

Etude expérimentale de mélanges thermoplastiques/poudrettes de pneumatiques usagés

J. OLHAGARAY, F. DINZART, V. BOUCHART, P. LIPINSKI

Laboratoire de Mécanique Biomécanique Polymère Structure (LaBPS),
1 route d'Ars Laquenexy, CS 65820 57078 METZ

Résumé :

L'insertion dans une matrice thermoplastique (PP) de poudrettes (< 1 mm) de pneumatiques usagés (PUNR) issues de broyage est une voie de valorisation. Après formulation du mélange compatibilisé pour cinq taux massique de PUNR de 5% à 25%, des essais de traction ont été réalisés à trois vitesses de déformation (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} s⁻¹). Des observations post-mortem (MEB et tomographie) permettent de comprendre les modes d'endommagement des éprouvettes. Les modèles micromécaniques, basés sur les opérateurs interfaciaux, seront utilisés pour identifier les critères d'endommagement de ce type de matériaux.

Abstract :

One way to solve the problem of waste of worn out tires is the reclamation of rubber scrap as reinforcement particles in polymers matrix. After blending of compatibilized compounds for five waste tire powder ratios from 5% to 25% in weight, tensile tests were performed at three various strain rates (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} s⁻¹). Post-mortem observations (MEB and tomography) allow understanding damage modes of samples. Mean field methods, based on interface operators, are used to identify damage criteria of this type of materials.

Mots clefs : Composites, polypropylène, PUNR, endommagement.

1 Introduction

En raison de sa structure réticulée, le caoutchouc des pneumatiques usagés ne se dégrade pas naturellement. Cette grande source de déchets pose des problèmes de gestion environnementale et de réutilisation de matériau issu de ressource se raréfiant [1]. C'est pourquoi de nombreux chercheurs travaillent à l'élaboration de nouveaux matériaux à base de caoutchoucs de pneumatiques [2, 3]. RBSI recycling travaillent à la granulation de pneumatiques de camion ou de véhicule personnel. RBSI collecte les pneumatiques usagés et les broie en particules de 1 à 4 mm. Reste à proposer des solutions de réutilisation pour les résidus de broyage de taille inférieure à 1 mm. Le mélange matrice thermoplastique (PP)/caoutchoucs recyclés peut être une voie de valorisation pour ces particules [4]. Ce mélange est non miscible, induisant des problèmes de décohésion éventuelle des inclusions. L'interphase, créée, est alors importante et l'adhésion entre les phases est incomplète. Afin de palier ce problème d'adhésion des phases, un compatibilisant (PP-g-MA) est ajouté, afin de réduire les tensions interfaciales à l'interphase [5]. C'est pourquoi les propriétés de l'interphase doivent être explorées afin d'établir clairement les mécanismes d'adhésion, de décohésion et de rupture de l'inclusion élastomérique avec une matrice thermoplastique (PP). Les modèles micromécaniques et l'utilisation des opérateurs interfaciaux permettront de comprendre et d'expliquer ces phénomènes.

2 Elaboration et méthode de caractérisation du matériau étudié

2.1 Formulation du composite

La matrice polymère utilisée dans cette étude est un homopolymère polypropylène PPH 11012 fourni par Total petrochemicals dont l'indice de fluidité à chaud (MFI) est de 55g/10 min à 230°C avec une masse de 2.16 kg. Ce PP permet un bon enrobage des particules de caoutchoucs et une mise en forme plus facile. Les poudrettes de caoutchoucs (PUNR) nous ont été fournies par l'entreprise RBSI recycling. Le compatibilisant (PP-g-MA) est un copolymère de polypropylène (PP) greffé anhydride maléique (MA) OREVAC CA100 provenant également de Total petrochemicals. Les mélanges de PP/PUNR ont été formulés pour des

pourcentages de 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25 en masse. Pour chaque mélange, nous avons incorporé trois taux de compatibilisant : 10, 20 et 30 % en masse par rapport à la masse de PUNR du mélange. Ainsi le taux de compatibilisant reste stable d'un mélange à l'autre vis-à-vis du PUNR (Voir tableau 1). Le nom des mélanges X/Y-Z s'interprète comme suit, X et Y représentant les fractions massiques des deux matériaux de bases et Z est le pourcentage de compatibilisant calculé par rapport à la masse de Y. Le compatibilisant a été incorporé durant la phase de compoundage réalisé par l'entreprise SORECO. Tous les mélanges ont été formulés à une température de 230°C et pour une vitesse de vis de 1000 tr/min. Des éprouvettes de traction (ISO 3167) de section utile de (4 x 10) mm² ont été injectées dans notre laboratoire à l'aide d'une presse à injecter.

TAB.1-Composition des mélanges

Essais	Nom	PP	PUNR	Compatibilisant PP-g-MA (% par rapport à la masse de PUNR)
numero		%	%	%
1	95/5-10	95	5	10
2	95/5-20			20
3	95/5-30			30
4	90/10-10	90	10	10
5	90/10-20			20
6	90/10-30			30
7	85/15-10	85	15	10
8	85/15-20			20
9	85/15-30			30
10	80/20-10	80	20	10
11	80/20-20			20
12	80/20-30			30
13	75/25-10	75	25	10
14	75/25-20			20
15	75/25-30			30

2.2 Caractérisation rhéologique

L'évaluation de l'indice de fluidité à chaud de nos mélanges a été faite avec une extrudeuse TWELVindex de ATS Faar. Cette caractérisation nous permet de classer les mélanges par leur fluidité dans le but de déterminer quel est le meilleur taux de compatibilisant de nos mélanges. En effet, il a été mis en évidence qu'une augmentation de la viscosité d'un composite thermoplastique pouvait être reliée à une amélioration de la compatibilisation entre les phases [6, 7]. Nous avons donc testé nos mélanges à une température de 230° C avec une masse de 2.16 kg (ISO 1133). La figure 1 présente les résultats obtenus. On constate que les indices de fluidité des mélanges à 20% de compatibilisant sont les plus faibles sauf pour le mélange PP/PUNR de 75/25. Nous avons estimé que la meilleure compatibilisation de nos mélanges était obtenue pour cette valeur. Le reste de notre étude exclut donc les mélanges dont le pourcentage de compatibilisant est de 10% et 30%.

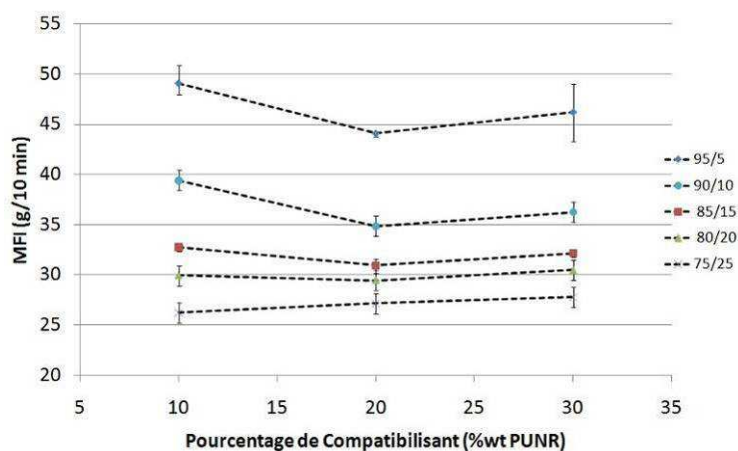


FIG. 1-Indice de fluidité en fonction du pourcentage de compatibilisant.

2.3 Essais mécaniques

Les essais de traction ont été réalisés, à température ambiante (22°C), sur une machine de traction (Instron 5866) avec une cellule de charge de 10 kN. Les essais ont été pilotés en vitesse de déformation vraie (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} s⁻¹) par le système de vidéo-traction Apollor® équipé d'une caméra 25 Hz. Chaque essai a été renouvelé cinq fois et une courbe moyenne de traction a pu être établie. Les courbes moyennes ont été calculées jusqu'à la déformation à rupture la plus faible observée lors des essais. La méthode de vidéo-traction permet non seulement de piloter la déformation longitudinale mais aussi de suivre une déformation transversale de l'échantillon.

Des observations post-mortem des éprouvettes ont été faites en microscopie optique (OLYMPUS SZ61) couplé avec une caméra CCD (OLYMPUS SC30) et en MEB environnemental (JEOL JSM-5800 LV) du Laboratoire de microstructure et mécanique des matériaux (LM3) de Metz. Le MEB environnemental permet d'obtenir des images de la topographie des faciès de ruptures sur une grande profondeur de champ. Nos particules étant assez grosses (jusqu'à 1mm), les images ont été faites à de faibles grossissements de l'ordre de 50 à 100 fois. L'étude des faciès de rupture a été complétée en micro tomographie (Nanotom Phoenix X-Ray) à l'Institut Jean Lamour (IJL) de Nancy. Les images, ainsi obtenues, ont une résolution de 6.25 µm. Le découpage en stacks de la reconstruction 3D a permis d'obtenir des images transversale du faciès de rupture. Les essais de DMA (Netzsch 242C) ont été conduits pour une plage de température de -80°C à 100°C avec une montée en température de 4°C/min à différentes fréquences (2.5, 5 et 10 Hz).

3 Résultats et interprétations

3.1 Essais de traction

La figure 2 montre l'évolution des courbes de traction en fonction du taux de chargement pour une vitesse de déformation de 10^{-4} s⁻¹. On a montré que l'augmentation du taux de charges de caoutchouc rend le composite moins rigide et abaisse le niveau de contrainte. Les mêmes observations ont pu être faites pour les vitesses de déformation de 10^{-3} s⁻¹ et 10^{-2} s⁻¹. Ces constatations sont en accord avec la littérature [3, 4, 8, 9, 10]. Les valeurs de déformation à rupture quant à elles n'ont pris aucune tendance particulière. La déformation se localisait à l'endroit du plus grand défaut conduisant à une rupture plus ou moins précoce. On peut observer que nos mélanges sont sensibles à la vitesse de déformation, figure 3. On peut calculer le coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation m avec la formule ci-dessous :

$$m = \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\dot{\epsilon})}$$

Les valeurs du coefficient m de sensibilité à la vitesse de déformation de nos mélanges ont été évaluées pour une déformation de 0.01 reportées dans le tableau 2.

TAB.2-Coefficient de sensibilité à la vitesse de déformation des mélanges

Matériau	PP	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25
m	0.046	0.059	0.049	0.062	0.063	0.057

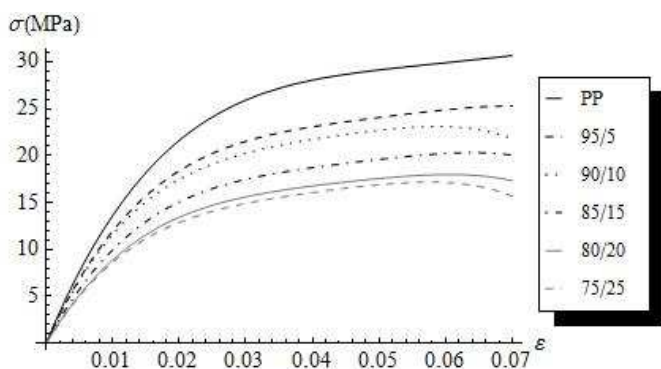


FIG.2-Courbes de tractions à 10^{-4} s⁻¹ en fonction du pourcentage en PUNR

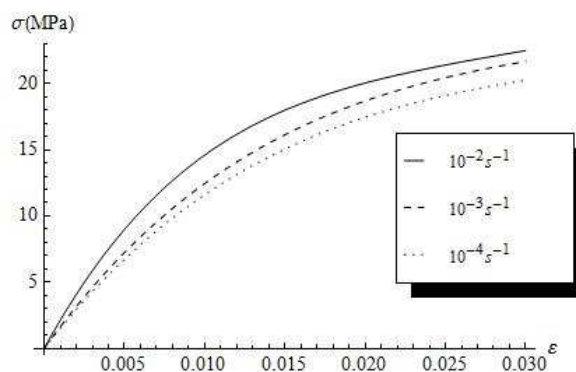


FIG.3-Courbes de tractions du mélange PP/PUNR 90/10% en fonction de la vitesse de déformation

3.2 Observations post mortem

Lors de l'essai le matériau s'endommage dans toute la partie utile de l'éprouvette. On observe un blanchiment de la partie utile dû à l'endommagement [11]. La rupture se produit au niveau du défaut le plus important, porosités, agglomérat de particules... Il est communément admis que lorsque l'on introduit une particule souple dans une matrice plus rigide les contraintes les plus importantes se localisent à l'équateur des particules induisant une décohésion dans ce même plan [12]. Nous n'avons pas observé ce phénomène. Des fissures dans la matrice et dans les particules se propagent dans le matériau jusqu'à la rupture totale. La figure 4 montre la morphologie des faciès de rupture de nos matériaux. Toutes les observations post-mortem ont montré que les particules présentes sur le faciès de rupture ont été cassées lors de la rupture, quelque soit le taux de chargement et la vitesse de déformation de l'essai. On peut constater que l'on retrouve les deux morceaux de particule sur chacune des surfaces de rupture. Cela confirme que notre compatibilisation est correcte. En effet, si ce n'était pas le cas les particules se seraient déchaussées au lieu de casser. On peut observer des fissures dans la matrice et dans les particules ainsi que de la décohésion partielle autour de particules, figure 5 et 6.

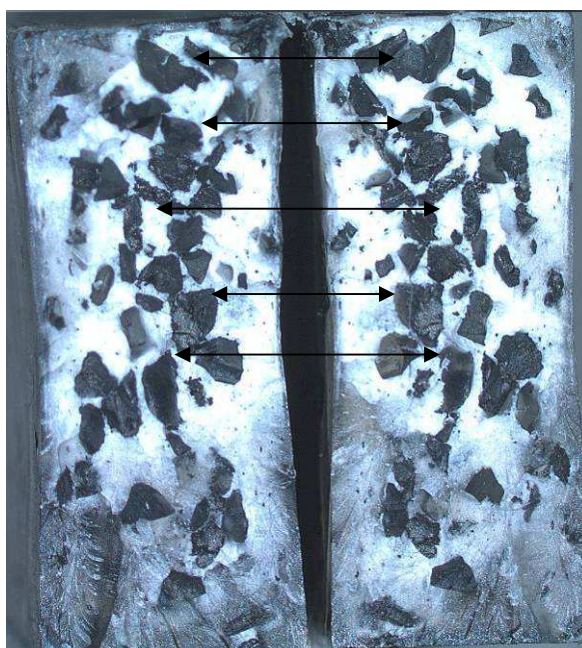


FIG.4-Image en microscopie optique de particules cassées : essai de traction à 10^{-4} s^{-1} mélange PP/PUNR 85/15%

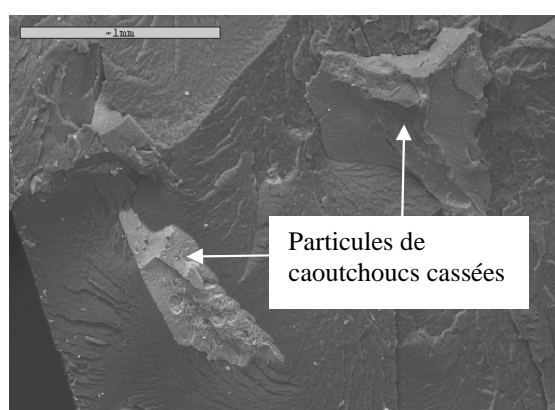
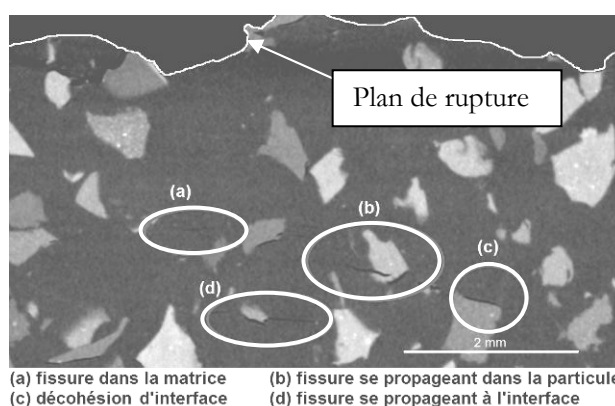


FIG.5-Image du faciès de rupture en MEB environnemental d'un mélange PP/PUNR 85/15%



(a) fissure dans la matrice (b) fissure se propageant dans la particule
(c) décohésion d'interface (d) fissure se propageant à l'interface

FIG.6-Image tomographique du coupe transversale d'un faciès de rupture : essai de traction à 10^{-4} s^{-1} mélange PP/PUNR 80/20%

Dans l'optique de pouvoir évaluer les niveaux de contraintes et de déformations conduisant à l'apparition et à la propagation de défauts, nous mettons au point un essai de traction in-situ couplé à la tomographie. Nous

pourrons fixer un niveau de déformation et le maintenir pendant l'analyse tomographique. Bien qu'une relaxation s'opère les défauts devraient rester ouverts et nous permettre de mettre en évidence des niveaux de contraintes et des déformations critiques.

3.3 Essais de DMA

Les essais de DMA montrent l'évolution de la réponse des matériaux composites avec l'augmentation du taux de charge. De façon à proposer une estimation de la zone de transition vitreuse du PUNR, une analyse DMA a été réalisée sur un échantillon provenant du flanc d'un pneumatique de voiture. Cet essai ne saurait être représentatif de la globalité de nos poudrettes issues du broyage de pneumatiques de diverses provenance (véhicule léger, poids lourd, tracteur ...). Cependant, nous notons une bonne concordance des facteurs de perte (extremum de 0.5) avec ceux de la littérature pour le caoutchouc chargé de noir de carbone et silice. L'ajout de poudrettes induit une augmentation du facteur de perte $\tan\delta$ (Figure 7) avec quelques dispersions liées à des particularités des échantillons (présence éventuelle de vide ou agglomérat accidentel de poudrette). Les signatures de la transition vitreuse du pneumatique et du PP se retrouvent sur nos composites. Les deux phases n'étant pas miscibles il est tout à fait normal d'observer ce comportement. L'augmentation du pourcentage de charges de caoutchoucs rendrait donc le composite plus amortissant à faible température comme le montre la figure 7 avec l'augmentation du facteur de perte avec le taux de chargement.

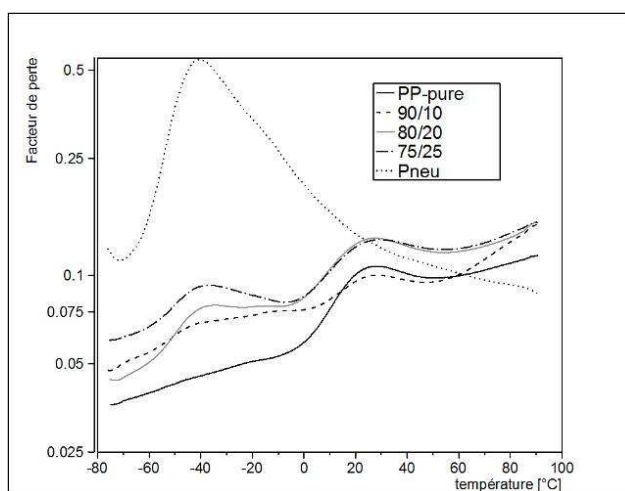


FIG.7-Comparaison des courbes de facteur de perte en fonction de la température à 5Hz

4 Conclusion

Notre étude montre que l'ajout de particules de caoutchoucs de pneumatiques usagés dans une matrice thermoplastique de polypropylène peut être une voie de valorisation pour ces déchets. Nos mélanges sont formulables de façon classique, extrusion et injection. Un simple compatibilisant permet de créer une bonne interface entre la particule et la matrice et les évolutions des propriétés mécaniques suivent celles données dans la littérature. Une base de données expérimentale sur la formulation et le comportement mécanique de ces mélanges est ainsi apportée. Les observations ont montré qu'il n'y avait pas de décohésion entre la particule et la matrice et que l'endommagement se faisait principalement par la propagation de fissures dans la matrice et les particules. Des essais de traction in-situ couplés à de la tomographie apporteront de précieuses informations sur les niveaux de contrainte et de déformation critiques conduisant à l'endommagement du matériau. Une étude des champs mécaniques locaux autour des particules devient nécessaire à la compréhension et à l'explication des mécanismes d'endommagement du matériau. Les tenseurs d'interactions couplés à des critères d'endommagement seront utilisés dans la suite de cette étude [13, 14, 15, 16, 17]. Ainsi on pourra modéliser les niveaux d'énergies nécessaires à l'apparition de l'endommagement et mieux décrire le comportement global du matériau.

5 Remerciements

Nous remercions M. Sébastien Urbaniak et RBSI recycling, entreprise situé à Tétting-sur-Nied en Moselle de nous avoir fournies gracieusement les poudrettes de pneumatiques usagés utilisées dans cette étude. Nous tenons aussi à remercier M. Jean Marie Hiver de l'IJL de Nancy, pour la réalisation des essais tomographiques. Des remerciements sont également adressés à M. Raphael Pesci du LM3, les observations en microscopie optique et électronique réalisées.

Références

- [1] Adhikari B., De D., et Maiti S., Reclamation and recycling of waste rubber, *Progress in polymer science*, 25, 909-948, 2000.
- [2] Chettah A, Comportement vibroacoustique des structures élaborées à partir de poudrettes de pneus recyclés. École Centrale de Lyon / Université de Reims, 2008.
- [3] Jose J., et al, Modification of waste polypropylène with waste rubber dust from dust from textile cot industry and its characterization, *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, 85(B4), 318-326, 2007.
- [4] Awang H, Ismail H, Hazizan M.A., Polypropylene-based blends containing waste tire dust: Effects of trans-polyoctylene rubber (TOR) and dynamic vulcanization, *Polymer Testing*, 26, 779–787, 2007.
- [5] Nakason C., Kaesaman A., Supasanthitkul P., The grafting of maleic anhydride onto natural rubber, *Polymer Testing*, 23, 35-41, 2004.
- [6] Nakason, Charoen, Saiwari, Sitisaiyidah, Kaesaman, Azizon, Rheological properties of maleated natural rubber/polypropylene blends with phenolic modified polypropylene and polypropylene-g-maleic anhydride compatibilizers, *Polymer Testing*, 25, 413-423, 2006.
- [7] George S, et al., Rheological behaviour of thermoplastic elastomers from polypropylene/acrylonitrile-butadiene rubber blends: effect of blend ratio, reactive compatibilization and dynamic vulcanization, *Polymer*, 40, 4325-4344, 1999.
- [8] Van der Wal A., Nijhof R., Gaymans R.J., Polypropylene–rubber blends: 2. The effect of the rubber content on the deformation and impact behavior, *Polymer*, 40, 6031–6044, 1999.
- [9] Awang H, Ismail H, Hazizan M.A., Processing and properties of polypropylene-latex modified waste tyre dust blends (PP/WTDML), *Polymer Testing*, 27, 93–99, 2008.
- [10] Awang M., Ismail H., Preparation and characterization of polypropylene/waste tyre dust blends with addition of DCP and HVA-2 (PP/WTDP-HVA2), *Polymer Testing*, 27, 321–329, 2008.
- [11] Van der Wal A., Gaymans R.J., Polypropylene–rubber blends: 5. Deformation mechanism during fracture, *Polymer*, 40, 6067–6075, 1999.
- [12] Goodier J. N. Concentration of stress around spherical and cylindrical inclusions and flaws, *J. Appl. Mech.* 1, 39-44, 1933
- [13] Eshelby J.D., The determination of the elastic field of an ellipsoidal inclusion and related problems, *Proceedings of the Royal Society of London*, 376-396, 1957.
- [14] Walpole L.J., Elastic behavior of composite materials: Theoretical foundation, *Advances in applied mechanics*, 21, 169-242, 1981.
- [15] Hill R, Interfacial operators in the mechanics of composite media, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 31, 347-357, 1983.
- [16] Schmitt C., Lipinski P. et Berveiller M., Micromechanical modelling of the elastoplastic behavior of polycrystals containing precipitates application to hypo- and hyper-eutectoid steels, *International Journal of Plasticity*, Vol. 13, 183-199, 1997.
- [17] Mantic V, Interface crack onset at a circular cylindrical inclusion under a remote transverse tension. Application of a coupled stress and energy criterion, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 46, 1287-1304, 2009.