Micro-onde domestique instrumenté (Cf. Chapitre 2, paragraphe VII.1), dont la puissance effective mesurée est d'environ 656 Watts et la fréquence des micro-ondes de 2450 Mhz. Ce traitement consiste à placer une masse de 50 g de poudrette dans le cristalliseur à l'intérieur du Micro-onde, de positionner le mélangeur et de lancer le traitement. Quatre valeurs de densité d'énergie ont été sélectionnées (Tableau III.2).

La mesure de la température des échantillons est réalisée à l'aide d'un capteur thermique infrarouge pour suivre l'évolution de la température en temps réel et à l'aide d'un thermocouple de type K pour la mesure de la température à la fin du test. Les mesures faites par les deux méthodes sont très proches pour des températures inférieures à 160°C. Au delà de cette température, les mesures obtenues par le capteur infrarouge fluctuent considérablement autour de celles mesurées par le thermocouple. Ces fluctuations sont certainement dues à l'émission des gaz et vapeurs qui viennent perturber le faisceau infrarouge du capteur et fausse la mesure. Nous avons donc choisi de n'utiliser que les températures mesurées par thermocouple à chaque fin de traitement pour la suite de ce travail.

Pour des raisons de commodité, nous appellerons dans la suite du document :

- SBR : la poudrette de styrène butadiène seule.
- SBRP : la poudrette de styrène-butadiène imbibée de Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate
- SBPT : la poudrette de styrène-butadiène imbibée de Triéthylamonium para-toluène sulfonates.

Ces abréviations seront suivies de la valeur de la densité d'énergie à laquelle l'échantillon a été traité. A titre d'exemple, nous noterons « SBRP 220 », la poudrette de styrène-butadiène imbibée de Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate traitée avec une densité d'énergie de 220 Wh/kg.

II.5 Température des différents échantillons après traitement

La température maximale atteinte par les différents échantillons et des deux liquides ioniques après chaque exposition aux micro-ondes est montrée sur la figure III.3, en fonction de la valeur de l'énergie de traitement.

On peut clairement observer que l'utilisation des liquides ioniques favorise l'augmentation de la température de la poudrette, avec un meilleur rendement lorsque le Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate est concerné. En effet, la température atteinte par le SBRP est de $\sim 1,3$ à $\sim 1,7$ fois plus grande que celle atteinte par le SBR seul, dans toute la plage d'énergie de traitement. Le SBRT atteint des valeurs de température intermédiaires.

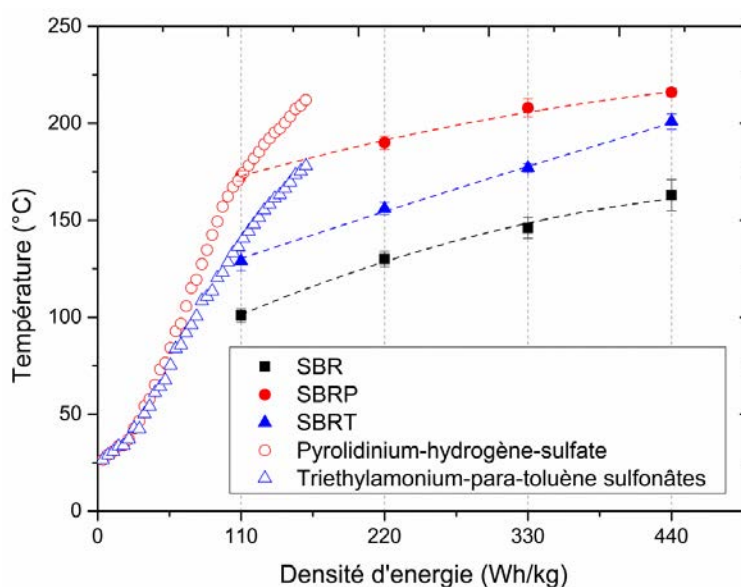


Figure III. 3. Température des échantillons en fonction de la quantité d'énergie.

Ces résultats montrent que les liquides ioniques qui ont une meilleure capacité à absorber l'énergie des micro-ondes, transforment cette énergie en chaleur et la communiquent à la poudrette de caoutchouc par des phénomènes d'échanges thermiques qui ne seront pas évoqués dans ce travail.

III. Analyses thermiques des poudrettes dévulcanisées

Les analyses thermiques ont été menées pour détecter les éventuelles changements de la structure du caoutchouc après traitement de dévulcanisation d'une part et pour mettre en évidence l'évolution des quantités des différents éléments constituant le caoutchouc d'autre part. Ainsi, nous avons effectué une analyse calorimétrique différentielle (DSC) pour déterminer la transition vitreuse (T_g) des différents échantillons et une analyse thermogravimétrique (ATG) pour évaluer les quantités des différents composants contenus dans les caoutchoucs traités.

III.1 Analyse calorimétrique différentielle

La Figure III.4 montre les évolutions des signaux DSC en fonction de la température, dans la plage allant de -70 °C à 0 °C. Toutes les courbes présentent un changement d'allure proche de -

40°C qui correspond à la température de transition vitreuse qui se manifeste par un changement de la capacité thermique du matériau.

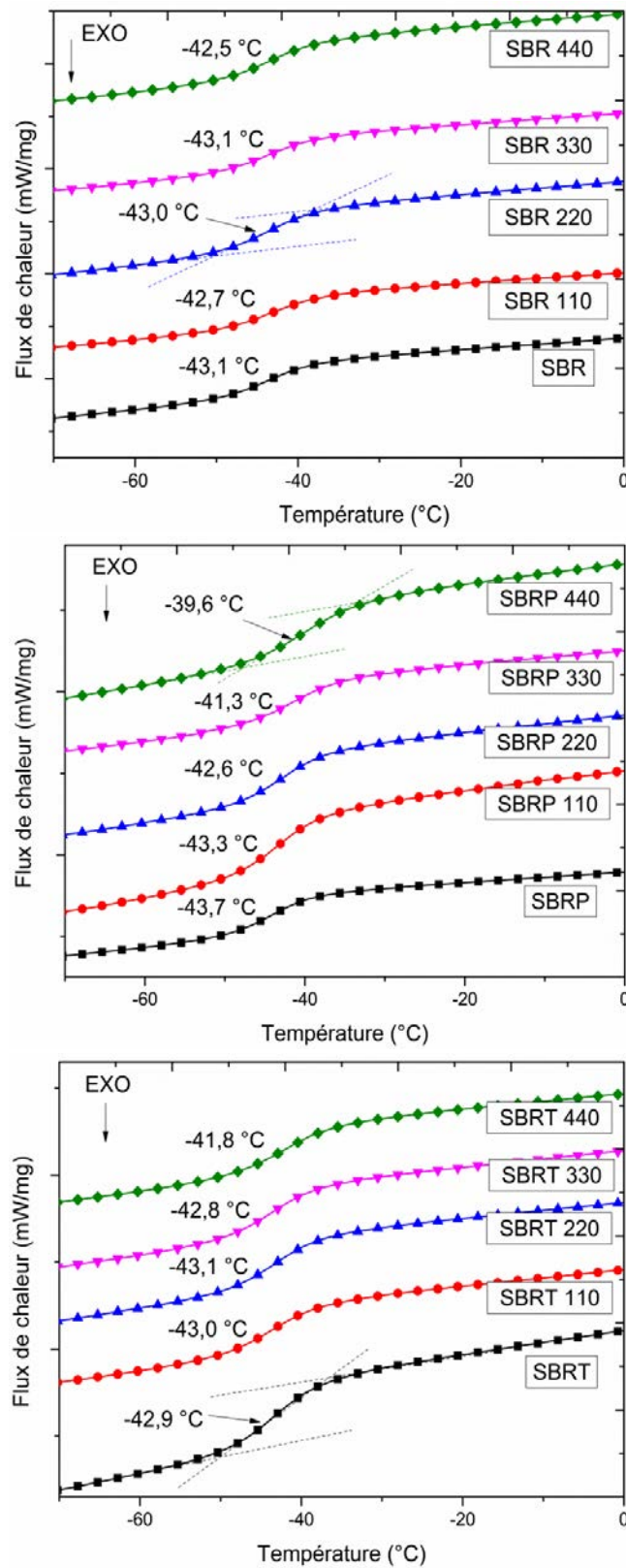


Figure III. 4. Température de transition vitreuse du SBR et SBR traité.

La variation de la température de transition vitreuse T_g des polymères est associée à la modification du degré de liberté du mouvement de ses segments de chaînes. De ce fait, la T_g dépend de plusieurs paramètres comme la densité de réticulation, l'encombrement stérique et la polarité des segments de chaînes et aussi, du taux de charges.

Dans cette étude, la mesure de la température de transition vitreuse est effectuée à l'aide du logiciel NETZSCH **Proteus®**, une suite du logiciel d'exploitation de l'appareil d'analyse.

La Figure III.5 montre les valeurs de cette température de transition vitreuse en fonction de la densité d'énergie de traitement des échantillons étudiés.

Le broyage mécanique semble ne pas affecter la microstructure du SBR, en effet, la température de transition vitreuse mesurée sur le SBR vulcanisé est de 43.5 °C (Chapitre II, paragraphe II.3.a) et de 43.1 °C pour le même caoutchouc broyé.

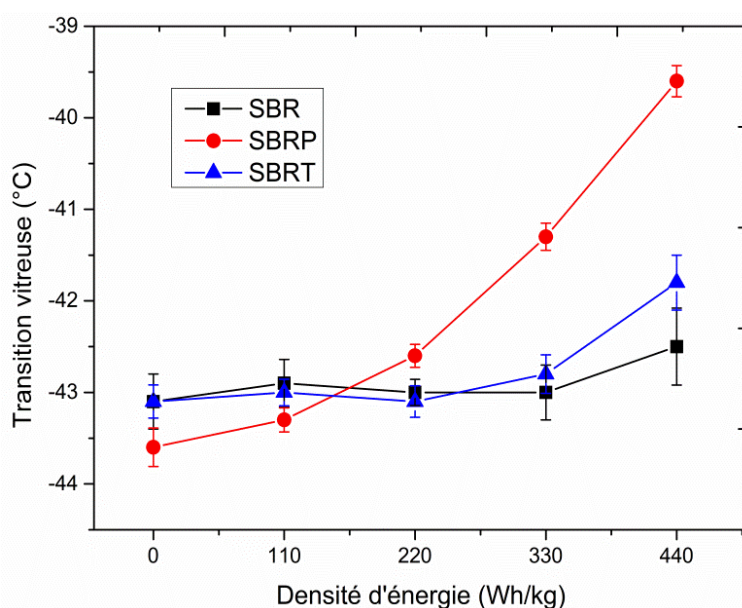


Figure III. 5. Evolutions de la T_g en fonction de la densité d'énergie de traitement.

On peut clairement observer que les températures de transition vitreuse du SBR et SBRT restent constantes pour des valeurs d'énergie inférieures ou égales à 330 Wh/kg. Au-delà de cette valeur, elles affichent une légère augmentation. Ce résultat suggère que seuls les échantillons de SBR et de SBRT traités à 440 Wh/kg ont vu leur microstructure modifiée.

Quant à la température de transition vitreuse du SBRP, elle croît de manière continue en fonction de l'énergie. Elle augmente d'environ 2°C pour les échantillons traités à 330 Wh/kg et de 3.5 °C pour ceux traités à 440 Wh/kg, ce qui traduit un changement assez important de la microstructure du caoutchouc.

L'augmentation de la température de transition vitreuse des matériaux que nous avons étudiés peut être attribuée à l'effet de la dévulcanisation. En effet, ce phénomène a été mis en évidence par plusieurs auteurs notamment par Levin *et al.* [174] dans leur étude sur la dévulcanisation du SBR par un traitement aux ultrasons. Dans cette étude, une augmentation de la température de transition vitreuse de près de 15°C avait été constaté sur le caoutchouc traitée. Les auteurs ont attribué cette augmentation à la formation d'une structure cyclique de soufre sur les chaînes

du caoutchouc après traitement. Cette structure limite la mobilité moléculaire des chaînes du polymère et augmente ainsi sa transition vitreuse. Ils appuient leur explication par un schéma réactionnel proposé par Lewis [175] montré sur la Figure III.6.

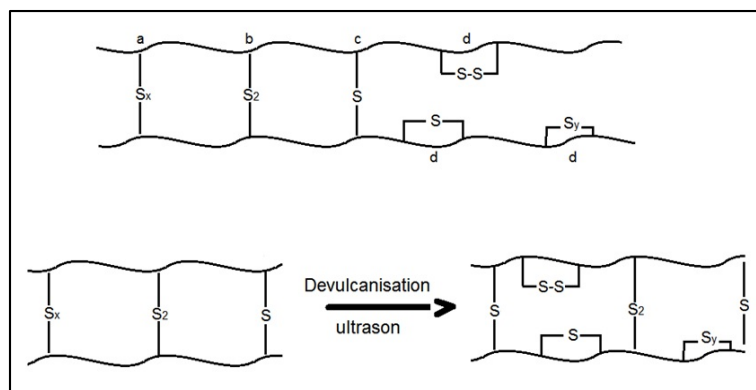


Figure III. 6. Structure des ponts sulfuriques dans le caoutchouc naturel [174].

a) pont poly-sulfurique, b) disulfure, c) mono-sulfure, d) sulfure cyclique : transformation des ponts polysulfures en soufre cyclique après traitement.

D'après Bekkedahl, un auteur cité par Levin et *al.* [174], les soufres cycliques peuvent augmenter la température de transition vitreuse d'un caoutchouc de manière plus importante que les ponts sulfuriques.

L'autre explication qui découle de la figure III.6 est la réaction du soufre libéré par la rupture des ponts longs (polysulfures), qui possèdent des énergies de liaisons plus faibles, pour former des ponts courts (mono et disulfures). Ces ponts de réticulation courts réduisent la mobilité moléculaire des chaînes augmentant ainsi la température de transition vitreuse.

Scuracchio et *al.* [127] pensent, quant à eux, que l'augmentation de la température de transition vitreuse de la poudrette de pneus traitée aux micro-ondes peut être due à l'augmentation de la proportion du noir de carbone. Cette augmentation proviendrait de la carbonisation du polymère sous l'effet de la température.

III.2 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques (ATG) ont été effectuées sous une atmosphère contrôlée (sous azote) afin de déterminer la fraction massique des composants organiques, et sous une atmosphère oxydante (à l'air libre) afin de déterminer la fraction massique du noir de carbone. Les résidus de pyrolyse sont analysés pour déterminer leur nature.

Les courbes de la perte de masse des quatre échantillons analysés sont montrées sur la Figure III.7. Cette figure montre les pertes de masses en fonction de la température, du matériau de référence, le SBR, et des trois échantillons qui ont subi les conditions de traitement au Micro-onde les plus sévères, le SBR 440, le SBRT 440 et le SBRP 440.

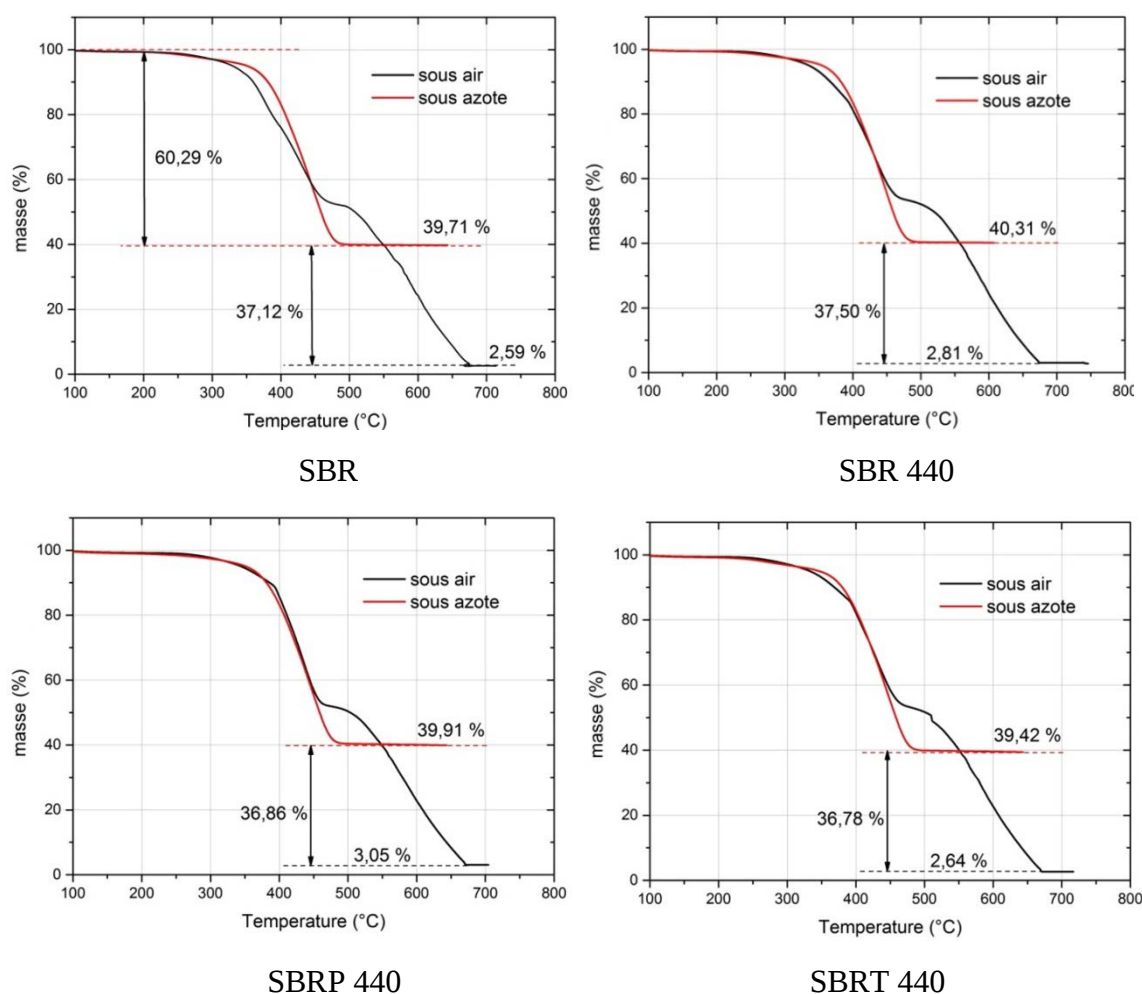


Figure III. 7. ATG sous air et sous azote des différents caoutchoucs.

Les proportions des éléments organiques et les fractions massiques du noir de carbone sont pratiquement identiques pour tous les échantillons testés. Ce résultat nous permet de déduire que l'augmentation de la transition vitreuse des caoutchoucs, constatée dans l'analyse calorimétrique différentielle précédente, n'est pas liée à l'augmentation de la fraction de noir de carbone, comme l'on supposé Scuracchio et *al.* [127].

Kleps et *al.* [126] avaient observé une augmentation de la fraction de noir de carbone d'un SBR traitée à différentes énergies micro-ondes. Ces auteurs expliquent cette augmentation par la dégradation du caoutchouc sous l'effet de la température. En effet, les hautes températures atteintes lors de leurs traitement calcinent la matière organique et la transforme en carbone. En se référant à cette hypothèse, nous pouvons conclure que le traitement subi par nos échantillons n'est pas aussi sévère pour dégrader les macromolécules de caoutchouc.

Par ailleurs, ces résultats nous permettent d'utiliser l'équation de Flory-Rehner pour déterminer la densité de réticulation des différents échantillons, sans introduire la correction de Kraus. En effet, Kraus [176] avait démontré que le gonflement des élastomères dépend de la fraction de la charge qu'ils contiennent. Il a montré alors que l'équation de Flory-Rehner doit être corrigée pour l'utiliser dans le calcul de la densité de réticulation par gonflement à l'équilibre.

III.3 Analyse des résidus de calcination.

Les résidus de la calcination des échantillons testés précédemment ont été analysés afin de déterminer leur nature. La figure III.8 montre une photographie (a) et une micrographie MEB avec un grossissement de 150 fois (b) de ces résidus. Ces derniers ont été aussi analysés par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDX). La surface ciblée est encadrée en rouge sur la micrographie de la figure III.8b. Le spectre de l'analyse est représenté sur la Figure III.9.

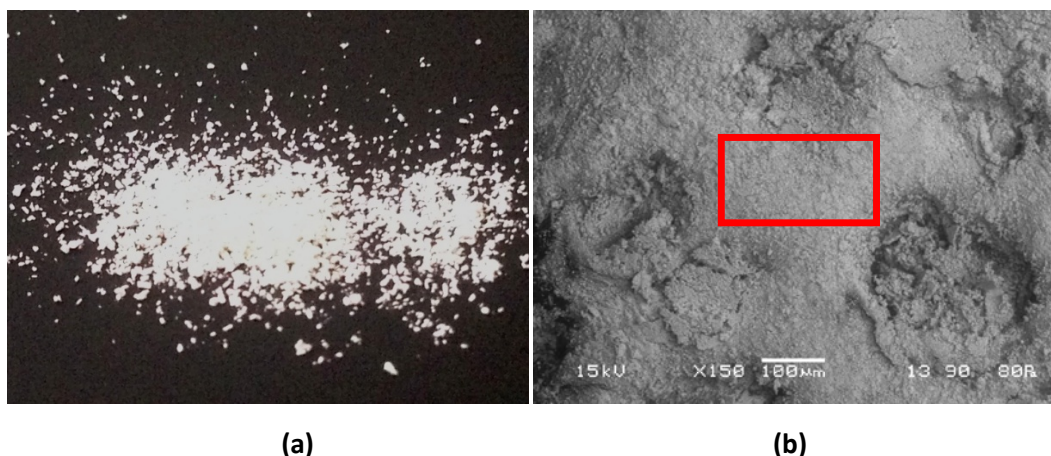


Figure III. 8. Résidus de la pyrolyse (a) photographie, b) micrographie MEB.

Les rayons X caractéristiques détectés ont permis de mettre en évidence les éléments contenus dans le résidu, le spectre montre qu'ils sont constitués essentiellement de zinc (Zn), de soufre (S), d'oxygène et d'une faible quantité de carbone. Le zinc provient de l'oxyde de zinc (ZnO), qui a été utilisé comme activateur de vulcanisation. Le soufre provient soit de l'accélérateur de la vulcanisation (CBS) soit du soufre moléculaire. Le calcium (Ca), quant à lui, peut provenir du noir de carbone.

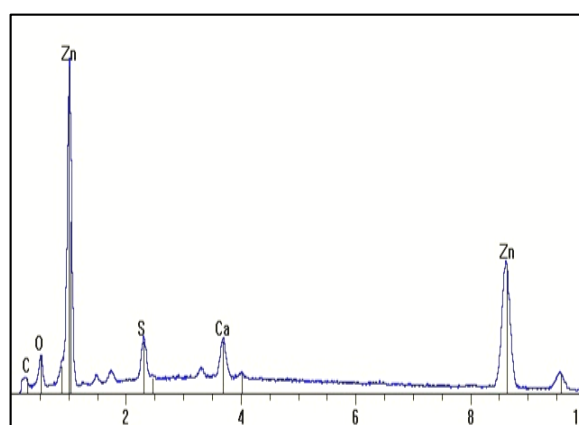


Figure III. 9. Analyse EDS-X des résidus de la calcination du SBR.

Les quantités massiques et atomiques des différents éléments constituant ce résidu sont montrés dans le Tableau III.3.

Tableau III. 3. Composition du résidu de pyrolyse

Eléments	Fraction massique (%)	Fraction atomique (%)
Ca	5.36	5.89
Zn	77.07	51.89
O	13.13	36.13
S	4.44	6.09
Total	100	100

A noter que des analyses EDX des liquides ioniques qui ont servi au traitement de dévulcanisation n'ont montrées aucune trace de zinc. Ce qui nous laisse penser que la quantité de Zn mesuré par EDX est égale à la quantité ajouté à la formulation de base. Ceci nous permettra dans la suite de ce travail d'estimer les différentes quantités de soufre résiduel dans les échantillons après les traitements de dévulcanisation.

IV. Evaluation de la dévulcanisation

Différents types d'analyses ont été effectués afin de comprendre l'influence du traitement de dévulcanisation sur le réseau tridimensionnel des caoutchoucs. Nous nous sommes intéressés essentiellement aux mesures de la fraction soluble et de la densité de réticulation.

IV.1 Analyses Sol-Gel et gonflement dans un solvant

a) Fraction soluble

La fraction soluble des différents échantillons est représentée sur la Figure III.10, en fonction de la densité d'énergie micro-onde.

La fraction soluble des échantillons traités avec une densité d'énergie inférieure ou égale à 220 Wh/kg reste pratiquement similaire à celle de la poudrette non exposée aux micro-ondes, et ce qu'elle soit seule ou imbibée de liquide ionique. Cela signifie que le réseau macromoléculaire n'a pas subi de modifications significatives dans cette plage d'énergie. Au-delà de cette valeur de densité d'énergie, la fraction soluble de tous les échantillons augmente progressivement, de manière plus rapide et plus prononcée lorsque la poudrette est imbibée de liquide ionique. Comme nous l'avons montré dans le chapitre II, les éléments extraits lors de ces essais sont essentiellement les huiles utilisées comme plastifiants, le soufre non réagit mais aussi les bas poids moléculaires qui sont des petits bout de chaînes du polymère résultants de la rupture de la structure moléculaire.

La figure III.10 montre que la fraction soluble des échantillons augmente avec l'augmentation de la densité d'énergie, ce qui montre que la microstructure de ces échantillons est affectée par le traitement au Micro-onde.

Les fractions solubles mesurées sont systématiquement plus importantes lorsque la poudrette est imbibée de liquide ionique, indépendamment de sa nature. La comparaison entre le SBRP et le SBRT est plus difficile à faire. En effet, les évolutions des courbes correspondant à ces deux matériaux se croisent en trois points, à 0, 220 et ~400 Wh/kg.

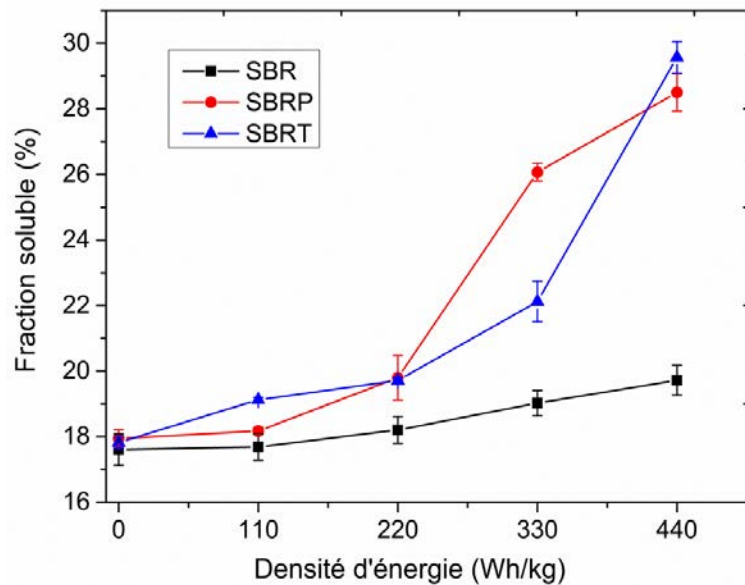


Figure III. 10. Fraction soluble en fonction de la densité d'énergie.

La mesure de la fraction soluble est une bonne méthode qui nous renseigne sur l'état du réseau tridimensionnel du caoutchouc. Cependant, elle ne permet, à elle seule, de discriminer entre la dévulcanisation (rupture des liaisons carbone-soufre) et la dégradation du matériau (rupture des liaisons carbone-carbone).

La Figure III.11 présente des photos des différents extraits obtenus avec de l'acétone et du toluène, ces extraits ont été séchés dans une étuve à 50°C pendant 24 sous vide. Ces photos révèlent que les extraits de la poudrette SBRP ont un aspect huileux, fluide et très propre, alors que ceux de la poudrette SBRT sont d'un aspect gélifique avec une présence de particules noires. Les extraits de la poudrette SBR sont aussi d'un aspect huileux et fluide mais contiennent une très faible quantité de particules, probablement du noir de carbone, qui apparaît lorsque la poudrette est traitée au delà de 220 Wh/kg.

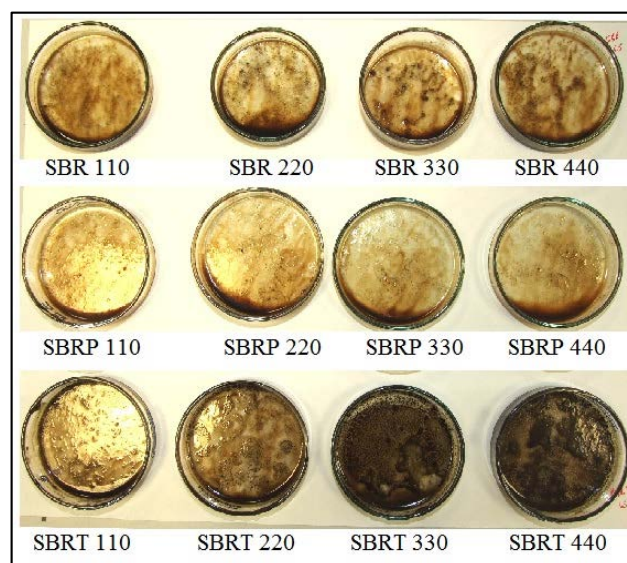


Figure III. 11. Images des différents extraits.

La présence de noir de carbone dans les extraits du SBR 220, SBR 330 et SBR 440 peut être liée à la dégradation superficielle de la poudrette sous l'effet de la température. L'aspect gélatineux du SBRT et les particules noires apparaissent dès les plus faibles énergies de traitement, probablement dû à la réaction du polymère avec le liquide ionique et donc, à la dégradation du polymère

b) Densité de réticulation

La densité de réticulation des différents échantillons a été calculée en utilisant l'équation de Flory-Rehner [150] présentée précédemment (Cf. chapitre II, paragraphe VIII.1). Son évolution en fonction de la valeur de la densité d'énergie de traitement est montrée sur la Figure III.12, pour les trois types d'échantillons étudiés.

Les trois courbes montrent une décroissance de la densité de réticulation en fonction de la densité d'énergie de traitement. Cette décroissance est faible en dessous de 220 Wh/kg, seuil au-dessus duquel, elle devient relativement plus grande à mesure que la densité d'énergie augmente.

La réduction de la densité de réticulation est, par ailleurs, plus significative pour le SBRP sur toute la plage d'analyse, en particulier au-delà de 220 Wh/kg. Elle diminue de presque 50% pour le SBRP 440.

Notons une légère diminution de la densité de réticulation du SBR imbibé de pyrrolidinium hydrogène sulfate sans aucun traitement au Micro-onde.

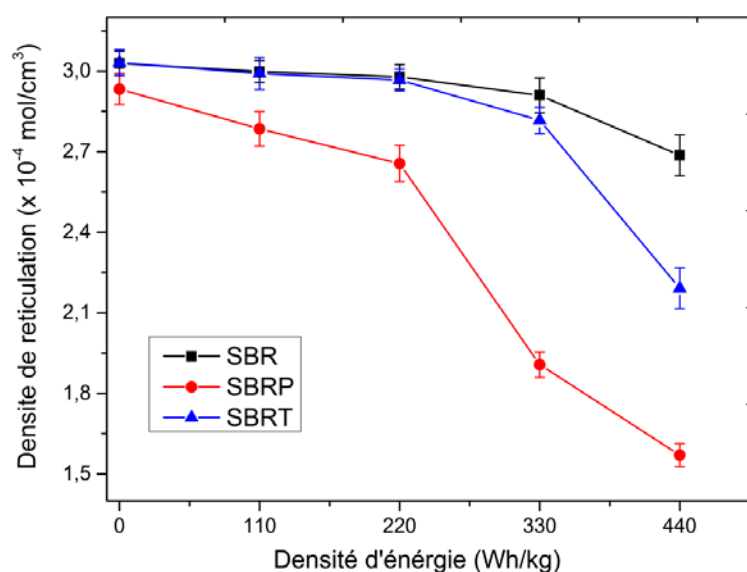


Figure III. 12. Densité de réticulation en fonction de la densité d'énergie.

Ces résultats sont en accord avec les mesures de la fraction soluble. En effet, les variations de la microstructure du caoutchouc se manifestent en partie sous forme de dévulcanisation, cependant, la rupture des ponts sulfurique peut ne pas être la seule raison de l'augmentation de la fraction soluble.

IV.2 Influence de la température

La dévulcanisation par micro-onde est un processus thermique dont la chaleur est générée par l'auto-échauffement des échantillons par frottement des éléments polaires et agitation des ions contenus dans le matériau, mis en mouvement sous l'effet des radiations.

La figure III.13 montre l'évolution du taux de dévulcanisation en fonction de la température, pour les différents échantillons. Nous pouvons clairement observer que le taux de dévulcanisation évolue suivant une loi de puissance avec la température, pour les trois types d'échantillons étudiés.

La dévulcanisation de la poudrette seule atteint environ 10% pour une température de 164°C. Elle est de ~8% proche de 180°C et ~50% aux alentours de 216°C, pour la poudrette imbibée de liquide ionique, le SBRP et le SBRT.

Par ailleurs, nous pouvons clairement observer que la présence du Pyrrolidinium hydrogène sulfate favorise beaucoup mieux la dévulcanisation que son homologue le Triethylamonium para-toluène sulfonâtes. Cependant, il faut noter que les points expérimentaux du SBRP et du SBRT s'ajustent raisonnablement sur une seule courbe, ce qui signifie que la dévulcanisation dépend essentiellement de la température et de son homogénéité.

La présence de liquide ionique accélère l'augmentation de la température et homogénéise sa répartition dans la poudrette, indépendamment de sa nature et de ses caractéristiques thermiques.

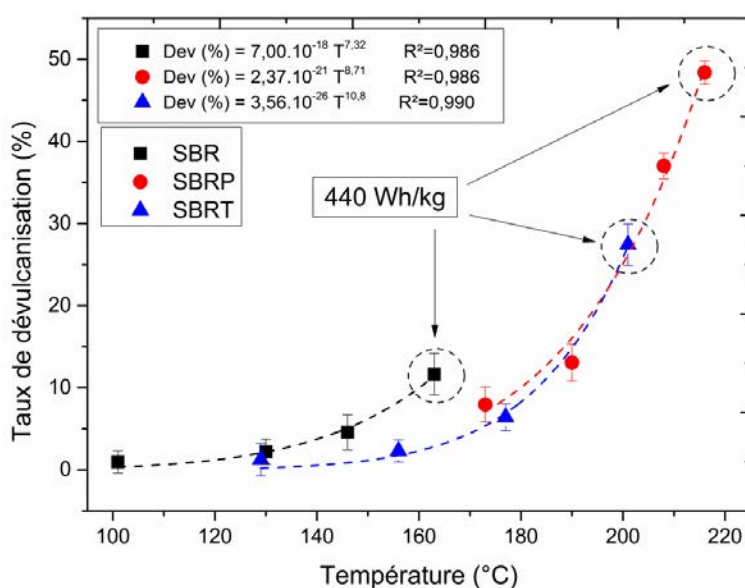


Figure III. 13. Taux de dévulcanisation en fonction de la température.

Notons que des échantillons de SBR traités avec des densités d'énergies supérieures à 440 Wh/kg se sont enflammés, ce qui n'est pas le cas des poudrettes imbibées. Ceci est probablement dû à l'inflammabilité des différentes huiles paraffiniques et naphthéniques dont le point éclair est de 199 et 221 °C respectivement.

Dans le but de mettre en évidence l'apport des liquides ioniques sur l'homogénéisation de la température de la poudrette lors de son traitement, une quantité de poudrette est placée dans un

cristallisoir à l'intérieur du Micro-onde puis, exposée à un rayonnement micro-onde d'une densité d'énergie de 40 Wh/kg. Le cristallisoir est retiré du Micro-onde puis, une thermographie de la surface de la poudrette a été prise à l'aide d'une caméra thermique de type FLIR JADE-MWIR. Le même test a été réalisé sur de la poudrette imbibée de pyrrolidinium hydrogène sulfate. Le résultat est montré sur la Figure III.14.

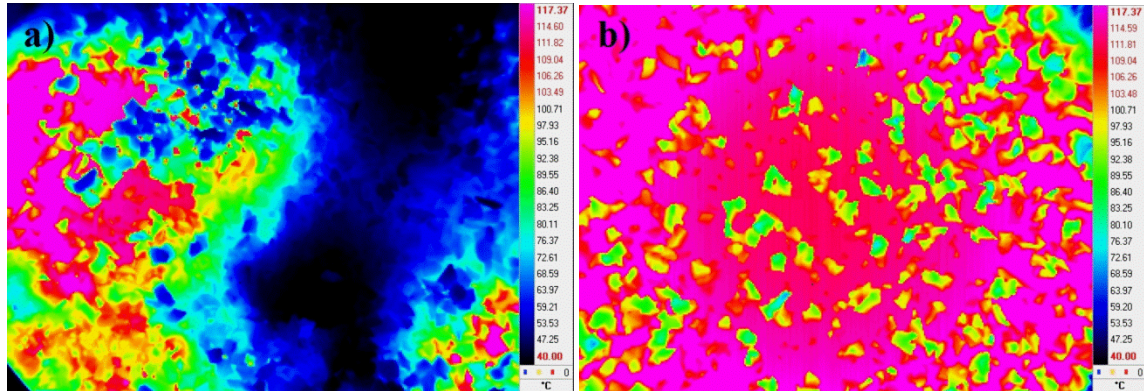


Figure III. 14. Température de la poudrette mesurée à l'aide de la caméra thermique.

(a) sans liquide ionique (b) avec liquide ionique

Cette figure montre qu'effectivement, la température est mieux répartie et plus élevée dans la poudrette lorsque celle-ci est imbibée de liquide ionique.

IV.3 Diagramme d'Horikx

La méthode développée par Horikx [168] contribue à la compréhension des différents mécanismes mis en jeu lors du processus de dévulcanisation. Elle est basée sur la comparaison de la fraction soluble des caoutchoucs dévulcanisés et la densité de réticulation de leurs fractions solides. Elle exprime donc la fraction soluble en fonction du taux de dévulcanisation.

La fraction soluble et le taux de dévulcanisation mesurés sur les échantillons traités seront comparés aux deux courbes théoriques d'Horikx : les données expérimentales seront proches de la courbe de dévulcanisation dans le cas où le phénomène dominant lors du traitement est la rupture des ponts sulfurique (C-S) et (S-S). Ces points seront proches de la courbe de dépolymérisation dans le cas où le phénomène dominant est la rupture des liaisons (C-C) de la chaîne macromoléculaire.

La Figure III.15 montre l'évolution de la fraction soluble de la poudrette seule exposée aux différentes densités d'énergie micro-ondes en fonction de leur relative décroissance de la densité de réticulation.

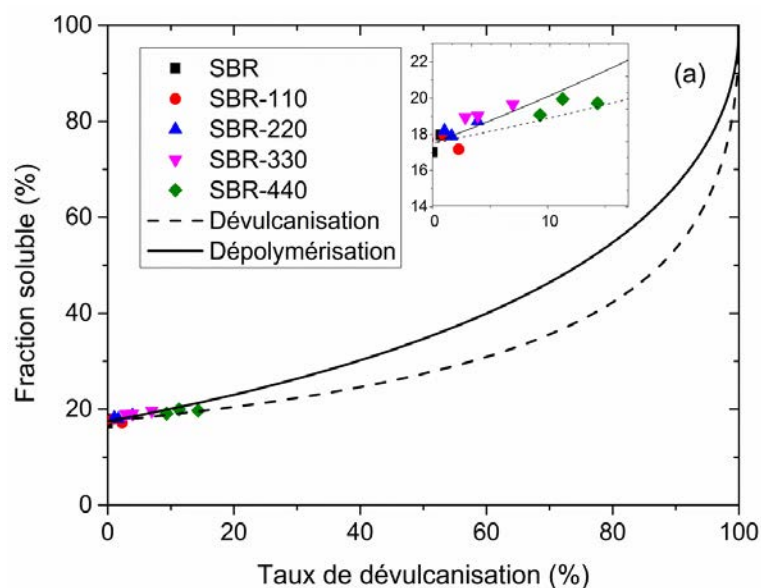


Figure III. 15. Diagramme d'Horikx de la poudrette SBR traitée.

Les points expérimentaux du SBR 440 semblent se détacher des ceux des autres échantillons, ces points affichent un taux de dévulcanisation variant entre 10 et 15%. Ils se positionnent entre les deux courbes théoriques d'Horikx,

Cette observation montre que seul les échantillons traitée avec une densité d'énergie de 440 Wh/kg présentent une dévulcanisation notable, cependant, la position des points expérimentaux dans le diagramme d'Horikx ne nous permettent pas de conclure sur les mécanismes dominants. En effet, tous les résultats expérimentaux affichent une dispersion non négligeable, liée certainement l'hétérogénéité de la distribution de température dans la poudrette, et ce, malgré le mélangeage de cette poudrette durant le traitement.

La Figure III.16 montre le diagramme d'Horikx de la poudrette imbibée dans le Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate exposée aux différentes densités d'énergie micro-onde. Le taux de dévulcanisation augmente en fonction de la densité d'énergie pour atteindre environ 48% pour les échantillons exposés à 440 Wh/kg. Contrairement à ce qu'on a vu sur la poudrette SBR où la dévulcanisation n'apparaît qu'à des densités d'énergie élevées, le SBRP semble commencer à se dévulcaniser dès qu'il est exposé aux densités plus faibles. En effet, le SBRP 220 atteint un taux de dévulcanisation allant de 10 à 15 %, équivalent à celui atteint par le SBR 440, ce qui confirme le rôle positif joué par le liquide ionique dans le processus de dévulcanisation.

Les points expérimentaux du SBRP traités sont beaucoup plus proches de la courbe théorique de la rupture des liaisons de réticulation, ce qui prouve que le phénomène dominant lors de leur exposition aux micro-ondes est la dévulcanisation.

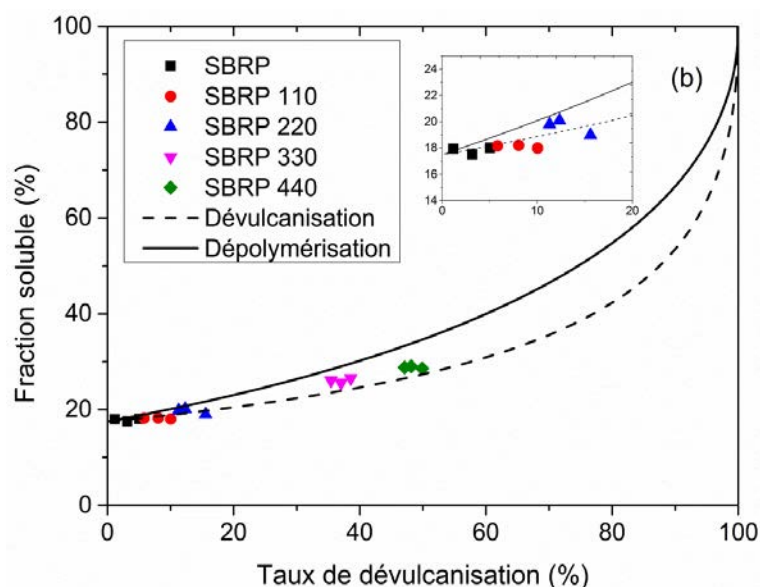


Figure III. 16. Diagramme d'Horikx de la poudrette SBRP.

La Figure III.17 montre les mesures de la fraction soluble en fonction du taux de dévulcanisation des échantillons imbibés du Triéthylamonium-para-toluène-sulfonâtes, positionnées par rapport au diagramme théorique d'Horikx.

Le SBRT 440 montre un taux de dévulcanisation allant de 25 à 30% pour une fraction soluble avoisinant 25%. Les autres échantillons ne montrent aucune évolution notable du taux de dévulcanisation qui atteint, cependant, un maximum de 10% pour le SBRT 330 pour une fraction soluble d'environ 23%.

On constate que tous les points expérimentaux des échantillons SBRT traités au Micro-onde se positionnent au dessus de la courbe de dépolymérisation d'Horikx. La génération de la fraction soluble sous l'effet des micro-ondes est donc plus importante que la dévulcanisation du réseau du caoutchouc.

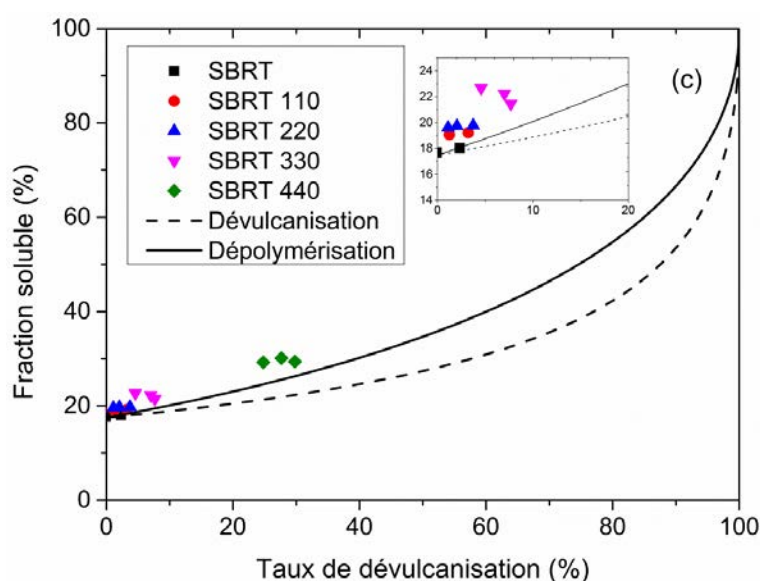


Figure III. 17. Diagramme d'Horikx de la poudrette SBRT traitée.

Par comparaison au SBRP 440, le SBRT 440 génère plus de fraction soluble mais présente un taux de dévulcanisation inférieur. Ce qui ne peut être expliqué que par une dégradation plus importante du polymère SBRT 440 lors de son traitement.

La dégradation des caoutchoucs est principalement liée aux réactions de scission des liaisons chimiques, essentiellement des doubles liaisons, qui constituent les macromolécules. Elle peut être thermique, mécanique, photochimique, chimique, biologique ... etc.

Seuls deux phénomènes peuvent être à l'origine de la dégradation du réseau de SBRT, la température et les réactions chimiques qui peuvent avoir lieu entre le caoutchouc et le liquide ionique.

La fraction soluble du SBRT qui n'a subi aucun traitement micro-onde ne varie pas, elle est identique à celle du SBR de référence. Ceci nous laisse penser que l'augmentation de la fraction soluble du SBRT est liée à la dégradation du réseau sous l'action conjointe du liquide ionique et des micro-ondes. En effet, la SBRP 440 atteint une température d'environ 216 °C et présente une fraction soluble inférieure à celle du SBRT 440 qui n'a atteint qu'une température de 200°C d'une part, la fraction soluble du SBRT à la température ambiante est semblable à celle du SBR qui n'a pas été traité aux micro-ondes d'autre part.

La dégradation des caoutchoucs par des éléments chimiques est un des principes de recyclage par voie chimique, largement citée dans la littérature [177]. La dégradation contrôlée des élastomères est basée sur la coupure par oxydation des doubles liaisons carbone-carbone du caoutchouc en utilisant plusieurs types de réactifs. Par exemple, certains sels inorganiques utilisés dans des conditions sévères (chauffage et forte concentration, pH acide), provoque la coupure des doubles liaisons du caoutchouc.[177]

IV.4 Infrarouge à transformée de fourrier

Les extraits obtenus après lavage des différents échantillons au toluène et à l'acétone ont été analysés par infrarouge à transformée de Fourier. Les spectres obtenus sont montrés sur la Figure III.18.

Les spectres IRTF montrés sur la figure III.18 présentent tous les groupes d'absorption déjà identifiés sur les extraits de la poudrette qui n'a subi aucun traitement. Ils sont essentiellement des pics caractéristiques du plastifiant utilisé dans la formulation de base et des bas poids moléculaires de SBR. Ces groupes sont : la déformation axiale asymétrique et symétrique des groupes aliphatique (C-H) à 3000-2840 cm^{-1} et la déformation angulaire du (C-H₂) à 1450 cm^{-1} [178]. le pic observé à 968 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison 1,4-trans (-CH=CH-) du polybutadiène, la vibration de la déformation du groupe (CH) à 755 cm^{-1} et 699 cm^{-1} est celle de l'anneau aromatique du styrène [134].

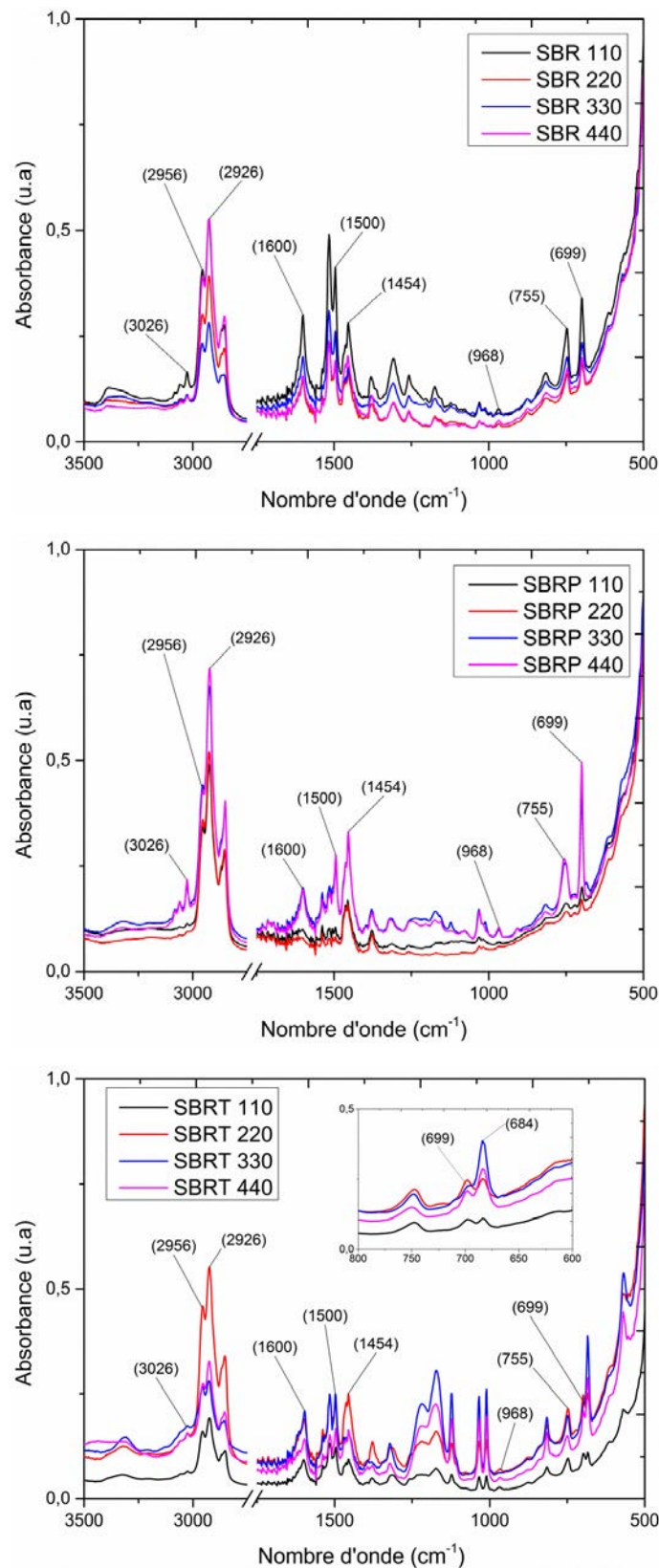


Figure III. 18. Spectre IRTF des différents extraits des poudrettes traitées.

Un nouveau pic est identifié sur le spectre IRTF du SBRP 440 à 1538 cm^{-1} , ce pic est attribué par Karabork et al. [179] à la liaison (C-S). Aucun pic caractéristique de la liaison (S-H) n'a été

identifié sur ce spectre, nous ne pouvons donc pas conclure à l'existence de radicaux de soufre dans la structure des bas poids moléculaire.

Le spectre d'absorption du SBRT 440 présente quelques nouveaux pics comparé aux spectres des extraits du SBR et du SBRP, ces nouveaux pics sont montrés sur la Figure III.19.

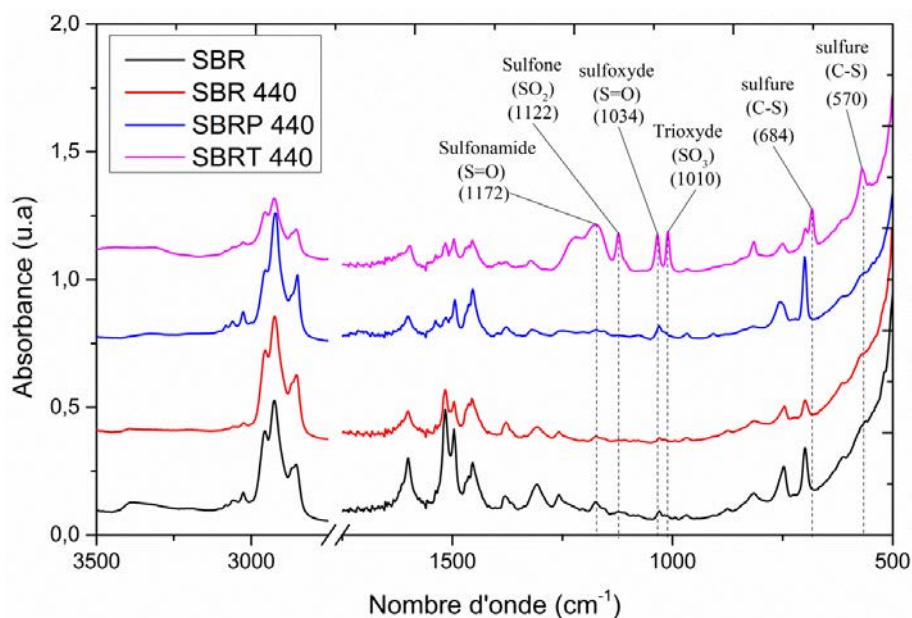


Figure III. 19. Spectres IRTF des différents extraits.

Ces nouveaux pics correspondent à la vibration en élongation de la liaison (C-S) à 570 cm^{-1} et 684 cm^{-1} , du trioxyde de soufre (SO_3) à 1010 cm^{-1} et de (SO_2) du sulfone à 1122 cm^{-1} . Deux autres pics sont aussi observés à 1034 et 1172 cm^{-1} , ils correspondent respectivement à la vibration en élongation de (S=O) du sulfoxyde et du sulfonamide.

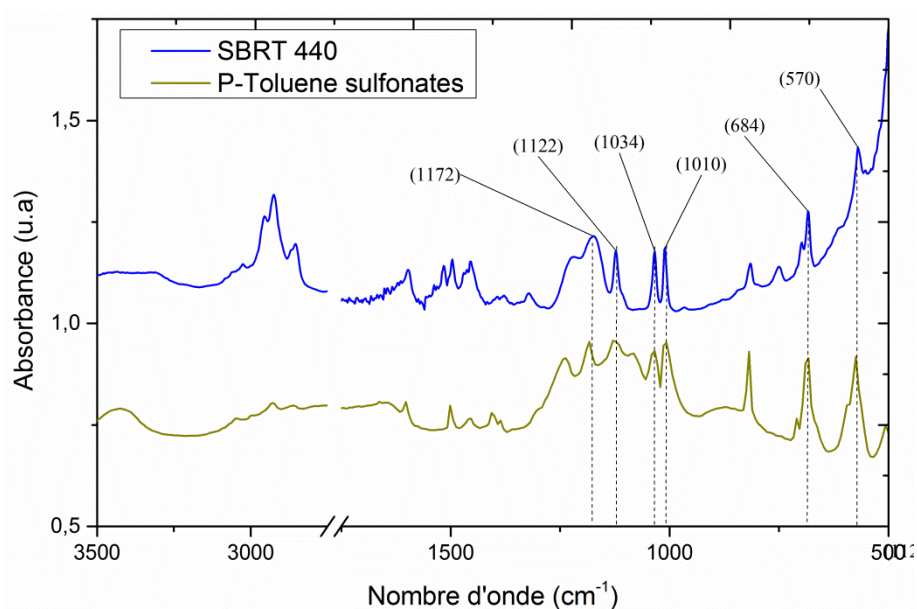


Figure III. 20. IRTF des extraits du SBRT 440 et du P-toluène sulfonâtes.

Ce résultat montre la présence de composés chimiques provenant du Triéthylamonium para-toluène sulfonâtes utilisé pour le traitement de cette poudrette comme le montre la Figure III.20. La présence de ces composés chimiques peut être expliqués soit par la difficulté à débarrasser la poudrette de caoutchouc de son liquide ionique par simple lavage, soit par la réaction de ces éléments avec le caoutchouc, et donc, en dégradant la macromolécule. La présence d'une grande quantité de noir de carbone dans les extraits du SBRT nous laisse penser que l'hypothèse la plus probable est celle de la dégradation du caoutchouc par le liquide ionique. Néanmoins, des analyses supplémentaires doivent être faites pour identifier avec exactitude l'effet du triéthylamonium para-toluène sulfonâtes sur le SBR.

Ces différents résultats montrent que les éléments présents dans les extraits de la poudrette qui n'a subi aucun traitement sont aussi présent dans les extraits des échantillons traités. En effet, les pics caractéristiques des extraits de SBRP 440 sont identique à ceux du SBR et du SBR 440, ce qui montre que le pyrrolidinium hydrogène sulfate a été entièrement séparé du caoutchouc par lavage à l'eau, l'augmentation de sa fraction soluble est donc uniquement liée à la dévulcanisation qui a libéré les macromolécules et a permis leur migration du caoutchouc vers le solvant.

Cette conclusion est en accord avec celle extraite du traitement des données expérimentales par la théorie d'Horikx (Figure III.17).

IV.5 Micrographie MEB de la poudrette

Des observations au MEB ont été effectuées sur les différentes poudrettes traitées et non traitées. Les micrographies obtenues sont montrées sur la Figure III.21.

Pour observer l'état de la surface de la poudrette avant et après traitement au Micro-onde et mettre en évidence ses irrégularités, un lavage à l'acétone a été effectué, suivi d'un séchage à l'étuve, avant chaque observation au MEB.

La micrographie du SBR avant et après lavage montre que l'état de la surface de la poudrette ne subit aucune modification visible, ce qui démontre que le lavage à l'acétone ne modifie pas la morphologie de la poudrette.

Des changements à des degrés différents sont visibles sur la surface des poudrettes traitées au Micro-onde comparées à celles qui n'ont subi aucun traitement.

L'apparition des pores survient indépendamment de la présence de liquides ioniques. En effet, ils sont observés aussi bien sur la surface de SBR 440 que sur celles du SBRT 440 et SBRP 440. Cependant, en plus du grand nombre de pores, la micrographie du SBR 440 montre des fragments de caoutchouc détachés.

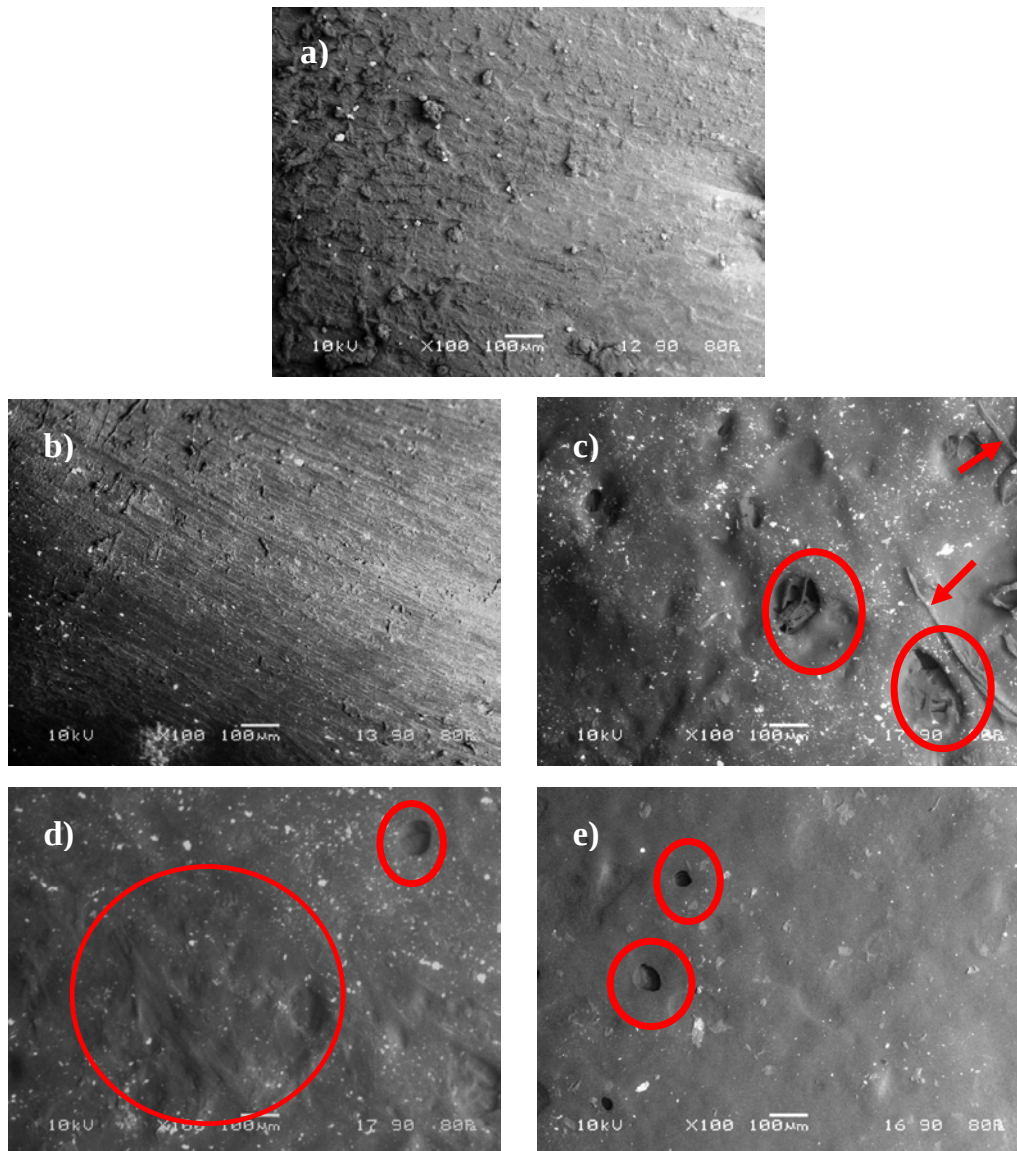


Figure III. 21. Micrographies MEB des poudrettes

a) SBR, b) SBR après extraction, c) SBR-440 après extraction, d) SBRT 440 après extraction, e) SBRP 440 après extraction.

Ceci nous laisse penser qu'il y a un seuil critique de température à partir duquel la surface de la poudrette commence à se dégrader. Ce seuil est atteint rapidement à certains endroits de la poudrette absence du liquide à cause notamment des zones chaudes « hot spot » responsables du chauffage hétérogène. En présence du liquide ionique, la température est homogénéisée et la dégradation apparaît au delà de ce seuil mais homogène sur toute la surface.

La distribution hétérogène de la température dans la poudrette en l'absence de liquide ionique a été démontrée précédemment.

V. Fabrication des mélanges à partir des différentes poudrettes

Nous avons choisi d'élaborer des mélanges à partir des poudrettes les mieux dévulcanisées, la poudrette (SBR 440) et celle qui a été traitée en présence de pyrrolidinium hydrogène sulfate (SBRP 440), mais aussi de la poudrette qui n'a subi aucun traitement au Micro-onde (SBR).

Nous avons ensuite évalué la densité de réticulation et la fraction soluble des mélanges fabriqués et tracé le diagramme d'Horikx correspondant. D'autres analyses telles que la viscosité Mooney, la courbe de vulcanisation et EDX ont été effectuées pour mieux comprendre les différentes variations que subit la structure des différents caoutchoucs.

La poudrette traitée en présence de Triéthylamonium para-toluène sulfonâtes (SBRT) n'a pas été étudiée car leur dévulcanisation n'est pas significative et le liquide ionique semble dégrader le caoutchouc.

V.1 Méthode de fabrication

La transformation de la poudrette en mélange pâteux s'est faite à l'aide d'un mélangeur ouvert (mélangeur à cylindres), à température ambiante, comme l'illustre la Figure III.22.

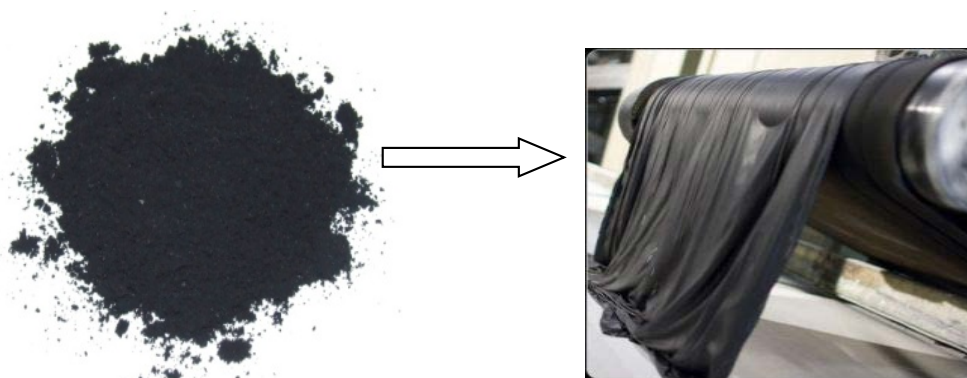


Figure III. 22. Transformation de la poudrette en mélange pâteux.

Les vitesses de rotation des deux cylindres sont fixées à 18 tr/min pour l'un et de 23 tr/min pour l'autre, soit un rapport de friction de 1.3. L'entrefer utilisé est de 0.25 mm et le temps de mélangeage est de 15 minutes pour 1 kg de matière fabriquée. Ce mode opératoire a été utilisé pour la fabrication de tous les mélanges.

Pour la suite du document, nous désignerons par MSBR, le mélange fabriqué à partir de la poudrette seule non traitée, par MSBR 440 celui élaboré à partir de la poudrette dévulcanisée avec une densité d'énergie de 440Wh/kg et par MSBRP 440 celui élaborée à partir de la poudrette traitée au Micro-onde à 440 Wh/kg en présence du Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate.

Notons que la poudrette imbibée de liquide ionique a été lavée abondamment à l'eau juste après sa dévulcanisation pour éliminer tout le liquide ionique, cette poudrette a été ensuite séchée dans une étuve à 30°C sous vide pendant 48 heures.

V.2 Densité de réticulation et fraction soluble des mélanges

Les Figures III.23 et III.24 montrent respectivement les évolutions de la fraction soluble et de la densité de réticulation des trois mélanges, comparées à celles du SBR à l'état cru et à l'état vulcanisé.

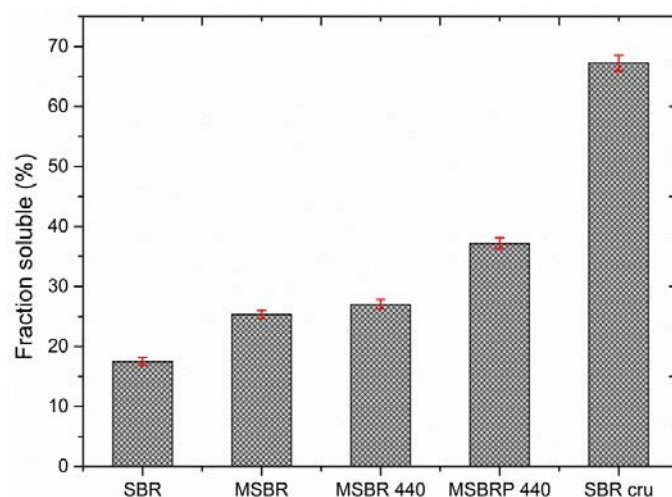


Figure III. 23. Fraction soluble des différents échantillons.

La Figure III.23 montre que la fraction soluble des mélanges obtenus est comprise entre celles du SBR vulcanisé et du SBR cru. Le MSBRP 440 présente une fraction soluble supérieure à celles du SBR et du SBR 440 qui sont pratiquement identiques.

Ce résultat témoigne de malaxage mécanique de la poudrette augmente la fraction soluble des mélanges obtenus, il contribue donc à la modification de la microstructure du caoutchouc. Cependant, l'augmentation de la fraction soluble peut être aussi bien le résultat de la rupture des ponts sulfurique mais aussi de la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'effet des contraintes mécaniques.

La Figure III.24 montre les densités de réticulation des mélanges obtenus après malaxage des différentes poudrettes. La densité de réticulation des échantillons décroît après malaxage mécanique. Sous l'effet des contraintes de cisaillements, la densité de réticulation du SBR passe de $3.10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ à $2,19.10^{-4} \text{ mol/cm}^3$.

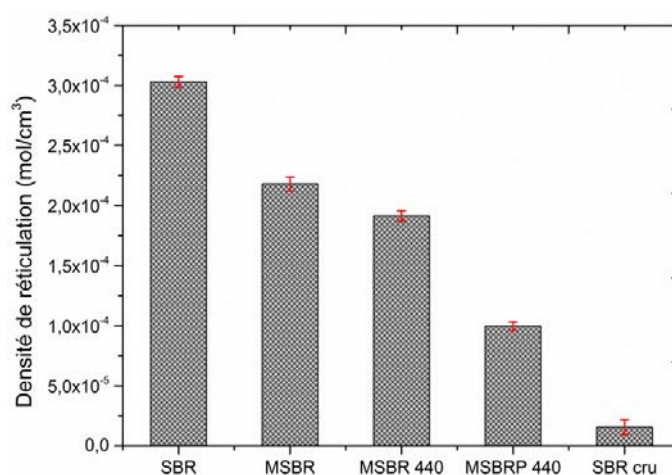


Figure III. 24. Densité de réticulation.

Le MSBRP 440 présente la densité de réticulation la plus faible parmi les trois mélanges élaborés, ce mélange a été obtenu par malaxage mécanique de la poudrette déjà dévulcanisée de près de 50% au Micro-onde en présence de liquide ionique. La densité de réticulation de cet échantillon est la plus proche de celle du caoutchouc cru qui a été estimée à environs $1,55.10^{-4}$

$^5 \text{ mol/cm}^3$. La densité de réticulation mesurée sur le SBR cru est liée aux étranglements et aux enchevêtrements des chaînes du polymère entre elles et/ou avec la charge.

Le MSBR 440 présente des valeurs de densité de réticulation comprises entre celles du MSBR et du MSBRP 440. Elles sont d'environ $1,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$, plus proche de celle du MSBR que de celle du MSBRP440.

Ces résultats montrent que sous l'effet des contraintes de cisaillement mécanique, le réseau du caoutchouc est étiré drastiquement, ce qui entraîne à la fois la rupture des liaisons de plus faible énergie (C-S) et (S-S) et des liaisons de la chaîne macromoléculaire (C-C).

V.3 Diagramme d'Horikx des mélanges

Les mesures de la densité de réticulation et de la fraction soluble de la poudrette dévulcanisée ainsi que celles des différents mélanges fabriqués à partir de ces poudrettes ont été placées sur le diagramme d'Horikx représenté sur la Figure III.25.

Cette figure montre que le malaxage mécanique de la poudrette augmenté le taux de dévulcanisation dans tous les échantillons. En effet, il était avant malaxage à 0% pour le SBR, ~13% pour le SBR 440 et ~48% pour le SBRP 440. Il atteint respectivement ~28%, ~39% et ~68%, après malaxage.

La dévulcanisation engendrée par le malaxage mécanique dépend de la densité de réticulation de la poudrette traitée. En effet, plus la densité de réticulation de la poudrette traitée est élevée et plus la dévulcanisation mécanique est importante : elle est estimée à 28% pour la poudrette qui n'a pas subi de traitement de dévulcanisation au micro-onde, de 26% pour celle qui a été dévulcanisé de 13% et d'environ 20% pour celle qui a déjà été dévulcanisée à 48%.

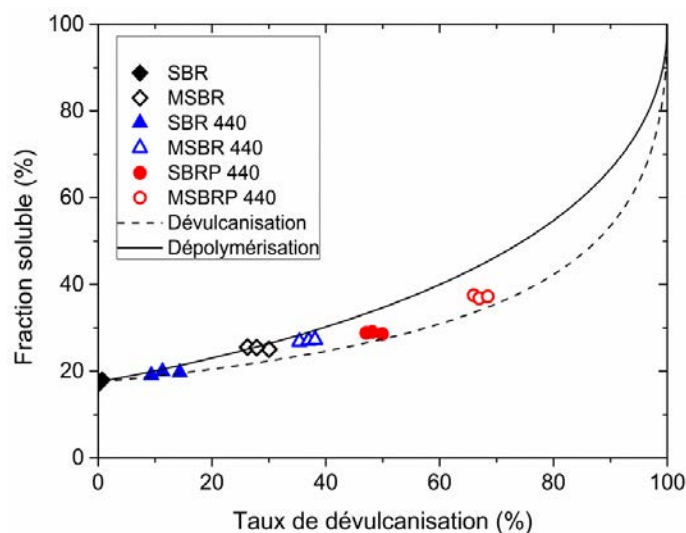


Figure III. 25. Diagramme d'Horikx de la poudrette dévulcanisée et de sa gomme.

Ce résultat peut être expliqué par la plus grande probabilité que les ruptures des liaisons de réticulation (ponts sulfuriques), sous l'effet d'un cisaillement mécanique, sont plus importantes lorsque le nombre de ces liaisons est important.

Saiwari et al [180] ont obtenu le même résultat sur du SBR dévulcanisé par la méthode thermochimique et thermique en utilisant un mélangeur interne chauffé à 220°C. Le

Diphenyldisulfide (DPDS) est utilisé comme agent de recouvrement et une huile aromatique (TDAE) comme plastifiant. Leurs résultats sont comparés à ceux de l'échantillon le mieux dévulcanisé que nous avons obtenus (MSBRP 440). Ils sont présentés dans le Tableau III.4.

Tableau. III. 4 Comparaison des deux méthodes de dévulcanisation.

	Micro-onde	Thermochimique
Granulométrie	1-4 mm	0.85-2 mm
Adjuvants	Liquide ionique	TDAE ² + DPDS
Température	216 °C (MO)	220 °C (Extrudeuse)
Temps de traitement	2 min / 50 g poudrette	5 min/50 mL poudrette
Fraction soluble référence	17 %	10 %
Fraction soluble	37 %	21 %
Taux de dévulcanisation (%)	65-68 %	~67 %

Les taux de dévulcanisation que nous avons obtenue sont comparables à ceux obtenus par Saiwari et al.

L'avantage de la dévulcanisation par micro-onde en présence de liquide ionique est de pouvoir traiter une poudrette de granulométrie supérieure à celle utilisée pour la dévulcanisation thermo-mécano-chimique. En effet, une poudrette de granulométrie supérieure peut être traitée plus facilement avec les micro-ondes, grâce à la pénétration des ondes électromagnétique dans la matière et à l'échauffement rapide des liquides ionique sous l'effet du même rayonnement.

Ce gain en taille de la poudrette peut réduire le prix de la matière recyclée en réduisant les couts liés au broyage des caoutchoucs usagés. L'autre avantage de cette méthode est l'utilisation de moins d'agents chimiques. En effet, les liquides ioniques pourraient être recyclés après le traitement et réutiliser dans une boucle fermé.

Sur les durées de traitement, la méthode des micro-ondes est légèrement avantageuse. Il faut 5 minutes pour traiter 50 ml de poudrette avec la technique thermo-mécano-chimique, ce temps est moins de 3 minutes pour traiter la même quantité avec les micro-ondes, 2 minutes pour 50g de matière, suivie d'un malaxage mécanique, 15 minutes pour 1000 g de matière.

L'avantage de la méthode développée par Saiwari est l'utilisation d'une extrudeuse qui peut être alimentée directement en poudrette, sa technique est continue, elle peut être automatisée et ne nécessitera pas l'intervention d'opérateur. Contrairement à la méthode des micro-ondes qui nécessite deux opérations distinctes.

VI. Analyse des mélanges

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons à la viscosité des différentes gommés mais aussi à leur comportement au cours de la revulcanisation.

² Une huile dite : huile d'extrait aromatique traité et distillé qu'ils utilisent à raison de 5 Phr.

VI.1 Viscosité Mooney

La mesure de la viscosité Mooney est l'une des méthodes les plus répandues dans l'industrie du caoutchouc, utilisée pour mesurer la viscosité des gommés et des mélanges crus.

La viscosité Mooney a été mesurée pour les trois mélanges de caoutchouc recyclé et sera comparée à celle du caoutchouc cru (SBR cru). Le protocole utilisé pour ces mesures est défini dans le chapitre 2, paragraphe II.3.

A cause de la nature thixotrope des élastomères, la valeur donnée de la viscosité Mooney est toujours suivie du temps de préchauffage et du temps de mesure [181], dans notre cas, le préchauffage était de 1 minute et le temps de mesure de 4 minutes. Les courbes obtenues sont reportées sur la Figure III.26.

La viscosité Mooney du caoutchouc donne une indication de leur dévulcanisation. En effet, l'augmentation du taux de dévulcanisation est traduite par la baisse de la viscosité du mélange [182]. Ainsi, les résultats de la Figure III.26 confirment les taux de dévulcanisation mesurés par gonflement et présentés sur le diagramme d'Horikx.

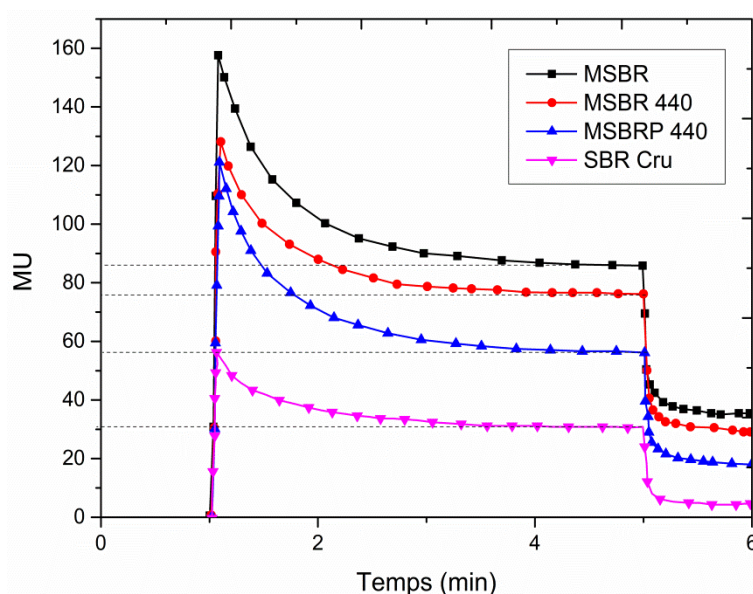


Figure III. 26. viscosité Mooney ML (1+4) 100°C des différents mélanges.

L'échantillon produit à partir des granules de caoutchouc préalablement traités par micro-ondes en présence d'un liquide ionique exposée à 440 Wh/kg présente la viscosité Mooney la plus proche de celle du SBR cru, ce qui montre que cet échantillon est celui qui présente la meilleure dévulcanisation. Le mélange MSBR 440 a quant à lui une valeur intermédiaire.

La viscosité Mooney des mélanges étudiés varie entre 56 et 90 unités Mooney, cette gamme de viscosité nous permet d'utiliser les caoutchoucs recyclés en les mélangeant avec du caoutchouc cru. Cependant, plus la viscosité est élevée, plus l'homogénéité du mélange caoutchouc cru/caoutchouc recyclé est affectée, surtout pour des fractions massiques importantes du recyclé.

VI.2 Courbes de vulcanisation

Les courbes de vulcanisation ou de cuisson sont très utilisées dans l'industrie du caoutchouc pour déterminer les différents paramètres de la vulcanisation. Le protocole expérimental de mesure des paramètres de vulcanisation est décrit dans précédemment (Cf. Chapitre II, paragraphe II.3)

La Figure III.27 montre les courbes de vulcanisation des différents mélanges à 170°C, en termes de couple appliqué en fonction du temps.

La vulcanisation des caoutchoucs recyclés peut être liée essentiellement à la présence du soufre résiduel qui n'a pas réagit lors de la première vulcanisation ou qui s'est libéré lors de l'opération de dévulcanisation ou du malaxage mécanique.

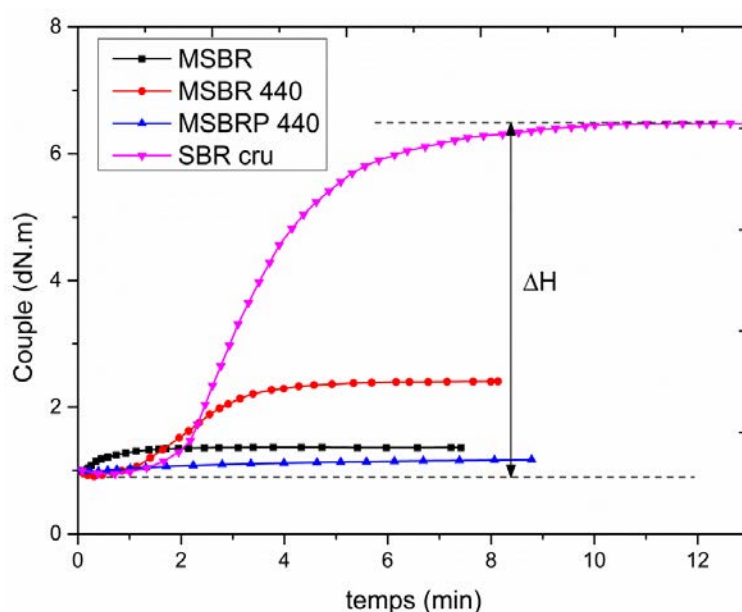


Figure III. 27. Courbes de vulcanisations normalisées des différents mélanges.

Les trois mélanges ont des comportements différents. La courbe du MSBR présente une très faible augmentation, elle atteint un seuil très rapidement. La courbe du MSBR 440 présente d'abord une faible chute aux temps courts, suivie d'une augmentation significative pour se stabiliser à partir d'environ 3 minutes. La faible chute de la courbe est attribuée au ramollissement du mélange sous l'effet de la température. L'augmentation importante des valeurs de couple témoigne de la présence d'une certaine quantité de soufre libre, probablement sous forme de radicaux libres, supérieure à celle révélée dans le SBR non traité.

La courbe du mélange MSBRP 440 ne présente quasiment pas d'augmentation et n'atteint pas de seuil dans la plage des temps d'investigation. Ce comportement est similaire à celui des caoutchoucs très pauvres en agents de vulcanisation, en sites réactifs (doubles liaisons) et en accélérateur.

La différence entre le couple minimal et maximal (ΔH) peut être liée au taux de vulcanisation du caoutchouc à la température de l'essai, il peut aussi être lié à la longueur des chaînes des macromolécules qui constitue le matériau [173]. Cette hypothèse confirme les résultats de la courbe d'Horikx (Figure III.25). En effet, le ΔH du MSBRP 440 peut être lié à son taux de

dé vulcanisation élevée. La dé vulcanisation du MSBR 440 est moins importante, son ΔH est supérieur à celui du MSBRP 440.

Le faible ΔH du MSBR peut être attribué aux coupures des chaînes des macromolécules sous l'effet du cisaillement mécanique, les points expérimentaux des fractions solubles et des taux de dé vulcanisation coïncident avec la courbe théorique d'Horikx des coupures aléatoire de la chaîne macromoléculaire.

VI.3 Quantification du soufre dans les caoutchoucs recyclés :

Mouri et *al.* [97] ont proposé un schéma où ils montrent les différents changements du réseau d'un caoutchouc lorsqu'il est chauffé et malaxé mécaniquement, ce schéma est présenté dans la Figure.III. 28.

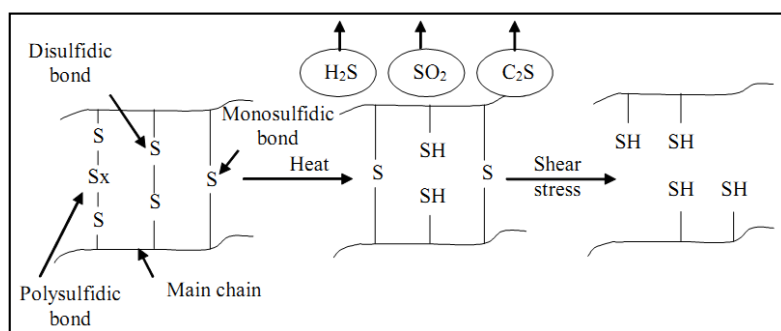


Figure III. 28. Mécanismes de la réaction selon Mouri et *al.* [97].

En effet, cette figure illustre que sous l'effet de la température, le soufre réagit avec les différents éléments du milieu de traitement pour former de composés tels que le sulfure d'hydrogène (H₂S), le dioxyde de soufre (SO₂) et le sulfure de carbone (C₂S). Ce sont essentiellement ces éléments qui caractérisent l'odeur du caoutchouc brûlé.

Le soufre de certains ponts de vulcanisation rompus, forme des radicaux libres qui réagissent avec l'hydrogène, d'autres pont di ou polysulfure se réduisent en ponts courts (mono-sulfure) dont la rupture survient principalement lorsque le caoutchouc est malaxé sur le mélangeur.

Pour vérifier la pertinence de cette hypothèse, nous avons calciné dans un four 3 échantillons de chaque mélange, le MSBR, le MSBRP 440 et le MSBR 440. Deux calcinations ont été alors réalisées à 550 °C pendant 15 minutes, l'une sous une atmosphère oxydante (air) et l'autre protectrice (azote).

Nous avons ensuite analysé les résidus de calcination au MEB, par EDX. Les micrographies de ces résidus obtenues par électrons secondaires ainsi que les zones analysées par EDX sont montrées dans la Figure III.29, et deux exemples de spectres EDX obtenus sous les deux atmosphères sont reportés sur la Figure III.30.

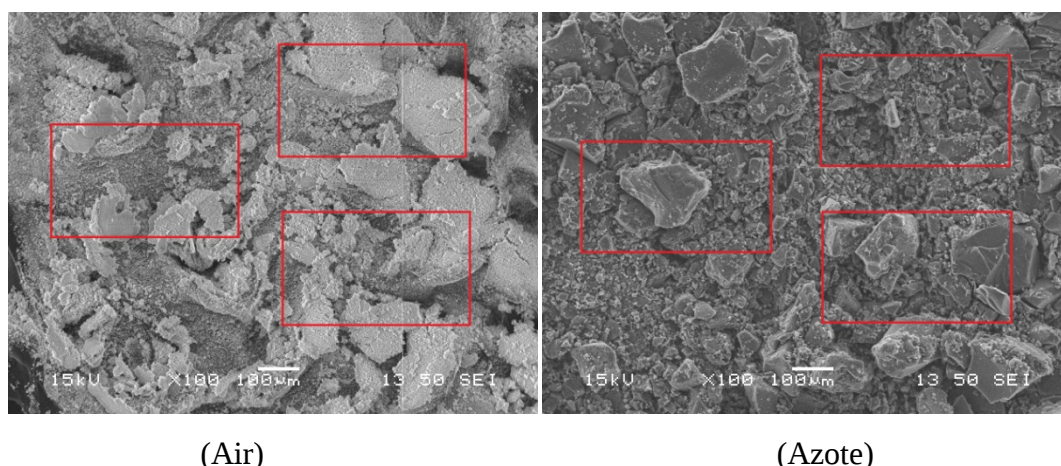


Figure III. 29. Micrographies MEB des résidus de la calcination du MSBR.

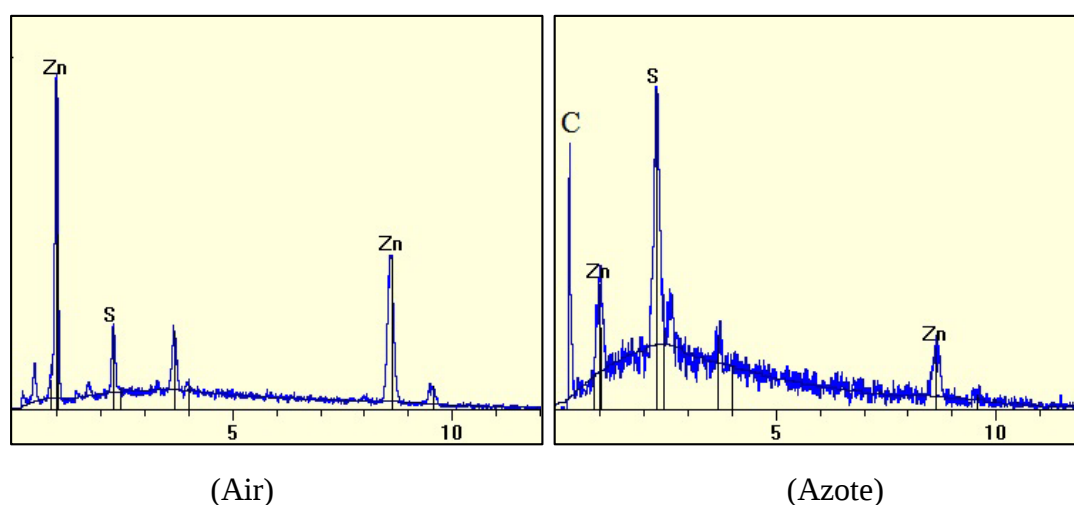


Figure III. 30. Spectre EDX des résidus de la calcination du MSBR sous air et sous azote.

La présence de carbone dans les résidus de la calcination sous azote montre que la calcination s'est déroulée sans oxydation (pyrolyse), ce qui n'est visiblement pas le cas des résidus obtenus de la calcination sous air, où le carbone s'oxyde à partir de 500°C, formant le CO_2 avec l'oxygène de l'air.

La fraction massique du soufre et du zinc est très dépendante de l'atmosphère de calcination. En effet, la Figure III.30 montre que l'intensité de l'énergie caractéristique du soufre obtenue est plus importante dans les résidus de pyrolyse. L'intensité de l'énergie caractéristique du zinc est quant à elle plus importante dans les résidus issus de la calcination.

A partir des différents spectres obtenus des résidus des trois caoutchoucs, nous avons relevé les quantités (en fraction massique) de soufre et de zinc, les résultats sont résumés dans le tableau.III.5.

Comme nous l'avons souligné précédemment (paragraphe III.3), La quantité de Zn présente dans les différents caoutchoucs recyclés n'a pas été affectée par les différents traitements. En effet, la température de dégradation de ce métal est très élevée d'une part et aucune trace de zinc n'avait été décelée dans les liquides ioniques qui ont servis aux traitements de dévulcanisation.

Tableau III. 5. Quantification des fractions massiques du soufre et du zinc par EDX.

		sous azote		sous air	
		Fraction massique	écart type	Fraction massique	écart type
MSBR	Zn	59,284	2,409	93,554	0,340
	S	40,716	2,409	6,446	0,340
MSBR 440	Zn	60,927	1,263	94,603	0,221
	S	39,073	1,263	5,397	0,221
MSBRP 440	Zn	64,801	2,164	94,986	0,327
	S	35,199	2,164	5,014	0,327

Pour comparer les fractions massiques du soufre dans chaque caoutchouc, il suffit donc de les estimer par rapport à 100% de zinc par la règle de trois. Les valeurs obtenues sont rapportées sur le tableau III.6 et leurs courbes sont montrées dans la Figure III.31.

Tableau III. 6. Fraction massique de soufre présent dans les caoutchoucs recyclés.

azote			air	
	Fraction massique(%)	Ecart Type	Fraction massique(%)	Ecart type
MSBR	68,89	3,43	6,89	0,38
MSBR 440	64,18	5,13	5,70	0,24
MSBRP 440	54,43	6,99	5,28	0,36

La figure.III.30 montre les rapports des fractions massiques du soufre sur les fractions massiques de zinc dans les différents caoutchoucs recyclés, obtenues après calcination, dans une atmosphère oxydante (air) et non oxydante (l'azote).

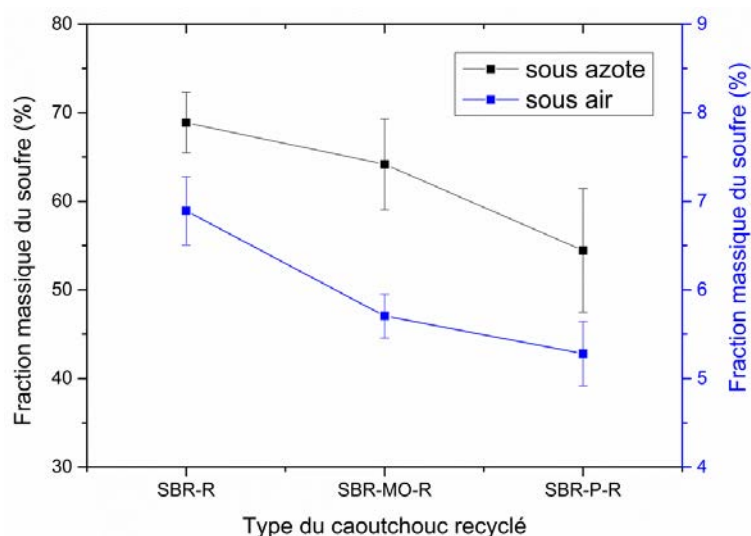


Figure III. 31. Quantités de soufre par rapport à celle du zinc des différents échantillons.

D'après cette figure, la quantité de soufre présent dans le caoutchouc baisse lorsque celui-ci est traité aux micro-ondes. Cette baisse est légèrement plus importante dans les échantillons dévulcanisés en présence de liquide ionique.

La fraction massique du soufre des échantillons calcinés en présence d'air est très faible pour tous les échantillons, elle varie entre 5 et 7% pour 100% de zinc. La calcination du caoutchouc dans un milieu oxydant provoque donc l'oxydation du noir de carbone, des résidus de dégradation thermique de la matière organique mais aussi du soufre, seule une petite quantité de ce dernier est retrouvée, probablement du soufre qui s'est combiné avec des éléments métallique, probablement des sulfures de zinc, et formant des complexes stables thermiquement.

En l'absence d'oxygène, les fractions massiques de soufre mesurées sont très importantes, elles varient entre 54 et 69% pour 100% de zinc. En effet, en l'absence d'oxydation, le dioxyde de soufre (SO_2) mentionné par Mouri et al. [97] ne peut pas se former, le sulfure de carbone (C_2S) se forme à des températures supérieures à la température que nous avons utilisé pour la calcination de ces échantillons (550°C).

Plusieurs auteurs [183,184] qui avaient travaillé sur la pyrolyse sous une atmosphère d'azote des caoutchoucs avaient rapportés que plus de 90% de la masse des produits de pyrolyse sont essentiellement composés de matière liquide et solide, la quantité restante est sous forme gazeuse, elle représente moins de 10% en masse. Plusieurs gaz constituent la phase gazeuse, le propane, l'hexane, le butène... etc., mais aussi une faible quantité de sulfure d'hydrogène.

Le sulfure d'hydrogène provient de la décomposition des liaisons sulfuriques du caoutchouc vulcanisé, sa concentration étant très faible, nous supposons donc que son influence sur la quantité de soufre mesuré dans les résidus de pyrolyse solide est infime et négligeable comme l'a suggéré Laresgoiti et al. [184].

Nous pouvons donc utiliser la quantification par EDX de la quantité de soufre présente dans les résidus de la pyrolyse des différents caoutchoucs de l'étude pour comprendre les différents mécanismes de la dévulcanisation par les micro-ondes.

Le MSBR est un mélange qui n'a subi aucun traitement thermique, sa proportion en soufre correspond donc à la quantité de soufre ajoutée au mélange maître. En considérant la fraction du soufre obtenue par calcination sous azote du MSBR comme valeur de référence, nous avons alors estimé les fractions massiques du soufre dans le MSBR 440 et MSBRP 440 après leur traitement de dévulcanisation. Ces résultats sont illustrés dans le tableau.III.7.

Tableau III. 7. Fraction massique du soufre résiduel des différents caoutchoucs recyclés.

	fraction massique du soufre résiduel (%)
MSBR	100
MSBR 440	93,19
MSBRP 440	79,04

Ce tableau montre qu'une quantité d'environ 7% de la masse du soufre présent dans le caoutchouc est perdue après l'exposition de ce dernier à une densité d'énergie de 440 Wh/kg.

Cette quantité atteint environ 21% lorsque la poudrette a subi le même traitement en présence de liquide ionique. Il s'est probablement oxydé lorsque le caoutchouc a été traité aux micro-ondes, traitement qui avait été effectué sous air.

Le taux de dévulcanisation mesurés par gonflement du SBRP 440 est d'environ 68%, par contre, les analyses EDX ont montrées que cet échantillon n'a perdu que 21% de son soufre. Ce constat montre que la dévulcanisation est un mécanisme complexe qui, à la fois, provoque l'oxydation d'une certaine fraction du soufre présent dans le matériau mais aussi des réactions complexe de la fraction restante.

Ces réactions découlent essentiellement de la rupture des ponts sulfuriques créent lors de la vulcanisation. La rupture de ces ponts peut conduire à la formation de radicaux libre, à la formation de nouvelle liaison de réticulation et à la formation de soufre cyclique comme l'avait signalé Levin et *al.*[174] pour justifier l'augmentation de la transition vitreuse des caoutchoucs après dévulcanisation. Toute ses observations semblent aller dans le sens du schéma réactionnel définit par Mouri et *al.*[97].

VII. Conclusion

L'utilisation des liquides ioniques dans la dévulcanisation des caoutchoucs par énergie micro-onde peut réduire significativement les temps de traitement, et donc, de l'énergie nécessaire à la dévulcanisation. En effet, grâce leurs bonnes absorption de l'énergie des micro-ondes, les liquides ioniques augmentent la vitesse de chauffage et contribuent à l'homogénéisation de la température de la poudrette de caoutchouc. Cependant, le choix du liquide ionique doit être fait en fonction de son affinité avec le type d'élastomère à traiter. Certains liquides ioniques peuvent dégrader le caoutchouc lorsqu'ils sont traités aux micro-ondes.

Dans cette ce travail, nous avons utilisé deux types de liquide ionique pour tenter d'optimiser la dévulcanisation du SBR par micro-ondes : le pyrrolidinium hydrogène sulfate et le Triéthylamonium para-toluène sulfonâtes.

La dévulcanisation optimale a été obtenue sur de la poudrette imbibée de Pyrrolidinium-hydrogène-sulfate et exposée à une densité d'énergie de 440 Wh/Kg. Elle atteint environ 47% tandis que la poudrette seule exposée à la même densité d'énergie n'est dévulcanisée que de 10%. Ce résultat prouve que l'utilisation de ce type de liquide mélangé en petite quantités avec le caoutchouc augmente la température du mélange et favorise la dévulcanisation du caoutchouc.

L'utilisation du Triéthylamonium para-toluène sulfonâtes semble aussi favoriser le processus de dévulcanisation mais dans une moindre proportion. De plus, ce liquide semble dégrader le matériau, en raison probablement de sa réaction avec le polymère du caoutchouc.

Lors de la dévulcanisation aux micro-ondes du caoutchouc vulcanisé au soufre, des réarrangements intramoléculaires des fragments de chaînes et des ponts sulfuriques brisés se produisent en raison et de l'oxydation des différents éléments chimiques, avec l'augmentation de la température à l'air libre.

Les essais de gonflement, l'évolution de la température de transition vitreuse du caoutchouc recyclé et les analyses EDX ont mis en évidence que malgré le traitement de dévulcanisation,

une quantité non négligeable de soufre reste toujours dans la structure du caoutchouc sous différentes formes : réticulée, radicaux libres ou fixant un hydrogène.

Le mélangeage mécanique des caoutchoucs réduit leur densité de réticulation, ce traitement mécanique amplifie la dévulcanisation des caoutchoucs déjà dévulcanisé au Micro-onde sans une dégradation notable des chaînes du caoutchouc.

Les matériaux les mieux dévulcanisés présentent des valeurs de la viscosité Mooney relativement plus faibles. Ces matériaux sont donc de bons candidats pour être réutilisés seuls ou mélangés au caoutchouc cru pour fabriquer des produits de grande valeur ajoutée.

Chapitre IV : Comportement mécanique du caoutchouc recyclé

I. Introduction

Pour mieux évaluer la pertinence du traitement de dévulcanisation mis en œuvre dans cette étude, nous analyserons dans ce chapitre certaines caractéristiques des matériaux revulcanisés obtenus en mélangeant le caoutchouc ayant subi les traitements de dévulcanisation avec le SBR cru, à différentes proportions.

Nous commencerons par une description de la procédure de fabrication et de vulcanisation de ces mélanges puis, nous étudierons la densité de réticulation des revulcanisats ainsi que leurs propriétés mécaniques. L'objectif, ici, est de relier le comportement mécanique des revulcanisats à la microstructure du matériau.

II. Fabrication de des éprouvettes :

II.1 fabrication des mélanges :

Pour commencer, nous avons élaboré des mélanges à base de SBR cru dans laquelle sont introduits, à des fractions massiques de {10%, 20%, 30%, 40%, 60%, 80%} de caoutchouc recyclé précédemment (MSBR, MSBR 440 et MSBRP 440).

Le mélangeage a été effectué à l'aide d'un mélangeur à cylindres. Les mêmes temps, température et vitesse de mélangeage ont été adoptés pour tous les mélanges. Les mixtures obtenues ont été ensuite calandrés pour obtenir des plaques de 2 mm d'épaisseur puis vulcanisées.

II.2 vulcanisation des mélanges :

La vulcanisation a été effectuée dans un moule rectangulaire sous une presse hydraulique, à 170°C pendant 7 minutes, suivant la courbe de vulcanisation du SBR.

Les mélanges n'ont pas été reformulés et donc aucun additif n'a été ajouté aux différents mélanges (agent vulcanisant, accélérateurs, plastifiants etc...). La vulcanisation est donc uniquement liée au soufre présent dans le caoutchouc cru et à l'éventuel soufre résiduel présent dans le caoutchouc recyclé.

Nous appellerons dans la suite de ce travail par SBR-R le caoutchouc fabriqué à partir du SBR cru et du MSBR, SBR-MO-R le caoutchouc fabriqué à partir du SBR cru et du MSBR 440 et enfin par SBRP-MO-R le caoutchouc fabriqué à base de SBR cru et du MSBRP 440.

Les fractions massiques en mélange dévulcanisé et mélange cru dans le caoutchouc recyclé seront données comme suit : Mélange dévulcanisé/mélange cru suivi des fractions utilisés. A titre d'exemple, nous appellerons « SBRP-R/SBR (10/80) », le mélange à 10% de MSBRP 440 et de 80% de SBR cru.

Un traitement de post-cuisson a été effectué sur l'ensemble des revulcanisats afin d'homogénéiser et de finaliser leur vulcanisation, cette opération a été réalisée dans une étuve sous vide, à une température de 160°C pendant 4 heures.

III. Densité de réticulation

La densité de réticulation des différents caoutchoucs a été déterminée en utilisant les deux techniques décrites précédemment dans le chapitre II- paragraphe VIII, basées sur des essais de gonflement et des essais mécaniques de traction.

III.1 Méthode de gonflement à l'équilibre

Les mesures de gonflement sont souvent utilisées pour caractériser les réseaux élastomères par immersion de l'élastomère dans un solvant adéquat. Le gonflement du matériau dépend des interactions entre le solvant et le polymère ainsi que de la longueur des chaînes entre les nœuds de réticulation.

Nous avons plongé ~1 g de chacun des revulcanisats, dans du cyclohexane, en suivant le protocole décrit dans la chapitre II – paragraphe VIII.1. La densité de réticulation est ensuite évaluée à partir de la relation de Flory-Rehner [1] (Equation II.15).

La Figure IV.1 montre l'évolution de la densité de réticulation des différents revulcanisats en fonction de la quantité de caoutchouc recyclé qu'ils contiennent.

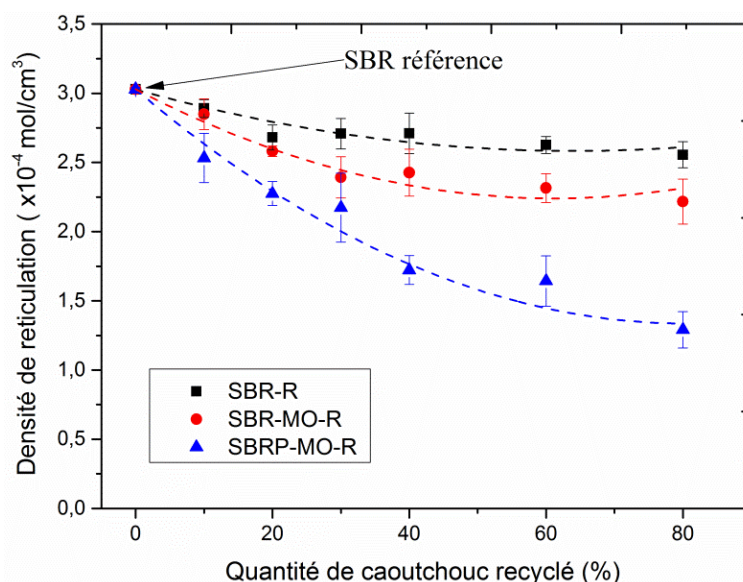


Figure IV. 1. Densité de réticulation mesurée par gonflement à l'équilibre

Nous observons que quelle que soit la nature du caoutchouc recyclé, la densité de réticulation décroît. Cette décroissance est plus importante pour les mélanges de MSBRP 440/SBR, ce qui est en accord avec les résultats obtenus dans le chapitre III, à savoir, la revulcanisation du MSBRP 440 (Figure III.27) et la quantité de soufre qu'il contient (Figure III.31).

Ces résultats ont indiqué que le caoutchouc dévulcanisé au Micro-onde en présence de Pyrrolidinium hydrogène sulfate ne réagit pas à la vulcanisation, phénomène que nous avons attribué à la formation des sulfures cycliques lors du traitement de dévulcanisation, à l'absence d'accélérateur et à la réduction de la quantité de soufre dans ce mélange démontrée par des analyses EDX (Chapitre III, paragraphe VI.3).

L'évolution de la densité de reticulation du SBR-R montre une légère décroissance par rapport à celle du SBR de référence et ce, malgré la faible réaction à la vulcanisation du MSBR. Ce résultat nous laisse penser que la poudrette régénérée mécaniquement est constituée de petites entités de caoutchouc vulcanisé, qui sont le produit de la régénération, et qui réagissent avec le SBR cru sans trop se mélanger. Cette hypothèse est en accord avec les mesures de la viscosité des mélanges du chapitre III, Figure III.26.

La densité de reticulation du SBR-MO-R présente une décroissance intermédiaire ce qui est probablement lié à la présence des mêmes entités de caoutchouc vulcanisé comme c'était le cas du SBR-R d'une part et à la dévulcanisation causée par le traitement au Micro-onde d'autre part.

III.2 Méthode mécanique

Pour vérifier la pertinence des mesures par gonflement des différentes évolutions de la densité de reticulation, celle-ci a été aussi déterminée à partir d'essais mécaniques décrits dans le chapitre II – paragraphe VIII.2. Cette quantification a été faite sous l'hypothèse d'un réseau parfait, en se basant sur la relation de l'élasticité caoutchoutique valable aux petites déformations. Le calcul du module élastique de chaque matériau a été calculé à partir des courbes contraintes-déformations en traction, en utilisant le modèle théorique d'Ogden.

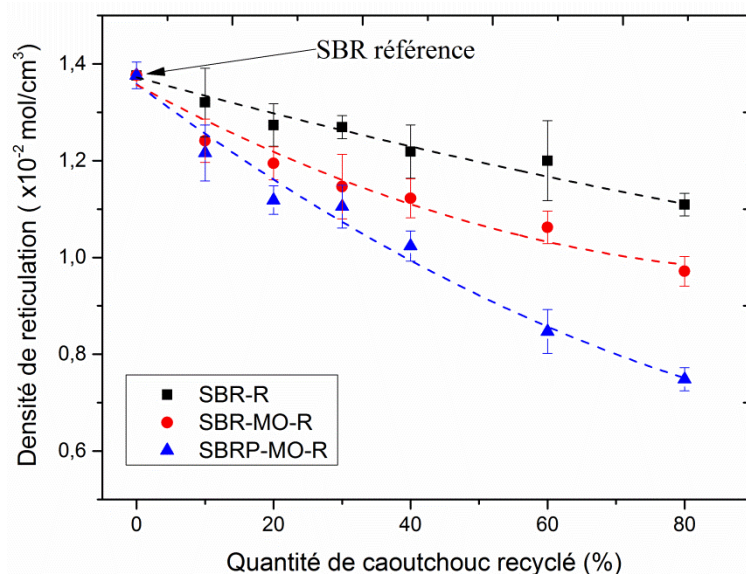


Figure IV. 2. Densité de réticulation déterminée à partir des essais de traction

La Figure IV.2 montre l'évolution de la densité de réticulation des différents mélanges en fonction de la quantité de caoutchouc recyclé.

Les allures des courbes ont les mêmes tendances que celles observées pour les densités de réticulation évaluées par la méthode de gonflement, cependant, on constate une nette divergence entre ces deux méthodes d'un point de vue quantitatif.

III.3 Comparaison des deux méthodes

Pour comparer de manière plus fine les deux méthodes de calcul de densité de réticulation décrites précédemment, nous avons tracé les valeurs obtenues par la méthode mécanique en fonction de celles obtenues par la méthode de gonflement (Figure IV.3).

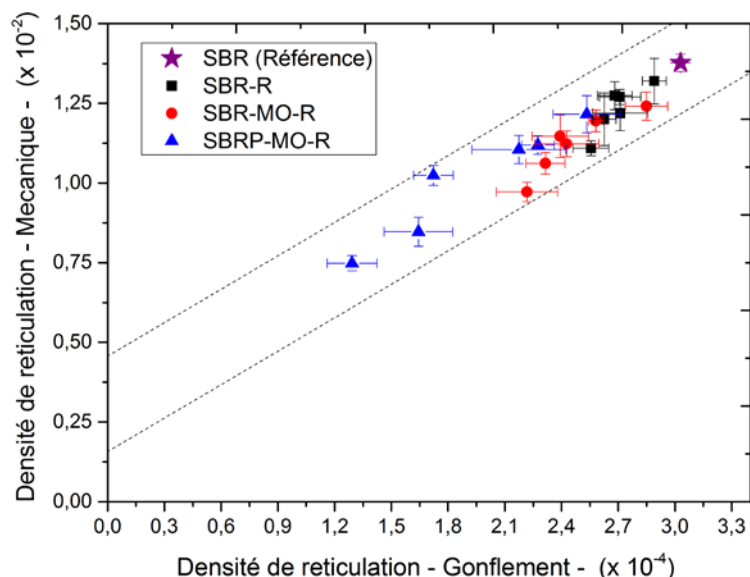


Figure IV. 3. Comparaison des densités de réticulation mesurée par les deux méthodes.

Les résultats obtenus par ces deux techniques pour les différents caoutchoucs montrent que les allures qu'elles décrivent sont presque identiques, cependant, les valeurs mesurées sont nettement différentes.

La différence des valeurs mesurées peut être attribuée à la présence de nœuds physiques présents dans le réseau macromoléculaire du caoutchouc. En effet, la densité de réticulation mesurée par la méthode de gonflement ne tient compte que des nœuds chimiquement liés (ponts sulfuriques). En revanche, la méthode mécanique tient compte à la fois des nœuds chimiquement liés (ponts sulfuriques) et physiquement liés (enchevêtrements des chaînes les unes par rapport aux autres). La Figure IV.4 montre les différents nœuds présents dans la structure du caoutchouc.

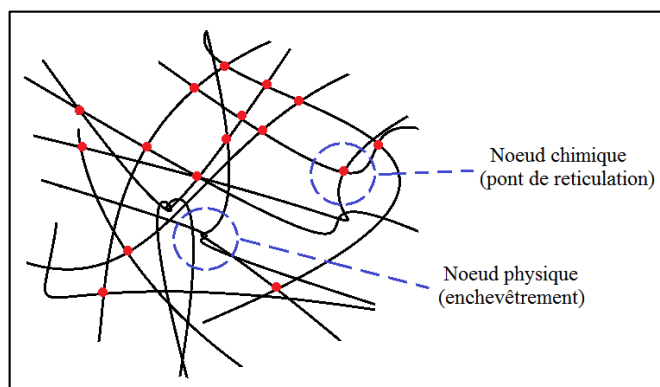


Figure IV. 4. Différents nœuds présents dans la structure du caoutchouc

En plus de l'influence des enchevêtrements, la vitesse à laquelle les essais de traction ont été effectués peut impacter considérablement les valeurs de la densité de réticulation. En effet, le module élastique des caoutchoucs augmente avec l'augmentation de la fréquence de sollicitation, ce qui conduit à l'augmentation des densités de réticulation mesurées.

La suppression de la contribution des effets dynamiques en utilisant des essais quasi statiques aurait tendance à baisser les valeurs des modules élastiques, ce qui réduira les densités de réticulation mesurée et les rapprocherait de celle mesurée par des essais de gonflement. A titre d'exemple, Matzen et al [153] avait utilisé une vitesse inférieure à 10^{-3} pour déterminer la densité de réticulation du réseau du SBR par des mesures de contraintes/déformations.

L'autre paramètre qui peut expliquer cette différence entre les deux méthodes est la présence de charges dans le caoutchouc. En effet, la présence de charges conduit à mesurer une plus forte densité de réticulation apparente en raison d'interactions charge/matrice supplémentaires. Ces charges se comporteront comme des nœuds de réticulation et vont donc s'opposer au gonflement du polymère.

Kraus [176] a démontré que les gonflements de la matrice non chargée et de la même matrice chargée sont différents à cause de la présence des particules de charge. Il a alors proposé de l'équation de Flory-Rehner.

Dans ce travail, la correction de Kraus n'a pas été apportée pour corriger les densités de réticulation mesurées par gonflement étant donné que les échantillons possèdent la même quantité de charge. Les densités de réticulation mesurées sont donc valables uniquement pour la comparaison entre les différents échantillons mais ne présentent donc pas les densités de réticulation réelles des échantillons.

IV. Comportement mécanique

IV.1 Essais en statique :

a) Traction uniaxiale

Des essais de traction ont été effectués suivant la norme ISO-37 sur des éprouvettes de type H2 suivant le protocole décrit en chapitre II, paragraphe III.1.a. Les éprouvettes ont été découpées dans les plaques obtenues par moulage par compression, parallèlement à la direction de calandrage, au moyen d'un emporte-pièce.

Les essais ont été conduits jusqu'à la rupture des éprouvettes, après chaque essai, la contrainte à la rupture (σ) et la déformation à la rupture (ϵ_r) sont enregistrées. Les courbes contraintes en fonction des déformations sont montrées sur la Figure IV.5 pour les différents mélanges caoutchouc.

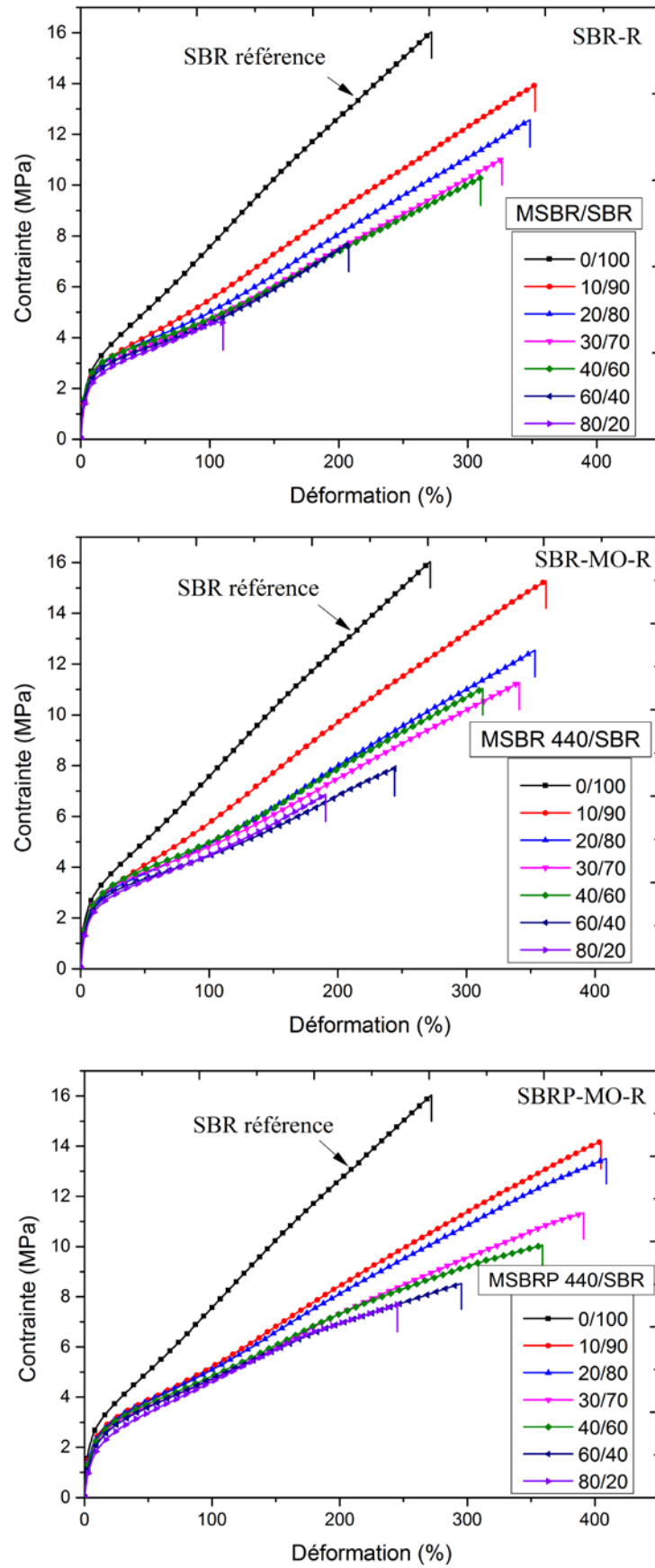


Figure IV. 5. Courbes de traction des différents échantillons.

Les courbes de réponse contrainte-déformation montrent une chute de la rigidité du matériau pour toutes les éprouvettes testées dès l'ajout d'une faible (10%) fraction de caoutchouc recyclé. Cette chute s'atténue à mesure que la proportion de caoutchouc recyclé ajouté dans le mélange augmente. Ce résultat s'explique par la diminution de la densité de réticulation des revulcanisats, confirmée par les mesures effectuées précédemment.

Les propriétés ultimes obtenues à partir de ces essais sont montrées respectivement sur les Figures IV.6 et IV.7.

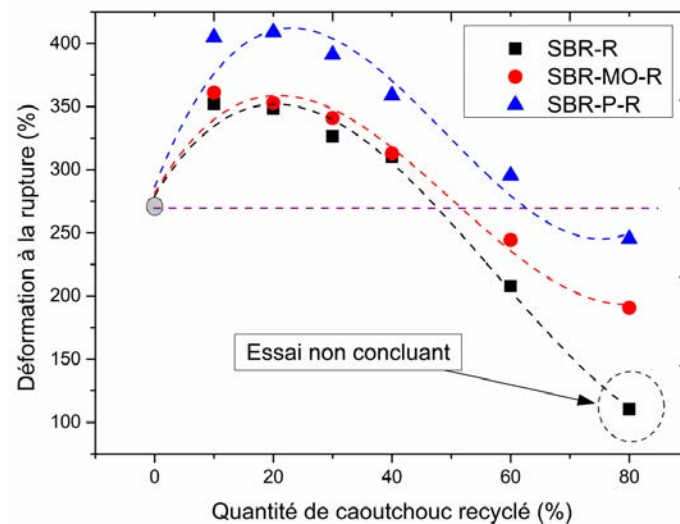


Figure IV. 6. Déformation ultime en fonction de la fraction massique du SBR recyclé.

Les tendances des courbes des évolutions de déformation à la rupture en fonction de la fraction massique du caoutchouc recyclé sont similaires. Cependant, les déformation à la rupture des caoutchoucs fabriqués à partir des poudrettes dévulcanisées au Micro-onde en présence de liquide ionique sont systématiquement supérieures à celle des caoutchoucs obtenus en mélangeant le SBR recyclé mécaniquement. Les déformations ultimes des éprouvettes fabriquées à partir des poudrettes recyclées uniquement par Micro-onde, ont quant à elle des positions intermédiaires.

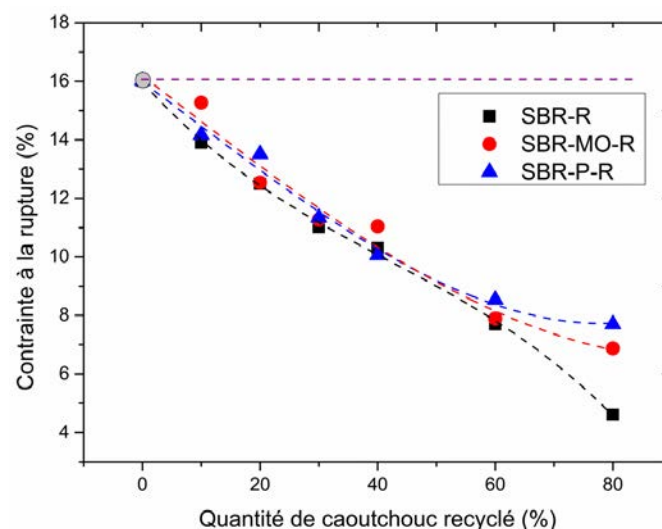


Figure IV. 7. Contrainte ultime en fonction de la fraction massique du SBR recyclé.

La baisse de la contrainte ultime en fonction de la fraction en caoutchouc recyclé est pratiquement identique pour toutes les éprouvettes, exceptée celle du SBR-R/SBR (20/80) qui présente une contrainte plus faible que les autres. Ce résultat est à prendre avec précaution à cause de la surface des plaques fabriquées avec 80% de caoutchouc recyclé mécaniquement (Figure. IV.8). En effet, cette surface est ridée et présente une multitude de fissures ce qui peut affecter considérablement les caractéristiques mécaniques ultimes de ce caoutchouc.

La surface ridée est la conséquence d'une viscosité assez importante du caoutchouc qui provoque une difficulté de moulage.

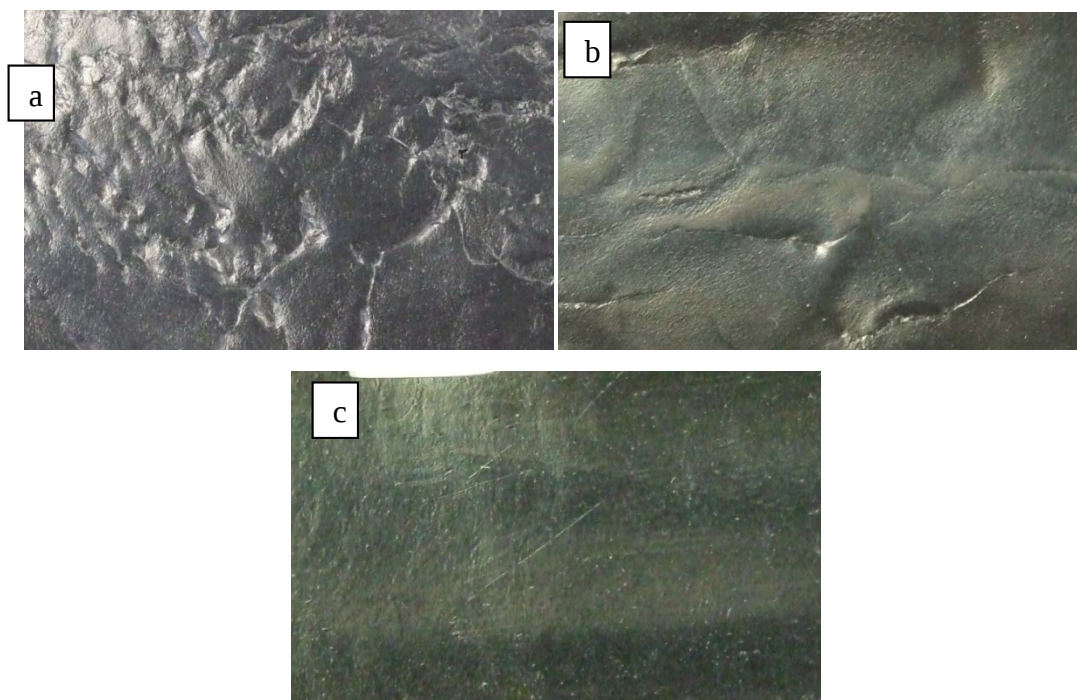


Figure IV. 8. Etat de surface des vulcanisâts fabriqués avec 80% de caoutchouc recyclé :
a) SBR-R, b) SBR-MO-R et c) SBR-P-R

Pour mieux comprendre l'évolution de ces différentes caractéristiques, nous avons analysé l'évolution des propriétés mécaniques des différents matériaux en fonction de leurs densités de réticulation. Les variations de la déformation à la rupture et de la contrainte à la rupture sont représentées, en fonction de la densité de réticulation, respectivement sur les figures IV.9 et IV.10.

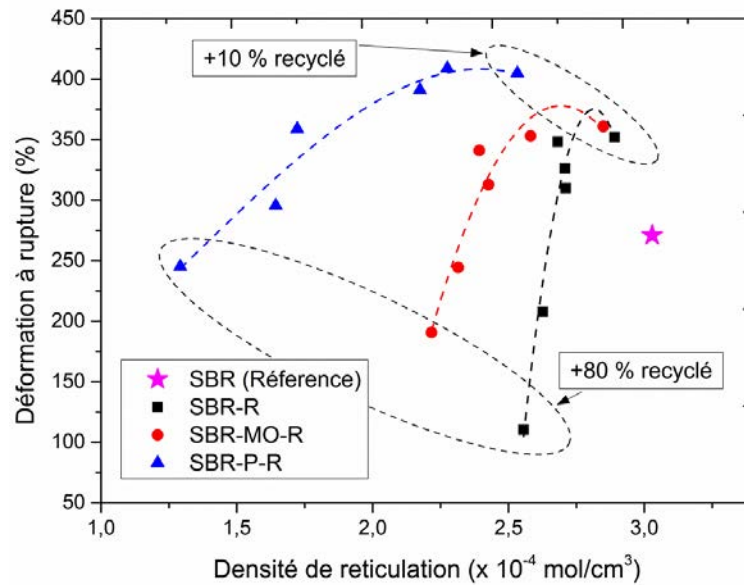


Figure IV. 9. Déformation ultime en fonction de la densité de réticulation.

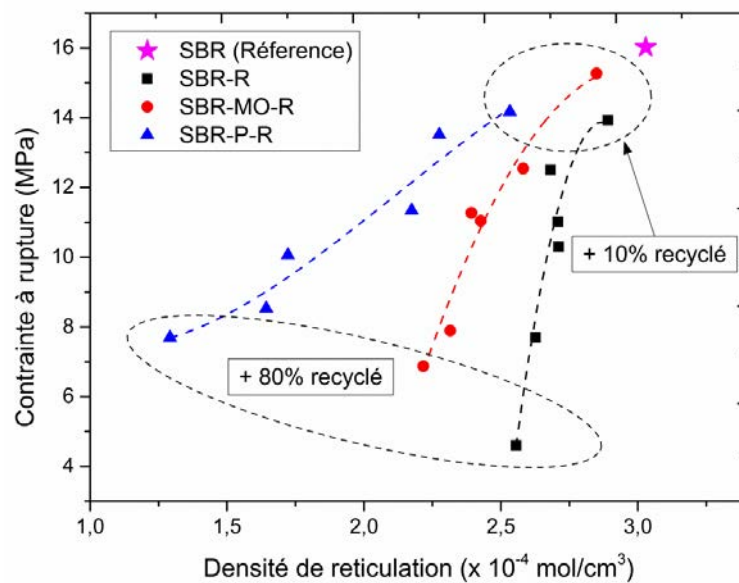


Figure IV. 10. Contrainte ultime en fonction de la densité de réticulation.

Les évolutions de la déformation ultime et de la contrainte ultime sont approximées avec une courbe de tendance de type polynomiale d'ordre 2.

Nous constatons que les évolutions des caractéristiques ultimes ne dépendent pas uniquement de la densité de réticulation, autrement on aurait eu des courbes qui se superposent quelque soit le moyen de recyclage comme le décrit la courbe de l'évolution des caractéristiques mécaniques des élastomères en fonction de leurs densités de réticulations (Cf. chapitre. I figures. I.15).

La variation de ces évolutions dépend aussi de la façon dont le caoutchouc a été traité et peut être alors imputée à la dégradation de la structure du SBR qui varie selon le mode de recyclage.

En effet, si l'on se réfère à une densité de réticulation donnée, les caoutchoucs les mieux dévulcanisés avant malaxage mécanique présentent de meilleures caractéristiques mécaniques.

Ce constat nous permet de dire que la dévulcanisation aux micro-ondes permet de sauvegarder le réseau du caoutchouc tout en réduisant sa densité de réticulation ce qui permet d'obtenir des caractéristiques mécaniques intéressantes après revulcanisation.

La poudrette traitée aux micro-ondes, avec une densité de 440 Wh/kg en présence de liquide ionique, avait présenté d'après les courbes d'Horikx une meilleure dévulcanisation qui a un impact direct sur la sauvegarde des caractéristiques mécaniques des caoutchoucs recyclés.

IV.2 Essais en dynamique

a) Balayage en déformation

Les essais de balayage en déformation ont été réalisés avec un viscoanalyseur de type Metravib sous une fréquence de 1 Hz et une déformation croissante allant de 10^{-4} et 2.10^{-2} .

Les courbes des modules de conservation en fonction des taux de déformation de chaque éprouvette sont montrées sur la figure IV.11, pour les différents caoutchoucs recyclés.

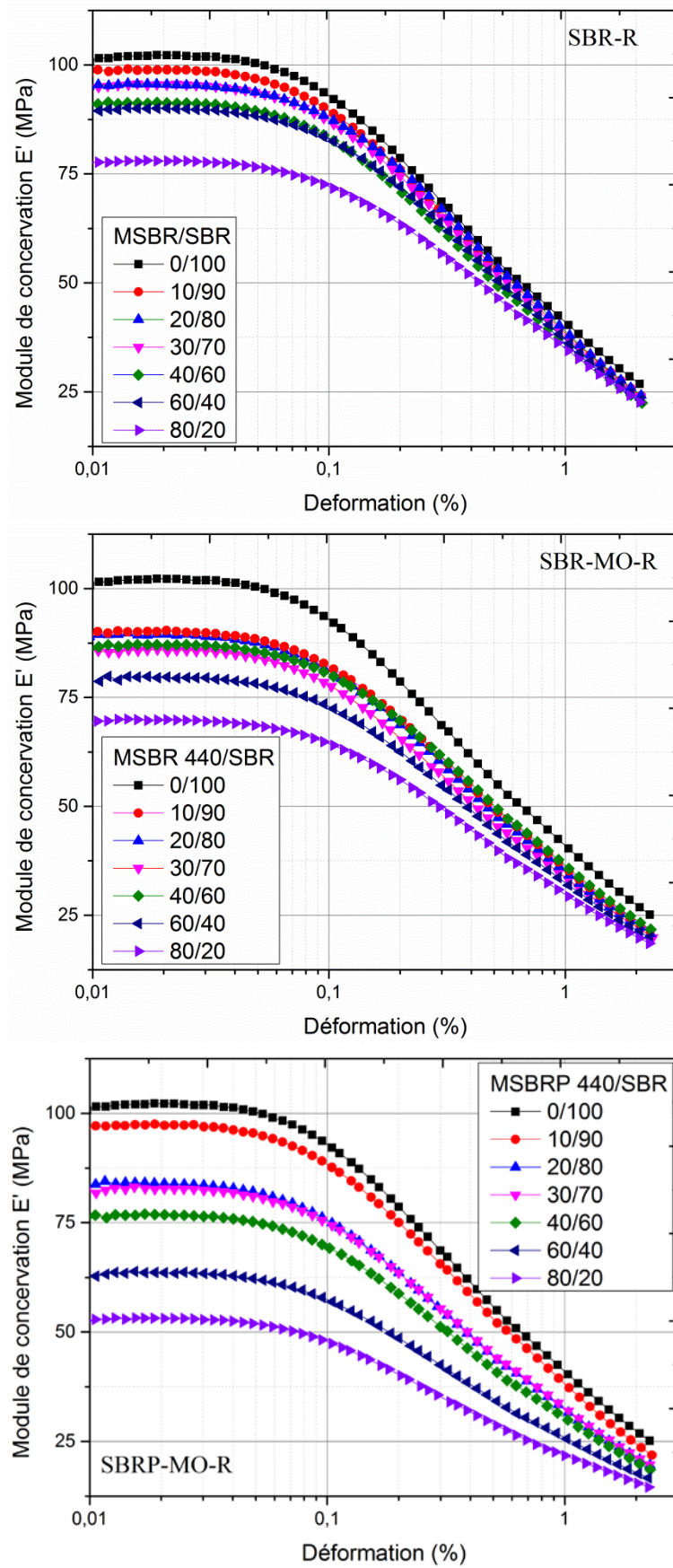


Figure IV. 11. Module de conservation (E') des échantillons.

D'autre part, la dissipation (rapport entre la composante visqueuse et la composante élastique du module complexe et, représentant l'énergie de déformation non stockée et convertie en chaleur) diminue quand la densité de réticulation augmente

Malgré la fragilité des ponts polysulfures vis-à-vis du vieillissement thermique, ils deviennent un atout précieux pour les propriétés dynamiques des élastomères vulcanisés. En effet, les réseaux formés de ponts polysulfures présentent de meilleures propriétés mécaniques que les réseaux constitués de ponts mono sulfures

Le renforcement mécanique (en termes de module) est lié à la présence de la phase rigide (effet hydrodynamique) et aux interactions entre les charges (agglomération) et entre la charge et la matrice (polymère lié). Cependant, la fraction massique de la charge des différents échantillons analysés est la même comme nous l'avons montré dans le chapitre III par des essais thermogravimétriques.

La différence de modules des différentes éprouvettes ne peut donc être liée à la charge mais à leurs différentes densités de réticulation.

Les principaux résultats du module de conservation, calculé sur la partie linéaire des courbes de balayage en déformation, obtenus pour les différentes éprouvettes sont récapitulés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV. 1. Module de conservation (E') calculé sur le plateau élastique du caoutchouc.

Fraction du recyclé (%)	Module de conservation (MPa)		
	SBR-R	SBR-MO-R	SBRP-R
0	102	102	102
10	98.8	89.9	97.3
20	95.3	89.4	83.7
30	95	85.8	82.7
40	91.2	87.1	76.6
60	89.8	79.5	63.4
80	77.9	69.7	53.1

Le module de conservation décroît en fonction de la fraction massique du caoutchouc recyclé. Ce constat corrobore les mesures de densités de réticulation et confirme notre hypothèse.

Les courbes relatives aux facteurs de pertes des mêmes essais sont montrées sur la figure. IV.12

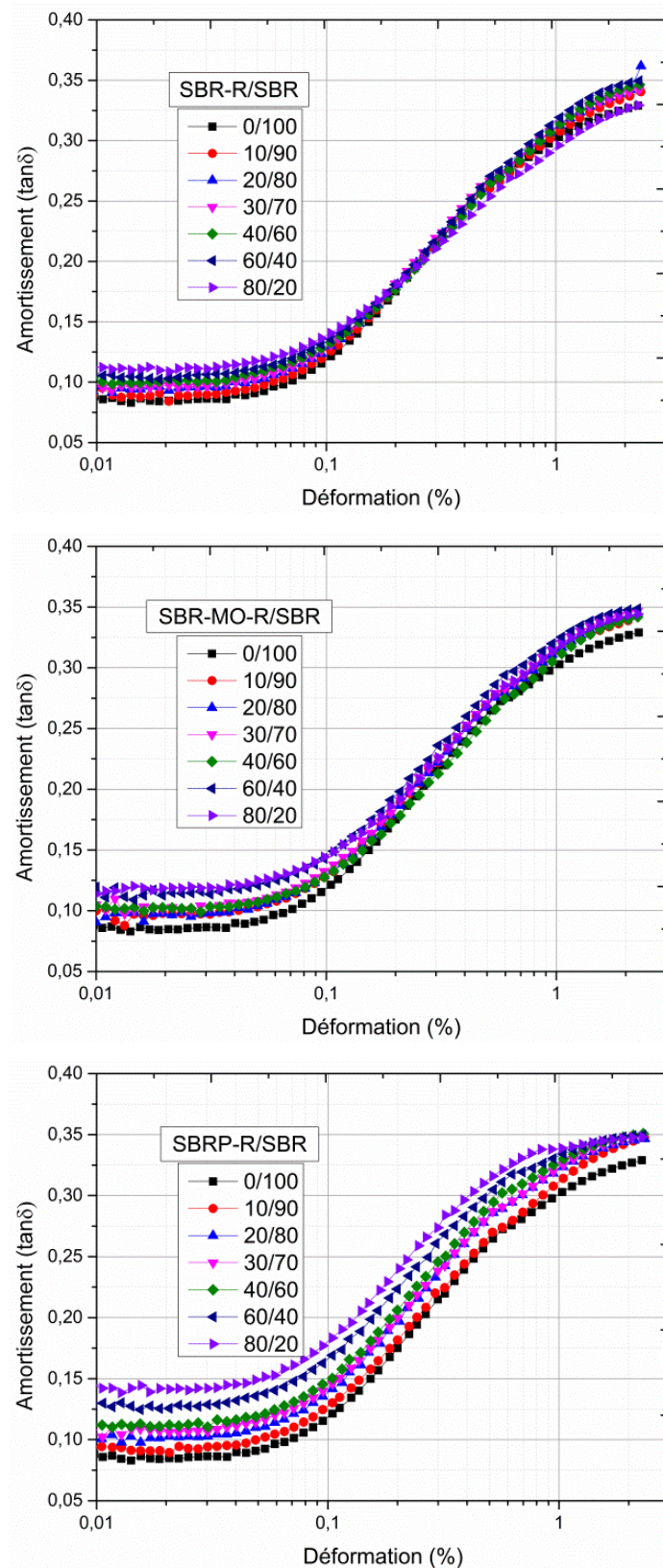


Figure IV. 12. Facteur de perte ($\tan(\delta)$) des mélanges secondaires.

Le facteur de perte $\tan \delta$ est plus grand également dans le cas des éprouvettes fabriquées avec les mélanges de poudrettes dévulcanisées au micro-onde en présence de liquide ionique. Cette augmentation du facteur de perte est fonction de la fraction massique du caoutchouc recyclé.

L'augmentation du facteur de perte est liée à l'augmentation du frottement interne des chaînes macromoléculaires en présence des charges. La faible densité de réticulation augmente les degrés de liberté des chaînes polymère et donc de ces frottements internes.

Ces différents résultats montrent que la dévulcanisation a fait perdre au caoutchouc une quantité importante d'agent de vulcanisation et la reformulation du caoutchouc après sa dévulcanisation par micro-onde s'avère donc nécessaire pour obtenir des caractéristiques mécaniques intéressantes.

Essai de relaxation

Les polymères sont des substances macromoléculaires constitués d'un assemblage de plusieurs motifs (monomère). L'association des atomes dans les macromolécules est due à des forces de liaisons chimiques. Ces macromolécules peuvent aussi être liées physiquement les unes aux autres par des enchevêtrements.

Les essais de relaxation sont réalisés dans le but de caractériser la viscoélasticité des matériaux, c'est-à-dire évaluer l'effet de la vitesse de sollicitation sur le comportement mécanique d'un matériau.

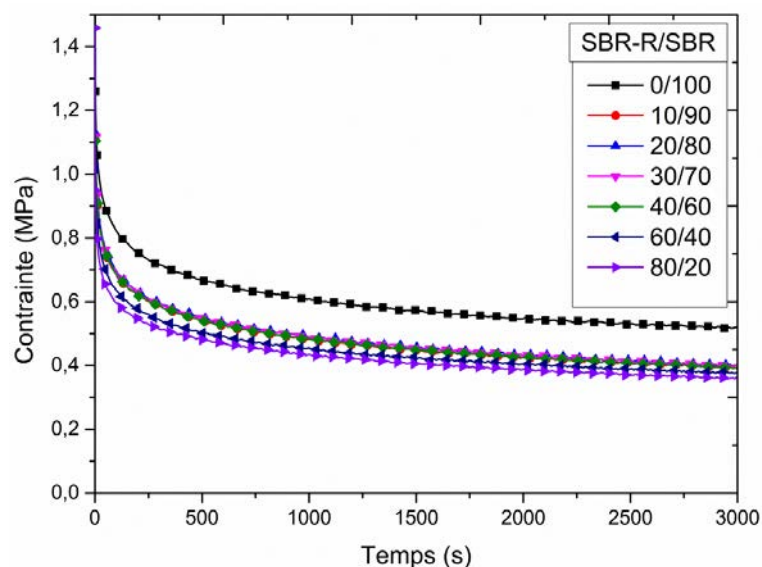
Ces essais ont été effectués sur des éprouvettes lanières, à l'aide d'une machine électromécanique de type Metravib VA 4000 choisie pour son asservissement fiable.

Pour la mise en charge durant ces essais, on suppose que le temps est la variable prépondérante qui pilote la vitesse de relaxation et dans ce cas la mise en charge se fait pendant une durée fixée quelle que soit l'éprouvette testée.

Le principe est d'atteindre les différents paliers d'allongement au même temps. Ce temps est optimisé à 0,56 s pour éviter une surcharge à la fin de mise en charge (over-shoot) qui se produit lors des sollicitations rapides à cause de l'inertie de la machine.

- **Relaxation à 1% de deformation**

La Figure IV.13 illustre les courbes de relaxation pour les différents matériaux pour un taux d'allongement imposé égal à 1%.



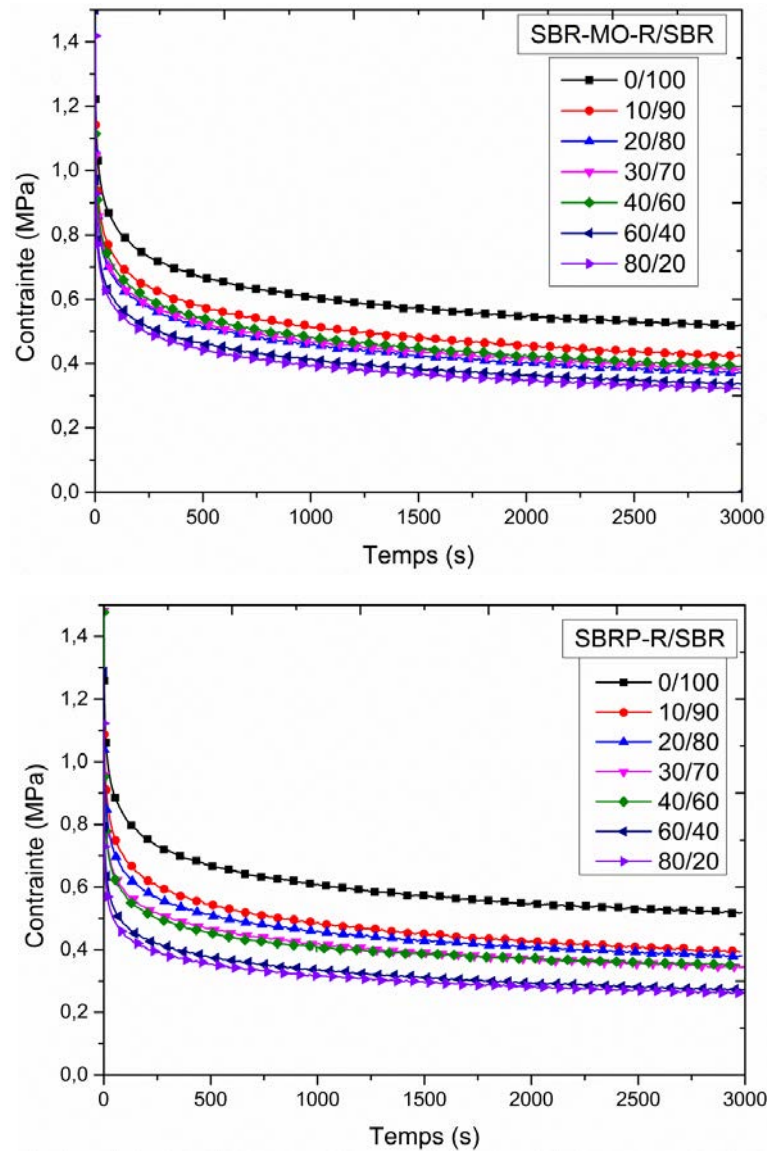


Figure IV. 13. Courbes de relaxation des mélanges secondaires.

Nous pouvons décomposer les courbes de relaxation en deux phases : une relaxation au temps court et une relaxation au temps long, comme illustré sur la Figure ... pour le cas du SBR.

La première relaxation est caractérisée par la contrainte initiale σ_i , la contrainte de la fin de la première relaxation σ_1 et du temps nécessaire entre ces deux contraintes. Nous pourrions alors calculer les vitesses de relaxation en divisant la différence de la contrainte par le temps. La deuxième relaxation débute à la fin de la première relaxation et se termine au bout de 3000 secondes, cette contrainte sera noté contrainte finale σ_f (figure. IV.14). cette Figure montre une présentation en échelle semi-logarithmique afin de mieux identifier les deux zone de relaxation.

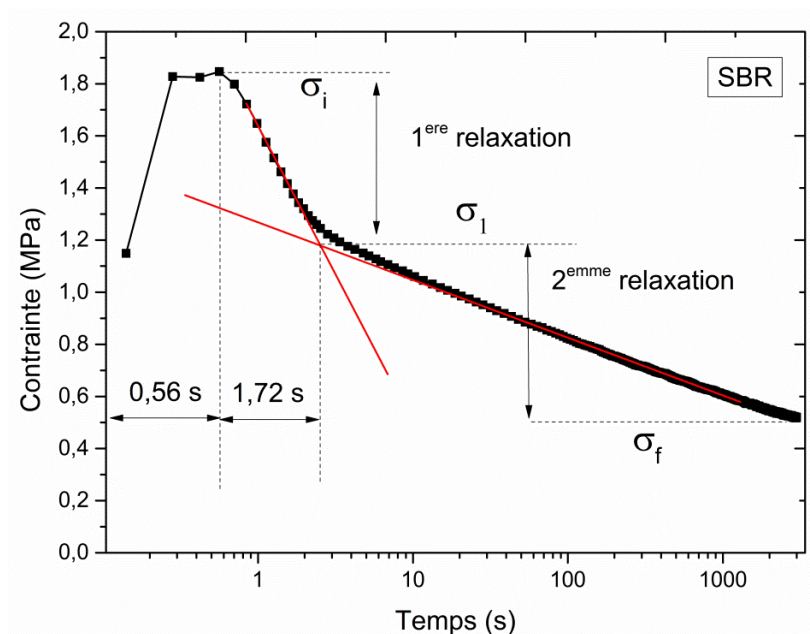


Figure IV. 14. Courbes de relaxation du SBR avec une déformation imposée de 1%.

Les valeurs de ces différents paramètres sont rapportées dans le tableau. IV.2.

Par conséquent, les ponts inter-chaînes vont se rompre avant les liaisons C–C du squelette de la chaîne principale, et pourront ensuite se reformer à un autre endroit du réseau macromoléculaire pour s’accommoder des contraintes. Ce mécanisme confère au matériau vulcanisé de bonnes propriétés à la rupture associées à une grande capacité à relaxer les contraintes et à fluier. C’est le cas des matériaux obtenus par vulcanisation conventionnelle qui sont capables de relaxer les contraintes internes par destruction des ponts polysulfures. Le gain en stabilité thermique se fait donc au détriment des performances mécaniques de ces matériaux

Tableau IV. 2. Différents paramètres de la première relaxation.

1ere relaxation					
	fraction massique	initiale		finale	
		temps (s)	contrainte σ_i	temps (s)	contrainte σ_1
SBR-R	0	0,56	1,84	2,28	1,23
	10	0,56	1,65	2,14	1,08
	20	0,56	1,72	2,14	1,11
	30	0,56	1,71	2,2	1,09
	40	0,56	1,74	2,16	1,09

SBR-MO-R	60	0,56	1,61	2,16	1,01
	80	0,56	1,46	2,145	0,94
	0	0,56	1,84	2,28	1,23
	10	0,56	1,69	2,17	1,12
	20	0,56	1,62	2,11	1,06
	30	0,56	1,66	2,1	1,07
	40	0,56	1,68	2,11	1,09
	60	0,56	1,49	2,12	0,96
SBRP-R	80	0,56	1,41	2,12	0,93
	0	0,56	1,84	2,28	1,23
	10	0,56	1,69	2,28	1,08
	20	0,56	1,63	2,2	1,02
	30	0,56	1,46	2,06	0,94
	40	0,56	1,46	2,17	0,92
	60	0,56	1,25	2,26	0,78
	80	0,56	1,12	2,17	0,73

Les contraintes finales obtenues sur chaque échantillons au bout de 3000 secondes ainsi que les rapports de ces contraintes à la contrainte initiale atteinte dans chaque essai à $t = 0.56$ seconde sont rapportées dans le tableau IV.3.

Tableau IV. 3. Différents paramètres de la deuxième relaxation.

Seconde relaxation				
	fraction massique	temps (s)	Contrainte σ_f	σ_f / σ_c
SBR-R	0	3000	0,52	0,423
	10	3000	0,38	0,352
	20	3000	0,4	0,36
	30	3000	0,4	0,367
	40	3000	0,39	0,358
	60	3000	0,37	0,366
	80	3000	0,36	0,383
SBR-MO-R	0	3000	0,52	0,423
	10	3000	0,42	0,375

SBR-P-R	20	3000	0,37	0,349
	30	3000	0,38	0,355
	40	3000	0,39	0,358
	60	3000	0,33	0,344
	80	3000	0,32	0,344
	0	3000	0,52	0,423
	10	3000	0,39	0,361
	20	3000	0,38	0,373
	30	3000	0,34	0,362
	40	3000	0,35	0,38
	60	3000	0,27	0,346
	80	3000	0,26	0,356

L'évolution de la contrainte initiale et finale de relaxation obtenue pour l'ensemble des essais est montrée sur la figure. IV.15.

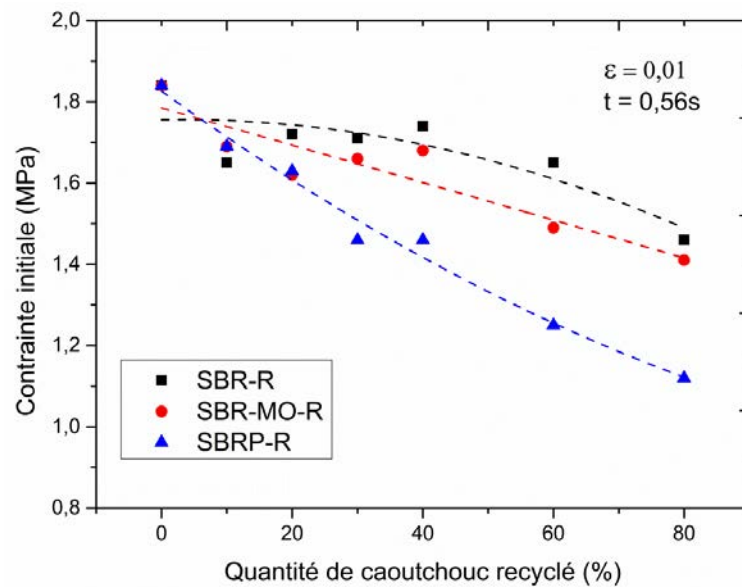


Figure IV. 15. Contraintes initiales en fonction de la fraction massique de SBR recyclé.

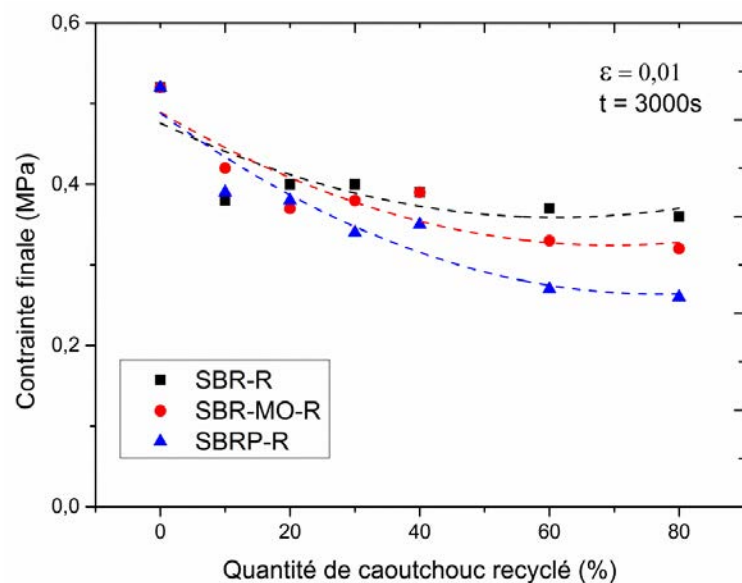


Figure IV. 16. Contraintes finales en fonction de la fraction massique de SBR recyclé.

La contrainte initiale et finale de la relaxation semble être un bon indicateur du taux de vulcanisation.

La Figure IV.15 montre une allure similaire à celle des différentes densités de réticulation mesurées par gonflement et par essai mécanique. En effet, ces courbes peuvent être transformées en module de relaxation en divisant chaque valeur par la déformation initiale imposée. Ce module peut servir pour calculer la densité de réticulation. Nous pouvons donc tracer le rapport de la densité de réticulation avant et après relaxation pour comprendre ce phénomène de relaxation et déterminer les mécanismes mis en jeu.

La Figure IV.16 montre l'évolution du rapport de la contrainte finale sur la contrainte initiale pour les différents échantillons testés, ce rapport peut être comparé à celui de la densité du réseau avant et après relaxation.

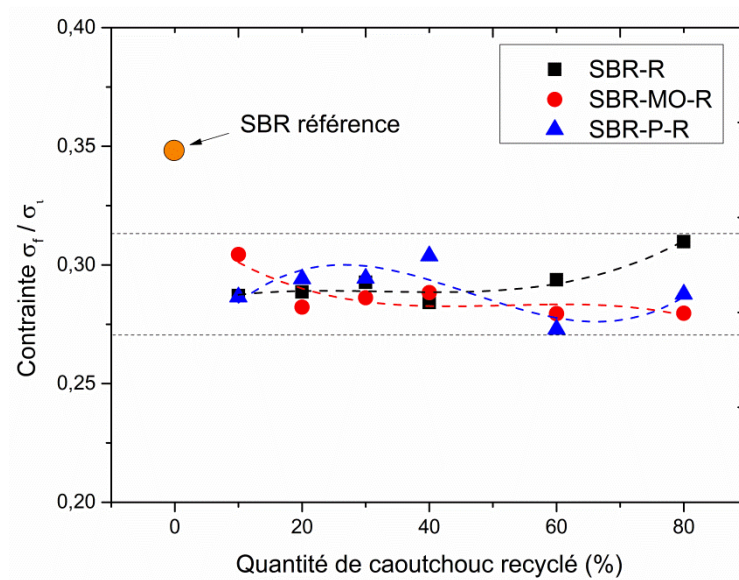


Figure IV. 17. Rapport de la contrainte finale et initiale pour les différents échantillons.

D'après la figure IV.16, le rapport entre la contrainte finale et initiale est du même ordre pour l'ensemble des échantillons qui contiennent du caoutchouc recyclé, il est par contre légèrement supérieur pour le SBR référence.

La faible densité de réticulation des caoutchoucs recyclés peut être la cause de cette différence. En effet, l'écoulement des chaînes macromoléculaires dans le caoutchouc est plus facile lorsque celui-ci est faiblement réticulé, surtout que la déformation imposée est très faible.

- Relaxation à 50% de déformation

Les mêmes essais que les précédents ont été reconduits suivant le même protocole, la seule variable dans cette nouvelle campagne d'essais est la déformation imposée qui est de 50 %.

Les contraintes initiales et finales de l'essai de relaxation à 50 % de déformation sont montrées dans le tableau IV.4.

Tableau IV. 4. Contrainte initiale et finale des essais de relaxations des différents échantillons déformés à 50%.

	SBR-R		SBR-MO-R		SBR-P-R	
fraction massique (%)	σ_i	σ_f	σ_i	σ_f	σ_i	σ_f
0	4,845	2,152	4,845	2,152	4,845	2,152
10	3,921	1,616	3,913	1,571	3,880	1,580
20	3,809	1,596	3,626	1,471	3,753	1,512
30	3,808	1,541	3,767	1,495	3,734	1,439
40	3,589	1,488	3,610	1,410	3,538	1,371
60	3,494	1,446	3,562	1,381	3,583	1,292
80	3,674	1,550	3,573	1,368	3,272	1,156

Les taux de relaxation des différents échantillons sont montrés dans le tableau IV.5. Ces taux sont calculés selon l'équation (1) :

$$Taux\ de\ relaxation\ (\%) = \left(\frac{\sigma_i - \sigma_f}{\sigma_i} \right) * 100 \quad (1)$$

Tableau IV. 5. Taux de relaxation des échantillons à 50% de déformation.

	taux de relaxation (%)		
Fraction du caoutchouc recyclé	SBR-R	SBR-MO-R	SBR-P-R
0	55,590	55,590	55,590
10	58,795	59,847	59,283
20	58,086	59,420	59,728

30	58,531	60,943	61,461
40	58,531	60,943	61,263
60	58,614	61,246	63,945
80	57,805	61,714	64,670

La figure IV.17 montre l'évolution des taux de relaxation des différents échantillons en fonction de la fraction massique en caoutchouc recyclé.

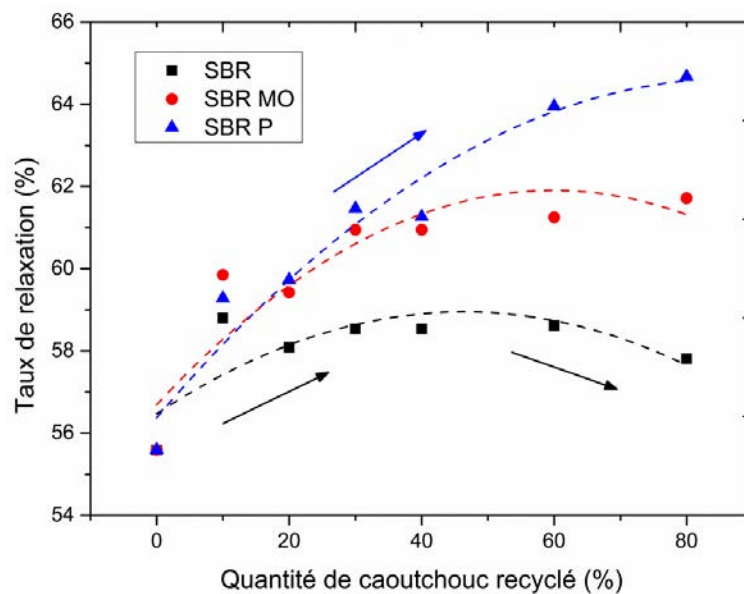


Figure IV. 18. Taux de relaxation en fonction de la fraction massique du SBR recyclé.

L'évolution des taux de relaxations en fonction de la fraction massique du caoutchouc recyclé dépend de la façon donc le caoutchouc a été recyclé. Cette évolution est croissante pour le SBR-P-R et le SBR-MO-R mais tend à se stabiliser pour cette dernière.

Le taux de relaxation des éprouvettes fabriquées avec le caoutchouc recyclé mécaniquement (SBR-R) augmente avec la fraction massique du recyclé jusqu'à une proportion d'environ 40% en masse puis ce taux décroît.

Plus les chaînes sont pontées (résultat de la réticulation) et plus le glissement des molécules les unes par rapport aux autres est réduit. L'augmentation du taux de relaxation du SBR-P-R et SBR-MO-R est donc liée à la décroissance de ce degré de pontage.

Néanmoins, nous observons une baisse du taux de relaxation des contraintes pour les éprouvettes fabriquées avec le caoutchouc recyclé mécaniquement au delà de 40% en masse. Sachant que la densité de réticulation mesurée pour ces échantillons décroît avec la fraction massique du caoutchouc recyclé, nous pouvons donc attribuer cette diminution à la longueur

des chaines macromoléculaires qui est réduite après le recyclage mécanique. Les macromolécules plus courtes se relaxent moins que les longues macromolécules.

Ceci conforte les résultats d'analyse de la dévulcanisation et de la dépolymérisation des caoutchoucs après leur recyclage (cf. chapitre III, Figure III.24) ou, d'après le digramme d'Horikx, les mesures de la dévulcanisation et de la fraction soluble des caoutchoucs recyclés mécaniquement coïncident avec la courbe théorique de la dépolymérisation (rupture aléatoire des chaines macromoléculaires).

Dans le paragraphe suivant, nous ne nous intéresserons qu'à la contrainte finale de relaxation pour les différents échantillons. Nous avons calculé la différence de la contrainte de relaxation des différents échantillons et de celle du caoutchouc non recyclé (SBR) en utilisant l'équation (2).

$$\text{Diff de cont de relaxation (MPa)} = (\sigma_{f(\text{reference})} - \sigma_{f(\text{recyclé})} \quad (2)$$

L'évolution de cette différence est montrée sur la figure IV.18.

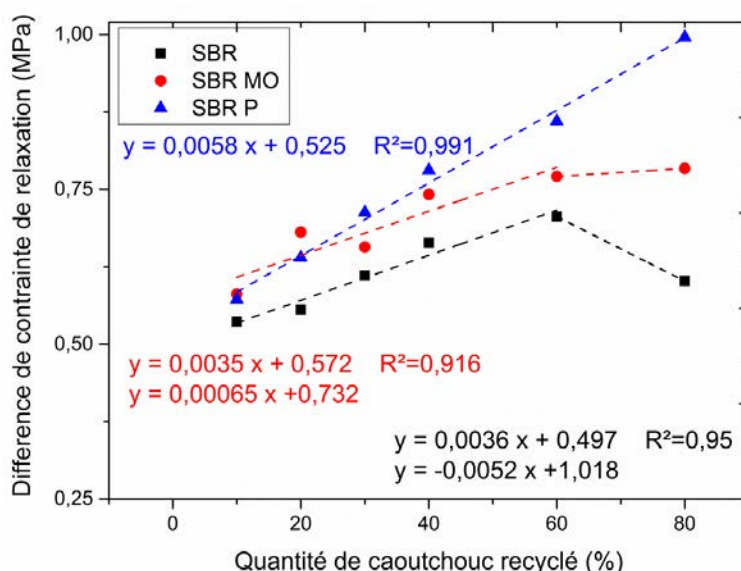


Figure IV. 19. Différence de contrainte de relaxation en fonction de la fraction de SBR recyclé.

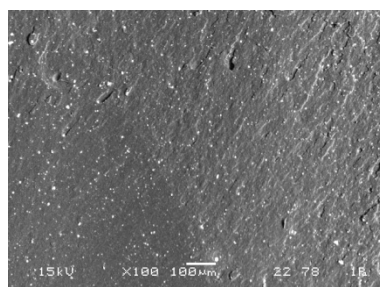
L'évolution de cette différence est linéaire jusqu'à une proportion d'environ 60% de SBR-R et de SBR-MO-R et quelque soit la fraction massique du SBR-P-R. Au delà de 60%, cette différence tend à se stabiliser pour le SBR-MO-R et décroît pour le SBR-R. Ceci nous fait penser à l'existence de deux phases d'architectures différentes et qui ont deux comportements différents à la relaxation. Des observations au MEB ont été effectuées pour apporter plus d'informations.

V. Microscopie électronique à balayage.

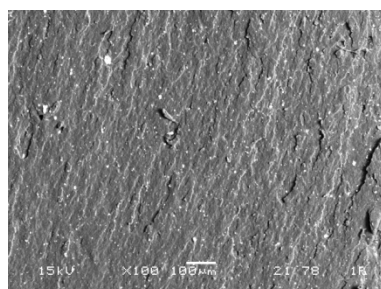
Les observations au microscope électronique à balayage des faciès de rupture des différents échantillons, obtenus après les essais de traction rupture, constituent une information

intéressante pour mettre le lien entre les différentes caractéristiques mécaniques et la microstructure.

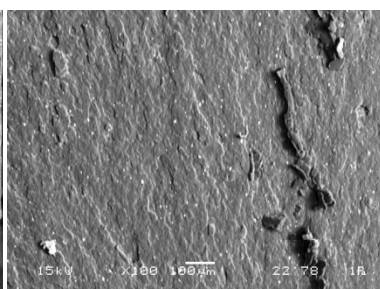
Les micrographies de la figure IV.18 montre les facies de rupture du caoutchouc de référence (SBR) et des différentes éprouvettes contenant du caoutchouc recyclé. Les fractions massiques des échantillons présentés sont de 10, 40 et 80% en masse.



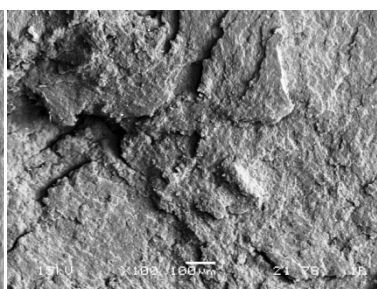
SBR 100%



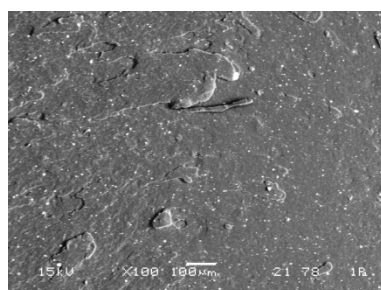
MSBR/SBR (10/90)



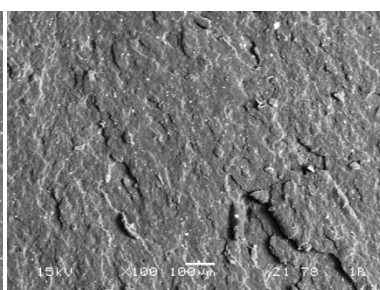
SBR-R/SBR (40/60)



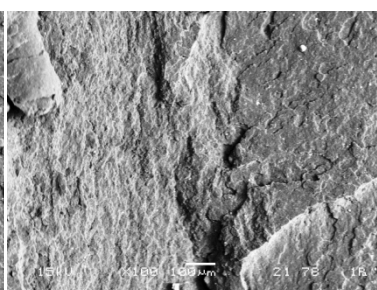
SBR-R/SBR (80/20)



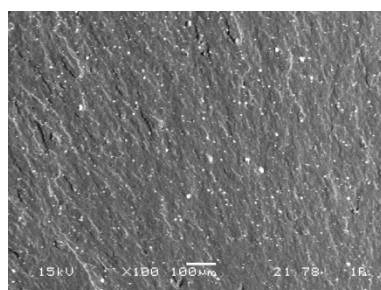
SBR-MO-R/SBR (10/90)



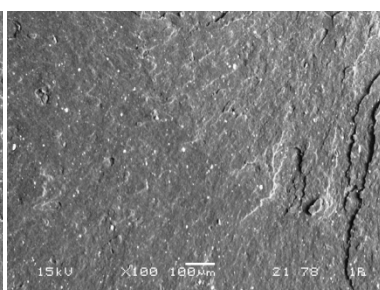
SBR-MO-R/SBR (40/60)



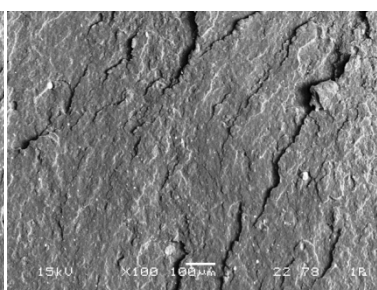
SBR-MO-R/SBR (80/20)



SBR-P-R/SBR (10/90)



SBR-P-R/SBR (40/60)



SBR-P-R/SBR (80/20)

Figure IV. 20. Micrographies des facies de rupture des échantillons.

Nous constatons que la morphologie du facies de rupture des éprouvettes élaborées avec 10% de caoutchouc recyclé est pratiquement la même que celui du SBR de référence. Ces

échantillons avaient aussi présenté des caractéristiques mécaniques comparables à celui du SBR. Le manque d'agent de vulcanisation du caoutchouc recyclé peut être compensé par les différents activateurs et agents de vulcanisation présents dans le cru.

Les échantillons fabriqués avec 40% de caoutchouc recyclé sans traitement au micro-onde (SBR-R) et avec ce traitement (SBR-MO-R) présentent des faciès de rupture rugueux et écailleux, ce qui n'est pas le cas des échantillons fabriqués avec 40% de caoutchouc dévulcanisés aux micro-ondes en présence de liquide ionique qui affichent aussi un faciès semblable à celui du SBR de référence. Ce résultat vient confirmer le rôle positif que joue le Pyrrolidinium hydrogène sulfate dans le processus de dévulcanisation par MO.

Les échantillons contenant 80% (SBR-R/SBR 80/20) de caoutchouc recyclé présentent des faciès de rupture différents de celui du SBR de référence. En effet, le mélange présente un faciès irrégulier et une coupe non franche qui sont probablement liées à l'immiscibilité de la totalité du matériau recyclé avec le caoutchouc vierge. Cette immiscibilité est liée à la viscosité Mooney relativement élevée du MSBR mesurée dans le chapitre 3.

Les échantillons fabriqués avec 80% (SBR-MO-R/SBR 80/20) de caoutchouc recyclé mécaniquement après un traitement au micro-onde présentent des domaines semblables à ceux du (SBR-R/SBR 80/20) mais aussi des domaines avec franges et lisses. Ceci démontre que le caoutchouc a été moins dégradé lorsqu'il a été malaxé mécaniquement.

Les caoutchoucs dévulcanisés au MO en présence de liquide ionique montrent que les chaînes se sont libérées, ceci est observable à partir de la viscosité Mooney qui est très basse. Cette basse viscosité améliore son mélange avec la matrice cru, c'est pour cette raison que les deux domaines ne sont pas observés. Par contre, les caoutchoucs les moins dévulcanisés aux micro-ondes se sont plus dégradés lors du mélange mécanique, ce qui a conduit à des petits volumes de caoutchouc contenant un tas de chaînes réticulées, la viscosité Mooney relativement élevée prouve que cette matière est moins homogène et provoque une miscibilité restreinte de cette matière dans le caoutchouc cru.

La réduction de sa densité de réticulation par le traitement aux micro-ondes peut être la cause de la sauvegarde partielle de sa microstructure après le malaxage mécanique.

Le caoutchouc fabriqué avec 80% du caoutchouc dévulcanisé aux micro-ondes en présence de liquide ionique (SBR-P-R/SBR 80/20) présente un faciès de rupture pas très éloigné de celui du caoutchouc de référence. Ce faciès semble afficher une seule phase, ce qui montre que le caoutchouc dévulcanisé en présence du Pyrrolidinium hydrogène sulfate s'est bien mélangé avec le caoutchouc cru.

Toutes ces observations microstructurales corroborent avec les résultats issus des essais mécaniques en statique présentés en fonction des densités de réticulation (Figures IV.9 et IV.10).

Les micrographies montrent l'existence d'un élément non identifié, de couleur claire, dispersée à travers les faciès de rupture. Les analyses par spectrométrie à dispersion d'énergie EDX in situ ont révélées qu'il s'agit d'oxyde de zinc (Figure IV.19).

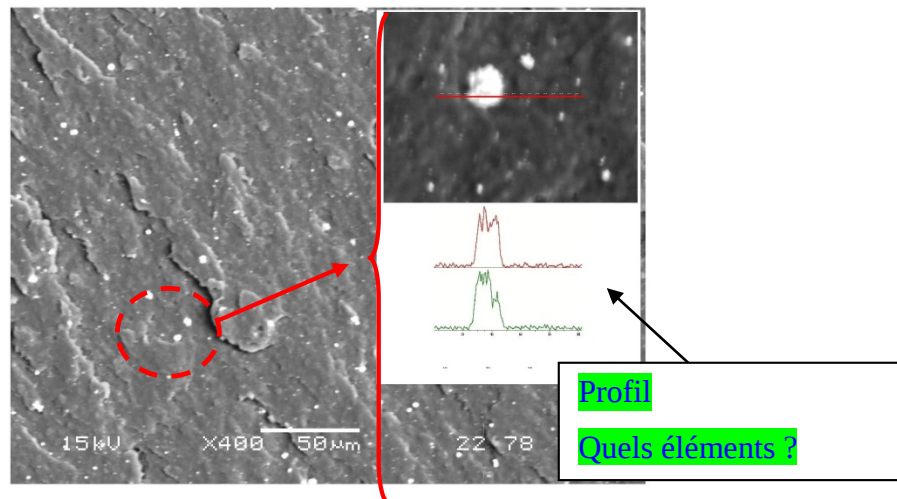


Figure IV. 21. Spectre EDX des taches blanches présentes sur le faciès de rupture.

L'oxyde de magnésium est utilisé dans la formulation de base comme activateur de la vulcanisation. Sa présence dans les caoutchoucs recyclés montre qu'il n'a pas été affecté par le processus de dévulcanisation.

La reformulation du caoutchouc recyclé peut donc ne concerner que les activateurs de la vulcanisation (CBS et acide stéarique. L'utilisation d'un plastifiant peut aussi être envisagée pour baisser la viscosité des caoutchoucs recyclés et faciliter ainsi leur moulage.

VI. Conclusion.

Le mélange est plus facile à réaliser lorsque la gomme est bien dévulcanisée, la meilleure homogénéisation a été obtenue pour le Pyrrolidinium hydrogene sulfate.

Les densités de réticulation mesurées par les deux méthodes (mécanique et gonflement) décrivent la même allure quelque soit la nature du caoutchouc recyclé ajouté au cru et diminuent avec la quantité ajoutée.

Le comportement mécanique des produits recyclés, vulcanisés sans ajout d'agents de vulcanisation, montre que la résistance et la rigidité baisse en fonction des proportions du caoutchouc recyclé. En revanche la déformation augmente jusqu'à des proportions variées du recyclé qui dépendent de la nature du traitement de dévulcanisation.

L'observation au MEB a montré que pour le caoutchouc référence, le faciès de rupture est lisse. Le même constat a été observé aussi pour le caoutchouc mélangé avec du caoutchouc recyclé après dévulcanisation au MO en présence de liquide ionique, ce qui montre que le caoutchouc s'est bien mélangé. A l'inverse, les faciès des caoutchoucs contenant du caoutchouc régénéré et du caoutchouc dévulcanisé uniquement avec les micro-ondes montrent des phases lisses et des phases rugueuses. On suppose que la phase rugueuse est celle qui contient en majorité le caoutchouc recyclé dont la microstructure s'est dégradée lors du mélange mécanique et qui avait du mal à se mélanger. Ainsi, cette phase peut se comporter différemment que le caoutchouc référence à cause de son architecture modifiée.

Dans ce chapitre, le matériau de l'étude est un matériau modèle, son traitement est relativement simple. Dans le chapitre suivant, nous nous intéresserons au matériau industriel et nous utiliserons pour cela une poudrette de caoutchouc d'origine pneumatique.

Chapitre V : Recyclage d'un caoutchouc industriel

I. Introduction

Dans le but des vérifier la pertinence d'utilisation dans l'industrie du protocole de dévulcanisation développé dans le chapitre III sur un matériau modèle, nous l'avons appliqué à un matériau d'origine pneumatique. Ce matériau a été utilisé sous forme de poudrette provenant des pneus usagés broyés (GTR pour *Ground Tire Rubber*), de même granulométrie que celle du matériau modèle.

Des analyses EDX et des essais thermogravimétriques ont été effectués afin d'identifier la nature et les constituants de cette poudrette, puis, les conditions de traitement de dévulcanisation et de fabrication des mélanges sont rappelés.

Ces mélanges ont été incorporés à différentes proportions dans le SBR cru puis vulcanisés. Le caoutchouc recyclé ainsi obtenu a été testé mécaniquement et les facies de rupture ont été analysés au microscope électronique à balayage.

II. Caractéristiques et identification de la poudrette

II.1 Granulométrie

La poudrette utilisée dans ce travail provient de l'entreprise Phénix Industries. Elle est issue du broyage des pneumatiques usagés de véhicules légers, de différentes marques. Elle est constituée essentiellement de SBR, de NR, de butadiène et du butyle halogéné (cf. chapitre. I, paragraphe IV.2.2). La répartition granulométrique de la poudrette a été effectuée par tamisage et les résultats sont présentés sur la Figure V. 1.

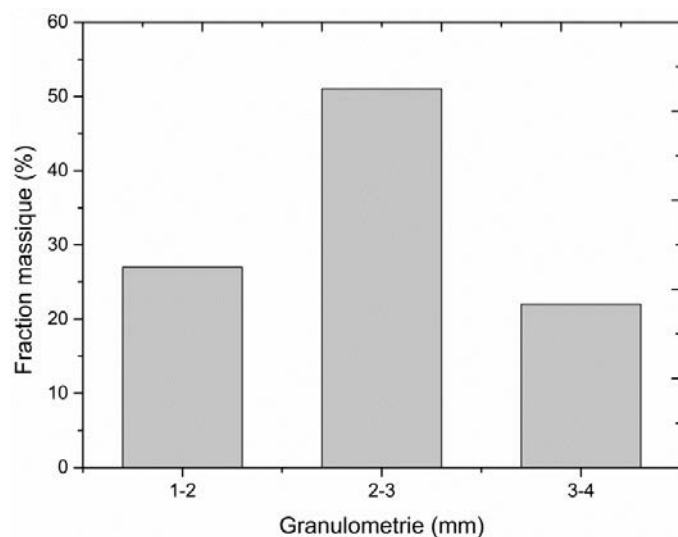


Figure V. 1. Répartition granulométrique de la poudrette de pneumatique usagée.

Cette figure montre qu'environ 50% de la poudrette a une granulométrie comprise entre 2 et 3 mm, ~27% est d'une dimension allant de 1 à 2 mm et ~22% est de 3 à 4 mm. Seule une très faible fraction (~1 % en masse) présente une granulométrie inférieure à 1 mm. Cette répartition granulométrique est semblable à celle du matériau modèle analysé dans le chapitre III.

Pour éviter toute influence de la granulométrie sur les analyses de la dévulcanisation, les trois répartitions granulométriques ont été réunies, mélangées et homogénéisées avant le début des

traitements de dévulcanisation.

II.2 Analyse MEB/EDX du GTR

Des observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées sur la poudrette dont la granulométrie est inférieure à 1 mm. La Figure V.2 montre la morphologie de cette poudrette à différents grossissements.

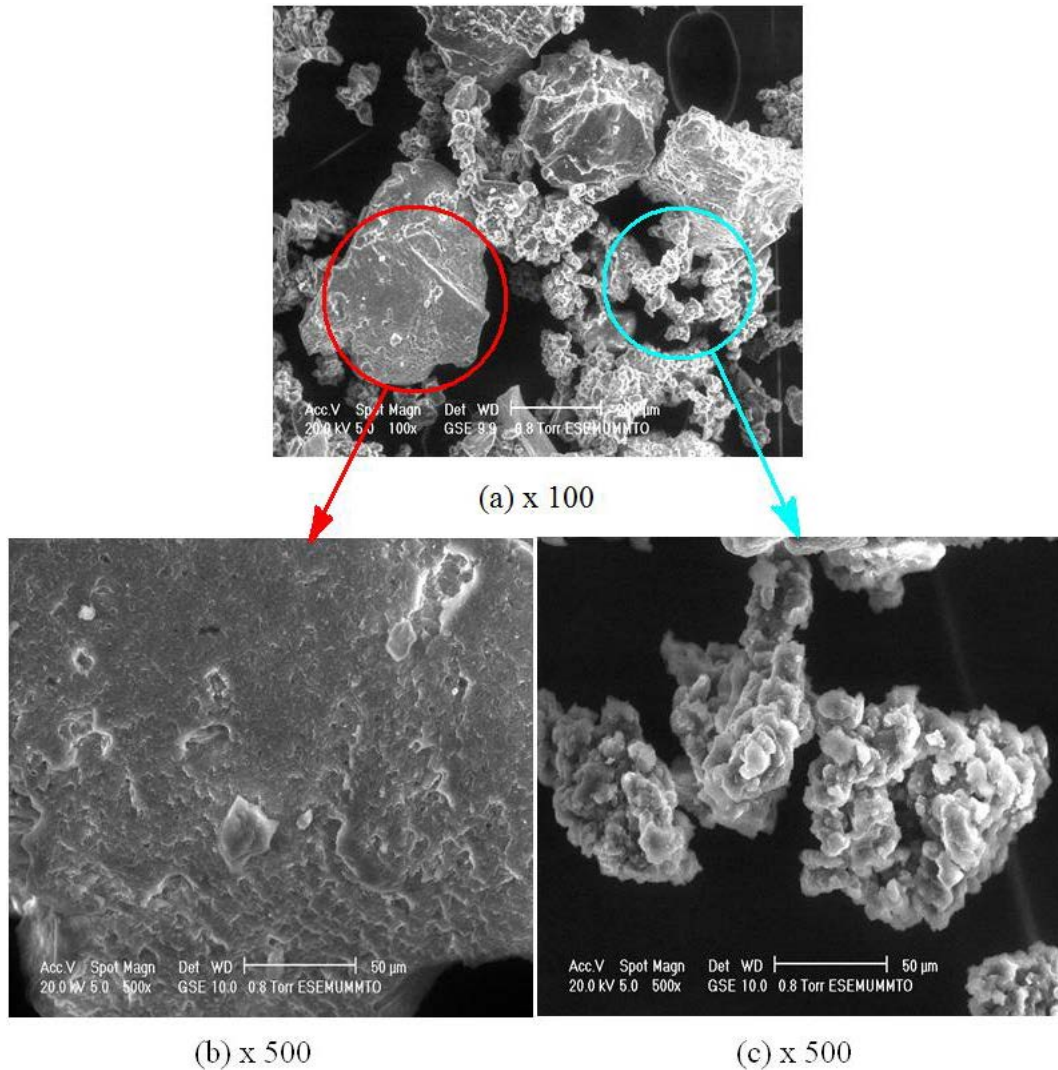


Figure V. 2. Morphologie de la poudrette de GTR utilisée

Deux formes de grain sont observées : des gros grains denses et compacts, de dimension supérieure à 200 μm et des petits grains plutôt spongieux, de dimension inférieure à 100 μm . la morphologie de la poudrette semble donc dépendre de la granulométrie.

Pour évaluer qualitativement la composition chimique de cette poudrette, une plaque en a été élaborée par compression, à 40 KPa et à 180°C. Cette plaque a été ensuite examinée au microscope électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (BEC). La micrographie obtenue est montrée sur la Figure V.3.

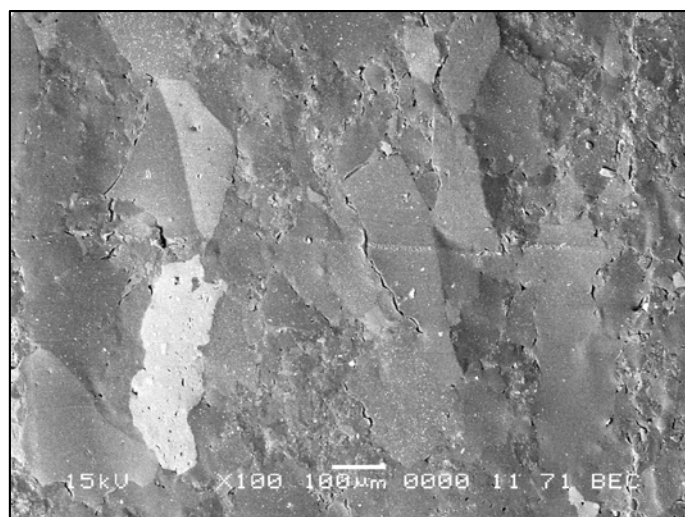


Figure V. 3. Contraste chimique en électrons rétrodiffusés du GTR frittée.

Cette micrographie présente un contraste lié certainement à la différence des numéros atomiques des atomes de l'échantillon. En effet, les zones où il y a des atomes les plus lourds (numéro atomique élevé) renvoient plus d'électrons primaires que les atomes les plus légers et elles apparaissent plus claires.

Des analyses EDX ont aussi été effectuées sur une région limitée d'un grain, région indiquée par le rectangle rouge sur la Figure V.4.

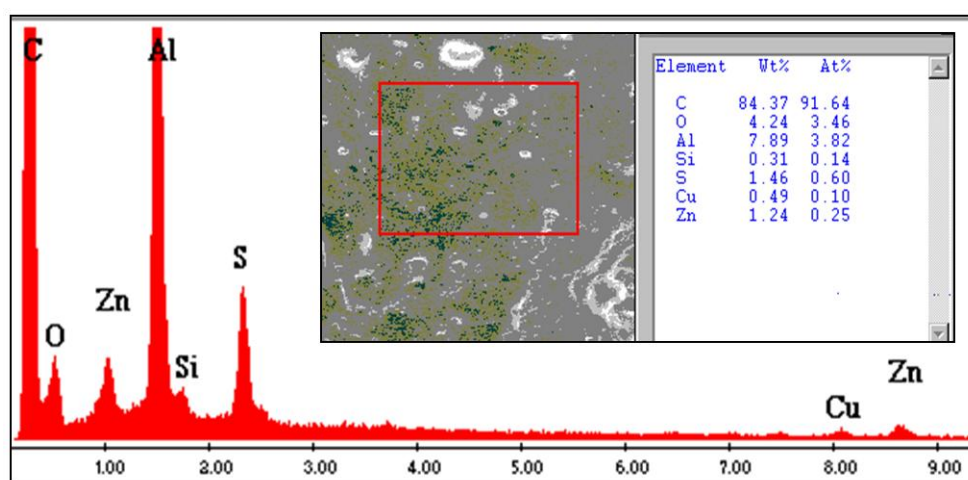


Figure V. 4. Composition chimique de la poudrette obtenue par EDS-X.

Ces analyses ont mis en évidence la présence de plusieurs éléments chimiques, essentiellement du soufre, de la silice et de l'oxyde de zinc qui sont des éléments couramment utilisés dans la formulation des caoutchoucs.

Cette composition fait aussi apparaitre une fraction d'environ 7% en masse d'aluminium qui proviendrait de la platine sur laquelle cette poudrette a été analysée, ou bien, d'une impureté liée aux procédés de broyage.

Les fractions massiques des éléments analysés par EDX, montrées sur la figure V.4, ne sont donc pas représentatives de la constitution de tous les grains du GTR. Ces fractions varient en fonction de la formulation de chaque caoutchouc qui constitue les pneus.

II.3 Analyses thermogravimétriques du GTR

Des analyses thermogravimétriques, sous azote et sous air, ont été effectuées sur un échantillon de poudrette afin de déterminer les fractions massiques de ses différents constituants.

La figure V.5 représente l'évolution de la masse et de la vitesse de dégradation thermique d'un échantillon de 10 mg de poudrette, en fonction de la température, sous air, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

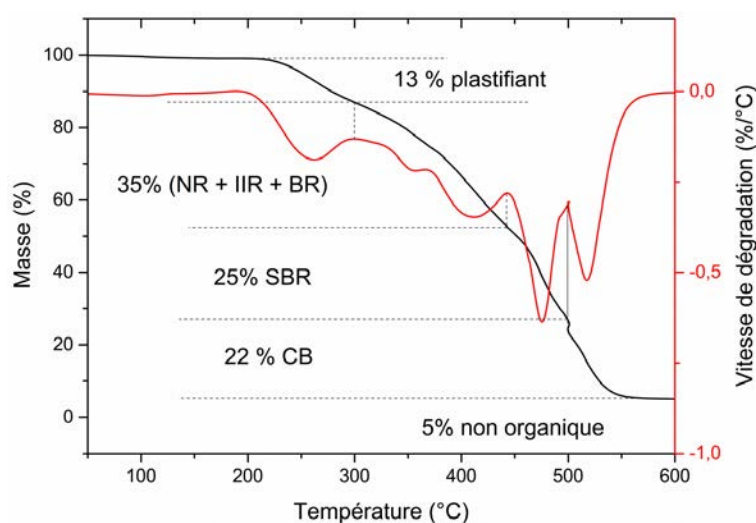


Figure V. 5. ATG et vitesse de dégradation du GTR, sous air.

La courbe de perte de masse en fonction de la température, sous atmosphère oxydante, montre que le GTR se dégrade jusqu'à ce qu'il n'en reste que 5%, à la température de ~620°C. Ce résidu est constitué essentiellement de cendre et de produits inorganiques tels que le ZnO et la silice, éléments qui se dégradent à des températures beaucoup plus élevées. Ils ont été révélés précédemment par EDX.

La dégradation de la matière organique semble se produire en trois étapes principales dont la première commence vers 200°C et s'achève par un changement d'allure de la courbe à ~300°C. Cette étape traduit la dégradation des produits volatils tels que les huiles et les plastifiants qui correspondent à environ 13% de la masse totale de la poudrette.

La 2^{ème} étape, comprise entre 300°C et 430°C, correspond à la dégradation du caoutchouc naturel, du butadiène et du butyle halogéné qui représente ...% de la masse totale.

La 3^{ème} et dernière étape, localisée entre 430° et 500°C, correspond à la dégradation du styrène butadiène qui représente environ 25% de la masse totale.

Le caoutchouc naturel et le styrène butadiène sont les caoutchoucs les plus utilisés dans l'industrie pneumatique. Le butadiène est utilisé en petite quantité, mélangé avec le SBR, il lui

confère un meilleur amortissement. Le butyle halogéné (Bromobutyle ou Chlorobutyle) quant à lui est employé dans la fabrication des revêtements intérieurs des pneus tubeless.

La Figure V.6 montre le résultat d'un essai ATG réalisé sous une atmosphère d'azote. La quantité des résidus est évaluée à 27% en masse, représentant 5% de produits inorganiques et 22% de noir de carbone.

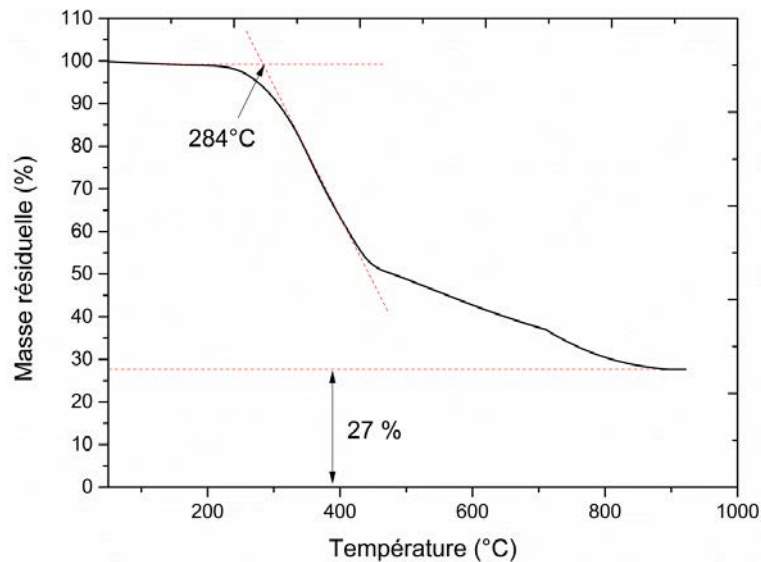


Figure V. 6. ATG du GTR sous atmosphère d'azote.

La thermogravimétrie révèle l'inhomogénéité de la poudrette. Elle confirme les observations au microscope électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés.

III. Dévulcanisation

La GTR a été traité suivant le protocole appliqué précédemment au matériau modèle, un SBR (Cf. chapitre III). Ce protocole consiste à mélanger 50 g de poudrette de pneus de granulométrie allant de 1 à 4 mm avec 5 g de pyrrolidinium hydrogène sulfate. Nous désignerons ce mélange par GTRP.

Les échantillons de GTRP sont ensuite traités au Micro-onde aux densités d'énergie suivantes : 110, 220, 330 et 440 Wh/kg.

III.1. Evolution de la température du GTR

La température atteinte par les échantillons après chaque traitement a été mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K. L'évolution de cette température est montrée sur la Figure. V.7, en fonction des différentes densités d'énergie.

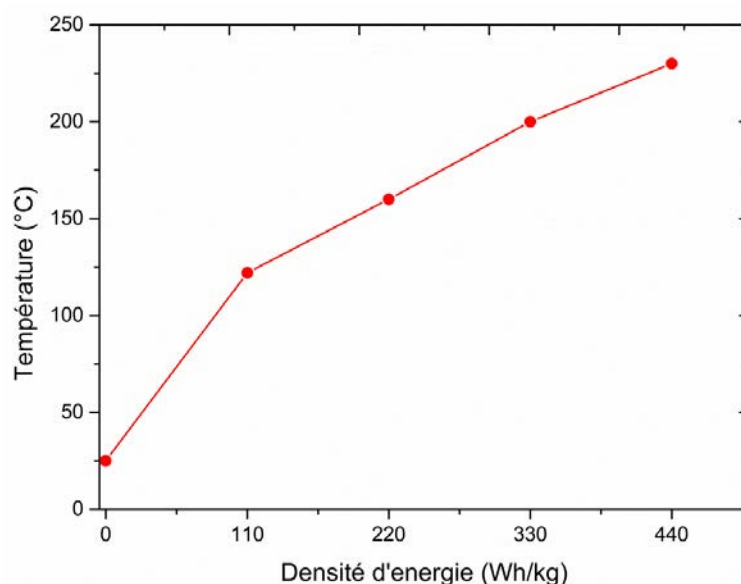


Figure V. 7. Température de la poudrette en fonction de l'énergie de traitement.

Comme pour le SBRP, l'exposition du GTRP aux micro-ondes augmente sa température. Cependant, le GTRP présentent une température plus faible pour les deux premières densités d'énergie, probablement due à la quantité de noir de carbone qui est moins importante dans le caoutchouc industriel comme l'ont montré les analyses thermogravimétriques. La présence d'impuretés telles que les renforts fibreux et les brins métalliques dans la poudrette, peuvent aussi affecter l'évolution de cette température. Il convient aussi de rappeler que, contrairement au matériau modèle étudié dans les Chapitres III et IV, le GTR est composé de plusieurs caoutchoucs qui n'ont certainement pas les mêmes propriétés thermiques.

Le SBRP et le GTRP montre des températures semblable lorsqu'ils sont traités avec des densités d'énergie de 330 et 440 Wh/kg.

IV. Analyse de la dévulcanisation

IV.1 Fraction soluble

La fraction soluble a été déterminée par extraction au Soxhlet suivant le protocole décrit dans le chapitre II – paragraphe VIII. Les fractions solubles sont reportées sur la Figure V.8, en fonction de la densité d'énergie de traitement. Cette figure montre que la fraction soluble de la poudrette traitée reste invariable pour des traitements avec des densités d'énergie inférieures à 110 Wh/kg avant d'augmenter considérablement pour atteindre, à 440 Wh/kg, une valeur ~4 fois plus grande que celle de la poudrette non traitée au MO.

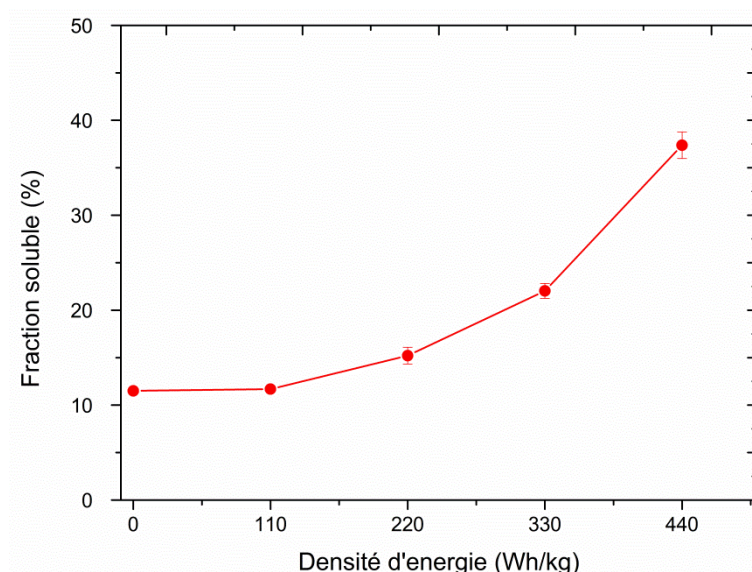


Figure V. 8. Fraction soluble extraite en fonction de l'énergie de traitement

Il convient de signaler que des dévulcanisation du GTR-P avec des densités d'énergie supérieure à 440 Wh/kg avaient été tentées mais, malheureusement, la poudrette s'était enflammée. Nous pensons que la présence de résidus métalliques dans la poudrette, peuvent être à l'origine de cette inflammation. En effet, les matériaux métalliques produisent des arcs électriques, responsables de d'initiation de flamme, lorsqu'ils sont exposés aux micro-ondes.

IV.2 Densité de réticulation

Les mesures des densités de réticulation des différents échantillons a été calculée en utilisant l'équation de Flory-Rehner (Equ. ...). Le paramètre d'interaction Polymère-Solvant χ a été pris égal à 0.378 pour le GTR/cyclohexane, en accord avec les recommandation de la littérature [71]. L'évolution de la densité de réticulation est montrée sur la Figure V.9, en fonction de la valeur de la densité d'énergie de traitement.

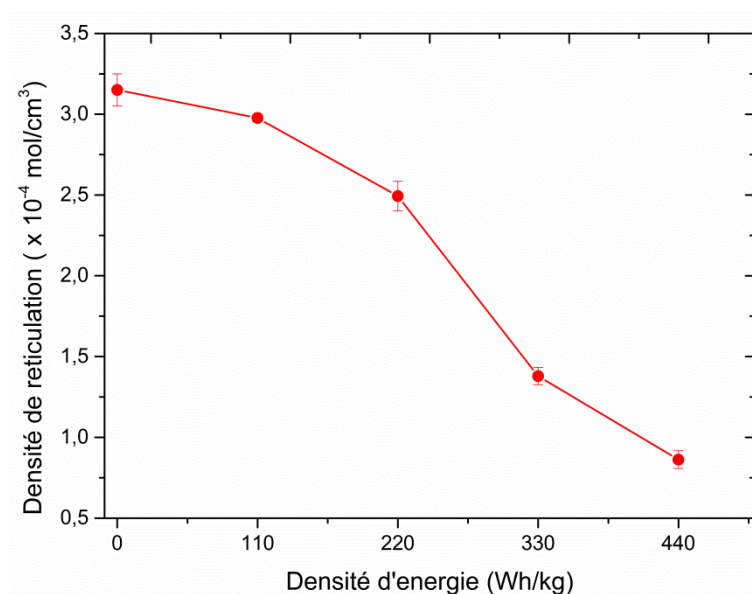


Figure V. 9. Densité de réticulation du GTR en fonction de l'énergie de traitement.

La courbe montre une décroissance de la densité de réticulation en fonction de la densité d'énergie. Cette décroissance est faible en dessous de 110 Wh/kg puis devient importante à mesure que la densité d'énergie de traitement augmente.

La plus faible densité de réticulation est obtenue pour les échantillons traités avec une densité d'énergie de 440 Wh/kg, elle est d'environ $7,901.10^{-5} \text{ mol/cm}^3$

L'augmentation de la fraction soluble et la baisse de la densité de réticulation du GTRP exposé aux micro-ondes montrent que le réseau du caoutchouc a subi des variations considérables. Ces variations peuvent aussi bien être des ruptures des ponts de vulcanisations comme celle des chaînes macromoléculaires principales.

IV.3 Diagramme d'Horikx

Pour vérifier si les variations des paramètres présentés précédemment sont les résultats d'une dévulcanisation ou de ruptures des macromolécules principales du matériau, nous avons reporté sur le diagramme théorique d'Horikx la fraction soluble du GTR-P en fonction de son taux de dévulcanisation. Les résultats sont présentés sur la Figure V.10 qui montre que les points expérimentaux des échantillons traités à des densités d'énergie inférieures ou égales à 330 Wh/kg, sont plus proches de la courbe théorique de dévulcanisation que de celle traduisant la régénération. Ceci suggère que l'essentiel des modifications que subit le réseau du caoutchouc est plus lié à la rupture des ponts de réticulation qu'à la rupture de sa chaîne macromoléculaire.

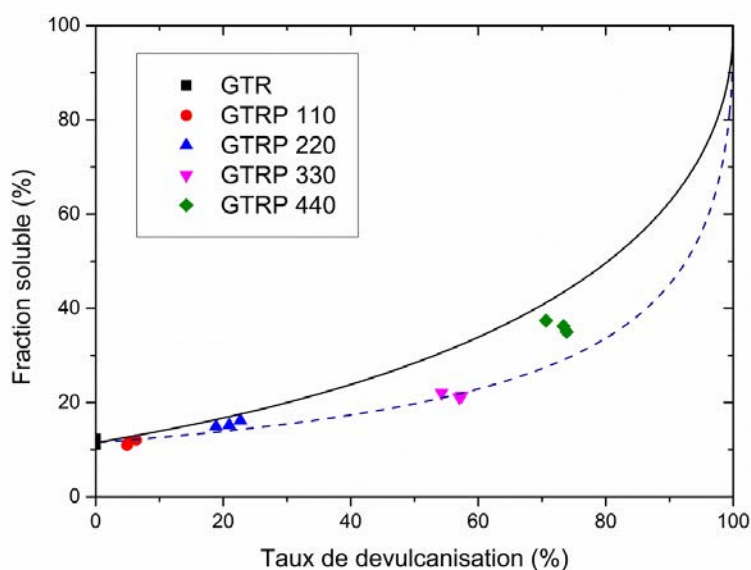


Figure V. 10. Diagramme d'Horikx du GTR et du GTRP traité.

Les points expérimentaux correspondant aux échantillons traités à 440 Wh/kg se positionnent entre les deux courbes théoriques. Ceci laisse à penser qu'il y a eu à la fois une dévulcanisation du matériau et une rupture des liaisons des macromolécules carbone-carbone. Cette dégradation peut être liée à l'existence dans le GTR de caoutchoucs dont la température de dégradation thermique est inférieure à celle atteinte lors du traitement par MO. Elle peut aussi être expliquée

par l'augmentation locale de la température créée par la présence de résidus métalliques dans le GTR.

V. Mélanges recyclés

Nous avons élaboré, à l'aide d'un mélangeur à cylindres, des mélanges à partir de la poudrette de GTR-P traitée avec une densité d'énergie de 440 Wh/kg (GTRP 440) et de SBR cru, étudié dans les Chapitres III et IV. Les proportions GTR-P/SBR cru utilisées sont 5/95, 10/90, 20/80, 30/70, 40/60 et 50%/50% en masse.

Le malaxage mécanique et la vulcanisation des mélanges ont été effectués en suivant les mêmes protocoles décrits dans le chapitre IV.

Les revulcanisats obtenus ont été caractérisés puis testés mécaniquement. Nous nous sommes intéressés à l'évolution de leur densité de réticulation et à leur comportement mécanique en traction. Enfin, des observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées sur les facies de rupture.

V.1 Densité de réticulation

La densité de réticulation des différents échantillons a été calculée à l'aide de l'équation de Flory-Rehner. La Figure V.11 montre l'évolution de cette densité de réticulation en fonction de la fraction massique du caoutchouc recyclé.

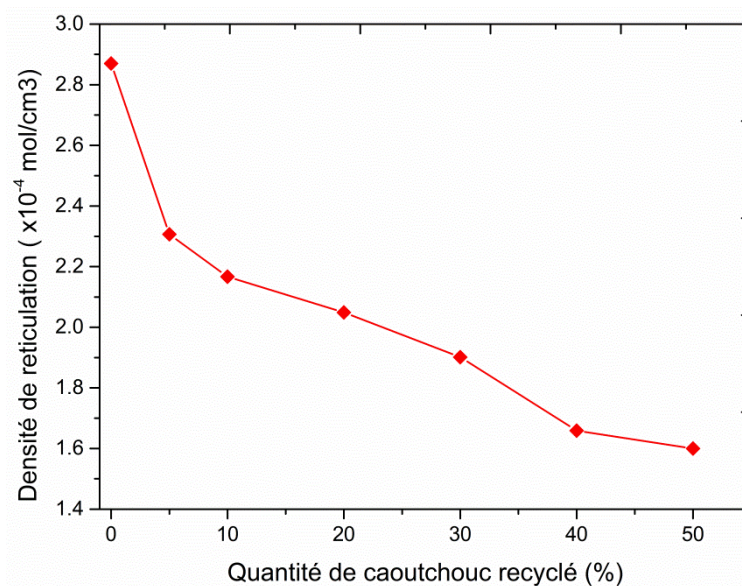


Figure V. 11. Densité de réticulation des plaques vulcanisées.

Cette figure montre clairement que la densité de réticulation des revulcanisats baisse avec l'augmentation de la fraction massique de caoutchouc recyclé. Cette baisse peut être, attribuée, en partie, à la non dévulcanisation du GTR-P ajouter dans le mélange.

Cependant, d'autres facteurs peuvent aussi contribuer à cette baisse, en l'occurrence :

- l'oxydation probable d'une partie du soufre généré par le processus de dévulcanisation,
- l'absence d'activateur qui limite la réaction des radicaux libres,

- la formation de soufres cycliques lors de l'opération de dévulcanisation.
- à la faible quantité de soufre restant dans le caoutchouc après son traitement de dévulcanisation.

En effet, la densité de réticulation du GTR est réduite d'environ 78% après l'avoir traité au Micro-onde, le soufre perdu s'était très probablement oxydé lors du traitement.

En plus de la faible quantité de soufre, L'absence d'activateur limite la réaction des radicaux libres et des soufres cycliques qui se sont probablement formés lors de la dévulcanisation.

V.2 Comportement mécanique

Les essais de traction ont été effectués sur les mélanges recyclés en utilisant des éprouvettes altères de type H2 définies par la norme ISO-37 suivant le protocole cité dans le chapitre II. Les résultats sont montrés sur la Figure V.12 en termes de contrainte en fonction de la déformation.

La Figure V.12 montre les différents essais de traction réalisés sur des éprouvettes contenant différentes fraction massique du caoutchouc recyclé. Ces résultats seront comparés à ceux du SBR, obtenu par vulcanisation du SBR cru. Nous nous intéresserons essentiellement aux valeurs limites, à savoir, la déformation et la contrainte à la rupture.

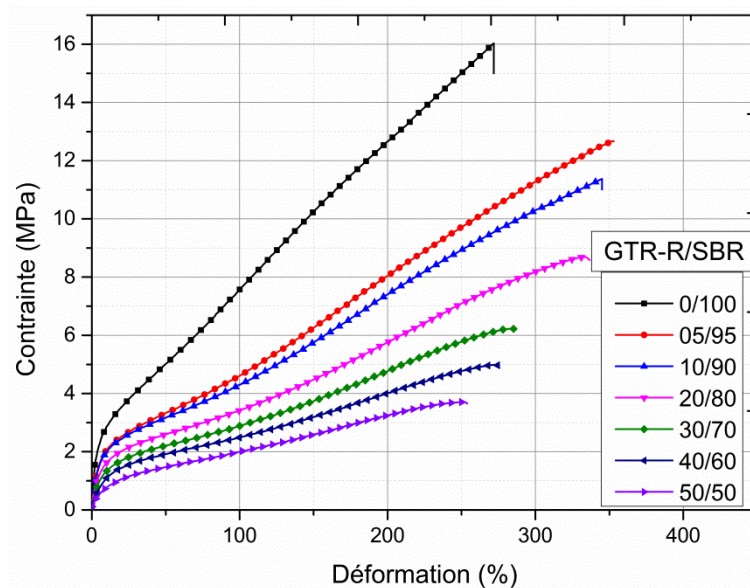


Figure V. 12. Courbe de traction uniaxiale du SBR et des mélanges SBR/GTR recyclé.

Cette figure montre une décroissance du module élastique du caoutchouc avec l'augmentation de la fraction massique en caoutchouc recyclé, ce qui est cohérent avec la baisse la densité de réticulation montrée sur la Figure V.11.

L'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la fraction massique en caoutchouc recyclé est montrée sur la Figure V.13.

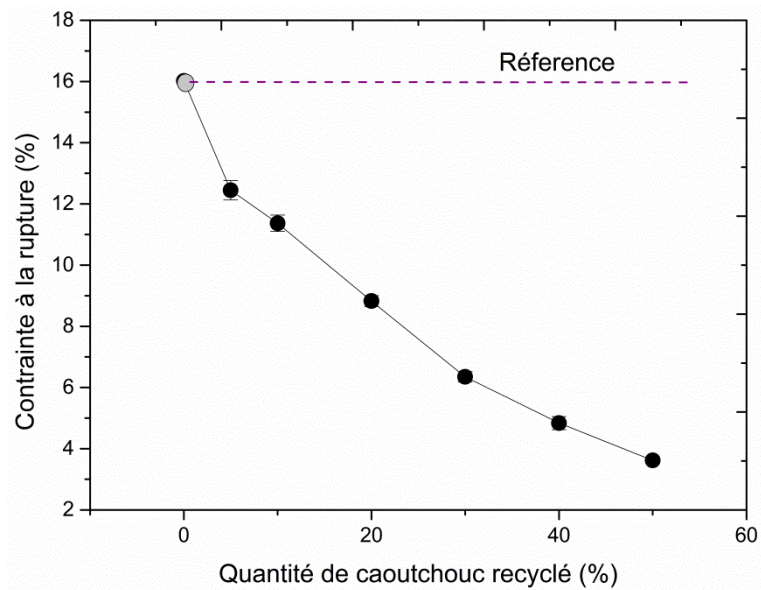


Figure V. 13. Contrainte à la rupture en fonction de la fraction massique du GTR recyclé.

Comme nous l'avons constaté dans le chapitre IV pour le matériau modèle, une forte baisse de la contrainte à rupture du mélange est observée, à mesure que la fraction massique en GTR-R augmente.

L'évolution de la déformation à la rupture en fonction de la fraction de caoutchouc recyclé est montrée sur la Figure V.14.

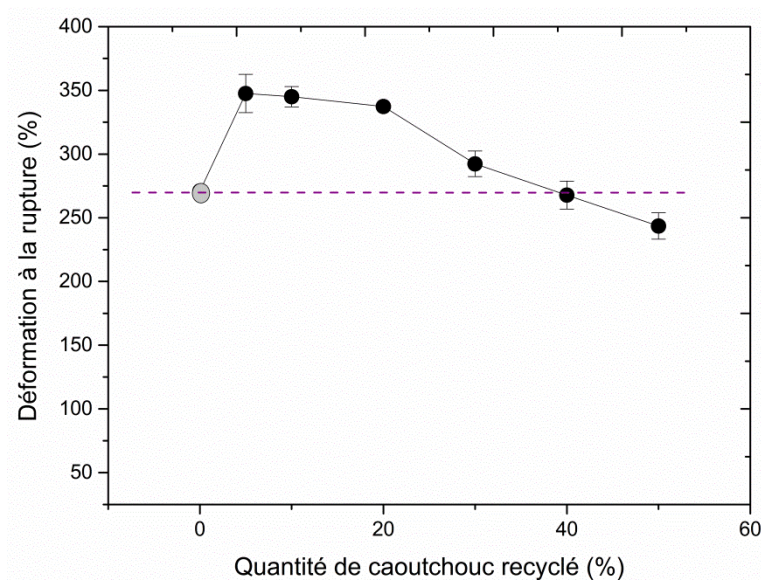


Figure V. 14. Déformation a la rupture en fonction de la fraction du GTR recyclé.

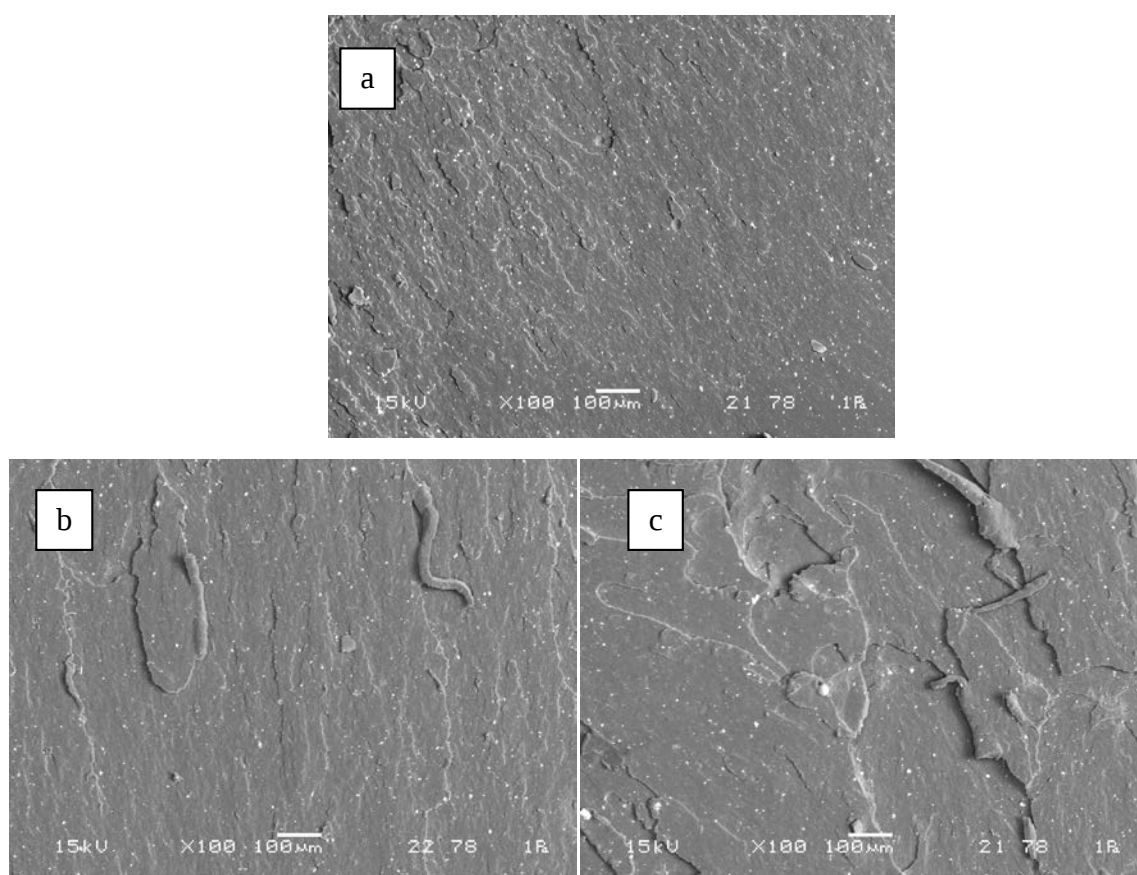
Contrairement à la contrainte ultime, la déformation à rupture montre une augmentation sensible qui, de plus, se stabilise pour les mélanges dont la fraction massique de GTR-R est inférieure à environs 30%. Cette augmentation est liée à la faible densité de réticulation du caoutchouc.

La chute de la déformation au delà de cette fraction peut être causé, soit par la chute de la densité de réticulation qui, au delà d'un certain seuil, les chaînes macromoléculaires du matériau ne sont plus solidaires les unes aux autres, soit par la présence en quantité importante d'une autre phase, qui se mélange difficilement avec le SBR, formant une inhomogénéité qui jouent le rôle d'initiateur de fissures.

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre IV, la densité de réticulation est un paramètre très important qui affecte considérablement le comportement mécanique des matériaux recyclés. La reformulation de ces caoutchoucs avec un apport d'agents améliorant sa vulcanisation, tels que le soufre, les accélérateurs et les activateurs pourrait améliorer leurs propriétés mécaniques.

V.3 Microstructure

Afin de mieux comprendre les variations des caractéristiques mécaniques ultimes des caoutchoucs fabriqués avec le caoutchouc recyclé, nous avons effectué des observations au microscope électronique à balayage des faciès de rupture de toutes les éprouvettes précédemment testées. La Figure V.15 montre ces faciès de ruptures avec un grossissement identique (x 100).



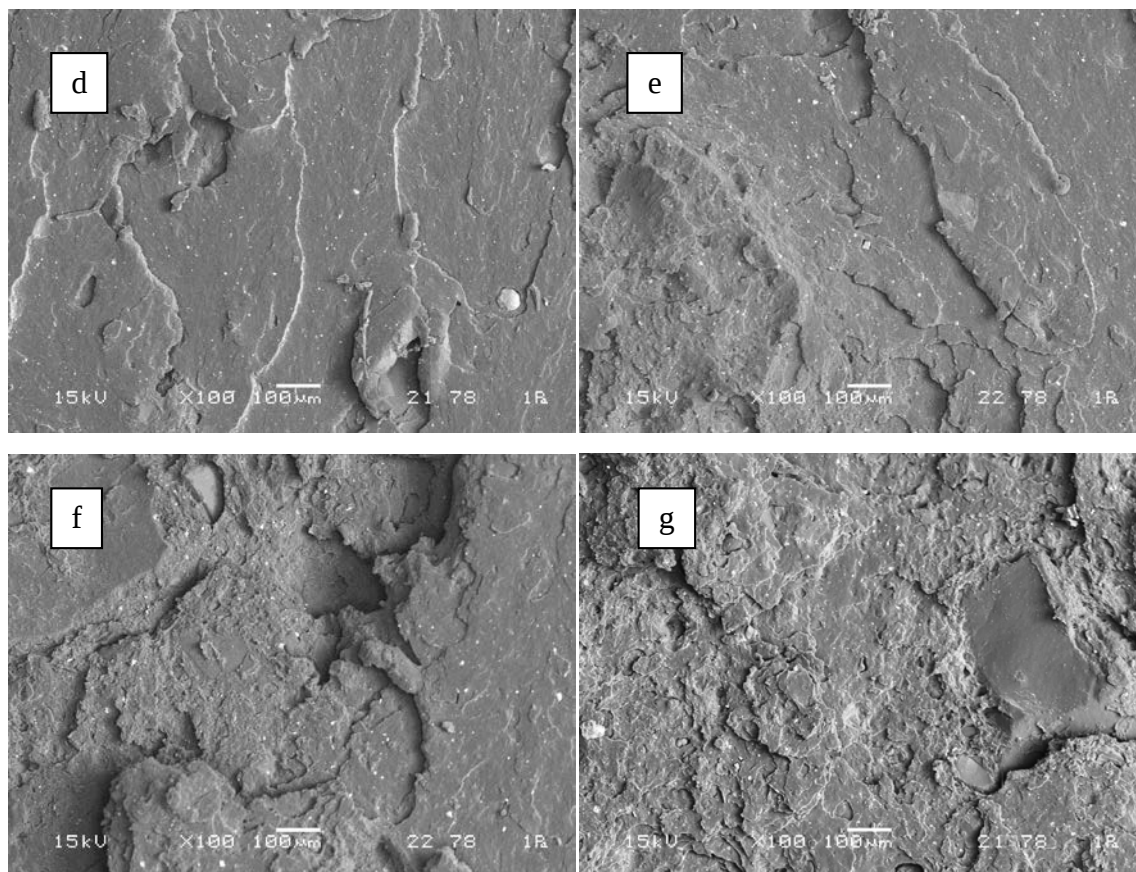


Figure V. 15. Micrographies des faciès de rupture des échantillons GTR-R/SBR cru :
a) 00/100, b) 05/95, c) 10/90, d) 20/80, e) 30/70, f) 40/60 et g) 50/50.

Le faciès de rupture du SBR montre une surface et une morphologie homogène, avec quelques arrachements et des lignes de déchirement de très faibles longueurs, indiquant une énergie de rupture assez importante. Le nombre de ces lignes de déchirement baissent avec l'augmentation de la fraction massique de caoutchouc recyclé mais leurs longueurs augmentent. Cependant, même si ces arrachements sont de plus en plus importants, leur morphologie reste homogène jusqu'à environ 20 % en masse de GTR-R.

L'analyse des faciès de rupture peut nous donner des informations pour comparer les différentes énergies qui ont conduit à la rupture. En effet, l'énergie est plus importante lorsque la longueur de ces lignes de déchirement est importante.

Au-delà de 20% de GTR-R, deux domaines de matière distincts apparaissent, ces domaines sont clairement marqués par leurs interfaces marquées. L'apparition de ces deux domaines peut être expliquée par plusieurs hypothèses dont la première est la difficulté qu'ont les différents caoutchoucs à se mélanger entre eux. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, les caoutchoucs recyclés sont constitués de plusieurs types de caoutchoucs, le NR, le BR et le IIR. La deuxième hypothèse est le différent degré de dévulcanisation du GTR, les grains les moins dévulcanisés auront du mal à se mélanger avec le reste de la matière formant des domaines isolés et jouant le rôle de concentrateur de contraintes.

La dégradation du comportement mécanique des caoutchoucs recyclés est liée à la faible densité de réticulation et à l'inhomogénéité dans la dévulcanisation de la poudrette : le tri des

caoutchoucs à traiter peut limiter cette dégradation d'une part, et la reformulation des mélange l'améliorer d'autre part.

VI. Conclusion

Les caractéristiques mécaniques des caoutchoucs recyclés et de leur densité de réticulation ont montré que ces deux paramètres sont les plus déterminant si l'on veut obtenir des caoutchoucs recyclés dont le comportement peut être intéressant. La dévulcanisation du caoutchouc industriel est une idée très intéressante. Cependant, l'obtention des caoutchoucs recyclés avec des caractéristiques mécaniques intéressantes un travail supplémentaire en amont et en aval.

- En amont, le tri des caoutchoucs usagés s'avère nécessaire pour l'obtention d'un caoutchouc recyclé homogène. Cette homogénéité améliorera le comportement des caoutchoucs recyclés.
- En aval, les caoutchoucs dévulcanisés nécessitent une reformulation et revulcanisation adéquates.

Conclusion générale

Les travaux de cette thèse ont porté sur l'optimisation de la dévulcanisation des caoutchoucs par énergie micro-onde par l'utilisation d'additifs (liquides ioniques) qui absorbent l'énergie des micro-ondes, la transforme en chaleur et la communique au caoutchouc.

Deux types de caoutchoucs ont été testés : un caoutchouc modèle à base de styrène butadiène (SBR) et un caoutchouc industriel issu du broyage des pneumatiques usagés (GTR).

Le traitement de dévulcanisation sur le SBR a montré que la présence du liquide ionique favorise l'augmentation de sa température. En effet, pour une énergie de 440 Wh par kilogramme de caoutchouc, une différence de la température d'environ 50 °C a été enregistrée dans les poudrettes mélangées avec le [Pyr][HSO₄] (SBR-P) par rapport à celle traitée seule.

Les analyses de la densité de réticulation et de la fraction soluble ont montré que :

- La dévulcanisation est directement liée à la température à laquelle le matériau est chauffé. Elle devient notable à partir de 180°C environ.
- La présence de liquide ionique assure une homogénéité de la répartition de la chaleur, ce qui nous permet d'obtenir une dévulcanisation homogène du caoutchouc.
- Pour une même densité d'énergie (440 Wh/kg), la dévulcanisation de la poudrette de styrène butadiène varie entre 10 et 15%. En présence du Triéthylammonium para toluène sulfate, le taux de dévulcanisation atteint 30% et atteint près de 50% lorsque celle-ci est traitée en présence de pyrrolidinium hydrogène sulfate.
- La poudrette traitée avec une énergie de 440 Wh/kg en présence de triéthylammonium para toluène sulfate a atteint une température d'environ 200°C. Sa densité de réticulation a baissé d'environ 25 à 30 % mais a généré une fraction soluble plus importante comparée aux autres poudrettes. Ce constat conforté par les analyses IRTF nous laisse penser que ce liquide ionique dégrade les chaînes moléculaires et dépolymérise donc le SBR.

Les caoutchoucs les mieux dévulcanisés, à savoir le SBR exposé à 440 Wh/kg, le mélange du SBR et du [Pyr][HSO₄] exposé à la même densité d'énergie et le SBR qui n'a subi aucun traitement aux micro-ondes ont été malaxés sur un mélangeur à cylindre dans les mêmes conditions. Ils ont été utilisés pour fabriquer des plaques de caoutchouc en les mélangeant avec de différentes fractions du SBR cru sans aucun ajout d'agent de vulcanisation, d'activateur ou d'accélérateur.

Le malaxage mécanique de la poudrette réduit sa densité de réticulation et augmente sa fraction soluble. En comparant les résultats expérimentaux aux courbes théoriques d'Horikx, nous nous sommes constaté que les points expérimentaux relatifs à la fraction soluble en fonction du taux de dévulcanisation des caoutchoucs les mieux dévulcanisés au micro-onde se situent proche de la courbe théorique de la dévulcanisation même après le malaxage mécanique du caoutchouc, contrairement à la poudrette qui n'a subi aucun traitement au Micro-onde qui présente des valeurs plutôt proche de la courbe de la dépolymérisation.

La viscosité Money des différents caoutchoucs après leur malaxage mécanique est directement liée à la densité de réticulation du SBR avant son malaxage. La viscosité Mooney est plus faible pour le SBR le mieux dévulcanisé.

Les courbes de vulcanisation obtenues pour les mélanges fabriqués à partir de la poudrette seule (SBR), de la poudrette traitée avec une densité d'énergie micro-onde de 440 Wh/kg et la poudrette imbibée de Pyrrolidinium hydrogène sulfate traitée avec la même énergie, montrent que le couple maximal atteint à 170°C est très faible à celui atteint par le caoutchouc cru. Le SBRP ne montre aucune réaction et son comportement semble très proche d'un caoutchouc pauvre en accélérateur et très pauvre en agent vulcanisant. Les analyses EDX ont montré que le SBRP possède une quantité de soufre plus faible comparée aux deux autres mélanges.

La caractérisation mécanique effectuée sur des éprouvettes découpées des différentes plaques fabriquées à base de caoutchouc recyclé a montré que la contrainte à la rupture et la rigidité de tous les échantillons baisse avec la fraction massique du caoutchouc recyclé quelque soit la méthode de traitement utilisée.

La comparaison de la déformation ultime et de la contrainte ultime des différents échantillons avec leur densité de réticulation mesurée par des essais de gonflement dans le cyclohexane nous laisse penser que la structure du caoutchouc recyclé est mieux sauvegardée lorsque celui-ci est mieux dévulcanisé.

Les essais de relaxation et les observations MEB des faciès de rupture effectués sur l'ensemble des éprouvettes semblent montrer que le caoutchouc régénéré mécaniquement subit une dégradation très importante qui consiste en des ruptures aux niveaux des chaînes macromoléculaires, réduisant drastiquement leur longueur et donc, leurs caractéristiques mécaniques.

Les meilleurs paramètres de dévulcanisation obtenus pour le caoutchouc modèle ont été appliqués sur un matériau industriel. Nous avons choisi pour cela une poudrette de pneus usagés dont les analyses préliminaires ont montré qu'elle est constituée d'un mélange de plusieurs caoutchoucs mais aussi d'autres éléments rentrant dans la constitution des pneumatiques tels que des fils métalliques et des fibres en tissus.

Les analyses mécaniques des caoutchoucs fabriqués à base du caoutchouc industriel dévulcanisé et du SBR ont montré que le recyclage du matériau industriel est beaucoup plus difficile pour plusieurs raisons :

- La différence qui peut exister entre les paramètres de dévulcanisation de différents caoutchoucs peut conduire à la non dévulcanisation de l'un des caoutchoucs constituant les pneus qui se retrouve sous forme d'occlusion dans le matériau revulcanisé jouant ainsi le rôle de concentrateur de contraintes.
- La présence d'impuretés telles que les fibres qui peuvent aussi jouer un rôle de défaut ou de concentrateur de contraintes.
- Le choix du caoutchouc cru avec lequel on mélange le caoutchouc recyclé doit être fait avec précaution.
- La densité de réticulation des caoutchoucs revulcanisés décroît avec la fraction massique du caoutchouc recyclé.

La dévulcanisation des déchets de caoutchouc, en dépit des recherches et d'efforts de développement que cette voie a connus ces dernières années, est encore au stade de développement. Cette technique souffre encore du manque de normes afin de mieux la

caractériser. En effet, les techniques utilisées aujourd'hui semblent être pertinentes lorsqu'il s'agit des matériaux modèles, constitués d'un seul caoutchouc, mais très limitées pour les utiliser sur des matériaux complexes tels que les matériaux industriels.

En conclusion, ces travaux ouvrent plusieurs voies quant à la dévulcanisation des caoutchoucs par la méthode des micro-ondes, à l'amélioration des caractéristiques des caoutchoucs recyclés et à la compréhension plus approfondie des phénomènes qui s'y déroulent. Nous présentons quelques pistes à explorer :

- La réduction du temps de traitement de dévulcanisation peut ouvrir la voie à la conception des systèmes utilisant ce principe en continu où le malaxage mécanique sera effectué juste après la dévulcanisation par micro-onde. Le caoutchouc sera à des températures relativement élevées, ce qui améliorera davantage sa dévulcanisation.
- Confirmer la voie de la dépolymérisation du caoutchouc par certains liquides ioniques.
- Reformuler les caoutchoucs recyclés en leur ajoutant des agents de vulcanisation, des activateurs et des accélérateurs.
- Effectuer d'autres analyses pour suivre l'évolution des chaînes macromoléculaires du caoutchouc après chaque traitement. Ceci pourrait éventuellement ouvrir la voie au développement des méthodes plus pertinentes pour la quantification de la dévulcanisation des caoutchoucs industriels.
- Développer des méthodes de tri afin de mieux uniformiser le caoutchouc industriel avant son traitement.
- Etudier l'influence des différentes matrices avec lesquelles, le caoutchouc industriel recyclé peut être le mieux compatible.

Références bibliographies

- [1] Goodyear C. Gum-Elastic and its Varieties, with a Detailed Account of its Applications and Uses, and of the Discovery of Vulcanization. Pub. for the author; 1855.
- [2] Adhikari B. Reclamation and recycling of waste rubber. *Prog Polym Sci* 2000;25:909–48. doi:10.1016/S0079-6700(00)00020-4.
- [3] Rooj S, Basak GC, Maji PK, Bhowmick AK. New route for devulcanization of natural rubber and the properties of devulcanized rubber. *J Polym Environ* 2011;19:382–90.
- [4] Rajan V V, Dierkes WK, Joseph R, Noordermeer JWM. Recycling of NR based cured latex material reclaimed with 2, 2 -dibenzamidodiphenyldisulphide in a truck tire tread compound. *J Appl Polym Sci* 2006;102:4194–206.
- [5] Rajan V V., Dierkes WK, Joseph R, Noordermeer JWM. Science and technology of rubber reclamation with special attention to NR-based waste latex products. *Prog Polym Sci* 2006;31:811–34. doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.08.003.
- [6] Fukumori K, Matsushita M, Okamoto H, Sato N, Suzuki Y, Takeuchi K. Recycling technology of tire rubber. *JSAE Rev* 2002;23:259–64. doi:10.1016/S0389-4304(02)00173-X.
- [7] Novotny DS, Richard L M, Frank C M, David N T. Microwave Devulcanization of Rubber. 4.104.205, 1978.
- [8] Tapale M, Isayev AI. Continuous ultrasonic devulcanization of unfilled NR vulcanizates. *J Appl Polym Sci* 1998;70:2007–19. doi:10.1002/app.20508.
- [9] Yushanov SP, Isayev AI, Kim SH. Ultrasonic devulcanization of SBR rubber: experimentation and modeling based on cavitation and percolation theories. *Rubber Chem Technol* 1998;71:168–90.
- [10] Isayev AI, Chen J, Tukachinsky A. Novel ultrasonic technology for devulcanization of waste rubbers. *Rubber Chem Technol* 1995;68:267–80.
- [11] De Lempis C et Katzanevas F. *Elastomeres ou caoutchoucs* 2012.
- [12] Corbin G. *les caoutchoucs dans les collections patrimoniales: Identification et processus de dégradation*. Centre national des arts plastiques; 2010.
- [13] Martinon P. Caractéristiques des élastomères. *Tech L'ingénieur* 1998;4–6.
- [14] Unnikrishnan G, Thomas S. Diffusion and transport of aromatic hydrocarbons through natural rubber. *Polymer (Guildf)* 1994;35:5504–10.

- [15] Julien R. Comportement mécanique d ' élastomères chargés , Influence de l ' adhésion charge – polymère , Influence de la morphologie 2004.
- [16] Wagner M. Renforcement des elastomeres par les charges : mobilité moléculaire et spécificité des interactions à l'interface silice/caoutchouc styrene butadiene. Université de Haute Alsace, 1999.
- [17] Kluppel M. The role of disorder in filler reinforcement of elastomers on various length scales. *Adv Polym Sci* 2003;164:1–86. doi:10.1007/b11054.
- [18] Vilgis TA. Time scales in the reinforcement of elastomers. *Polymer (Guildf)* 2005;46:4223–9. doi:10.1016/j.polymer.2005.02.060.
- [19] Payne AR. The Dynamic Properties of Carbon Black Loaded Natural Rubber Vulcanizates. Part II. *Rubber Chem Technol* 1963;36:444–50. doi:10.5254/1.3539571.
- [20] Fröhlich J, Niedermeier W, Luginsland H-D. The effect of filler--filler and filler--elastomer interaction on rubber reinforcement. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2005;36:449–60.
- [21] Medalia AI. SELECTING CARBON BLACKS FOR DYNAMIC PROPERTIES. *Rubber World* 1973;168:49–54.
- [22] Mullins L, Tobin NR. Stress softening in rubber vulcanizates. Part I. Use of a strain amplification factor to describe the elastic behavior of filler-reinforced vulcanized rubber. *J Appl Polym Sci* 1965;9:2993–3009.
- [23] Yatsuyanagi F, Suzuki N, Ito M, Kaidou H. Effects of secondary structure of fillers on the mechanical properties of silica filled rubber systems. *Polymer (Guildf)* 2001;42:9523–9.
- [24] Maas S, Gronski W. Deformation of filler morphology in strained carbon black loaded rubbers. A study by atomic force microscopy. *Rubber Chem Technol* 1995;68:652–9.
- [25] Bueche F. Molecular basis for the Mullins effect. *J Appl Polym Sci* 1960;4:107–14.
- [26] Bueche F. Reinforcement of elastomers. Intersci New York 1965.
- [27] Gent AN, Park B. Failure processes in elastomers at or near a rigid spherical inclusion. *J Mater Sci* 1984;19:1947–56.
- [28] Ladouce-Stelandre L, Bomal Y, Flandin L, Labarre D. Dynamic mechanical properties of precipitated silica filled rubber: Influence of morphology and coupling agent. *Rubber Chem Technol* 2003;76:145–59.
- [29] Mettler Toledo. Thermal Analysis : Elastomers volume 2. 2002.
- [30] Coran AY. Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: a review of the achievements. *J Appl Polym Sci* 2003;87:24–30.

- [31] Weber M. La gestion des déchets industriels et ménagers dans la communauté européenne, 1995. Libr Droz, Genève n.d.
- [32] ETRMA. European Tyre and Rubber Manufacturers Association annual report. 2012.
- [33] Lievana E. Recycling of ground tyre rubber and polyolefin wastes by producing thermoplastic elastomers. Technical University of Kaiserslautern, Kaiserslautern, Germany, 2005.
- [34] Gie G, Haeusler L, Mougani AK. Produits usagés et recyclage, Données détaillées par filière. ADEME 2010.
- [35] European TRA. Introduction to tyre recycling. ETRA News 2003.
- [36] Association ET& RM. Country specific implementation and ELT companies. Annu Rep n.d.
- [37] Yagneswaran S, Tomar N, Smith DW. Non-isothermal curing kinetics of epoxy/mechanochemical devulcanized ground rubber tire (GRT) composites. Polym Bull 2013;70:1337–51. doi:10.1007/s00289-013-0926-z.
- [38] Karger-Kocsis J, Mészáros L, Bárány T. Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. J Mater Sci 2013;48:1–38. doi:10.1007/s10853-012-6564-2.
- [39] Leung DY, Wang CL. Fluidized-bed gasification of waste tire powders. Fuel Process Technol 2003;84:175–96.
- [40] Kaminsky W, Predel M, Sadiki A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. Polym Degrad Stab 2004;85:1045–50.
- [41] European Tyre Recycling Association (ETRA). Introduction to Tyre Recycling. 2008.
- [42] Amari T, Themelis NJ, Wernick IK. Resource recovery from used rubber tires. Resour Policy 1999;25:179–88.
- [43] Shah J, Jan MR, Mabood F, Shahid M. Conversion of waste tyres into carbon black and their utilization as adsorbent. J Chinese Chem Soc 2006;53:1085–9.
- [44] Clark C, Meardon K, Russell D. Scrap tire technology and markets. Park Ridge: Noyes Data Corporation; 1992.
- [45] Wojtowicz MA, Serio MA. Pyrolysis of scrap tires: Can it be profitable? Chemtech-Washingt DC- 1996;26:48–53.
- [46] Kakroodi AR, Rodrigue D. Degradation behavior of maleated polyethylene/ground tire rubber thermoplastic elastomers with and without stabilizers. Polym Degrad Stab 2013;98:2184–92.

- [47] Zhang SL, Xin ZX, Zhang ZX, Kim JK. Characterization of the properties of thermoplastic elastomers containing waste rubber tire powder. *Waste Manag* 2009;29:1480–5. doi:10.1016/j.wasman.2008.10.004.
- [48] Frantzis P. Development of crumb rubber reinforced bituminous binder under laboratory conditions. *Water* 2003;8:1397–401.
- [49] Navarro FJ, Partal P, Martínez-Boza F, Valencia C, Gallegos C. Rheological characteristics of ground tire rubber-modified bitumens. *Chem Eng J* 2002;89:53–61.
- [50] Pelisser F, Zavarise N, Longo TA, Bernardin AM. Concrete made with recycled tire rubber: Effect of alkaline activation and silica fume addition. *J Clean Prod* 2011;19:757–63. doi:10.1016/j.jclepro.2010.11.014.
- [51] Son KS, Hajirasouliha I, Pilakoutas K. Strength and deformability of waste tyre rubber-filled reinforced concrete columns. *Constr Build Mater* 2011;25:218–26. doi:10.1016/j.conbuildmat.2010.06.035.
- [52] Jang J-W, Yoo T-S, Oh J-H, Iwasaki I. Discarded tire recycling practices in the United States, Japan and Korea. *Resour Conserv Recycl* 1998;22:1–14.
- [53] Cavalieri F, Padella F, Cataldo F. Mechanochemical surface activation of ground tire rubber by solid-state devulcanization and grafting. *J Appl Polym Sci* 2003;90:1631–8. doi:10.1002/app.12829.
- [54] Kohler R, O'NEILL J. New technology for the devulcanization of sulfur-cured scrap elastomers. *Rubber World* 1997;216.
- [55] Ciccu R, Bortolussi A, Careddu N. A new technology for the disposal of worn car tyres. *Proc. 19th Int. Conf. Water Jetting*, Nottingham, UK, 2008.
- [56] Ciccu R, Delogu F. Recycling of end-of-life car tires for clean energy production. *Proc. Venice, Third Int. Symp. Energy from Biomass Waste*, Venice, Italy, 2010.
- [57] Cornier A. Développement d'un Modèle d'Enlèvement de Matière par Granulation Utilisant le Jet d'eau Haute Pression: Application au Démantèlement de Pneumatiques. *Ecole Nationale Supérieure d'arts et Métiers*, France, 2004.
- [58] Ltd H. Chemically Active Fine Rubber powder by High Pressure Water Jet Milling 2012.
- [59] Vipin RAJAN. Devulcanisation of nr based latex products for tyre applications. *University of Twente*, Netherlands, 2005.
- [60] Makarov VM. Reprocessing of tyres and rubber wastes: recycling from the rubber products industry. n.d.
- [61] Warner WC. Methods of devulcanization. *Rubber Chem Technol* 1994;67:559–66.
- [62] Fix SR. Microwave devulcanization of rubber. *Elastomerics* 1980;112:38–40.

- [63] Nicholas PP. The scission of polysulfide crosslinks in scrap rubber particles through phase transfer catalysis. *Rubber Chem Technol* 1982;55:1499–515.
- [64] Myhre M, MacKillop DA. Rubber recycling. *Rubber Chem Technol* 2002;75:429–74.
- [65] Phadke AA, Bhattacharya AK, Chakraborty SK, De SK. Studies of vulcanization of reclaimed rubber. *Rubber Chem Technol* 1983;56:726–36.
- [66] Accetta A, Vergnaud JM, Le Parlouer P. Kinetic parameters of the overall reaction of scrap rubber vulcanization by 2% sulfur. *Thermochim Acta* 1982;59:149–56.
- [67] Jana GK, Das CK. Recycling natural rubber vulcanizates through mechanochemical devulcanization. *Macromol Res* 2005;13:30–8.
- [68] Jana GK, Das CK. Devulcanization of automobile scrap tyres by a mechanochemical process. *Prog Rubber, Plast Recycl Technol* 2005;21:319–31.
- [69] Jalilvand AR, Ghasemi I, Karrabi M, Azizi H. An investigation on the EPDM devulcanization in co-rotating twin screw extruder by response surface methodology. *Prog Rubber, Plast Recycl Technol* 2008;24:33–46.
- [70] De DD, Das A, De DD, Dey B, Debnath SC, Roy BC. Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent. *Eur Polym J* 2006;42:917–27. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.10.003.
- [71] De DD, De DD, others. Processing and material characteristics of a reclaimed ground rubber tire reinforced styrene butadiene rubber. *Mater Sci Appl* 2011;2:486. doi:10.4236/msa.2011.25066.
- [72] De D, De D, Singharoy GM. Reclaiming of ground rubber tire by a novel reclaiming agent. I. Virgin natural rubber/reclaimed GRT vulcanizates. *Polym Eng Sci* 2007;47:1091–100.
- [73] De D, Maiti S, Adhikari B. Reclaiming of rubber by a renewable resource material (RRM). III. Evaluation of properties of NR reclaim. *J Appl Polym Sci* 2000;75:1493–502.
- [74] Van Duin M, Noordermeer JWM, Verbruggen MAL, Van Der Does L. Method for devulcanizing rubber with an amine. US Patent 6,956,065, 2005.
- [75] Dijkhuis KAJ, Babu I, Lopulissa JS, Noordermeer JWM, Dierkes WK. A Mechanistic Approach to EPDM Devulcanization. *Rubber Chem Technol* 2008;81:190–208.
- [76] Sutanto P, Picchioni F, Janssen LPBM, Dijkhuis K a. J, Dierkes WK, Noordermeer JWM. EPDM rubber reclaim from devulcanized EPDM. *J Appl Polym Sci* 2006;102:5948–57. doi:10.1002/app.25153.
- [77] Abraham E, Cherian BM, Pothen LA, Thomas S. Recent advances in the recycling of rubber waste. vol. 661. 2011.

- [78] Yehia AA, Ismail MN, Hefny YA, Abdel-Bary EM, Mull MA. Mechano-Chemical Reclamation of Waste Rubber Powder and Its Effect on the performance of NR and SBR Vulcanizates. *J Elastomers Plast* 2004;36:109–23.
- [79] Macleod JB, Moir ME, Myers RD, Nicholson P. Rubber devulcanization process 1997.
- [80] Grigoryeva O, Fainleib A, Starostenko O, Danilenko I, Kozak N, Dudarenko G. Ground Tire Rubber (GTR) Reclamation: Virgin Rubber/Reclaimed GTR (RE) Vulcanizates. *Rubber Chem Technol* 2004;77:131–46.
- [81] Tzoganakis C, Zhang Q. Devulcanization of recycled tire rubber using supercritical carbon dioxide. *Antec Conf. Proc.*, vol. 3, 2004, p. 3509–13.
- [82] Meysami M, Tzoganakis C. Continuous rubber devulcanization using supercritical CO₂: recycling tire rubber crumb. 8th World Congr. Chem. Eng., n.d.
- [83] Kojima M, Ogawa K, Mizushima H, Tosaka M, Kohjiya S, Ikeda Y. Devulcanization of sulfur-cured isoprene rubber in supercritical carbon dioxide. *Rubber Chem Technol* 2003;76:957–68.
- [84] Schnecko H. Über verwertungsmöglichkeiten von altreifen. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 1974;27:526–34.
- [85] Beckman JA, Crane G, Kay EL, Laman JR. Scrap tire disposal. *Rubber Chem Technol* 1974;47:597–624.
- [86] Keursten GTG, Groenevelt PH. Biodegradation of rubber particles in soil. *Biodegradation* 1996;7:329–33.
- [87] Tsuchii A, Takeda K. Rubber-degrading enzyme from a bacterial culture. *Appl Environ Microbiol* 1990;56:269–74.
- [88] Tsuchii A, Tokiwa Y. Microbial degradation of tyre rubber particles. *Biotechnol Lett* 2001;963–9.
- [89] Neumann W. German Patent DEO 4042009, 1992.
- [90] Forkmann R, Löffler M, Neumann W, Ruckauf H, Straube E, Straube G. Method for reprocessing scrap rubber 1994.
- [91] Tsuchii A, Tokiwa Y. Two-Step Cultivation Method for Microbial Disintegration of Tire Rubber Particles. *J Polym Environ* 2005;13:75–80. doi:10.1007/s10924-004-1231-6.
- [92] Finazzi E, Gallo A, Lucci P. Continuous compounding and recycling using a co-rotating twin screw extruder-Use of a co-rotating twin screw extruder in the continuous process for production of rubber compounds appears to be a valid alternative to the traditional batch system. *Rubber World* 2011;244:21.

- [93] Zhang XX, Lu C-H, Liang M. Studies on the Stress-Induced Mechanochemical Devulcanization of Waste Tire Rubber in Solid State at Ambient Temperature. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/ Polym Mater Sci Eng* 2006;22:118–21.
- [94] Zhang X, Lu C, Liang M. Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber. *J Polym Res* 2008;16:411–9. doi:10.1007/s10965-008-9243-x.
- [95] Zhang X, Lu Z, Tian D, Li H, Lu C. Mechanochemical devulcanization of ground tire rubber and its application in acoustic absorbent polyurethane foamed composites. *J Appl Polym Sci* 2013;127:4006–4014. doi:10.1002/app.37721.
- [96] Bilgili E, Dybek A, Arastoopour H, Bernstein B. A new recycling technology: Compression molding of pulverized rubber waste in the absence of virgin rubber. *J Elastomers Plast* 2003;35:235–56.
- [97] Mouri M, Sato N, Okamoto H, Matsushita M, Fukumori K, Honda H, et al. New continuous recycling technology for vulcanized rubbers. *Pap Chem Soc Div RUBBER Chem* 1999.
- [98] Kolinski A, Banes T, Paszkoneski G, Haber A, others. Modified Tire Rubber Crumb as a Base Compound for Rubber Parts Manufacturing. 156th Fall Meet. Rubber Div. ACS, Orlando, 1999.
- [99] Fukumori K, Matsushita M, Mouri M, Okamoto H, Sato N, Takeuchi K, et al. Dynamic devulcanization and dynamic vulcanization for recycling of crosslinked rubber. *KGK Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 2006;59:405–11.
- [100] Macsiniuc A, Rochette A, Rodrigue D. Understanding the Regeneration of EPDM Rubber Crumbs from Used Tyres. *Prog Rubber, Plast Recycl Technol* 2010;26:51–81.
- [101] Klingensmith W, Kelly K, Morris I, Nilol'skii V. Properties of Synthetic Rubber“ Devulcanized” Using a Rodan and Rokel Single Screw Devulcanizer. *Pap Chem Soc Div RUBBER Chem* 1998.
- [102] Diao B, Isayev AI, Levin VY. Basic study of continuous ultrasonic devulcanization of unfilled silicone rubber. *Rubber Chem Technol* 1999;72:152–64.
- [103] Maridass B, Gupta BR. Recycling of waste tire rubber powder-devulcanization in a counter rotating twin screw extruder. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 2003;56:232–6.
- [104] Maridass B, Gupta BR. Process optimization of devulcanization of waste rubber powder from syringe stoppers by twin screw extruder using response surface methodology. *Polym Compos* 2008;29:1350–7. doi:10.1002/pc.
- [105] Jana GK, Mahaling RN, Das CK. A novel devulcanization technology for vulcanized natural rubber. *J Appl Polym Sci* 2006;99:2831–40. doi:10.1002/app.22984.
- [106] Pelofsky AH. Rubber reclamation using ultrasonic energy 1973.

- [107] Okuda M, Hatano Y. Method of Desulfurizing Rubber by Ultrasonic Wave: Japan, 62121741, 1987.
- [108] Chen J, Isayev A. Continuous ultrasonic devulcanization of vulcanized elastomers 1994.
- [109] Yushmanov SP, Isayev AI, Levin VY. Percolation simulation of the network degradation during ultrasonic devulcanization. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1996;34:2409–18.
- [110] Diao B, Isayev AI, Levin VY, Kim SH. Surface behavior of blends of SBR with ultrasonically devulcanized silicone rubber. *J Appl Polym Sci* 1998;69:2691–6.
- [111] Hong CK, Isayev AI. Continuous ultrasonic devulcanization of carbon black-filled NR vulcanizates. *J Appl Polym Sci* 2001;79:2340–8.
- [112] Hong CK, Isayev AI. Continuous ultrasonic devulcanization of NR/SBR blends. *J Appl Polym Sci* 2002;83:160–8. doi:10.1002/app.10033.
- [113] Yun J, Isayev AI. Superior mechanical properties of ultrasonically recycled EPDM rubber. *Rubber Chem Technol* 2003;76:253–70.
- [114] Feng W, Isayev a. I. Blends of ultrasonically devulcanized tire-curing bladder and butyl rubber. *J Mater Sci* 2005;40:2883–9. doi:10.1007/s10853-005-2423-8.
- [115] Sun X, Isayev AI. Continuous Ultrasonic Devulcanization: Comparison of Carbon Black Filled Synthetic Isoprene and Natural Rubbers. *Rubber Chem Technol* 2008;81:19–46. doi:10.5254/1.3548195.
- [116] Mark JE, Erman B, Roland CM, Isayev AI. The Science and Technology of Rubber. 2013. doi:10.1016/B978-0-12-394584-6.00020-0.
- [117] Isayev A. Continuous ultrasonic devulcanization of vulcanized elastomers 1993.
- [118] Sun X, Isayev AI, Joshi TR, von Meerwall E. Molecular Mobility of Unfilled and Carbon-Black-Filled Isoprene Rubber: Proton NMR Transverse Relaxation and Diffusion. *Rubber Chem Technol* 2007;80:854–72. doi:10.5254/1.3539421.
- [119] Kappe CO. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angew Chem Int Ed Engl* 2004;43:6250–84. doi:10.1002/anie.200400655.
- [120] Westaway KC, Gedye RN. The question of specific activation of organic reactions by microwaves. *J Microw Power Electromagn Energy* 1995;30:219–30.
- [121] Perreux L, Loupy A. A tentative rationalization of microwave effects in organic synthesis according to the reaction medium, and mechanistic considerations. *Tetrahedron* 2001;57:9199–223.
- [122] Bani A, Polacco G, Gallone G. Microwave-induced devulcanization for poly (ethylene-propylene--diene) recycling. *J Appl Polym Sci* 2011;120:2904–11.

- [123] Scagliusi SR, Araújo SG, Landini L, Lugão AB. Study of Properties of Chloroprene Rubber Devulcanizate by Radiation in Microwave. Int. Nucl. Atl. Conf. Rio Janeiro, RJ, Brazil, 2009.
- [124] Landini L, de Araújo SG, Lugão AB, Wiebeck H. Preliminary analysis to BIIR recovery using the microwave process. Eur Polym J 2007;43:2725–31.
- [125] Vega B, Montero L, Lincoln S, Agullo N, Borros S. Control of vulcanizing/devulcanizing behavior of diphenyl disulfide with microwaves as the heating source. J Appl Polym Sci 2008;108:1969–75.
- [126] Kleps T, Piaskiewicz M, Parasiewicz W. The use of thermogravimetry in the study of rubber devulcanization. J Therm Anal Calorim 2000;60:271–7.
- [127] Scuracchio CH, Waki DA, da Silva MLCP. Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves. J Therm Anal Calorim 2007;87:893–7.
- [128] Pistor V, Scuracchio CH, Oliveira PJ, Fiorio R, Zattera AJ. Devulcanization of ethylene-propylene-diene polymer residues by microwave—Influence of the presence of paraffinic oil. Polym Eng Sci 2011;51:697–703.
- [129] Hong YJ, Jeong KM, Saha P, Suh J, Kim JK. Processing and characterization of microwave and ultrasonically treated waste-EPDM/LDPE polymer composites. Polym Eng Sci 2014;55:533–40.
- [130] ASTM International (2005a). Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products. Am Soc Test Mater n.d.;No. D1765–.
- [131] Chakraborty S, Mandot SK, Agrawal SL, Ameta R, Bandyopadhyay S, Gupta S Das, et al. Study of metal poisoning in natural rubber--based tire-tread compound. J Appl Polym Sci 2005;98:1492–9.
- [132] Notice MONSANTO. Rubber Process Analyser 1992.
- [133] Cotten GR, Boonstra BB. Stress relaxation in rubbers containing reinforcing fillers. Rubber Chem Technol 1967;40:829–39.
- [134] Munteanu SB, Vasile C. Spectral and thermal characterization of styrene-butadiene copolymers with different architectures. J Optoelectron Adv Mater 2005;7:3135.
- [135] Salema AA, Afzal MT. Numerical simulation of heating behaviour in biomass bed and pellets under multimode microwave system. Int J Therm Sci 2015;91:12–24. doi:10.1016/j.ijthermalsci.2015.01.003.
- [136] Ryyänen S. The electromagnetic properties of food materials: a review of the basic principles. J Food Eng 1995;26:409–29.
- [137] Lu Q. caractérisation diélectrique de matériaux pulvérulents dans une large bande de frequences micro-ondes. Université de Lille 1, 2011.

- [138] Kingston HM, Jassie LB. Microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples. *Anal Chem* 1986;58:2534–41.
- [139] Bernard LEGENDRE, Daniele de GIROLAMO, Pierre LE PARLOUER BH. Détermination des capacités thermiques en fonction de la température par calorimétrie de chute Determination of specific heat as function of temperature by drop calorimetry. *Rev Française Métrologie* 2006;1:23–30.
- [140] McHugh J, Fideu P, Herrmann a., Stark W. Determination and review of specific heat capacity measurements during isothermal cure of an epoxy using TM-DSC and standard DSC techniques. *Polym Test* 2010;29:759–65. doi:10.1016/j.polymertesting.2010.04.004.
- [141] Kouksou T, Jamil A, Zeraouli Y. Nouvelle technique pour la détermination des capacités thermiques massiques par calorimétrie à balayage. *Soc. Fr. Therm., Golf Du Morbihan*: 2009.
- [142] Le Bideau P, Ploteau J-P, Dutournié P, Glouannec P. Experimental and modelling study of superficial elastomer vulcanization by short wave infrared radiation. *Int J Therm Sci* 2009;48:573–82.
- [143] Sabbah (France, Chairman) R, Xu-wu (China) A, Chickos (USA) JS, Leitão (Portugal) MLP, Roux (Spain) MV, Torres (México) L a. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. *Thermochim Acta* 1999;331:93–204. doi:10.1016/S0040-6031(99)00009-X.
- [144] Ditmars DA, Ishihara S, Chang SS, Bernstein G, West ED. Enthalpy and heat-capacity standard reference material: synthetic sapphire (α -Al₂O₃) from 10 to 2250 K. *J Res Natl Bur Stand* 1982;87:159–63.
- [145] Lidstrom P. Microwave assisted organic synthesis. *Tetrahedron* 2001;57:9225–83. doi:10.1016/S0040-4020(01)00906-1.
- [146] Leadbeater NE, Torenus HM. A study of the ionic liquid mediated microwave heating of organic solvents. *J Org Chem* 2002;67:3145–8. doi:10.1021/jo016297g.
- [147] Brereton MG. NMR transverse relaxation function calculated for constrained polymer chains: application to entanglements and networks. *Macromolecules* 1990;23:1119–31.
- [148] Brereton MG. Cross-link fluctuations: NMR properties and rubber elasticity. *Phys. Polym. Networks*, Springer; 1992, p. 90–6.
- [149] Saalwächter K, Herrero B, López-Manchado MA. Chain order and cross-link density of elastomers as investigated by proton multiple-quantum NMR. *Macromolecules* 2005;38:9650–60.
- [150] Flory PJ, Rehner Jr J. Statistical mechanics of cross-linked polymer networks II. Swelling. *J Chem Phys* 1943;11:521–6.

- [151] Flory PJ. Statistical mechanics of swelling of network structures. *J Chem Phys* 1950;18:108–11.
- [152] Melley RE, Stuckey JE. A determination of crosslink density from compression modulus data. *J Appl Polym Sci* 1970;14:2327–31.
- [153] Matzen D, Straube E. Mechanical properties of SBR-networks: I. Determination of crosslink densities by stress-strain-measurements. *Colloid Polym Sci* 1992;270:1–8.
- [154] Baker JP, Hong LH, Blanch HW, Prausnitz JM. Effect of initial total monomer concentration on the swelling behavior of cationic acrylamide-based hydrogels. *Macromolecules* 1994;27:1446–54.
- [155] Sombatsompop N. Investigation of swelling behavior of NR vulcanisates. *Polym Technol Eng* 1998;37:19–39.
- [156] Ramesan MT, Alex R, Khanh N V. Studies on the cure and mechanical properties of blends of natural rubber with dichlorocarbene modified styrene--butadiene rubber and chloroprene rubber. *React Funct Polym* 2005;62:41–50.
- [157] Sekkar V, Narayanaswamy K, Scariah KJ, Nair PR, Sastri KS, Ang HG. Evaluation by various experimental approaches of the crosslink density of urethane networks based on hydroxyl-terminated polybutadiene. *J Appl Polym Sci* 2007;103:3129–33.
- [158] Valentín JL, Carretero-González J, Mora-Barrantes I, Chassé W, Saalwächter K. Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber. *Macromolecules* 2008;41:4717–29.
- [159] Vieyres A, Pérez-Aparicio R, Albouy P-A, Sanseau O, Saalwächter K, Long DR, et al. Sulfur-cured natural rubber elastomer networks: Correlating cross-link density, chain orientation, and mechanical response by combined techniques. *Macromolecules* 2013;46:889–99.
- [160] Sandro S, Trutschel M-L, Chassé W, Riess G, Saalwachter K. Entanglement Effects in Elastomers: Macroscopic vs Microscopic Properties. *Macromolecules* 2014.
- [161] Eroglu MS, Gueven O. Network characterization of energetic poly (glycidyl azide). *Turkish J Chem* 1997;21:256–61.
- [162] Hirayama D, Saron C. Chemical Modifications in Styrene--Butadiene Rubber after Microwave Devulcanization. *Ind Eng Chem Res* 2012;51:3975–80.
- [163] Mott PH, Dorgan JR, Roland CM. The bulk modulus and Poisson's ratio of "incompressible" materials. *J Sound Vib* 2008;312:572–5.
doi:10.1016/j.jsv.2008.01.026.
- [164] Treloar LRG. The physics of rubber elasticity. Oxford University Press; 1975.

- [165] Ogden RW. Large deformation isotropic elasticity-on the correlation of theory and experiment for incompressible rubberlike solids. *Proc R Soc London A Math Phys Sci* 1972;326:565–84.
- [166] Bower AF. *Applied mechanics of solids*. CRC press; 2011.
- [167] Flory PJ. Molecular size distribution in three dimensional polymers. III. Tetrafunctional branching units. *J Am Chem Soc* 1941;63:3096–100.
- [168] M. Horikx. Chain scissions in a polymer network. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 1956;19:445–54.
- [169] Charlesby A. Solubility and molecular size distribution of crosslinked polystyrene. *J Polym Sci* 1953;11:513–20.
- [170] Salski B, Przygodzki M. A low-cost high-power applicator for microwave recycling of waste tires. *Microw. Symp. Dig. (IMS), 2013 IEEE MTT-S Int.*, 2013, p. 1–4. doi:10.1109/MWSYM.2013.6697573.
- [171] Yi He, Nutdechatorn Puangngernmak SC. Measurement of Systemic Power Efficiency of Microwave Heating Application. *World Acad Sci Eng Technol* 2012;6:900–3.
- [172] Peterson D, Paul BK. Evaluating Applicator Designs for Heating Nanoparticle Flow Chemistries Using Single-Mode Microwave Energy. *J Microw Power Electromagn Energy* 2014;48:113–30.
- [173] Zanchet A, Carli LN, Giovanela M, Crespo JS, Scuracchio CH, Nunes RCRR. Characterization of microwave-devulcanized composites of ground SBR scraps. *J Elastomers Plast* 2009;41:497–507. doi:10.1177/0095244309345411.
- [174] Levin VY, Kim SH, Isayev AI, Massey J, Von Meerwall E. Ultrasound devulcanization of sulfur vulcanized SBR: Crosslink density and molecular mobility. *Rubber Chem Technol* 1996;69:104–14.
- [175] Lewis PM. No Title. *NR Technol* 1986;17.
- [176] Kraus G. Swelling of filler-reinforced vulcanizates. *J Appl Polym Sci* 1963;7:861–71.
- [177] Sadaka F. *Etude de la dégradation contrôlée de polydiènes : application au recyclage des déchets pneumatiques*. Le Mans, 2010.
- [178] Delpech MC, Mello IL, Delgado F, Sousa JM. Evaluation of thermal and mechanical properties of rubber compositions based on SBR extended with safe oils. *J Appl Polym Sci* 2012;125:4074–81.
- [179] Karabork F, Pehlivan E, Akdemir A. Characterization of styrene butadiene rubber and microwave devulcanized ground tire rubber composites. *J Polym Eng* 2014;34:543–54. doi:10.1515/polyeng-2013-0330.

- [180] Saiwari S, Dierkes WK, Noordermeer JWM. Comparative investigation of the devulcanization parameters of tire rubbers. *Rubber Chem Technol* 2013;87:31–42.
- [181] Dick JS. Basic rubber testing: selecting methods for a rubber test program. vol. 39. ASTM International; 2003.
- [182] Sutanto P. Development of a Continuous Process for EPDM Devulcanization in an Extruder. University Library Groningen, 2006.
- [183] Berrueco C, Esperanza E, Mastral FJ, Ceamanos J, García-Bacaicoa P. Pyrolysis of waste tyres in an atmospheric static-bed batch reactor: Analysis of the gases obtained. *J Anal Appl Pyrolysis* 2005;74:245–53. doi:10.1016/j.jaap.2004.10.007.
- [184] Laresgoiti MF, de Marco I, Torres A, Caballero B, Cabrero MA, Chomón MJ. Chromatographic analysis of the gases obtained in tyre pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis* 2000;55:43–54. doi:10.1016/S0165-2370(99)00073-X.



Saïd SEG HAR

Dé vulcanisation des caoutchoucs par micro-onde : Influence des liquides ioniques



Résumé :

Ce travail est axé sur l'optimisation de la dévulcanisation des caoutchoucs par la méthode des micro-ondes par l'utilisation d'additifs susceptibles de transformer efficacement l'énergie des micro-ondes en chaleur qui sera communiquée au caoutchouc pour accélérer sa dévulcanisation.

Un caoutchouc modèle de styrène butadiène (SBR) a été fabriqué, vulcanisé et caractérisé. Il a été ensuite broyé en poudrette qui a subi un traitement de dévulcanisation dans un Micro-onde adapté. La poudrette a été traitée seule et en présence de liquides ioniques, additif utilisés pour optimiser la dévulcanisation. Les différentes analyses ont montré :

- Une meilleure dévulcanisation des échantillons traités aux micro-ondes en présence de liquide ionique.
- Certains liquides ioniques ont tendance à dégrader le caoutchouc, cette dégradation se manifeste par une augmentation de la fraction soluble ainsi que la présence de noir de carbone dans les extraits.
- Une faible viscosité des mélanges obtenus des caoutchoucs les mieux dévulcanisés.
- Une réduction de la quantité de soufre dans les caoutchoucs les mieux dévulcanisés.

Des revulcanisats ont été fabriqués en mélangeant du SBR cru avec des fractions massiques différentes des meilleures variantes de caoutchouc dévulcanisé par différentes méthodes. L'analyse du comportement mécanique, de la densité de réticulation et des faciès de ruptures de ces revulcanisats a montré que :

- Les revulcanisats fabriqués en mélangeant le SBR cru avec le SBR dévulcanisé au Micro-onde en présence de liquide ionique possèdent les meilleures caractéristiques mécaniques, eu égard à leur densité de réticulation. En effet, une comparaison de ces caractéristiques mécaniques par rapport à la densité de réticulation des échantillons laisse penser que les macromolécules du caoutchouc recyclé sont mieux sauvegardées lorsque celui-ci est mieux dévulcanisé.
- Le malaxage mécanique du caoutchouc vulcanisé provoque la dégradation du réseau en réduisant drastiquement les longueurs des chaînes macromoléculaires.
- La faible viscosité des caoutchoucs les mieux dévulcanisés leur assure une bonne miscibilité avec le caoutchouc cru.

Les meilleurs paramètres de dévulcanisation obtenus pour le caoutchouc modèle ont été appliqués sur une poudrette de pneus usagés. Les analyses mécaniques ont montré que le recyclage du matériau industriel est beaucoup plus difficile pour plusieurs raisons :

- La présence de plusieurs types de caoutchoucs dans la poudrette.
- Le choix de la matrice qui sera mélangée avec le caoutchouc recyclé, doit être fait avec précaution.
- La densité de réticulation des caoutchoucs revulcanisés décroît drastiquement avec la fraction massique du caoutchouc recyclé.

Mot clefs : recyclage des caoutchoucs, dévulcanisation, Micro-ondes, liquide ionique.

Résumé en anglais

This work is focused on optimization of microwave devulcanization of rubbers by using additives that can effectively transform the microwaves energy into heat, which will be communicated to rubber in order to increase its devulcanization.

Styrene butadiene rubber (SBR) has been manufactured, vulcanized and characterized. It was then ground to powder which is treated in a modified Microwave apparatus. The rubber crumb was treated with and without ionic liquid, used to optimize devulcanization, with various microwave energy. The various analyzes shown:

- A more substantial increase in the temperature of the mixture of rubber and ionic liquid compared to the same amount of crumb exposed to the same microwave energy. This greatly increased the rubber devulcanization.
- The crumb treated with one of two ionic liquids generates a significant amount of soluble fraction, which led us to think that this ionic liquid induce SBR degradation when the mixture is exposed to microwaves.

Vulcanisâts rubbers were made by mixing raw SBR with different mass fractions of the best variants devulcanized rubber when it is treated in presence of ionic liquid. The mechanical properties of these rubbers were compared to those manufactured from raw SBR, raw SBR mixed with the same mass fractions of rubber devulcanized with microwave only and rubber recycled with the mechanical method. These results showed that:

- A dependence between mechanical characteristics of the recycled rubber and the method of recycling, a comparison of the mechanical properties as function of cross linking density of the samples suggests that the recycled rubber structure is better safeguarded when it was devulcanized.
- The mechanical mixing of vulcanized rubber causes the degradation of the network reducing the length of the macromolecular chains.

Best devulcanization parameters obtained for the SBR was applied to an industrial material (Ground tire rubber), mechanical analyzes have shown that recycling industrial material is much more difficult for several reasons:

- The presence of several types of rubbers and elements in the industrial material.
- The choice of raw rubber with which the recycled rubber is mixed must be chosen carefully.
- The low cross linking density of vulcanisâts, it decreases with the mass fraction of recycled rubber.

Keywords: recycling of rubbers, Devulcanization, Microwave, ionic liquid.

