



**HAL**  
open science

# Comportement vibro-acoustique de matériaux et structures à base de poudrettes de pneumatiques recyclés

Nicolas Roche

► **To cite this version:**

Nicolas Roche. Comportement vibro-acoustique de matériaux et structures à base de poudrettes de pneumatiques recyclés. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Centrale de Lyon, 2010. Français. NNT : 2010ECDL0046 . tel-00601131

**HAL Id: tel-00601131**

**<https://theses.hal.science/tel-00601131>**

Submitted on 16 Jun 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**MÉMOIRE DE THÈSE**

ÉCOLE DOCTORALE MEGA DE LYON (UCBL/INSA/ECL)

PAR

**Nicolas ROCHE**

**COMPORTEMENT VIBRO-ACOUSTIQUE DE  
MATÉRIAUX ET STRUCTURES À BASE DE  
POUDRETTES DE PNEUMATIQUES RECYCLÉS**

Soutenue le 17 Décembre 2010 devant le jury d'examen :

---

C. LACABANNE, Professeur, Université Paul Sabatier	Rapporteur
M. COLLET, Chercheur, Université de Franche-Comté	Rapporteur
J. MARCILLOUX, Directeur de Recherche, ITECH	Examineur
J.L. LOUBET, Directeur de Recherche, LTDS École Centrale de Lyon	Examineur
B.J YI, Directeur, société Mercurhône	Examineur
M. SALVIA, Maître de Conférences, LTDS École Centrale de Lyon	Directeur de thèse
M. ICHCHOU, Professeur, École Centrale de Lyon	Directeur de thèse



# Avant propos

---

Cette thèse a été menée au sein du Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes de L'École Centrale de Lyon. Je remercie la région Rhône-Alpes d'avoir rendu cette étude possible grâce à son soutien financier par le biais du projet C.I.B.L.E.

Je remercie d'abord mes deux directeurs de thèse, Mme Michelle SALVIA et M. Mohammed ICH-CHOU pour leurs conseils et leur disponibilité tout au long de ces 3 années.

Mademoiselle LACABANNE, professeur à l'Université Paul Sabatier, Monsieur M. Collet, chargé de recherches au CNRS, Monsieur J. MARCILLOUX directeur de recherche à l'ITECH, Monsieur J.L. Loubet, directeur de recherche au LTDS, Monsieur M. Ichchou, professeur de l'École Centrale de Lyon et Monsieur B. J. Yi, directeur de Mercurhône, me font l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je les prie de croire à ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie aussi vivement tous les membres de l'équipe Dynamique des Structures et des Systèmes (D2S) pour leur accueil et la qualité du quotidien à leur côté. Une pensée particulière pour B. Jeanpierre et O. Bareille dont j'ai pu bénéficier de l'aide précieuse concernant la partie expérimentale acoustique de mon travail.

Un grand merci à M. Bernard Beaugiraud pour son aide précieuse en microscopie à balayage et spectroscopie FT-IR.

Une pensée particulière pour Mme Anne-Catherine BRULEZ et Jean-Dominique OLIVIER du département Matière Plastique de l'ITECH pour toute la partie élaboration effectuée chez eux. Grâce à leur disponibilité, leur grande expérience et la bonne humeur permanente au sein de l'équipe, la partie des ces travaux de thèse effectués à l'ITECH restera pour moi un excellent souvenir et je leur en suis très reconnaissant.

Je tiens également à remercier M. B.J. Yi de la société Mercurhône pour son large investissement personnel et matériel dans le projet, ainsi que la société CAPLA pour m'avoir permis de profiter de leur installation.

Je n'oublie pas non plus tous les thésards de l'École Centrale de Lyon que j'ai eu le plaisir de côtoyer, en particulier grâce à l'association des thésards ECLAT, ainsi que tous les participants au foot du vendredi, excellent exutoire rendu possible par Romain.

Je voudrais aussi remercier chaleureusement ma famille et mes amis pour leurs encouragements et leur soutien tout au long de ces 3 années qui ne furent pas exemptes de doutes et de remises en question.

Une pensée particulière pour mes colocataires, passés et actuels, de l'ancienne préfecture avec qui j'ai tellement partagé ces deux dernières années ainsi que pour Gaëlle bien sûr, qui m'a beaucoup apporté au travers de sa patience et de sa générosité à mes côtés.



## Résumé

La difficulté de recyclage des pneus usagés en raison de la réticulation de la gomme représente un enjeu environnemental important. Une solution envisagée dans cette étude est la mise en œuvre de poudrettes de pneumatique recyclées (GTR) dans la conception de produits de plasturgie visant un bon amortissement choc, acoustique et vibratoire.

Notre travail s'est orienté vers la conception et la caractérisation de deux types de matériaux : 1) Des composites Thermoplastique/GTR, sur 2 matrices thermoplastiques (TP) différentes (Acétate de vinyle (EVA) et polypropylène (PP) mis en œuvre par extrusion/injection, 2) Des plaques composées à 100% de poudrettes GTR élaborées par compaction/chauffage. La qualité de l'interface TP/GTR a été estimée par analyse micrographie électronique à balayage MEB. L'influence des charges GTR sur la cristallinité des matrices a été évaluée par DSC. Une étude en traction a permis de déterminer le module de Young en traction, le seuil d'écoulement ainsi que l'allongement à rupture. L'amortissement vibratoire a été caractérisé par analyse mécanique dynamique (DMA) avec la détermination du facteur de perte  $\eta$  sur une large gamme de températures permettant la construction des courbes maîtresses en fréquence (équivalence fréquence/température WLF). L'amortissement choc a été déterminé par impact de chute de masse instrumenté. Le coefficient d'absorption acoustique a été mesuré au moyen d'un tube de Kundt par la méthode des deux microphones. Ces différents moyens de caractérisation ont montré que l'amortissement de vibrations et d'impacts était augmenté par l'incorporation de charges GTR dans une matrice TP. L'étude de la résilience des mélanges PP/GTR a mis en évidence l'influence de la structure interne des éprouvettes moulées sur les mécanismes d'amortissement des chocs. Les plaques constituées à 100% de poudrettes compactées/chauffées ont démontré une bonne cohésion et d'excellentes propriétés d'amortissement aux chocs. Le coefficient d'absorption acoustique n'est intéressant qu'au voisinage de la résonance des différentes plaques testées.

*Mots clés : poudrettes de pneumatiques recyclées, DMA, PP, EVA, amortissement, choc, acoustique*

## Abstract

The difficulty of recycling used tires due to the crosslinking of the gum is an important environmental issue. One solution proposed in this study consists in the integration of recycled tire crumb (GTR) in the design of plastic products aiming for a good impact, sound and vibration damping.

Our work focused on the design and characterization of two types of materials : 1) Thermoplastic/GTR composites with two different thermoplastic matrix (TP) : vinyl acetate (EVA) and polypropylene (PP) processed by extrusion/injection, 2) plates made from 100 % GTR crumb processed by sintering. The quality of the TP/GTR interface was estimated with a Scanning Electron Microscope SEM. The influence of the GTR fillers on the TP matrix crystallinity was evaluated by DSC. Tensile test determined the Young's modulus in tension, the yield point and the elongation at break. The vibration damping has been characterized by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) with the determination of loss factor  $\eta$  on a wide range of temperatures to allow the construction of master curves frequency (frequency/temperature equivalence WLF). The shock damping was determined by an instrumented drop test. The sound absorption coefficient was measured using a Kundt tube using the two microphones method. These different means of characterization showed that the vibration damping and impact energy absorption was increased by the incorporation of GTR fillers in a TP matrix. The study of PP/GTR blends revealed the influence of the internal damages of the molded specimens on the shock absorption mechanisms. Plates consisting of sintered GTR showed good cohesion and excellent shock absorption properties. The sound absorption coefficient only proved interesting in the vicinity of the resonance of various plates being tested.

*Keywords : ground tire rubber, DMA, PP, EVA, damping, impact, acoustical*





# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>11</b>
1.1	Contexte de l'étude . . . . .	11
1.2	Etat de l'art . . . . .	13
1.2.1	Les poudrettes de pneumatique recyclé (GTR) . . . . .	13
1.2.2	Utilisation actuelle des poudrettes de pneumatique recyclée (GTR) . . . . .	17
1.3	Propriétés mécaniques des polymères, viscoélasticité . . . . .	18
1.3.1	Généralités sur les polymères . . . . .	18
1.3.2	Propriétés amortissantes des polymères . . . . .	26
1.4	Les élastomères . . . . .	33
1.4.1	Généralités . . . . .	34
1.4.2	La vulcanisation . . . . .	36
1.4.3	Evaluation de la vulcanisation . . . . .	39
1.4.4	Dévilcanisation . . . . .	43
1.4.5	Les élastomères chargés . . . . .	48
1.4.6	Les élastomères thermoplastiques et les mélanges de polymères . . . . .	53
1.4.7	Interface élastomère/thermoplastique . . . . .	55
1.4.8	Les matériaux cellulaires . . . . .	60
1.5	Orientation des travaux . . . . .	62
<b>2</b>	<b>Elaboration des matériaux et caractérisation</b>	<b>65</b>
2.1	Caractérisation physico-chimique des constituants . . . . .	65
2.1.1	Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	66
2.1.2	Analyse thermique par calorimétrie différentielle DSC . . . . .	73
2.1.3	Analyse par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FT-IR) . . . . .	74
2.1.4	Extraction de la phase soluble (EPS) . . . . .	77
2.1.5	Conclusion sur l'analyse des poudrettes . . . . .	78
2.2	Procédés de mise en œuvre . . . . .	78
2.2.1	Moulage par extrusion/injection . . . . .	79
2.2.2	Moulage par compression, mise en œuvre des plaques Capla . . . . .	91
2.3	Caractérisation mécanique des échantillons . . . . .	92
2.3.1	Essais de Traction . . . . .	92
2.3.2	Analyse mécanique dynamique . . . . .	93
2.3.3	Essais Choc . . . . .	94
2.3.4	Caractérisation de l'absorption acoustique . . . . .	95

<b>3</b>	<b>Etude et analyse des composites EVA/GTR</b>	<b>97</b>
3.1	Morphologie des composites EVA/GTR . . . . .	97
3.1.1	Analyse morphologique MEB . . . . .	98
3.1.2	Analyse thermique (DSC) . . . . .	99
3.2	Caractérisation mécaniques des composites EVA/GTR . . . . .	100
3.2.1	Analyse Mécanique dynamique (DMA) . . . . .	100
3.2.2	Performances choc des mélanges EVA/GTR . . . . .	103
3.2.3	Etude acoustique . . . . .	106
3.2.4	Conclusions sur les propriétés mécaniques des composites EVA-GTR . . . . .	107
3.3	Conclusions de l'analyse des composites EVA/GTR . . . . .	109
<b>4</b>	<b>Etude et analyse des composites PP/GTR</b>	<b>111</b>
4.1	Morphologie des composites PP/GTR et PPc/GTR . . . . .	111
4.1.1	Défauts de moulage . . . . .	111
4.1.2	Analyse morphologique MEB . . . . .	112
4.1.3	Etude de la cristallinité . . . . .	123
4.1.4	Conclusion de l'analyse morphologique des mélanges PP/GTR . . . . .	129
4.2	Caractérisation mécanique des composites PP/GTR et PPc/GTR . . . . .	130
4.2.1	Etude des performances en traction des mélanges PP/GTR et PPc/GTR . . . . .	130
4.2.2	Analyse dynamique DMA . . . . .	132
4.2.3	Performances choc des mélanges PP/GTR . . . . .	136
4.2.4	Caractérisation acoustique des mélanges PP/GTR . . . . .	147
4.3	Conclusions de l'analyse des mélanges PP/GTR . . . . .	148
<b>5</b>	<b>Etude et analyse des gommés recyclés (plaques Capla)</b>	<b>151</b>
5.1	Caractérisation physico-chimique des plaques Capla . . . . .	151
5.1.1	Analyse de la morphologie par MEB . . . . .	151
5.1.2	Etude thermique par DSC . . . . .	154
5.1.3	Analyse par spectrométrie FT-IR . . . . .	154
5.2	Caractérisation mécanique des plaques Capla . . . . .	155
5.2.1	Analyse dynamique DMA . . . . .	155
5.2.2	Etude de traction . . . . .	156
5.2.3	Performances choc . . . . .	156
5.2.4	Caractérisation acoustique . . . . .	157
5.3	Conclusions de l'analyse des plaques Capla . . . . .	157
<b>6</b>	<b>Retour sur expérience et perspectives</b>	<b>159</b>
6.1	Modélisation de la résonance associée à une onde acoustique . . . . .	159
6.1.1	Schéma itératif . . . . .	160
6.1.2	Application aux plaques EVA/GTR . . . . .	160
6.1.3	Application aux plaques PP/GTR . . . . .	161
6.1.4	Application aux plaques Capla . . . . .	161
6.1.5	Conclusion de la modélisation acoustique . . . . .	162
6.2	Conclusions de l'étude . . . . .	162
6.2.1	Conclusion sur l'analyse des poudrettes . . . . .	162
6.2.2	Conclusion sur les mélanges avec des thermoplastiques . . . . .	163
6.2.3	Conclusion sur les plaques à base de poudrettes (Capla) . . . . .	165
6.2.4	Applications potentielles des matériaux et structures élaborées . . . . .	165

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	9
6.3 Perspectives . . . . .	168
<b>A Annexes</b>	<b>173</b>
CHAPITRE 1	



# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Contexte de l'étude

Chaque année, l'industrie du pneumatique génère plus de 3 millions de tonnes de pneus usagés, dont la plupart ne sont pas recyclés du fait de la nature de la gomme. En effet la gomme de pneumatique est composé d'un réseau réticulé, où vulcanisé, et si l'on envisage un recyclage direct des pneumatiques, il est nécessaire de devulcaniser la gomme, processus qui peut s'avérer couteux et moyennement efficace. Chaque pneu en fin de vie qualifié de PHU (Pneu Hors d'Usage) représente donc un déchet non recyclable directement.

Les 3 grandes voies de recyclage actuelles sont [1] :

- **La valorisation énergétique par incinération** (40% des PHU) :

La valorisation énergétique des déchets de pneus comme combustible, développée notamment aux Etats-Unis et au Japon, est désigné par FDP (Fuel Dérivé du Pneu). Elle utilise le fort pouvoir calorifique du caoutchouc du pneu (32.6 mJ/kg), équivalent à celui du charbon (18.6-27.9 mJ/kg) [2], pour un taux de soufre émit du même ordre de grandeur. Cette incinération s'effectue dans les chaudières industrielles, les centrales thermiques, les unités d'incinération et les cimenteries. En France, cette filière a démarré en 1993. Mais, elle croît faiblement, et reste actuellement limitée en termes de volumes éliminés. En 2008, l'entrée en vigueur de la directive sur l'incinération des déchets pourrait limiter, réduire, voire interrompre la valorisation des pneumatiques usagés dans des anciens fours à procédés " humides ", par manque de disponibilité des technologies de réduction des émissions.

- **la mise en décharge** (25% des PHU) :

Le stockage aérien non contrôlé des pneus en décharge sauvage peut constituer une source de nuisances (esthétique, ou liées au développement de larves, de moustiques, de rongeurs...) et présente de sérieux risques potentiels d'incendie qui en plus des problèmes de pollution et de sécurité, sont très difficile a éteindre.

S'ils sont déposés en vrac, leur densité étant faible, leur volume est important. D'autre part, leur transport est coûteux et leur mise en décharge est consommatrice d'espace.

Il faut rappeler que depuis le 1er juillet 2002, il n'est plus possible de mettre en décharge les pneus entiers ou déchiquetés. L'arrêté du 9 septembre 1997 relatif aux décharges existantes et aux nou-



velles installations de stockage de déchets ménagers et assimilés n'autorise la mise en décharge que pour les déchets ultimes (loi n° 92-646 du 13 juillet 1992). Le stockage des PU est soumis à la réglementation ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement). Tous les stocks de PU au 01/07/2004 devaient être éliminés au plus tard au 01/07/2009.

– **La valorisation matière** (35% des PHU) :

La grande majorité des valorisations matières actuelles utilisent les PHU comme un simple remplissage, sans valeur ajoutée.

On utilise des déchetats de pneus de quelques centimètres afin de remplacer des matériaux de construction traditionnels comme le gravier ou le sable. L'avantage de ce type de matériau repose sur sa plus faible densité, ses bonnes propriétés de drainage et une meilleure isolation thermique.

La figure 1.1 résume les utilisations actuelles des pneus recyclés dans l'industrie :

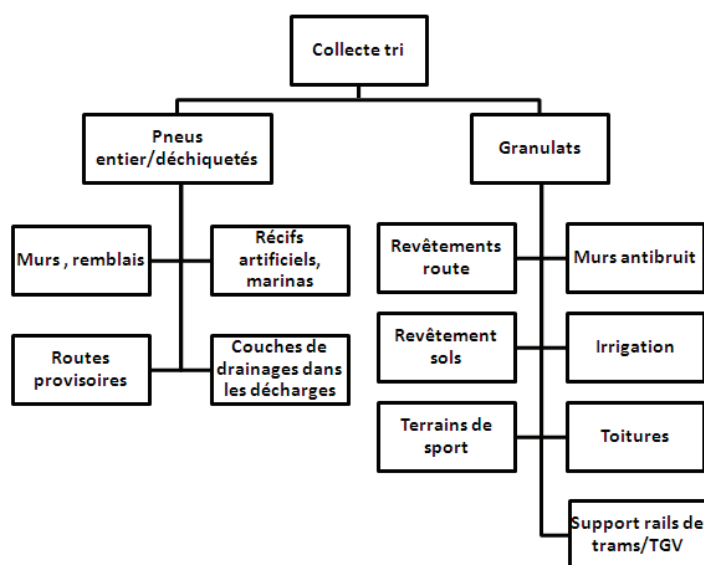


FIGURE 1.1: Valorisations matières actuelles des pneumatiques hors d'usage

A noter qu'une autre utilisation des pneumatiques dans les Travaux Publics concerne l'incorporation de poudres de pneumatique (ou d'autres élastomères recyclés) dans l'asphalte (figure 1.2). Ces asphaltes modifiés ou RMA (Rubber Modified Asphalt) présentent une meilleure résistance à la fissuration et au creusage par fatigue.

Cependant même ce dernier procédé de recyclage n'utilise pas ou peu les propriétés mécaniques intrinsèques de la gomme de pneumatique qui est un matériau de haute performance conçu pour résister à de fortes contraintes sur des périodes de temps longues.

Le point important est que le recyclage de 65% des PHU présente un risque potentiel pour l'environnement. Seule la valorisation matière semble être viable écologiquement. La principale raison pour laquelle cette fraction n'est pas plus importante est tout simplement que ce n'est pas la méthode la plus avantageuse économiquement.

Le défi pour ce type de déchet est donc de trouver un type de valorisation matière économiquement intéressante de manière à ce que la plus grande partie de la valorisation des déchets de pneumatique s'effectue dans cette voie.



FIGURE 1.2: Exemple d'intégration de poudrette dans l'asphalte [1]

Dans un contexte de développement durable à l'échelle mondiale, il paraît essentiel de parvenir à connaître et exploiter le potentiel de nos déchets afin de les valoriser au maximum . Les PHU sont considérés comme déchets lorsque la gomme de la bande de roulement est trop usée pour que le pneumatique conserve ses performances, cela ne signifie pas que la gomme restante est inutilisable. La gomme résiduelle extraite d'un pneumatique usagé présente encore d'excellentes propriétés mécaniques ouvrant la voie à de multiples applications.

Dans notre travail, nous allons nous intéresser à la valorisation matière d'un pneumatique hors d'usage en utilisant comme matière première de la poudrette de pneumatique recyclée (GTR : Ground Tire Rubber). Le principal avantage de cette poudre est sa finesse ( $<500\mu\text{m}$ ) permettant une plus grande liberté de mise en œuvre pour la conception de produits de plasturgie de deux natures : des mélanges thermoplastiques/GTR et des plaques chauffées compressées composées de GTR à 100%.

Le but est d'utiliser les excellentes propriétés mécaniques de la gomme de pneumatique afin de renforcer des thermoplastiques courants et ainsi de viser des applications industrielles habituellement réservées à ces thermoplastiques, renforcés ou non. La principale propriété recherchée sera une amélioration de l'amortissement, compte tenu de la nature élastomérique du composant le moins malléable de notre étude, à savoir la poudrette GTR.

Dans le chapitre suivant, nous définirons l'origine et la nature des poudrettes de pneumatique recyclé (GTR), et nous établirons l'état de l'art de l'utilisation actuelle des GTR dans l'industrie et la recherche en plasturgie. En nous intéressant aux spécificités des propriétés mécaniques des thermoplastiques et des élastomères nous étudierons leurs mécanismes d'amortissement vibratoire, choc et acoustique.

## 1.2 Etat de l'art sur les poudrettes et leur mélanges avec des thermoplastiques

### 1.2.1 Les poudrettes de pneumatique recyclé (GTR)

#### 1.2.1.1 Origine

Le processus de recyclage des pneumatiques auquel nous allons nous intéresser est une valorisation *matière* du PHU reposant sur la réduction en déchet de pneumatiques, dont la dénomination varie selon la finesse du produit comme le montre la figure 1.3.



FIGURE 1.3: Différentes dénominations des réductions des PHU [3]

Lors de ce processus on sépare la gomme, provenant en majorité de la bande de roulement du pneu (figure 1.4), des autres constituants. Les poudrettes de pneumatiques, ou GTR (Ground Tire Rubber) sont obtenues par des procédés de broyage et de séparation industriels (figures 1.6 et 1.5) comprenant typiquement :

- Un prébroyeur.
- 3 à 4 broyeurs/découpe permettant d'abaisser progressivement la granulométrie de la poudrette.
- Un système de séparation magnétique éliminant les particules métalliques.
- Un système de séparation densimétrique éliminant la poussière et les impuretés textiles.

Une alternative au dernier broyage est le broyage cryogénique. Le principe est similaire au broyage à boulet à la différence près qu'il s'effectue en présence d'azote liquide. Le principal avantage de cette méthode réside dans le fait que l'on peut produire des poudrettes bien plus fines que celles produites par un broyage classique. La surface spécifique des poudrettes traitées par cette méthode est inférieure comparée à celles issues d'un traitement à température ambiante ce qui s'explique par les modes de ruptures des déchiquetés :

- Arrachage/cisaillement/plastification lorsque l'on travaille à température ambiante.
- Rupture fragile sous azote liquide. Ce qui donne une poudrette malléable dont la manutention est facilitée.

Le principal inconvénient de cette méthode réside bien sûr dans sa forte consommation en azote liquide  $N_2$ .

Le tableau 1.7 compare les deux types de broyage.

Au-delà des éventuelles contraintes du procédé de réduction de granulométrie des poudrettes, les

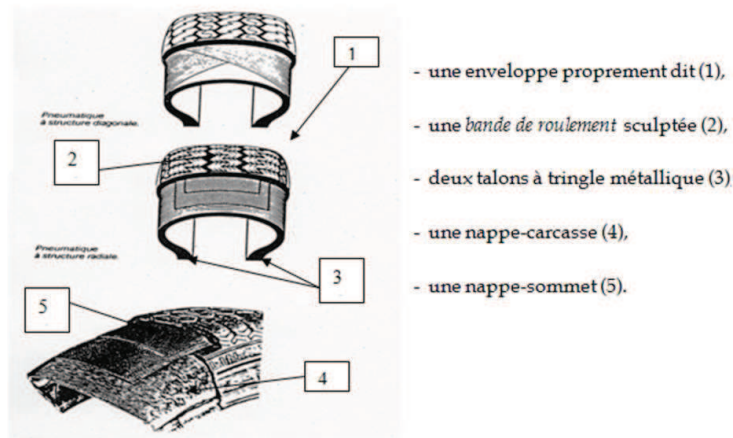


FIGURE 1.4: Structure d'un pneumatique

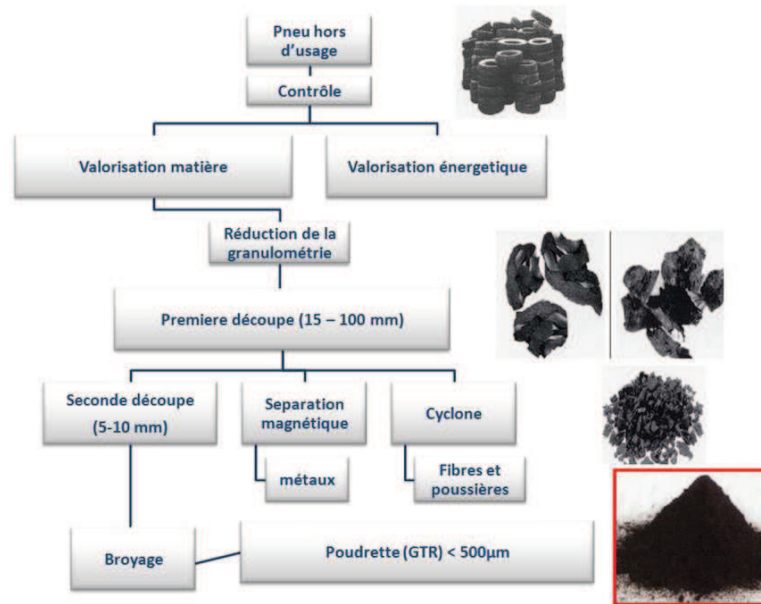


FIGURE 1.5: Procédé de réduction en poudrettes

fournisseurs de poudrettes de pneumatique recyclé doivent être rigoureux dans leur sélection de lot de pneus usagés à broyer dans la mesure où comme dans tout processus de recyclage de polymères, il est difficile d'assurer un approvisionnement à qualité et composition constante (différents taux de gommes naturelles et synthétiques, vieillissement etc) car chaque lot de poudrettes sera forcément un mélange de pneus de diverses origines, il y a donc nécessité de constituer des stocks à composition statistique connue pour assurer une visibilité à 1-3 ans afin d'obtenir un produit aux performances stables sur cette période.

### 1.2.1.2 Composition et géométrie

La qualité de la poudrette de pneumatiques dépend notamment des quantités de résidus d'autres constituants du pneumatique. Après élimination lors du procédé industriel, le taux résiduel est proche de 0% pour les impuretés métalliques et inférieur à 3% pour les impuretés textiles. Aucune étude n'a, à notre connaissance, été menée sur l'influence de ces résidus sur les performances du matériau contenant de la poudrette de pneus. Rajalingam et al. [4] notent cependant que la présence des fibres textiles résiduelles



### Example of an Ambient Scrap Tire Recycling System

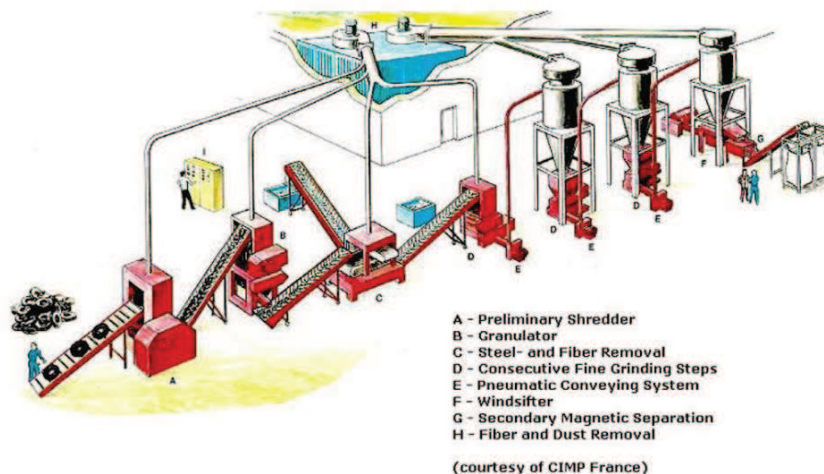


FIGURE 1.6: Schéma d'une chaîne de recyclage

Parameter	Ambient	Cryogenic
Operating Temperature	ambient, max. 120° C	below - 80° C
Size Reduction Principle	cutting, tearing, shearing	braking cryogenically embrittled rubber pieces
Particle Morphology	spongy and rough, high specific surface	even and smooth, low specific surface
Particle Size Distribution	relatively narrow particle size distribution, only limited size reduction per grinding step	wide particle size distribution (ranging 10 mm to 0.2 mm) in just one processing step
Maintenance cost	higher	lower
Electricity Consumption	higher	lower
LN2 Consumption	N/A	0.5 – 1.0 kgLN2 per kg tire input

FIGURE 1.7: Comparaison du broyage ambiant et cryogénique [1]

peut induire des erreurs, notamment en ce qui concerne la mesure de la surface spécifique de la poudrette .

La granulométrie de la poudrette a *a priori* une incidence déterminante sur les performances mécaniques du composite dans la mesure où augmenter la surface spécifique des charges (particules plus fines, micro-rugosité) augmenterait la surface des interfaces ce qui permet en théorie un meilleur transfert de charge ou une dissipation énergétique par frottement.

De plus, l'obtention de particules fines permet l'injection de produits aux formes plus complexes, en plus de faciliter la manutention (système d'acheminement de poudres). Cependant, il semblerait qu'aucune technique de broyage ne permette d'obtenir des poudrettes de taille moyenne inférieure à quelques centaines de micromètres, même si des opérations de tamisage autorisent la sélection d'une fraction plus fine (quelques dizaines de micromètres). Les techniques à température ambiante sont, de l'avis de tous les auteurs, moins performantes que les techniques cryogéniques pour obtenir des granulométries fines. Ainsi, Adhikari et al. [2] estiment que les particules peuvent atteindre 150  $\mu\text{m}$  pour un broyage cryogénique contre 500  $\mu\text{m}$  environ pour un broyage à température ambiante.

De même, Bilgili et al. [5, 6] rapportent une étude du broyage de déchetats de caoutchouc vulcanisé par un procédé d'extrusion mono-vis à température ambiante. L'auteur conclut que les deux paramètres les plus influents sont le degré de compression et la température de la zone de pulvérisation. Dans les meilleures conditions, les poudrettes obtenues ont une taille moyenne proche de 500 $\mu\text{m}$ . Une exception cependant : Adhikari et al. [2] évoquent un procédé de broyage à température ambiante en voie humide

(eau) permettant d'obtenir des particules inférieures à 100  $\mu\text{m}$  sans préciser l'effet de l'eau sur le broyage.

Un autre paramètre est la distribution granulométrique. Gujral [7] note que les poudrettes broyées par cryogénie contiennent une fraction de particules très fines ( $< 100 \mu\text{m}$ ) beaucoup plus importante. La même remarque est faite par Pehlken [8] qui ajoute que la distribution granulométrique est plus large pour ces poudrettes. Néanmoins, Rajalingam et al. [4] affirment le contraire sur ce dernier point.

Naskar et al. [9] ont étudié la composition des particules d'une poudrette obtenue par broyage cryogénique en fonction de leur taille. Ils notent que les particules de petite taille contiennent proportionnellement moins de caoutchouc, de noir de carbone et de zinc et davantage de silice et de métaux (hormis le zinc). La présence de ces derniers entraîne une moins bonne résistance au vieillissement des composites dans lesquels la poudrette est incorporée.

Enfin, on peut remarquer que, pour tous les auteurs, les particules sont avant tout des particules de caoutchouc contenant des charges diverses. La présence de particules très fines de noir de carbone "libres" dans la poudrette n'est jamais rapportée.

### 1.2.2 Utilisation actuelle des poudrettes de pneumatique recyclée (GTR)

Dans cette partie seront exposées les différentes utilisations des poudrettes de pneumatique recyclé, que ce soit en mélange avec du caoutchouc vierge ou intégré dans une matrice thermoplastique, avant d'exposer l'emploi de ces GTR dans notre étude.

#### 1.2.2.1 Conception de produits de plasturgie à partir de poudrettes de pneumatique recyclées

**Mélange avec du caoutchouc vierge.** Pour revenir au parallèle avec le recyclage des thermoplastiques, les thermoplastiques recyclés sont utilisés avec des polymères vierges et additifs frais dans la formulation afin d'obtenir les propriétés désirées dans le produit pour que les performances du produit final ne s'éloignent pas trop des propriétés de la résine vierge. Un processus similaire se retrouve également dans la récupération du caoutchouc où plusieurs auteurs [10][11] se sont déjà intéressés à mélanger des caoutchoucs originellement vulcanisés avec de la gomme fraîche, en ayant prit soin de dévulcaniser les réticulats recyclés de départ par un des processus de dévulcanisation que l'on abordera dans une partie ultérieure.

**Mélange avec une matrice thermoplastique.** L'intégration de poudrettes de pneumatique recyclées (GTR) dans une matrice thermoplastique représente une des solutions les plus abouties du point de vue de la valorisation du déchet car l'on peut ainsi viser des applications similaires à celles des matrices pures, donc un fort potentiel de valeur ajoutée. Cette solution est encore cantonnée au domaine de la recherche [12][13][14][15] car il demeure quelques problèmes majeurs empêchant encore l'exploitation industrielle à grande échelle. Parmi ceux-ci l'on peut citer des problèmes liés à l'odeur, à la fluidité du mélange à injecter générant des défauts au sein des pièces moulées, la qualité de l'interface GTR/matrice, la qualité de la surface encore très éloignée du résultats obtenu avec la matrice seule ainsi que la question de la constance des propriétés des poudrettes. Ces dernières étant issues de différentes sources, incluant des pneumatiques de plusieurs constructeurs aux propriétés différentes, il y a donc nécessité d'une étude statistique applicable à un stock donné garantissant ses propriétés tout au long de son exploitation. Néanmoins ces défauts semblent être surmontables et de nombreux industriels ont déjà commencé à expérimenter avec les GTR, mais restent encore pour l'instant au stade de la R&D.

A noter qu'il existe depuis longtemps des systèmes à base de pneus recyclés liés par une résine therm durcissable faisant office de *colle*, par exemple les aires de jeux pour enfants et certaines pistes d'athlétisme

où l'on met en œuvre des granulats de pneu recyclés (5-10mm) simplement collés entre eux par l'intermédiaire d'une résine thermodurcissable, et non dans une recherche de renfort de matrice. Les propriétés recherchées pour ces applications sont l'amortissement (aire de jeux), l'élasticité (piste) et le drainage. Cette dernière propriété permet aussi l'élaboration de tuyaux d'arrosages poreux et donc partiellement perméables.

### 1.2.2.2 Utilisation de GTR dans notre étude

Dans notre étude nous allons donc nous intéresser à la valorisation des poudrettes par l'intermédiaire de l'utilisation de leurs propriétés d'amortissement vibratoire et acoustique, pour deux types de mise en forme :

- des **composites à matrices thermoplastiques** renforcées par différents taux de poudrette, réalisés par injection.
- des **systèmes élastomères** réalisés à partir de la poudrette seule par compactage et chauffage.

Pour ces deux systèmes, il est nécessaire d'utiliser de fines poudrettes ( $<500\mu\text{m}$ ) pour avoir plus de liberté concernant la géométrie et permettre l'élaboration d'éprouvettes de petites tailles suffisamment homogène, tout en utilisant des procédés de plasturgie usuels.

Les deux types de mises en forme envisagées visent à produire des matériaux à comportement élastomérique amortissant.

La suite de ce chapitre sera consacrée aux propriétés des polymères/élastomères et aux mécanismes de l'amortissement.

## 1.3 Propriétés mécaniques des polymères, viscoélasticité

### 1.3.1 Généralités sur les polymères

#### 1.3.1.1 Définition

Un polymère est composé de longues chaînes carbonées, formées par l'enchaînement covalent d'un motif de répétition, appelé "monomère".

Les polymères se divisent en deux classes, les thermoplastiques et les thermorigides. Chacune des deux classes est caractérisée par un ensemble de propriétés communes, mises à profit lors de la transformation du polymère en objet fini :

- thermoplasticité pour la première.
- durcissement chimique irréversible pour la seconde.

**Les polymères thermoplastiques** Les thermoplastiques sont, en première approximation, constitués par des enchaînements unidimensionnels résultant de l'association de molécules simples (monomère) en chaînes macromoléculaires linéaires (éventuellement ramifiées). Par chauffages et refroidissements successifs, on peut modifier l'état et la viscosité des matières thermoplastiques, de façon réversible. Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux qu'il est possible d'injecter dans un moule, ou bien de faire passer à travers une filière ou entre les cylindres d'une calandre. Après refroidissement, le polymère, à la forme voulue, retrouve son état solide initial,

soit amorphe (PVC, PS, etc.), soit partiellement cristallin, la cristallinité étant liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires.

**Les polymères thermorigides** Ce sont des composés macromoléculaires s'étendant dans les trois directions de l'espace. Ils sont d'autant plus rigides que le réseau tridimensionnel qui les caractérise est dense.

Ils sont obtenus :

- soit par polycondensation ou polymérisation de petites molécules dont tout ou partie possède plus de deux sites réactifs.
- soit par réticulation de macromolécules linéaires (ou pontage) par des durcisseurs, généralement à l'aide d'un catalyseur.

La phase ultime de la polymérisation ou de la réticulation, sous l'action conjuguée d'une élévation de température et de catalyseurs, est opérée lors de la mise en œuvre finale. La forme et la rigidité ainsi acquises par la matière pendant la mise en œuvre ne peuvent plus être modifiées par la suite de façon réversible par chauffage, contrairement aux thermoplastiques.

Le système thermodurcissable initial (poudre à mouler fusible et soluble, résine liquide ou en solution) se transforme chimiquement, de façon irréversible, en un objet fini, infusible et insoluble, thermodurci.

Remarque : il est malencontreusement d'usage, dans l'industrie des plastiques, d'utiliser le terme unique matières thermodurcissables pour désigner à la fois :

- le système réactif initial, fusible et soluble.
- le produit final mis en forme, infusible et insoluble après durcissement.

### 1.3.1.2 Cristallinité

Certains polymères thermoplastiques peuvent cristalliser en partie, d'où le nom de polymères semi-cristallins. Pour qu'un polymère puisse cristalliser, il est impératif que sa chaîne présente une grande régularité de manière à pouvoir construire un réseau cristallin périodique et défini par une maille cristalline qui se répète dans les 3 directions de l'espace.

La croissance cristalline lamellaire par repliement de chaîne se fait en général selon un axe cristallographique privilégié, normal à l'axe de chaîne. Ceci conduit à la formation de cristaux en forme de longs rubans (cas du PE et PP) ou d'aiguilles (polyamides). La figure 1.8 montre les rubans cristallisés et les zones amorphes inter-lamellaires.

### 1.3.1.3 Viscoélasticité et amortissement

Les polymères sont des matériaux que l'on qualifie de visco-élastiques. Sous excitation sinusoïdale, le comportement d'un matériau visco-élastique se situe entre celui d'un matériau purement élastique et celui d'un matériau purement visqueux (figure 1.9) :

- Comportement **élastique** : l'excitation et la réponse seront en phase, ce qui signifie que l'énergie emmagasiné lors d'un chargement est immédiatement restituée dès que la contrainte est retirée. En



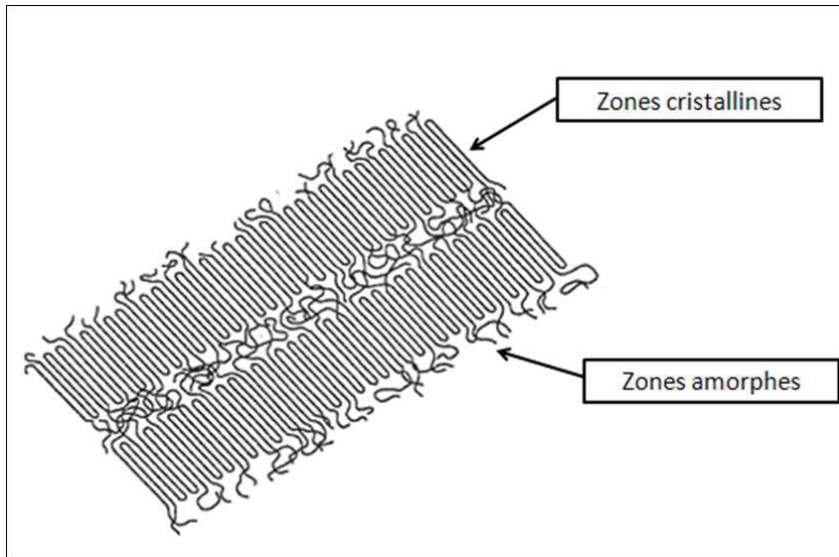


FIGURE 1.8: Zones cristallines et amorphes d'un polymère semi-cristallin

réalité ce comportement est purement théorique, tout matériau va s'échauffer sous la contrainte et donc dissiper une partie, même très faible de l'énergie appliquée.

- Comportement **visqueux** : l'excitation et la réponse seront en quadrature de phase (déphasage de  $\Pi/2$ ). Toute l'énergie est stockée et ne sera pas restituée.
- Comportement **visco-élastique** : une partie seulement de l'énergie est restituée, le reste étant dissipée sous forme de chaleur. L'angle de déphasage entre l'excitation et la réponse, l'angle  $\delta$ , est caractéristique de l'amortissement : plus il est important, plus le système est amortissant.

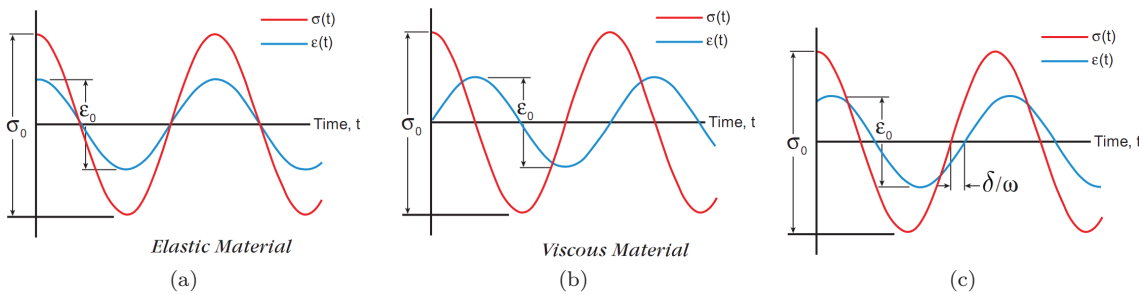


FIGURE 1.9: Comportements de matériaux : a) élastique, b) visqueux, c) visco-élastique

L'énergie dissipée au cours d'un cycle d'hystérésis sous forme de chaleur traduit les propriétés d'amortissement du matériau : dans le cas d'oscillations libres, cet aspect se traduit par une diminution de l'amplitude des vibrations au cours du temps.

Pour caractériser l'amortissement d'une structure, on définit les notions fondamentales d'angle de perte et de module complexe. L'amortissement correspond à l'énergie dissipée autour d'un cycle. Considérons le cas où un système est soumis à des déformations sinusoïdales cycliques

$$\epsilon(t) = \epsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (1.1)$$

et on estime que la contrainte transmise répond de façon sinusoïdale avec un déphasage, ou angle de perte, on peut écrire :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta) \quad (1.2)$$

L'énergie dissipée au cours d'un cycle correspond à l'aire de l'ellipse représentée en figure 1.10 et s'exprime comme :

$$U_c = \int \sigma d\epsilon = \epsilon_0 \sigma_0 \int \cos(\omega t) \sin(\omega t + \delta) dt = \pi \sigma_0 \epsilon_0 \sin(\delta) \quad (1.3)$$

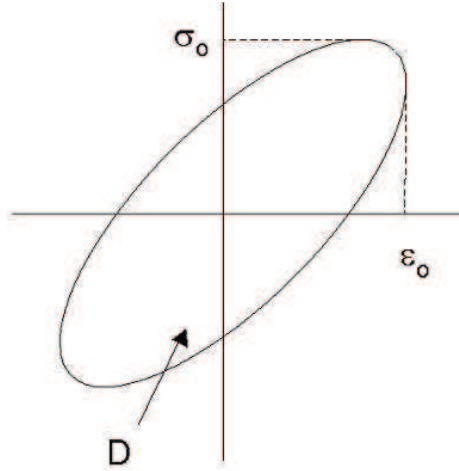


FIGURE 1.10: Ellipse contrainte déformation traduisant l'hystérésis

A partir de la représentation complexe des équations (4.1) et (4.2), on définit le module d'Young complexe

$$E^* = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (1.4)$$

qui se calcule comme :

$$E^* = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cdot e^{i\delta} = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} (\cos(\delta) + i \sin(\delta)) \quad (1.5)$$

ou encore

$$E^* = E' + iE'' = E'(1 + i \tan \delta) \quad (1.6)$$

$|E^*| = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0}$  est le module dynamique.

$E' = |E^*| \cos \delta$  est la partie réelle du module dynamique. Cette grandeur caractérise la partie de la réponse en phase avec l'excitation. On l'appelle également module de stockage ("storage modulus") : c'est en effet une mesure caractéristique de l'énergie emmagasinée et restituée au cours d'un cycle.

$E'' = |E^*| \sin \delta$  est la partie imaginaire du module dynamique. Cette grandeur caractérise la partie de la réponse en quadrature de phase avec l'excitation. On l'appelle également module de perte ("loss modulus") : c'est en effet une mesure de l'énergie dissipée sous forme de chaleur pendant le cycle.

On nomme facteur de perte le rapport  $\eta = \tan(\delta) = \frac{E''}{E'}$ .

L'énergie dissipée au cours d'un cycle est  $W_d = \Pi |E| \epsilon_0^2 \sin(\delta)$ .

Les grandeurs caractéristiques de l'amortissement sont donc  $E''$ ,  $\delta$  où  $\eta$  : si ces grandeurs sont petites à température et fréquence données, l'amortissement sera faible, et inversement, si ces grandeurs sont importantes l'amortissement sera élevé. Un raisonnement similaire peut être fait pour introduire le module de cisaillement complexe  $G^*$ .

Les propriétés amortissantes des polymères reposent sur un mécanisme d'origine **visqueux**, basé sur la résistance à la réorganisation des chaînes polymères qui ne peut pas se produire instantanément, et génère ainsi une dépendance en temps de type viscoélastique. Les chaînes polymères glissent les unes par rapport aux autres en réponse à une contrainte de déplacement, entraînant un frottement par rupture des liaisons faibles (Van der Waals, Hydrogène) générateur de perte d'énergie.

Il faut aussi noter que toutes ces grandeurs caractéristiques (module d'Young  $E^*$  ou de Coulomb  $G^*$  complexes) sont fonction de plusieurs paramètres tels que la température, la fréquence, ou encore l'amplitude de l'excitation imposée comme nous allons le voir par la suite.

#### 1.3.1.4 Dépendance en température des propriétés des matériaux polymères, étude de la transition vitreuse

La figure 1.11 représente l'évolution du module dynamique et de l'angle de perte en fonction de la température. Le coefficient de cisaillement peut être considéré de la même manière, la forme des courbes obtenues est similaire. Les valeurs numériques données ici correspondent à des ordres de grandeur : elles peuvent entre autres dépendre de l'amplitude du débattement, de la fréquence, ou de la composition du polymère. Toutefois, même si les valeurs numériques varient en fonction de ces paramètres, la forme générale schématisée ci dessous reste valable pour tous les polymères.

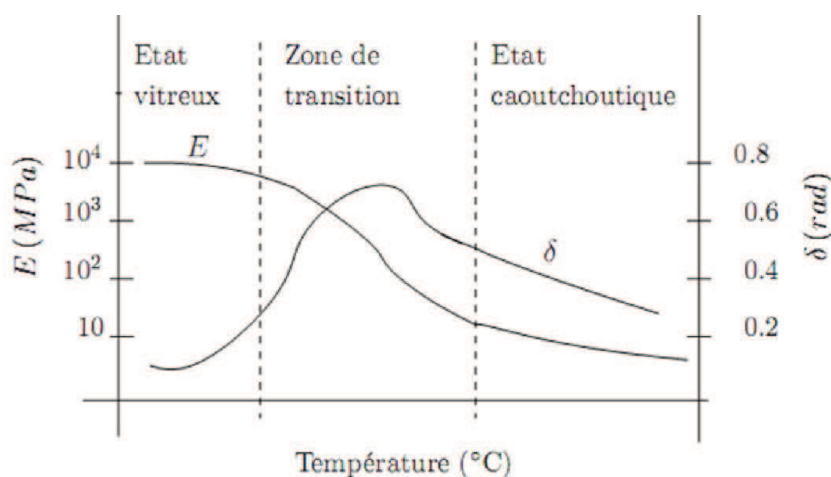


FIGURE 1.11: Module d'Young et facteur de perte en fonction de la température à fréquence fixé

Trois zones sont ainsi mises en évidence :

Aux **basses températures** (état vitreux), les zones amorphes du polymère sont figées et se comportent comme un verre. La faible agitation thermique permet aux nœuds du réseau d'assurer la rigidité de l'ensemble : les macromolécules ne sont pas mobiles. Les mouvements inter macromoléculaires sont ainsi "gelés" et négligeables à l'échelle du temps d'observation. Les mouvements moléculaires étant faibles, la dissipation est faible, l'amortissement est donc négligeable. Cet état se caractérise par un module de Young élevé (de l'ordre de 100 MPa) et peu dépendant de la température (plateau vitreux). Plus la température augmente, plus les vibrations/agitations thermiques moléculaires sont importantes et plus

les molécules peuvent bouger librement.

Pour des **températures élevées**, des mouvements moléculaires aisés définissent le plateau caoutchoutique, avec un module de Young peu élevé (de l'ordre de 1 MPa).

Entre ces deux états se situe la zone de **transition vitreuse**, centrée autour de la température de transition  $T_g$ . Dans cette zone, une partie des noeuds commence à se rompre, ce qui permet un glissement d'une partie des chaînes les unes par rapport aux autres. Le module dynamique diminue alors brutalement. L'amortissement passe par un maximum à la température de transition vitreuse. Dans les conditions d'utilisation industrielle visant un amortissement, les polymères sont généralement employés à la fin de la zone de transition, ou au début de la zone caoutchoutique, là où l'amortissement est encore élevé, et au début d'un "plateau" pour que les propriétés mécaniques restent quasi constantes lorsque les conditions varient (température, fréquence, hygrométrie...).

**Influence du taux de cristallinité :** Pour un polymère semi-cristallin, la réponse à une contrainte dépend de l'état du polymère :

- Pour  $T < T_g$  : les chaînes sont "figées", la contrainte agit sur les liaisons covalentes et sur les interactions moléculaires.
- Pour  $T > T_g$  : les domaines amorphes répondent avec des déformations plus importantes (figure 1.8) ainsi le module de Young  $E$  est plus faible. Cependant les degrés de liberté conformationnels sont restreints par les domaines cristallins.  $E$  augmente avec le taux de cristallinité selon une loi des mélanges, ainsi que la fragilité.

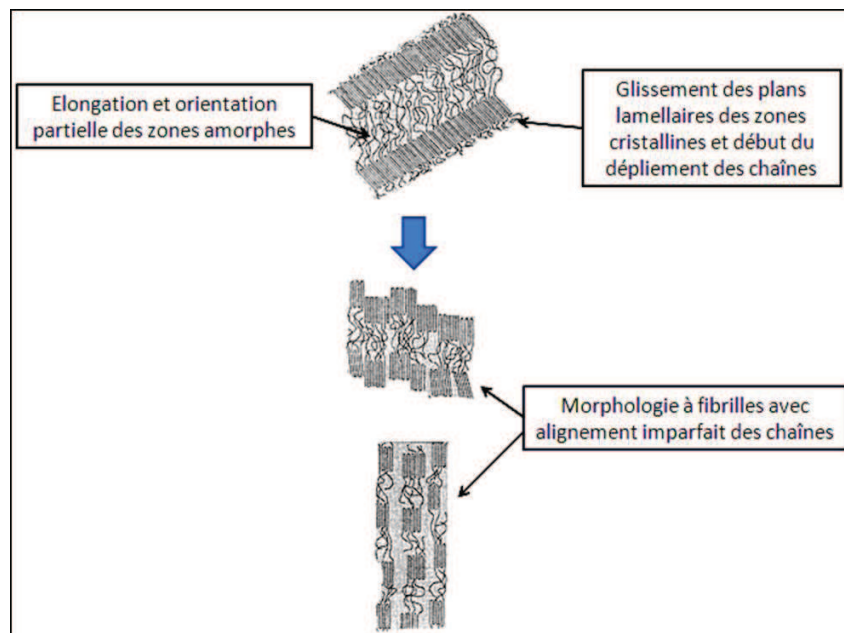


FIGURE 1.12: Organisation macro-moléculaire d'un polymère semi-cristallin soumis à une contrainte

**Les relaxations secondaires** Les polymères amorphes (ou les zones amorphes des semi-cristallins) présentent des relaxations secondaires en dessous de  $T_g$  correspondant à des mouvements atomiques moléculaires localisés [16] (figure 1.13). On peut parfois être témoin d'une relaxation  $\alpha'$  correspondant à la phase cristalline.

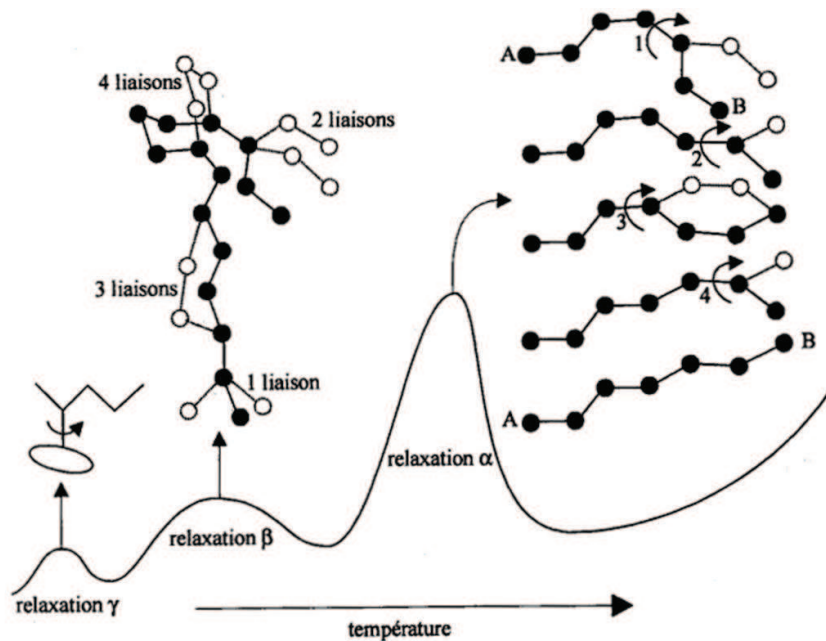


FIGURE 1.13: Relaxions mécaniques principales et secondaires [16]

### 1.3.1.5 Dépendance en fréquence des propriétés mécaniques des polymères

La figure 1.14 représente le comportement typique du module de rigidité ( $E$  ou  $G$ ) et de l'angle de perte en fonction de la fréquence. Là encore, les valeurs numériques données sont approximatives et dépendent très fortement de l'amplitude des déformations et des mélanges d'élastomère. La forme générale des courbes est toutefois similaire pour tous les polymères.

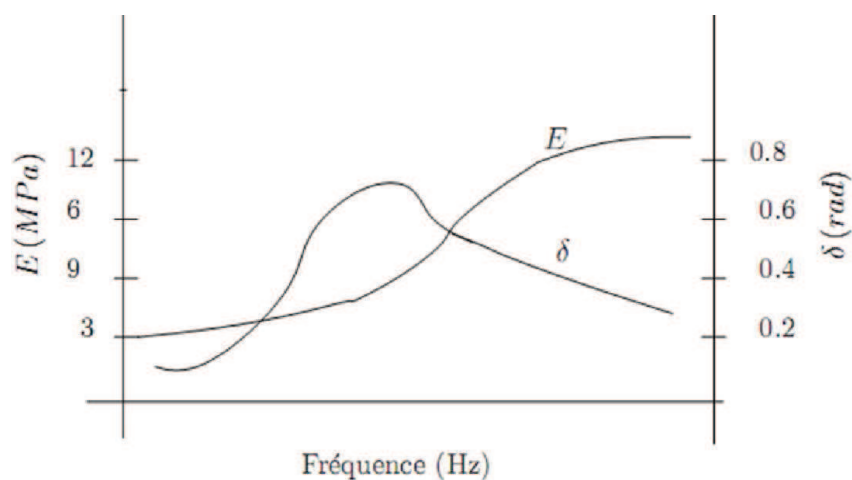


FIGURE 1.14: Dépendance en fréquence du module de stockage et du facteur de perte d'un polymère

Les propriétés viscoélastiques des polymères sont mises à profit par le principe de superposition fréquence/température, également connu sous le nom de principe WLF nommé d'après ses auteurs Williams,

Landell et Ferry.

Ce principe établit une équivalence entre les effets de la fréquence d'excitation et de la température sur les propriétés des matériaux viscoélastiques simple pour lesquels aucune modification physique ou chimique ne se produit dans la fourchette de température et/ou dans la gamme de fréquences étudiées. Autrement dit, du point de vue phénoménologique, exciter un matériau viscoélastique à basse température revient à l'exciter à haute fréquence. Ce principe implique que les courbes isothermes des modules ( $E'$ ,  $E''$  et  $\tan\delta$ ) en fonction de la fréquence peuvent être superposées pour former une seule courbe correspondant à une certaine température de référence donnée  $T_0$  par un déplacement horizontal en fréquence exprimée en échelle logarithmique. Il en résulte les courbes maîtresses des modules exprimés en terme de fréquence réduite à la température de référence.  $\omega a_T$ , avec  $a_T$  le facteur de décalage est la valeur dont la courbe à  $T$  doit être déplacée pour se superposer à la courbe de référence à  $T=T_{ref}$ .  $a_T$  est uniquement fonction de la température.

En pratique, l'application du principe équivalence fréquence-température WLF permet donc de construire une courbe maîtresse ( $E'$ ,  $E''$  et  $\tan\delta$ ) sur une large bande de fréquence en décalant les courbes isothermes mesurée sur une faible bande passant en fréquence (figure 1.14).

Une telle analyse est d'un grand intérêt car elle étend le domaine d'étude fréquentiel au delà de la gamme de fréquence mesurée expérimentalement.

Le facteur de décalage en fréquence peut être déterminé température par température, de manière à ce que toutes les courbes aux différentes températures d'essai se superposent à celles de la température de référence.

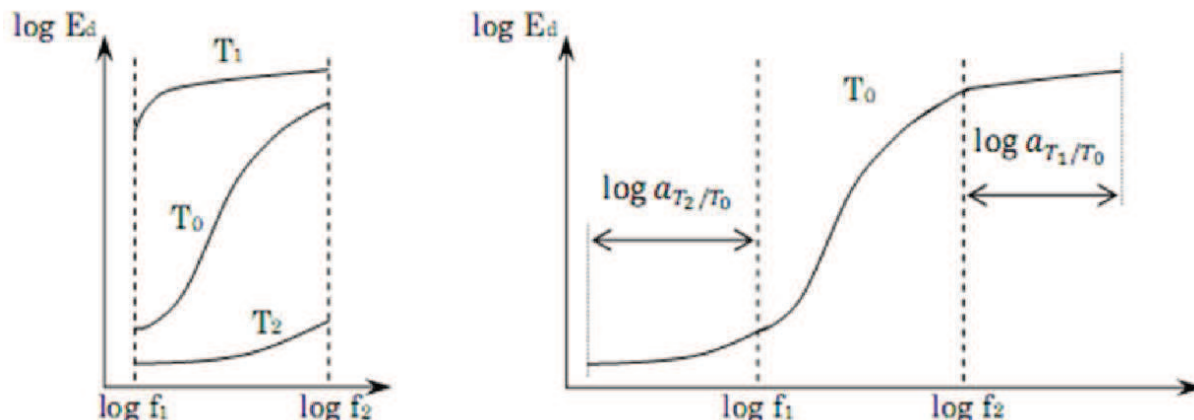


FIGURE 1.15: Principe de superposition Fréquence/Température avec  $T_1 > T_0 < T_2$

En pratique, on utilise des fonctions d'approximation pour  $a_T$  :

$$\log(a_T) = -\frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (1.7)$$

où  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes déterminées à partir des données expérimentales, et  $T_0$  est une température de référence arbitraire. Quand  $T_0$  est remplacée par la température de transition vitreuse  $T_g$ , l'équation (1.7) prend la forme de l'équation WLF universelle, où  $C_1 = 17,44$  et  $C_2 = 51,6$ . Cette équation a été développée pour une large base de données de polymères, incluant plusieurs élastomères même si en réalité ces coefficients varient beaucoup d'un polymère à l'autre.

Pour certaines gammes de température, le coefficient de décalage en fréquence est mieux approché en première approximation par une loi d'Arrhenius, par exemple au voisinage de la transition vitreuse. Dans ce cas  $\log(a_T)$  en fonction de  $1/T$  conduit à un coefficient de la forme :

$$\log a_{T/T_0} = \frac{Ea}{2.303.R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (1.8)$$

où  $R$  est la constante des gaz parfaits,  $Ea$  est une énergie d'activation apparente de la relaxation correspondante à la gamme de température  $T$ , et  $T_0$  la température de référence.

### 1.3.2 Propriétés amortissantes des polymères

Dans cette section, nous allons aborder différentes méthodes de caractérisation de l'amortissement de matériaux et de structures à base de polymère.

#### 1.3.2.1 Méthodes de mesure de l'amortissement

Afin d'estimer l'amortissement d'un matériau ou d'une structure, on peut distinguer deux approches :

1. Méthodes hors résonances : le système est excité hors résonance et l'on mesure le décalage contrainte/déformation comme vu chapitre 1.3.1.3 (ex : DMA)
2. Méthodes en résonances : le système est mis en résonance et l'on évalue l'amortissement par étude de la largeur du pic de résonance en fréquence comme présenté dans le paragraphe suivant.

#### 1.3.2.2 Amortissement d'un système à 1 degrés de liberté (SDOF)

En prenant comme exemple le modèle de Kelvin-Voigt (figure 1.16), dont l'équation du mouvement sous oscillations harmoniques forcées est :

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = F(t) \quad (1.9)$$

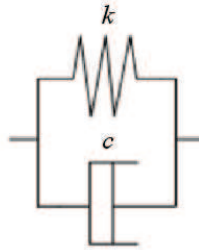


FIGURE 1.16: Modèle de visco-élasticité de Kelvin-Voigt

On identifie le coefficient d'amortissement  $c$ , et on définit le taux d'amortissement  $\xi = \frac{c}{C_0}$  avec  $C_0 = \sqrt{2km}$ .

L'analyse d'une courbe de réponse du système en fréquence (FRF : Frequency Response Function) (figure 1.17), permet d'extraire une estimation empirique de l'amortissement :  $\eta = \frac{\Delta\omega}{\omega_0}$ , avec  $\Delta\omega$  relevé pour  $H = \frac{X}{F} = \frac{H_{max}}{\sqrt{2}}$ .

Les deux méthodes de mesures de l'amortissement permettent d'accéder à des indicateurs de l'amortissement pouvant être reliés par la relation suivante :



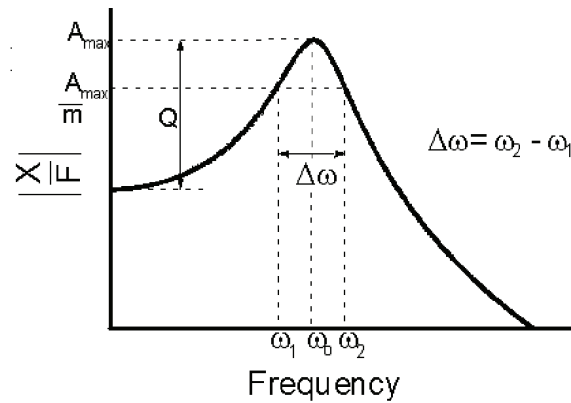


FIGURE 1.17: réponse en fréquence

$$\eta = 2\xi = \tan\delta = \frac{\Delta\omega}{\omega_0} \quad (1.10)$$

Le comportement mécanique d'un matériau viscoélastique peut se construire comme une combinaison linéaire de ces modèles comportementaux simples. En général, la loi de comportement d'un matériau viscoélastique linéaire se ramène à l'utilisation d'un modèle rhéologique hystérétique (chapitre 1.3.1.3) dont le module élastique est une quantité complexe dépendant de la fréquence. Les propriétés amortissantes de tels matériaux dépendent de différents facteurs tels que détaillés dans la section suivante.

### 1.3.2.3 Méthodes de caractérisation de l'amortissement des chocs

La caractérisation choc soumet un matériau/structure à une sollicitation à haute énergie et haute vitesse (quelques m/s) engendrant une réponse mécanique rapide (quelques dizaines de ms) que ce soit un amortissement ou une rupture. Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un ensemble, la fragilité étant davantage synonyme de faible allongement que de faible énergie de rupture. Il permet au-delà de définir et de qualifier la zone de transition ductile-fragile (brusque ou progressive), lorsque varient les conditions d'utilisation par exemple.

Il existe plusieurs types de dispositifs pour caractériser un comportement au choc des polymères, cependant les données expérimentales exploitables vont varier d'une méthode à l'autre.

**Méthodes pendulaires** Cette méthode propose une caractérisation de la résistance au choc à travers la mesure de l'énergie nécessaire à la rupture de l'éprouvette. Un essai implique donc la destruction de l'éprouvette. On caractérisera donc majoritairement des matériaux dont on cherche à évaluer la ténacité/fragilité et non l'amortissement. Les différentes variantes jouent sur des paramètres tels que le positionnement et la forme de l'éprouvette, pré-entaillée ou non ainsi que sur la forme du percuteur.

Les sollicitations mécaniques varient selon la méthode [17] :

- **Test Charpy : flexion 3 points** Le principe est celui de la flexion d'une éprouvette (avec ou sans entaille) reposant sur deux appuis simples avec le percuteur en charge centrale. Cet essai fait l'objet des normes NF EN ISO 17, ISO 179-1 et -2, ASTM D 5942 et D 6110
- **Izod : flexion par simple encastrement** l'éprouvette (entaillée ou lisse), encastree verticalement en porte-à-faux, est rompue en flexion par une oscillation du mouton-pendule. La méthode la plus courante est connue sous la référence Izod (NF EN ISO 180, ASTM D 256 et D 5941). A noter que



ce type d'essai existe aussi en version instrumentée, c'est-à-dire que le perceur est équipé d'un transducteur de force piézoélectrique permettant de tracer la courbe d'effort Force-Flèche et ainsi accéder par intégration au travail en fonction du temps ou du déplacement.

- **Méthode par choc-traction** : cet essai nécessite l'utilisation d'un mouton-pendule équipé d'un perceur en fer à cheval venant frapper symétriquement le mors mobile de traction d'une éprouvette (figure 1.18).

L'intérêt de cette méthode réside dans le fait que les taux de déformation impliqués dans l'essai de choc-traction sont intermédiaires entre ceux, élevés, du choc-flexion et ceux, faibles, de la traction standard.

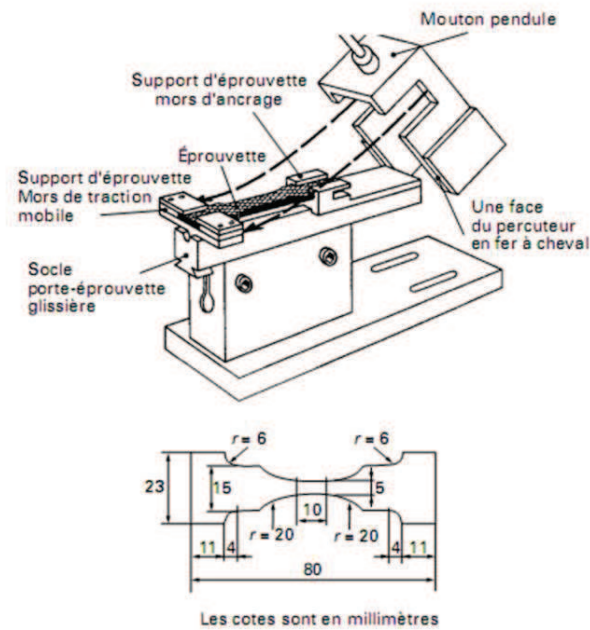


FIGURE 1.18: Choc traction [17]

**Méthodes de choc multiaxial par chute de masse** Cette méthode est très appréciée du fait de son excellente concordance avec la réalité. Le principe général de cet essai, encore appelé parfois choc biaxial ou essai de perforation, est de laisser tomber une masse d'une hauteur donnée perpendiculairement à un film, une plaque ou un objet et à caractériser le type de défaillance ou de comportement obtenu pour une énergie cinétique appliquée donnée (figure 1.19). Le choc par chute de masse ou de projectile est pratiqué en version non instrumentée ou instrumentée, la différence résidant dans le fait que dans le dernier cas l'impacteur dispose d'un capteur de force et de déplacement, ce qui permet d'accéder aux différents types de rupture grâce au courbes *Force VS déplacement*.

Deux matériaux, l'un fragile, l'autre ductile, peuvent avoir la même énergie de rupture, cela dépend de la loi de comportement, et le mode de sollicitation est trop complexe pour maîtriser l'influence de paramètres tels que :

- la vitesse de sollicitation donc de déformation.
- la géométrie de la pièce ou de l'éprouvette.
- les défauts de surface (entailles) ou de volume (porosités), site d'initiation de fissures.
- la température et l'hygrométrie.
- les conditions de fixation (appuis simples, encastremets...)

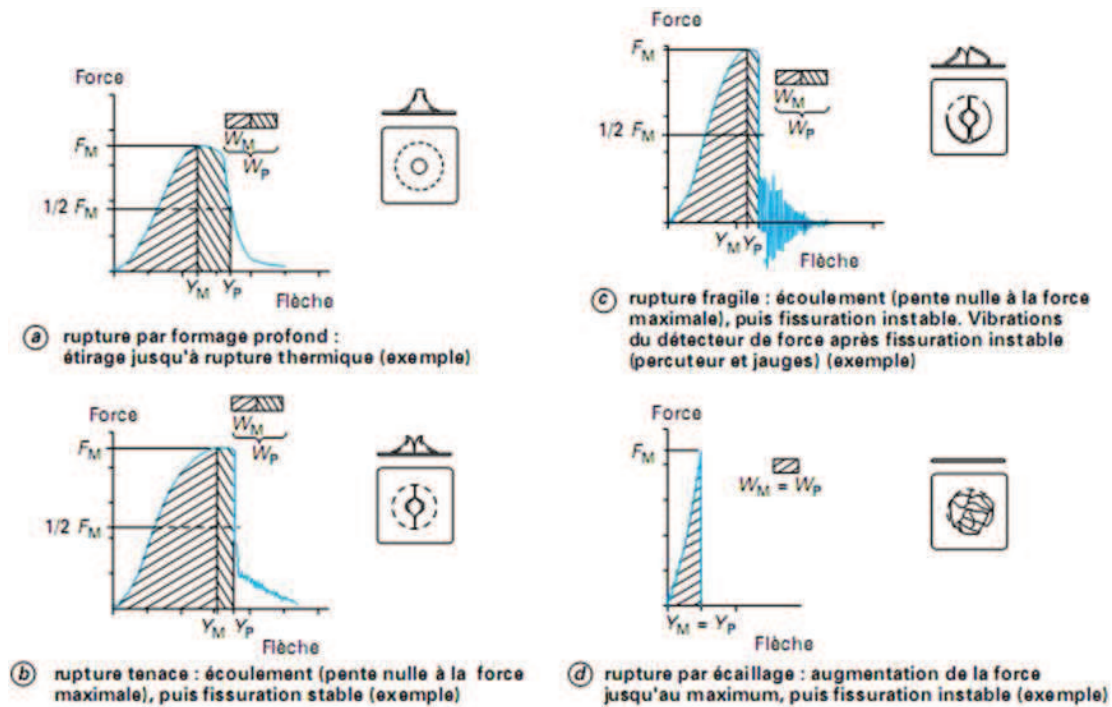


FIGURE 1.19: Différents modes de ruptures [17]

– le type de sollicitation axiale ou biaxiale (traction, flexion...)

Les essais instrumentés permettent d'accéder à ces modes de rupture et l'on pourra différencier une rupture fragile d'une rupture ductile grâce à la courbe Force VS Flèche. De plus, nos futurs matériaux étant de nature plus ou moins élastomérique, il est important de connaître en plus de leur énergie à la rupture, l'influence de la vitesse et de l'énergie sur le taux de déformation de l'éprouvette ainsi que son taux de déformation résiduelle dans le cas où le percuteur ne traverse pas l'échantillon.

La Norme *ASTM Drop Weight Impact (DWI) method D-3029* donne un indice de résistance au choc par chute de masse en estimant l'énergie nécessaire pour qu'au moins la moitié des échantillons cassent. Pour ce faire, l'énergie d'impact (hauteur, vitesse, poids de l'impacteur) est augmentée par incrémentation graduelle, ce qui implique l'utilisation d'une grande quantité d'éprouvettes, ce qui nous est impossible dans notre approche à petite échelle de laboratoire. Pour cela, on choisira plutôt la méthode de choc multiaxial par chute de masse instrumenté.

#### 1.3.2.4 Amortissement d'une onde acoustique

Du fait de leur propriétés d'amortissement dynamique, on peut s'intéresser à une éventuelle possibilité d'amortissement acoustique des élastomères. Pour cela, il convient de bien comprendre les différents mécanismes et dispositifs d'amortissement acoustique afin de mettre en œuvre un système amortissant à base de matériau élastomère de manière adéquate.

Dans une problématique d'amortissement acoustique, il est nécessaire d'identifier la source du bruit, le point d'écoute et le type d'isolation possible (figure 1.20).

Il existe 3 solutions pour se protéger du bruit provenant d'une source :

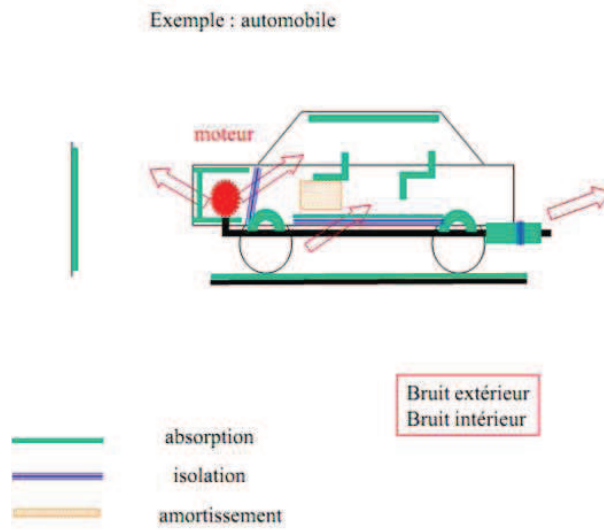


FIGURE 1.20: Source du bruit et barrières potentielles dans une automobile

- **Traitement de la source du bruit** : si le bruit est issu de vibrations de la structure on peut envisager de l'amortir en appliquant un revêtement visco-élastique simple ou contraint pour un amortissement passif comme vu dans le chapitre 1.4.8.2. On peut aussi mettre en jeu des mécanismes plus complexes d'amortissement semi-actif et actif (suspensions à fluide magnéto-rhéologique, piezoélectrique).
- Blocage de la **transmission** (figure 1.21) par capotage. Pour ce type d'amortissement, il faut un matériau transparent acoustiquement afin qu'il puisse amortir l'onde acoustique dans sa structure interne (mousses). Pour les matériaux non transparents acoustiquement, seules les fréquences proches de la résonance seront amorties efficacement. Ces deux mécanismes seront étudiés plus bas.
- Le **contrôle actif** basé sur la génération d'un onde plane antagoniste en phase du bruit (figure 1.22).

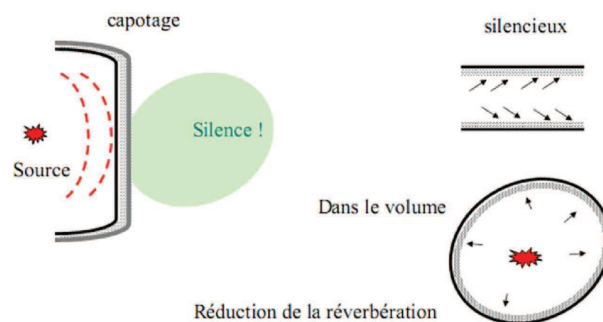


FIGURE 1.21: Absorption, dissipation dans un matériau

Dans notre étude, nous nous intéresserons à l'amortissement du bruit par dissipation dans un matériau visco-élastique.

Les mécanismes de dissipation interne du matériaux, similaires à la dissipation des vibrations vue précédemment, ne sont mis en œuvre que dans le cas de figure où l'onde incidente traverse le matériau.

En présence d'une frontière entre deux matériaux  $M1$  et  $M2$ , l'onde incidente se répartit entre l'onde



FIGURE 1.22: Absorption acoustique par contrôle actif

transmise et l'onde réfléchi (figure 1.23) :

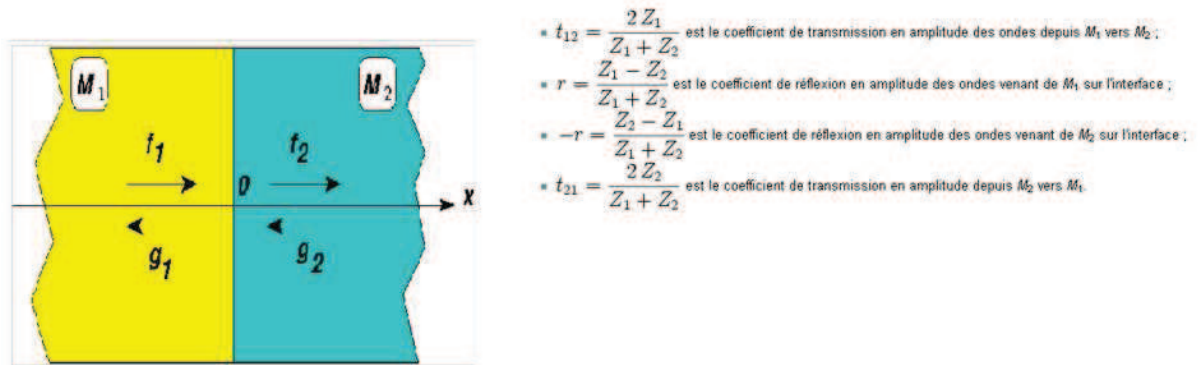


FIGURE 1.23: Impédance acoustique [18]

Ainsi, pour que l'onde incidente puisse se propager dans le matériau l'impédance des deux milieux doit être proche pour que le coefficient de réflexion puisse être faible et le coefficient de transmission proche de l'unité, c'est l'adaptation d'impédance.

Notre cas d'étude porte sur la propagation d'une onde aéroacoustique dans un milieu solide, la différence d'impédance est souvent très importante ce qui génère une onde transmise négligeable. Il y a donc nécessité d'utiliser des matériaux poreux à l'impédance acoustique bien plus faible notamment grâce à leur structure poreuse ouverte, facilitant la pénétration de l'onde.

**Cas d'un matériau poreux** On compte 3 mécanismes de dissipation d'énergie acoustique par un matériau poreux soumis à une onde incidente :

1. **pertes par effets visqueux** : une onde sonore incidente induit des mouvements relatifs de l'air dans les pores du matériau. Ces mouvements sont alors efficacement dissipés par simples frottements internes de l'air, dont les vitesses relatives à la structure doivent s'annuler au niveau de la surface de contact air/squelette solide ou "surface des pores".
2. **pertes par effets thermiques** : les phénomènes acoustiques induisent également de petites oscillations de température dans l'air saturant, lesquelles s'annulent au contact du solide (qui reste à température ambiante). Il en résulte des échanges irréversibles d'énergie sous forme de chaleur entre l'air et le solide.

3. **pertes structurales de type viscoélastiques** : lorsque le solide lui-même est mis en mouvement, interviennent des pertes de type viscoélastique, liées aux frottements internes dans la matrice solide mise en déformation par les vibrations.

Pour les 2 premiers modes de dissipation, il y a nécessité que l'onde incidente puisse pénétrer au sein du matériau, par l'intermédiaire de pores ouvertes à la différence du dernier mode où la source des vibrations peut être indirecte.

En plus des matériaux poreux, les milieux granulaires font intervenir le même type de mécanismes de dissipations. Plusieurs études [19][20] se sont intéressés à l'absorption acoustique de granulets de polymères et de mélanges polymère/GTR.

**Cas d'un matériau non poreux** Dans le cas d'un matériaux non poreux, il n'y a pas d'interaction directe entre l'onde plane incidente et la structure interne du matériau du fait de l'absence d'ouvertures permettant la pénétration de l'onde acoustique au sein du matériau. Dans ce cas le mécanisme d'absorption va faire intervenir la partie transmise de l'onde (chapitre 1.3.2.4 mécanisme 3) à l'interface et la possibilité de résonance de la structure.

**Notion de diaphragme** En acoustique des salles, un diaphragme désigne une plaque posée ou encastrée sur une cavité (figure 1.24). La dissipation d'énergie acoustique va s'effectuer lors de la résonance (selon le premier mode de flexion de la plaque) du système plaque+cavité, assimilable à un double système masse-ressort.

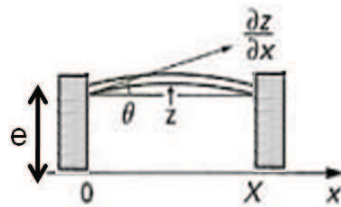


FIGURE 1.24: Plaque montée en diaphragme

Un diaphragme va donc avoir une grande sélectivité fréquentielle basée sur sa géométrie et ne va être efficace en termes d'absorption acoustique que sur une plage fréquentielle relativement faible entourant la fréquence propre du système (figure 1.25).

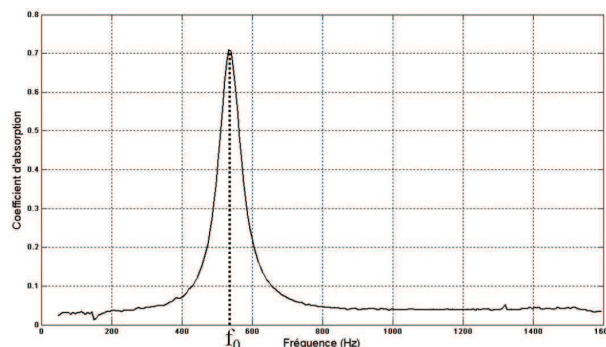


FIGURE 1.25: Coefficient d'absorption d'un diaphragme

### Fréquence propre d'une plaque posée

Pour une plaque de dimension  $X \times Y$  posée ou faiblement encastrée on peut considérer que le mode de vibration est sinusoidal, les nombres d'ondes du mode de vibration  $[m \ n]$  sont donc de la forme :

$$k_{mn} = \sqrt{\left(\frac{m\pi}{X}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{Y}\right)^2} \quad (1.11)$$

et les fréquences propres :

$$f_{mn} = \frac{c_f}{2} \sqrt{\left(\frac{m}{X}\right)^2 + \left(\frac{n}{Y}\right)^2} \quad (1.12)$$

Avec  $c_f$  la vitesse d'une onde sonore dans le milieu. On élève au carré et on remplace  $c_f^2$  par  $\omega_{mn} \sqrt{\frac{B}{\rho_s}}$  avec  $B$  module de flexion de la plaque  $B = \frac{E^* h^3}{12(1-\nu^2)}$ ,  $E$  son module élastique,  $h$  son épaisseur,  $\rho_s$  sa densité surfacique et  $\nu$  le coefficient de Poisson du matériau et il reste :

$$f_{mn} = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{B}{\rho_s} \left[ \left(\frac{m}{X}\right)^2 + \left(\frac{n}{Y}\right)^2 \right]} \quad (1.13)$$

en posant

$$a_{mn} = \pi^2 \left( \frac{m}{X^2} + \frac{n}{Y^2} \right) \quad (1.14)$$

et

$$k_{mn} = a_{mn}^2 B S \quad (1.15)$$

avec la surface de la plaque

$$S = XY$$

On obtient

$$f_{mn} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{k_{mn}}{\rho_s S}\right)} \quad (1.16)$$

Dans le cas d'un diaphragme, il faut prendre en compte la raideur de l'air de la cavité (de densité  $\rho_0$ ) en ajoutant cette raideur

$$k_a = \frac{\rho_0 c_0^2 S}{e} \quad (1.17)$$

à la raideur de la plaque seule (les 2 "ressorts" étant en parallèle).

On obtient

$$f_{mn} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\left(\frac{k_{mn} + k_a}{\rho_s XY}\right)} \quad (1.18)$$

Ces formules vont nous permettre de calculer les fréquences de résonance des modes propres de plaques placées en diaphragme connaissant leur densité et leur module élastique.

## 1.4 Les élastomères

La recherche s'intéresse de plus en plus à des matériaux amortissants dissipant une grande partie de l'énergie vibratoire. Ces matériaux, particulièrement les matériaux viscoélastiques, sont souvent utilisés en combinaison avec des métaux ou de fibres composites pour renforcer et augmenter les performances vibratoires de la structure. Bien que d'importants progrès aient été réalisés dans le domaine des systèmes

actifs au cours des dernières années, un développement technologique a également eu lieu sur les matériaux passifs.

Fondamentalement, il existe trois types de techniques de réduction des vibrations. La première est la technique d'annulation (ou suppression), utilisée surtout pour éliminer le bruit engendré par la vibration (capotage) et non la vibration elle-même. La seconde est l'isolation qui consiste à éviter la transmission des vibrations d'un système à un autre sans pour autant éliminer les vibrations du système émetteur. Finalement, la troisième technique dite d'atténuation est utilisée pour diminuer l'amplitude des vibrations d'un système en cas d'un échec ou d'impossibilité de son isolation. Les techniques d'atténuation consistent à diminuer l'amplitude des vibrations structurales dont les fréquences sont dans le voisinage des fréquences propres de la structure. Par conséquent, ces techniques permettent d'atténuer, ou même d'éliminer, les résonances de la structure. En générale, elles peuvent être classées en passives ou en actives.

Les techniques passives d'amortissement des vibrations structurales utilisent l'intégration ou l'ajout de matériaux possédant des propriétés amortissantes, couplés à la structure de telle façon que les vibrations de la structure sont amorties passivement. L'utilisation des matériaux polymères viscoélastiques constituent des traitements très efficaces pour réduire les amplitudes de résonance de structures vibrantes. On choisit les polymères de manière à ce que les fréquences à amortir se trouvent au voisinage de leur transition vitreuse, là où leur amortissement (facteur de perte) est le plus important.

Les traitements amortissants passifs par revêtement viscoélastique sont déjà largement utilisés pour amortir des vibrations structurales. Pour des applications d'isolation des machines tournantes, le traitement passif consiste à isoler des systèmes ou sous-systèmes par introduction des matériaux viscoélastiques en combinaison avec des métaux facilitant ainsi leurs installations. Dans la figure 1.26, des exemples d'isolants viscoélastiques sont illustrés.



FIGURE 1.26: Exemples d'isolants vibratoires : en noir le polymère, les parties blanches indiquant les parties métalliques

Les polymères les plus performants en terme d'amortissement passif sont les élastomères dans la mesure où leur grande mobilité macromoléculaire à température ambiante (plateau caoutchoutique) permet une bonne dissipation thermique de l'énergie vibratoire.

Dans la partie suivante nous allons donc nous intéresser à la composition et aux performances des élastomères.

### 1.4.1 Généralités

Un élastomère est un polymère amorphe à masse moléculaire élevée ( $>100\ 000$ ), dont la transition vitreuse est très basse, de sorte que l'on se trouve sur le plateau caoutchoutique à température ambiante.

D'un point de vue mécanique, le comportement d'un élastomère est caractérisé par sa :



- **Souplesse** : faible module d'Young
- **Haute déformabilité** : supporter de grandes déformations sans se rompre, et la rupture se fait pour de très grands allongements (400-600 %)
- **Elasticité** : avoir la possibilité de revenir à sa géométrie initiale après cessation de la sollicitation tout en restituant quantitativement au milieu l'énergie qui lui avait été fournie pour se déformer.

Il est courant de rencontrer les termes "caoutchouc" et "élastomères" employés l'un à la place de l'autre. Cette amalgame est courant dans la mesure où ce que l'on désigne par caoutchouc, à savoir la gomme naturelle extraite du latex, est l'origine et le précurseur de la grande famille des élastomères contemporains. Le terme d'élastomère englobe à la fois le caoutchouc naturel, mais aussi tous les élastomères synthétiques développés et introduits dans l'industrie à partir de la seconde guerre mondiale, pour cause de pénurie de gomme naturelle.

De ces élastomères de synthèse, il convient de différencier les élastomères thermoplastiques dont la synthèse et la mise en œuvre se rapproche plus des polymères thermoplastiques, même si leurs propriétés mécaniques sont très proches des élastomères.

L'élastomère qui nous intéresse dans cet exposé est celui composant la gomme de pneumatique que l'on peut qualifier de caoutchouc vulcanisé.

Les gommages pneumatiques sont composées d'un mélange de caoutchouc naturel (NR : Natural Rubber, un polymère de l'isoprène) et de caoutchouc synthétique (principalement SBR : Styrene Butadiene Rubber) ainsi que des renforts (noir de carbone, silice, craie), la proportion de chaque constituant varie selon le type de véhicule visé (figure 1.27) :

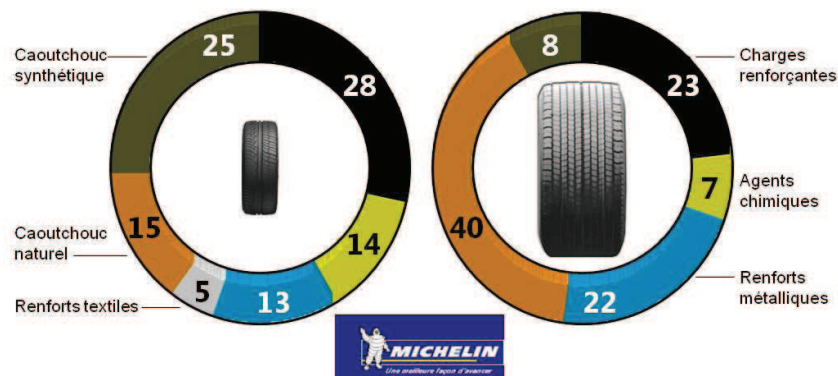


FIGURE 1.27: Composition d'un pneu de véhicule léger et de poids lourd

- **Caoutchouc naturel** : polymère de l'isoprène (figure 1.28).

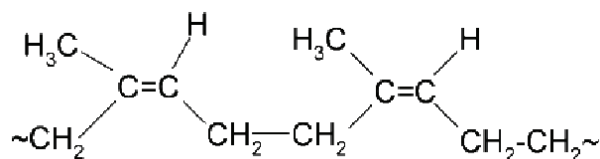


FIGURE 1.28: Chaîne de cis-1,4-polyisoprène

- **Caoutchouc synthétique SBR** : copolymère de styrène et butadiène (figure 1.29).



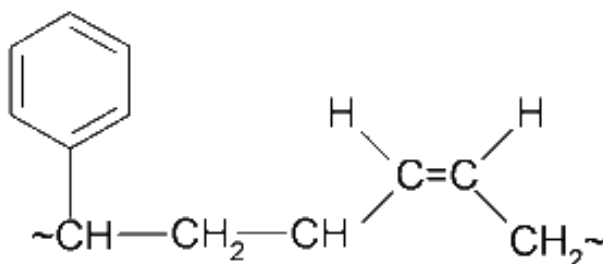


FIGURE 1.29: Chaînes de Styrene Butyl Rubber

Ces deux élastomères sont composées de longues chaînes polymères dont le taux de réticulation va largement influencer sur les propriétés mécaniques du matériau.

### 1.4.2 La vulcanisation

Sans vulcanisation (ou réticulation), la gomme pneumatique a un comportement fortement visqueux avec un fluage très important, la création de ponts soufre entre les chaînes gêne/bloque l'écoulement de ces dernières, conférant à l'ensemble un comportement élastique. Le module élastique est d'autant plus élevé que le taux de vulcanisation est haut (figure 1.30).

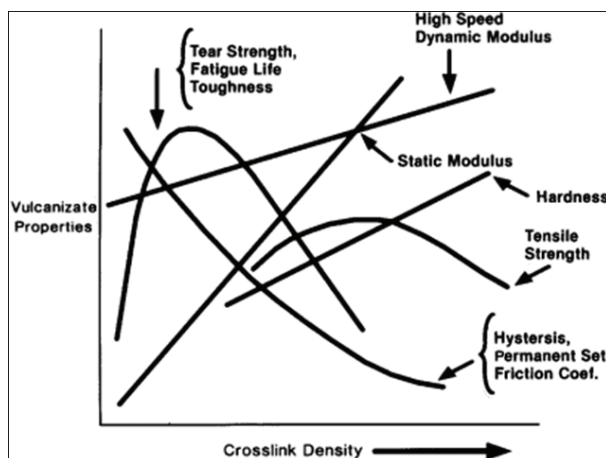


FIGURE 1.30: Evolution des propriétés mécaniques en fonction du taux de vulcanisation

La réticulation d'un polymère correspond donc à la formation de *pontages* entre les chaînes polymériques, il est néanmoins essentiel de différencier :

- la réticulation d'un thermoplastique, qui va aboutir à une thermodurcissable dont les ponts entre chaînes sont très rapprochés, ce qui a pour conséquence de figer les chaînes et donne un matériau plus rigide (ex : résines utilisées dans l'industrie aéronautiques, et les colles).
- la réticulation d'un élastomère basé sur la création de pontages de manière plus ponctuelle et très espacée ce qui va permettre aux chaînes de conserver leur mobilité.

Dans le cas des gommages naturelles et synthétiques, on parle de vulcanisation, ce qui désigne un pontage activé par chauffage, souvent par le soufre qui est le processus de pontage (crosslink) le plus répandu dans l'industrie pneumatique (découvert par GoodYear). La vulcanisation n'est possible que sur les polymères diéniques, pouvant mettre en jeu une liaison double, disposant d'hydrogènes allyliques [21].

La réaction de vulcanisation est initiée par la formation de radicaux sur la chaîne par réaction avec les radicaux de soufres issus de la décomposition homolytique de cycle  $S_8$ . Ces radicaux de chaîne vont ensuite réagir avec les  $S_8$  pour aboutir à différents type de pontages [22] :

- Il n'existe pas de ponts C-C.
- On identifie 3 types de ponts, : C-S-C, C-S<sub>2</sub>-C, et C-S<sub>x</sub>-C (figure 1.31). Le pourcentage de ces trois ainsi que la valeur de  $x$  dépend du type d'oléfine, des accélérateurs et autre agents de réticulations ainsi que des conditions de réaction : temps de *cuisson* et température.

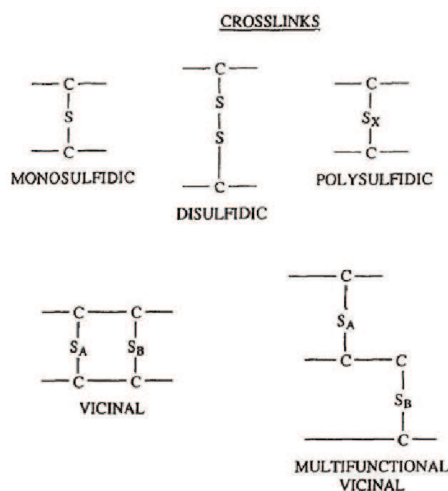


FIGURE 1.31: Les différents types de crosslinks [22]

Ainsi au début de la réaction, une majorité de C-S<sub>x</sub>-C ( $x = 4$  or  $5$ ) sont créés et on remarque que plus on avance dans la réaction plus  $x$  aura tendance à diminuer, jusqu'à aboutir à des sulfides cycliques.

Les monosulfures et disulfures sont principalement formés lorsque la quantité d'accélérateurs est plus importante que celle de soufres ( $S_8$ ), conduisant à un système dit efficace. Si les ponts formés sont majoritairement de type polysulfures ,rapport *soufre/accélérateur*  $\gg 1$ , le système est dit conventionnel. Cerveny [23] a étudié l'influence du rapport soufre/accélérateur et a démontré que le taux de vulcanisation après cuisson augmente avec ce rapport.

La figure 1.32 présente des pontages de vulcanisation sur des cis-1,4-polyisoprène et SBR.

La réaction de vulcanisation, dont le mécanisme chimique très complexe est encore assez méconnu, se décompose en 3 phases (figure 1.33) :

- **Induction** : La période d'induction doit être ajustée en fonction du mode de transformation. En effet elle doit être suffisante pour un moulage par injection pour laisser le temps au moule pour se remplir, et relativement courte pour un moulage en compression. Cet ajustement est possible par le biais de catalyseurs organiques type thiole hydrogènesulfure 2-mercaptobenzothiazole (MBT), 2,2-dithiobisbenzothiazole (MBTS)...
- **Réticulation** : La phase de réticulation doit être la plus rapide possible dans la majorité des cas sauf pour les pièces épaisses (type pneus d'engins de chantiers) où une cinétique lente est nécessaire pour obtenir un réseau homogène. On peut aussi augmenter la température de vulcanisation pour augmenter la productivité car une augmentation de  $10^\circ\text{C}$  va diminuer de moitié le temps de

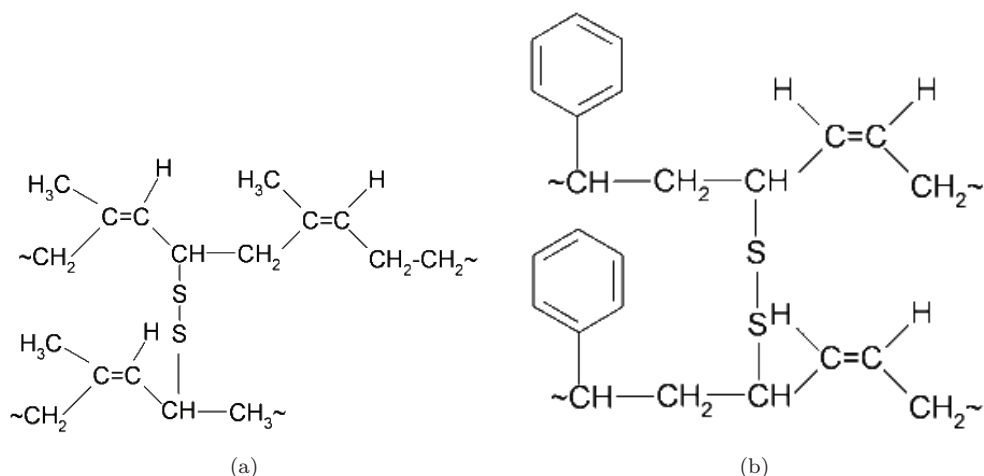


FIGURE 1.32: a) cis-1,4-polyisoprène et b) SBR vulcanisés

vulcanisation, au détriment de la qualité du réseau obtenu en terme de densité de réticulation.

#### – Maturation

Il est important de veiller à ne pas vulcaniser la gomme pendant un temps trop prolongé sous peine de provoquer des phénomènes de réversion où il y a perte de réticulation par rupture des ponts polysulfures. Cette réversion est plus flagrante au dessus de  $155^{\circ}\text{C}$  et pour les réseaux très souffrés à ponts longs.

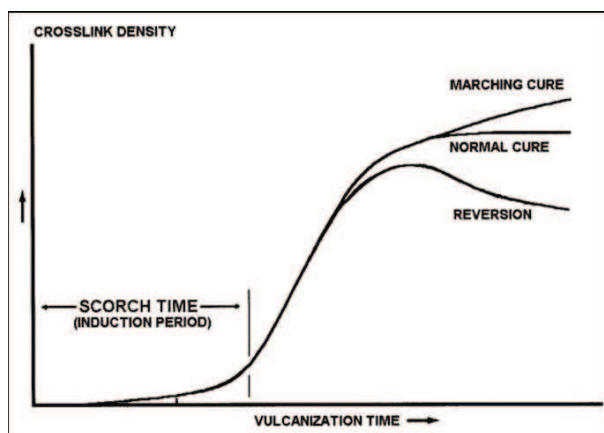


FIGURE 1.33: Evolution de la vulcanisation en fonction du temps de cuisson

#### Influence de la longueur des ponts :

La logique voudrait que plus les ponts sont longs (polysulfures) plus les déplacements lors de sollicitations mécaniques sont facilités. En réalité, les distances entre 2 ponts étant très supérieures à la longueur d'un pont, les différences observées en terme de propriétés macroscopiques seront moins importantes que celles consécutives à la variation du nombre de ponts. Cependant les propriétés optimisées par les ponts longs sont :

- La résistance à la rupture, la résistance à la déchirure et à la fatigue.
- La déformation rémanente à température ambiante.

De plus, la prise en compte des énergies de liaisons relatives ( $E_{S-S} = 205 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_{C-S} = 276 \text{ kJ/mol}$ ,  $E_{C-C} = 343 \text{ kJ/mol}$ ) implique que les ponts longs seront plus fragilisés par une élévation de température,

phénomène important en vue d'une dévulcanisation comme nous le verrons dans un prochain chapitre.

De manière générale un réseau de vulcanisation hétérogène à longueur de ponts variable est favorable à l'obtention de propriétés mécaniques élevées, au détriment de l'amortissement nécessitant un caractère hystérétique permettant la dissipation d'énergie par frottement internes, processus favorisé par une bonne mobilité des chaînes et donc un taux de vulcanisation moins élevé.

### 1.4.3 Evaluation de la vulcanisation

La quantification de la vulcanisation s'effectue en termes de :

- **Taux de réticulation** : correspond au nombre de moles de pontages par unité de masse du polymère.
- **Masse moléculaire moyenne ( $M_c$ )** : correspond à la moyenne des masses moléculaires des chaînes de polymères situées entre 2 pontages.
- **Degrés de réticulation** : nombre de moles de monomères *pontés* rapporté au nombre de moles de monomères en chaîne.

#### 1.4.3.1 Méthodes de caractérisation du taux de vulcanisation

Il existe différents moyens de quantification de la vulcanisation, cependant certains ne sont pas adaptés à la détermination du taux de vulcanisation de poudres. De plus il convient de bien différencier les méthodes permettant d'évaluer l'évolution du taux de vulcanisation au cours de la réaction, ou cuisson, et celles permettant de déterminer l'état de réticulation de l'élastomère réticulé fini.

Parmi ces méthodes il sera précisé leur possibilité d'application aux poudrettes de pneumatiques.

#### Méthodes de suivi de la réaction de vulcanisation.

##### - Mesure de Viscosité

Méthode relative basée sur le fait qu'un élastomère au degrés de vulcanisation élevé aura une viscosité plus élevée en conséquence. Le viscosité Mooney est définie comme le couple nécessaire à la rotation d'un cylindre métallique inclus dans la gomme crue en cours de vulcanisation.

##### - Differential Scanning Calorimetry

Lors du processus de réticulation, on observe un pic exothermique dû à la création de liaisons C-S et S-S. La taille de ce pic (largeur, hauteur) dépend donc du nombre de pontages, lorsque le polymère sera complètement réticulé on tendra vers une disparition du pic (figure 1.34).

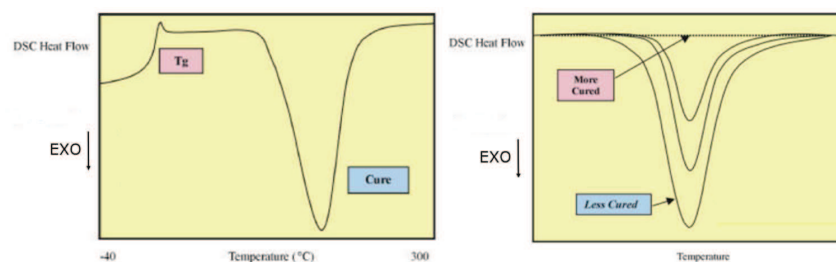


FIGURE 1.34: Utilisation de la DSC pour évaluer la vulcanisation

Le degrés de vulcanization est donné par la relation suivante [24] :

$$\alpha(T) = \frac{\int \frac{dH}{dT} dT - H_c}{H_u - H_c} \quad (1.19)$$

Avec :

$H_u$  = enthalpie du produit initialement non vulcanisé.  $H_c$  = enthalpie du produit initialement vulcanisé.

Cette méthode présente l'avantage d'être rapide et de pouvoir s'appliquer à la détermination du taux de vulcanisation de poudrettes contrairement aux méthodes de gonflement dans solvant et de test mécaniques qui nécessitent des échantillons massifs. Cependant cette méthode nécessite un étalonnage sur des échantillons à taux de vulcanisation connu, grâce aux autres méthodes.

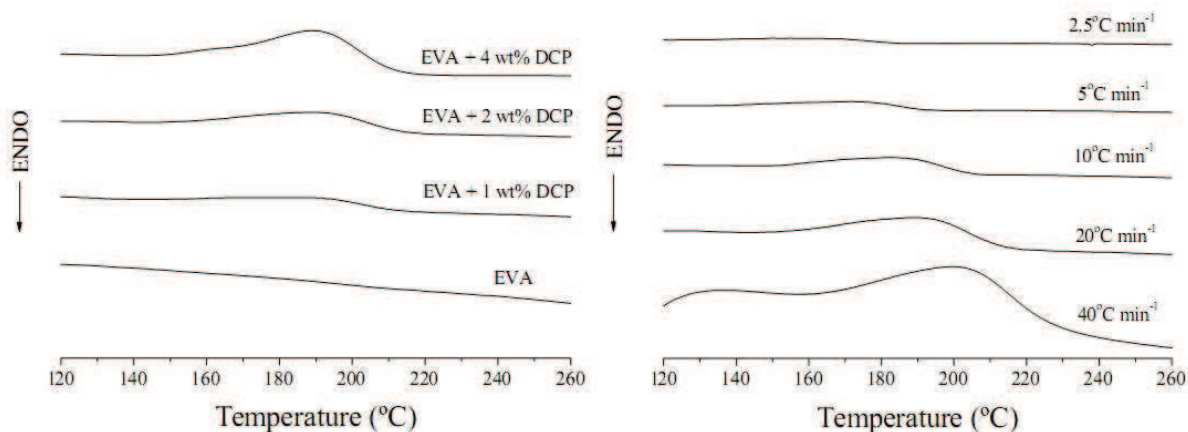


FIGURE 1.35: Vulcanisation de l'EVA [24]

L'exemple exposé sur le figure 1.35, issu des travaux de Bianchi et al. [24] montre aussi l'influence de la vitesse de chauffe sur les événements exothermiques à étudier sur un copolymère EVA (Ethylene Vinyl Acetate).

### Méthode de caractérisation du taux de vulcanisation.

#### 1. Analyse Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR)

Le principe de la spectroscopie infra rouge d'absorption en champ moyen ( $400-4000\text{cm}^{-1}$ ) est d'utiliser une onde électromagnétique pour exciter les groupes fonctionnels du polymère. Tout comme un système de mécanique classique, les différentes liaisons, modélisables comme des systèmes masse-ressort en première approximation, entre différents atomes vont entrer en résonance et donc absorber l'énergie de l'excitation pour différentes longueur d'onde, ce qui permet d'identifier les liaisons mises en jeu dans le polymère.

Cette technique de caractérisation s'applique parfaitement au poudrettes.

Cette technologie présente aussi l'avantage de donner des pics de résonances d'intensité proportionnelle aux taux de liaisons correspondantes. Il est néanmoins important de remarquer qu'il est difficile de différencier des liaisons similaires, comme dans notre cas d'étude où la réticulation peut mettre en jeu des liaisons C-S-C ou C-S<sub>x</sub>-C. Il paraît donc nécessaire de coupler cette méthode avec une autre technique. On peut aussi détecter des sous-produits de la devulcanisation, des oxydes de soufre par exemple.

#### 2. Méthode de gonflement par solvant

c'est la méthode la plus couramment utilisée pour évaluer expérimentalement le taux de réticulation de par sa simplicité de mise en œuvre. Elle consiste à infiltrer une gomme par un solvant organique (benzene, toluene) ce qui va entraîner un gonflement du polymère en rapport avec le volume de

solvant qui pourra s'infiltrer entre les chaînes de polymère. Plus le polymère est réticulé, plus il pourra emmagasiner de solvant entre ses chaînes et gonfler en tant que gel. Pour déterminer le taux de réticulation à partir de cette méthode on utilise la relation de Flory et Rehner :

$$N' = -\frac{1}{2V_s} \cdot \frac{\ln(1-v_r) + v_r + \chi v_r}{v_r^{1/3} - v_r/2} \quad (1.20)$$

$N'$  est le nombre de moles de nœuds de réticulation par unité de volume,  $V_s$  est le volume molaire de solvant,  $v_r$  représente la fraction volumique de gomme dans le gel gonflé de solvant.  $\chi$  étant le coefficient d'interaction solvant polymère.

Dans le cas de gommes issues de pneumatiques recyclées qui comprennent des particules de noir de carbone, on applique la même formule en remplaçant  $v_r$  selon l'expression de Kraus :

$$\frac{v_r}{v_{rf}} = 1 - \left( 3c \left[ 1 - v_r^{1/3} \right] + v_r - 1 \right) \cdot \frac{\Phi}{1 - \Phi} \quad (1.21)$$

Avec  $v_{rf}$  la fraction volumique de gomme chargée dans le solvant,  $\Phi$  le taux de charge dans la gomme et  $c$  le coefficient d'interaction charge/gomme.

L'inconvénient de cette méthode réside dans la nécessité de procéder sur un échantillon massif sans porosité dont l'augmentation du volume sera facilement mesurable et proportionnelle à la quantité de solvant infiltré, et ne peut donc s'appliquer à nos poudrettes.

### 3. Solubilisation de la fraction de caoutchouc non vulcanisée

De manière analogue à la méthode ci-dessus, on utilise un solvant organique sur l'échantillon à la différence que l'on cherche dorénavant à solubiliser la fraction de gomme non réticulée donc soluble. En effet, l'absence de ponts soufres implique une liberté de mouvement des chaînes "libres" qui vont pouvoir passer en solution (généralement toluène) et être extraite.

Le temps dans le solvant dépend de la technique utilisée pour la mise en contact avec le solvant, une extraction par soxhlet (reflux) ne durera que quelques heures alors qu'une simple immersion en solution nécessitera quelques jours pour extraire la totalité de la phase solubilisée. Cependant plusieurs auteurs [25] s'accordent à dire que pour des taux de vulcanisation pas trop élevés, les deux méthodes donnent des résultats sensiblement équivalents. L'avantage de cette méthode est son application aux poudres et granulats, la contrepartie étant l'utilisation de solvants potentiellement dangereux (toluène) et la difficulté de mise en œuvre sans équipement adéquat.

### 4. Module au plateau caoutchoutique

Un autre moyen d'accéder au taux de vulcanisation est d'utiliser le fait que les élastomères se trouvent sur leur plateau caoutchoutique à température ambiante et d'appliquer la théorie de l'élasticité caoutchouteuse. L'entropie d'un élastomère au plateau caoutchoutique est réduite lorsque il est étiré (le nombre de conformation possible des chaînes est réduit), la différence d'entropie lors de la relaxation peut être vue comme la somme des variations d'entropie de chaque chaîne (entre les pontages).

Il faut également évoquer la quasi incompressibilité de ces matériaux : le module de compressibilité du caoutchouc varie entre 1000 et 2000 MPa, alors que l'ordre de grandeur du module de cisaillement est d'environ 1 MPa. Cette divergence signifie que le caoutchouc ne varie guère de volume, même sous de fortes contraintes. Son comportement est ainsi quasi incompressible.

Dans l'hypothèse d'incompressibilité, les rapports d'extension définis comme  $\lambda = \frac{L}{L_0}$  permettent d'établir la relation :  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1$  ce qui signifie que lorsque l'échantillon est étiré dans une direction il se contracte dans les autres afin de conserver son volume (figure 1.36).

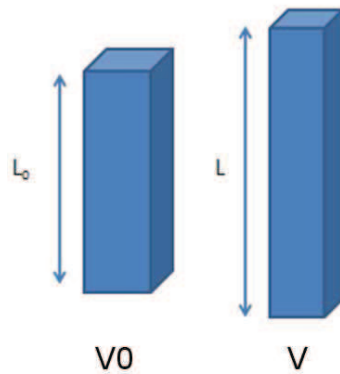


FIGURE 1.36: volume constant

Il en découle que  $\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 = 1 \Rightarrow \lambda_1 = \frac{1}{\lambda_2 \lambda_3}$  et  $\lambda_2 = \lambda_3$

En injectant cette égalité dans l'expression de l'entropie :

$$\Delta S = -\frac{1}{2}NR(\lambda_1^2 + \lambda_2^2 + \lambda_3^2 - 3)$$

on a

$$\Delta S = -\frac{1}{2}NR(\lambda_1^2 + \frac{2}{\lambda_1} - 3)$$

$$F = \frac{NRT}{l_0} \cdot (\lambda_1 - \frac{1}{\lambda_1^2})$$

en divisant par l'aire de la surface initiale on abouti à la relation contrainte/déformation suivante (1<sup>er</sup> ordre) :

$$\sigma = nRT(\lambda_1) \quad (1.22)$$

$\sigma$  : contrainte (Pa),  $n$  : taux de réticulation,  $R$  : constante des gaz parfaits,  $T$  : température en Kelvin.

La détermination du module d'Young permet donc d'évaluer le taux de vulcanisation.

## 5. SAXS

La méthode SAXS (Small Angle Xray Scattering) mesure la variation d'intensité  $I(q)$  lors d'une réfraction X en incidence rasante en fonction du vecteur de réfraction  $q$  ( $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$  et  $2\theta$  est l'angle de réfraction). Les résultats sont présentés en traçant  $I(q)q^2$  en fonction de  $q$ . Salgueiro et son équipe [26] ont effectué des mesures sur NR vulcanisées à 403K et 463K et non vulcanisées et il apparaît que l'on a un pic d'intensité pour les échantillons vulcanisés.

A noter qu'augmenter la température de vulcanisation va décaler le maximum vers les  $q$  plus élevés. sachant que Cervený and Marzocca [23] ont rapporté que le taux de vulcanisation des NR diminue lorsque la température de vulcanisation augmente (mécanisme d'inversion), et ces variations ont été attribuées aux changements de type de réticulation (mono polysulfidique inversion). La méthode SAXS paraît donc pouvoir mettre en évidence les différents types de vulcanisation.

## 6. Détermination du taux de soufre total, libre et combiné.

Étant donné que les ponts sont composés d'un ou plusieurs atomes de soufre, en déterminant la quantité de soufre libre et totale dans un échantillon, on peut remonter au taux de réticulation (en évaluant les combinaisons statistiques des ponts sulfures) [27].

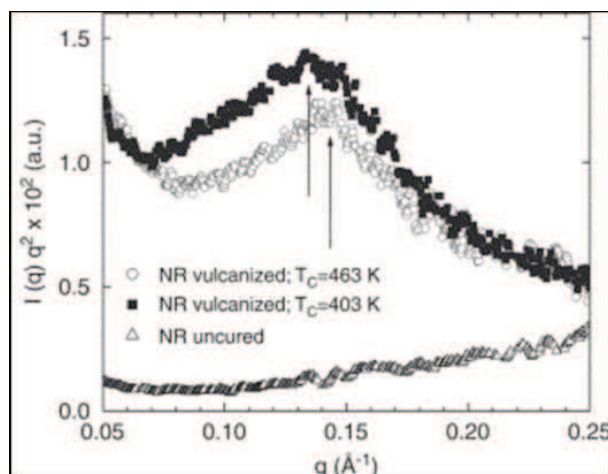


FIGURE 1.37: Evaluation de la vulcanisation par SAXS,  $T_c$  est la température de cuisson

Le nombre de soufre libre est déterminé par catalyse et CPG.

Le nombre de soufre total et combiné déterminé par analyse AAG après mineralization par chauffage micro onde (gain de temps), AAG détermine le taux de sulfates.

On croise les résultats par soustraction et on arrive au taux de soufre voulu.

Cette méthode est cependant très fastidieuse de part le nombre de procédés utilisés et des temps caractéristiques de ces dernières. Elle présente néanmoins l'avantage de pouvoir s'appliquer au poudrettes.

#### 1.4.4 Dévulcanisation

Les poudrettes issues de pneumatiques sont vulcanisées (ou partiellement dévulcanisées) et présentent donc les mêmes propriétés que les gommés employées pour la conception de pneumatiques, c'est à dire une excellente élasticité, une bonne tenue en température qui peuvent être intéressante dans la conception d'un matériau composite. Cependant, le réseau 3D que présentent les poudrettes les rendent d'autant plus incompatibles avec les différentes matrices thermoplastiques du fait de la faible mobilité des macromolécules de caoutchouc et SBR, un caoutchouc vulcanisé et infusible de surcroit.

Il y a donc nécessité de dévulcaniser les poudrettes, au moins en surface, afin de favoriser la création des liaisons fortes entre la matrice et les renforts, quitte à revulcaniser par la suite pour retrouver de meilleures performances. Ce principe de dévulcanisation/revulcanisation est particulièrement employé dans les études visant à retrouver les mêmes propriétés que le matériau vulcanisé initial.

La dévulcanisation consiste en la rupture des liaison C-S et S-S tout en respectant l'intégrité des chaînes macro-moléculaires polymères (backbone), ce qui est facilité par le fait que les énergies des liaisons C-S et S-S sont plus faibles que celle de la liaison C-C (chapitre 1.4.2).

Deux modes d'action sont envisageables : une dévulcanisation par **voie chimique** et une dévulcanisation par **action mécanique**.

##### 1.4.4.1 Dévulcanisation chimique

La plupart des techniques actuelles de recyclage de pneumatiques font appel à des agents de dévulcanisation tels que des disulphures, mercaptans thiols ou encore phénol mais un apport d'énergie (mécanique ou/et chauffage) est quand même nécessaire pour initier leur action. La formulation étudiée par Ishiaku et son équipe [28] présentent un retour aux propriétés mécaniques (module d'Young et allongement à



la rupture) égales à environ 60-70% de celles du caoutchouc réticulé initial. La résistance à la traction diminue cependant plus fortement.

L'emploi d'agents de dévulcanisation chimique ne s'inscrit évidemment pas dans une politique de respect de l'environnement, et va donc à l'encontre des objectifs de nos travaux de valorisation de déchets de pneumatiques par les méthodes les plus écologiques possibles. Néanmoins le procédé breveté De-Link étudié par Ishiaku basé sur l'action de disulphures est un processus à température ambiante et paraîtrait permettre une revulcanisation ultérieure.

**Dévulcanisation par biotraitement** Christofi et son équipe [29] ont mis au point un procédé de dévulcanisation éliminant le soufre par l'action d'une bactérie hydrophobe, l'actinomycète ou "mycolata". Cette élimination du soufre se fait sans endommager les chaînes carbonées.

#### 1.4.4.2 Dévulcanisation mécanique

Le principe des méthodes de dévulcanisation mécanique repose sur la mise sous contrainte de granulats/déchetats (quelques millimètres) afin de solliciter les chaînes polymères en cisaillement et ainsi rompre les points de réticulations, principaux freins à la mobilité des chaînes (1.38). Cette technique est largement utilisée dans l'industrie de part sa facilité de mise en œuvre et des grandes quantités de déchet traitable. Elle présente aussi l'avantage de n'utiliser aucun ou peu d'additifs potentiellement toxiques contrairement à la dévulcanisation chimique, ce qui la rend plus écologique en considérant les déchets engendrés.

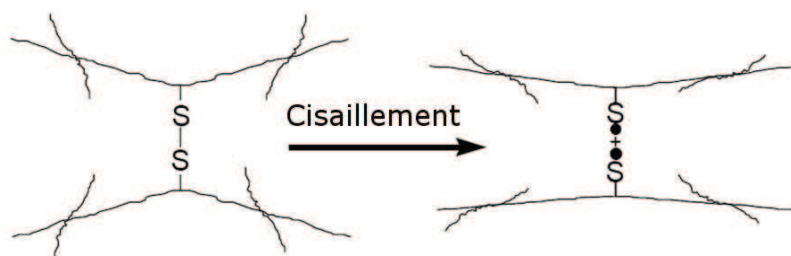


FIGURE 1.38: Rupture de ponts soufre par cisaillement

Le principal problème réside dans le fait que l'on génère des radicaux libres qui vont avoir tendance à se recombinaison, c'est le phénomène de recombinaison. Certains auteurs préconisent donc l'ajout d'additifs permettant de prévenir ce phénomène en captant ces radicaux. On parle alors de dévulcanisation mécano-chimique, les radicaux sont générés principalement par la rupture mécanique des ponts soufre et ces radicaux sont captés par divers additifs (figure 1.39). Debapriya et son équipe [30] ont utilisé du TMTD : tetra methyl thiuram disulfide (figure 1.40).

Cette recombinaison, peut aussi être favorisée par l'utilisation de catalyseurs à base de complexes organiques du Zinc ([31], figure 1.41).

**Dévulcanisation par broyage** Dans cette partie seront exposées les méthodes de dévulcanisation visant à réduire la taille des déchetats/granulats de pneumatiques en leur appliquant de fortes contraintes de cisaillement qui vont aussi permettre de rompre les ponts soufre comme vu plus haut.

A noter que même si ces procédés fonctionnent à température ambiante les gommages sont soumises à de fortes contraintes, génératrices de frottements internes importants ce qui va entraîner une hausse

No.	Chemical name/Abbreviation	Reclaiming accelerator	Reclaiming catalyst
1	Peroxide – Methyl halides	ROOR	Me <sub>n</sub> X <sub>m</sub>
2	Phenyl hydrazine – Ferrous chloride (PH-FeCl <sub>2</sub> )		FeCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O
3	Tributylamine – Cuprous chloride (TBA-CuCl)	(n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> N	Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
4	Dixylyldisulphide		
5	2,2'-dibenzamidodiphenyl disulphide		
6	N-Cyclohexylbenzothiazole-2-sulphenamide (CBS)		
7	N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (IPPD)		
8	Thiophenol – n-Butylamine (TP-BA)		n-BuNH <sub>2</sub>
9	Toluene sulphonic acid - 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (TS-DBU)		
10	Tetraethylthiuramdisulphide – Triphenyl phosphine (TETD – TPP)		

FIGURE 1.39: Additifs de dévulcanisation

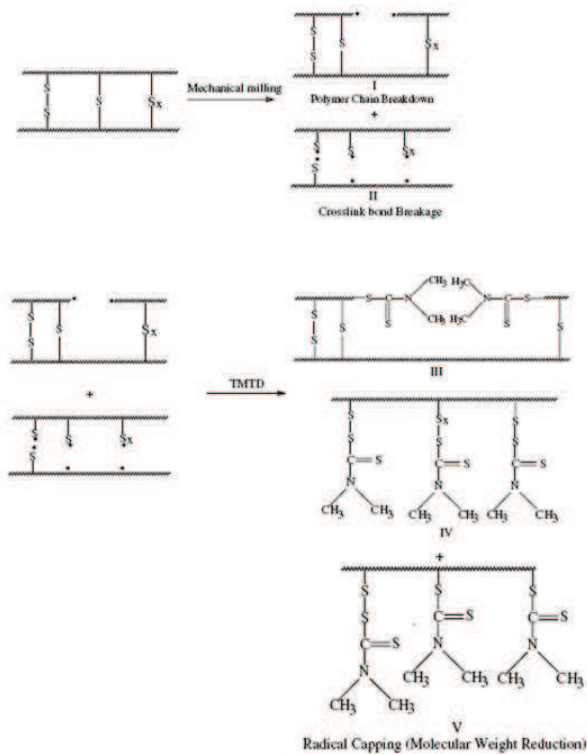


FIGURE 1.40: Utilisation de TMTD pour capter les radicaux libres de soufre

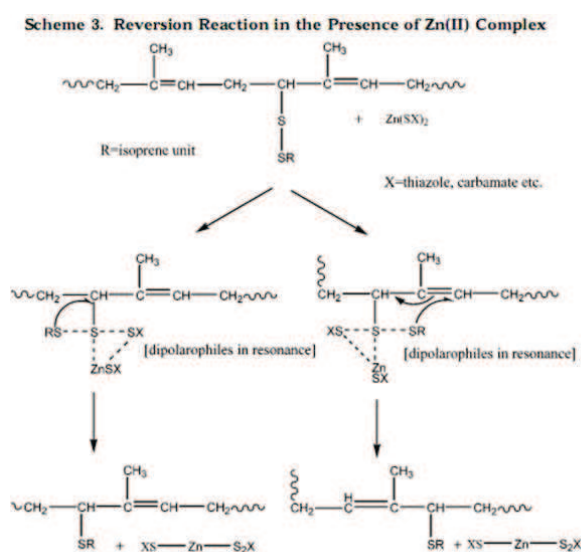


FIGURE 1.41: Mécanisme de réversion de la devulcanisation à partir de complexes de Zinc

locale de la température pouvant dégrader les chaînes des vulcanisats issus de mélange SBR/NR, ce qui pousse certains compoundeurs à refroidir les déchetats à l'eau afin de dissiper une partie de l'énergie.

**Broyeur à rouleaux** Les déchetats de pneumatiques passent entre les deux rouleaux (figure 1.42) où ils sont soumis à d'énormes contraintes de cisaillement et une hausse considérable de la température, ce qui va engendrer la dévulcanisation.



FIGURE 1.42: Broyeur à rouleaux

**Extrusion SSSE (Solid State Shear Extrusion)** La dévulcanisation par extrudeuse présente de multiples avantages, coût, rapidité, matériel courant en plasturgie et process continu. L'utilisation de vis d'alimentations combinées à des vis ayant un taux de compression supérieur à l'unité ( $CR = \text{rapport du diamètre en sortie sur le diamètre d'entrée}$ ) permet le cisaillement de la matière compressée contre le fourreau nécessaire à la dévulcanisation mécanique [6].

La température semble être le facteur le plus influant concernant le taux de dévulcanisation. Scaffaro

[32] constate que la température amplifie la dé-reticulation des réseaux 3D mais peut aussi dégrader le caoutchouc et libérer des particules carbonisées qui vont augmenter la viscosité, le module élastique tout en réduisant considérablement l'élongation à rupture. Comme vu précédemment il convient de fixer un couple suffisant pour rompre les nœuds de réticulation sans dégrader le caoutchouc.

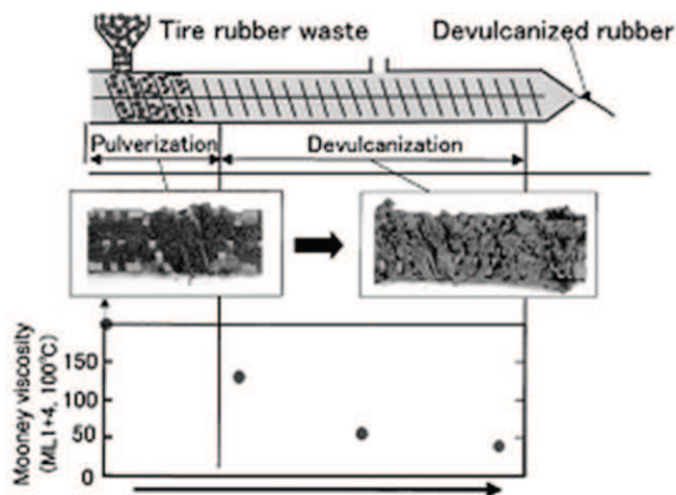


FIGURE 1.43: Dévulcanisation par extrusion

Bilgili et son équipe [6] ont démontré que ce procédé favorise la création de fines particules par rupture sous contraintes de cisaillement, mais s'accompagne aussi d'un phénomène d'agglomération de ces mêmes particules dans les zones à moins fort cisaillement. Il est conclu qu'il existe une taille minimum dépendant uniquement de la machine et des paramètres expérimentaux. Pour réduire encore la taille des particules, Bilgili avance que si l'on refroidit les zones de pulvérisation des particules on augmentera leur élasticité et l'agglomération sera limitée.

**Broyage à boulet** Dans cette étude, seule l'énergie mécanique du broyage par boulets va générer une dévulcanisation, les auteurs remarquent que la rupture des pontages soufre s'accompagne aussi d'un endommagement des chaînes poly-isoprènes (rupture des  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ), ce qui va aboutir à un mauvais vieillissement dû à l'oxydation des chaînes. Cavalieri ajouta un antioxydant 2,6-di-tert-butyl-4-méthyl-phenol [33].

**Le broyage cryogénique** Le broyage cryogénique divise les poudres par ruptures fragile car l'on travaille bien au dessous de la transition vitreuse des gommes comme vu dans le chapitre 1.2.1.1. Il n'y a donc pas de mise en contrainte de cisaillement des chaînes poly-isoprènes ce qui pourrait engendrer une rupture des nœuds de réticulation. Cette méthode n'est donc pas adaptée pour la dévulcanisation.

**Dévulcanisation par micro-ondes** Dans cette méthode, l'énergie des micro-ondes électromagnétiques est utilisée pour briser les liaisons S-S et C-S dans le caoutchouc en poudre. En utilisant les micro-ondes, la température au sein du matériau augmente très rapidement pour atteindre finalement  $260^\circ\text{C}$  [2]. Une condition préalable pour appliquer cette méthode est que le caoutchouc doit contenir du noir de carbone. Le caoutchouc contenant du noir de carbone est sensible à l'ultra-haute fréquence micro-ondes à cause de l'interface carbone/polymère ou il y a accumulation des électrons libres à l'interface des différentes phases qui ont des conductivités et constantes diélectriques différentes. Une fréquence aux alentours de 915-2450 MHz est suffisante pour casser les S-C mais insuffisante pour cliver les chaînes de

polymères.

En plus de cette bonne sélectivité d'action cette méthode présente aussi l'avantage d'avoir un temps de mise en œuvre court (5 minutes), mais présente cependant le problème d'être difficile à contrôler dans la mesure où il faut adapter la fréquence et l'énergie de manière à ne pas dégrader les chaînes de caoutchouc. L'inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle se base sur un processus difficile à contrôler (puissance, temps de traitement).

**Dé vulcanisation par ultrasons** Cette méthode présente les mêmes avantages que le traitement micro-onde dans sa simplicité de mise en œuvre et rapidité d'exécution. Isayev [34] a combiné la contrainte mécanique d'une extrudeuse avec une filière générant des ultrasons à haute fréquence (20kHz, amplitude 5-7 $\mu$ m ). Un champ ultrasonore génère des ondes physiques d'extension-compression qui vont solliciter les liaisons S-S C-S et C-C dans tout le matériau, et non pas seulement en surface comme d'autres méthodes. Le problème est que l'efficacité de cette méthode ne s'arrête pas à la rupture des liaisons S-S et S<sub>x</sub>-S mais affecte aussi beaucoup les C-C. Finalement, la dévulcanisation par ultrasons est une des méthodes qui dégradent le plus le caoutchouc. Ses partisans insistent néanmoins sur les excellentes propriétés après revulcanisation.

#### Conclusion :

Parmi tout ces procédés de devulcanisation, il apparaît que les méthodes les plus économiques sont le broyage par boulet/rouleau et l'extrusion SSSE. Seule la technique basée sur les micro-ondes n'endommage pas le caoutchouc ce qui est un paramètre important dans l'optique d'un recyclage au sens strict du terme, c'est à dire revenir au produit initial NR.

### 1.4.5 Les élastomères chargés

Un caoutchouc amorphe ne présente des propriétés de raideur intéressantes qu'au voisinage de sa transition vitreuse ( $T_g + 20^\circ\text{C}$ ) et celles-ci chutent au-delà, ce qui implique que ce matériau est inutilisable à température ambiante, d'où la nécessité de le renforcer.

Ainsi, si on introduit des charges de noir de carbone, la contrainte à la rupture augmente progressivement et atteint un maximum pour un taux de charge de 50%. Ces propriétés ont été découvertes en utilisant originellement le noir de carbone comme charges de remplissage.

Les interactions susceptibles d'apparaître entre un élastomère et une charge dépendent de trois facteurs :

- **Facteur de taille** ou de surface spécifique en contact avec l'élastomère. Plus la taille de la particule est petite, plus la surface spécifique est grande. Les charges inertes comme les craies ont des surfaces spécifiques de l'ordre du  $\text{m}^2/\text{g}$ , les kaolins vont de 10 à 40  $\text{m}^2/\text{g}$ , les noirs de carbone de quelques  $\text{m}^2/\text{g}$  à 150  $\text{m}^2/\text{g}$  tandis que certaines silices peuvent atteindre 400  $\text{m}^2/\text{g}$ . Présenter une grande surface spécifique est une condition nécessaire, mais non suffisante pour qu'une charge soit renforçante. En effet, les interactions possibles avec la matrice dépendent également des autres facteurs.
- **Facteur d'activité chimique** à la surface de la charge qui doit être compatible avec les chaînes macromoléculaires. C'est le cas pour les noirs de carbone. Les charges silices sont préalablement traitées au silane.

- **Facteur de structure** qui est représentatif de la manière dont les particules élémentaires de charge sont liées les unes aux autres. On distingue tout d'abord la structure primaire, quasiment indestructible, qui résulte de la formation d'agrégats, fusion des particules élémentaires. Cette structure est prépondérante dans le cas des noirs de carbone pour lesquels on parle de "haute" ou "basse" structure selon le nombre de particules élémentaires par agrégat et le taux de branchement de ceux-ci. Par ailleurs, des interactions physiques sont possibles entre agrégats conduisant ainsi à la formation d'agglomérats. Ces interactions constituent la structure secondaire de la charge. Cette structure est destructible et réversible. C'est un facteur particulièrement important pour les faibles déformations (Ce type de structure est prépondérant dans le cas des silices et des noirs dont le diamètre de particule est très faible).

Le classement des charges fait souvent appel à la notion de renforcement :

- Charges **renforçantes** : noir de carbone, silices
- Charges **semi-renforçantes** : kaolins, silicoaluminates de sodium, carbonates de calcium précipités.
- Charges **inertes** : craie naturelle, talc. Les charges inertes ou *diluantes* ont pour rôle unique de diminuer le prix de revient des mélanges. Ces charges sont le plus souvent utilisées en association avec des charges renforçantes ou semi-renforçantes, sinon les propriétés mécaniques des mélanges seraient trop affectées.

L'addition d'une charge (semi renforçante et inerte) à un caoutchouc entraîne souvent une diminution de prix car les quantités introduites sont importantes (de 5 à 30 w%).

#### 1.4.5.1 Manifestations du renforcement

Il est difficile de donner des règles strictes en ce qui concerne l'influence des charges. En effet, les propriétés conférées aux mélanges dépendent aussi des autres constituants :

- Elastomère de base
- Système de vulcanisation
- Type et taux de plastifiants.

Cependant, en ce qui concerne les noirs de carbone, il est courant que le gain sur les propriétés mécaniques (résistance à la rupture, à l'abrasion, rigidité, dureté, modules) se fait, d'une part, au détriment d'un échauffement intense au mélangeage et une mise en œuvre relativement difficile (consistance élevée) et d'autre part, d'une résistance à la fatigue et aux sollicitations répétées moindres du fait d'un échauffement interne plus important.

#### Mécanismes du renforcement :

D'après Medalia [35], le renforcement serait la conséquence d'une déviation du déchirement à l'échelle des agrégats de noir. Plusieurs mécanismes ont été proposés et il est probable que la réalité soit une combinaison complexe de différents phénomènes. Nous nous contenterons d'évoquer ici les points qui ressortent des récents progrès effectués dans la compréhension du renforcement.

Dans un mélange caoutchouc/noir de carbone, une partie de la matrice élastomère ( $\approx 30\%$ ) est dite "liée" aux particules de carbone. Ce caoutchouc a été longtemps considéré comme lié chimiquement car il était non extractible par un solvant. On sait à présent que ce sont essentiellement des liaisons physiques



(à 90 %) destructibles par un solvant à haut point d'ébullition, qui sont responsables du renforcement créé par le noir de carbone. Les points d'ancrage des chaînes se situent aux défauts de la structure quasi-graphitique des particules sphéroïdales de noir (théorie des liaisons fractales). On raisonne donc à présent sur l'énergie de surface développée par un noir plutôt que son activité chimique. Cette dernière est toutefois importante pour la dispersibilité de la charge dans la matrice élastomère. Elle est ainsi favorable pour les noirs de carbone et défavorable pour les silices. Les seuls cas où le caractère chimique covalent des liaisons charge/élastomère a été mis en évidence sont respectivement celui du caoutchouc naturel et celui des silices avec utilisation d'agents de couplage (silanes par exemple). On peut distinguer plusieurs *types* de caoutchouc à l'intérieur de la matrice chargée :

- Caoutchouc solidement lié dont la mobilité est considérablement réduite et qui constitue une coquille (shell) autour des particules de noir. Dans cette catégorie peut être inclus le caoutchouc dit "occlus" à l'intérieur de la structure primaire et considéré comme indéformable.
- Caoutchouc dont la mobilité est plus grande et proche de celle de la matrice brute lorsqu'on s'éloigne des particules.
- Caoutchouc reliant les agrégats et formant des "filaments" qui constituent un "réseau noir".
- Chaînes totalement libres et non liées au réseau noir.

Ces mécanismes seront illustrés plus en détail dans le paragraphe suivant.

#### 1.4.5.2 Dépendance à différents paramètres physiques

**Effet Mullins** Parmi les caractéristiques dynamiques du caoutchouc on peut mentionner l'effet Mullins que l'on peut formuler ainsi :

Si l'on applique un chargement cyclique sur un matériau initialement non précontraint, on observe une diminution de raideur lors des premiers cycles. Il y a stabilisation après 3 à 5 cycles. Si l'on impose à nouveau une déformation cyclique jusqu'à un niveau de déformation plus élevé, on observe à nouveau une diminution de la contrainte et de l'hystérésis jusqu'à un nouvel équilibre.

Plusieurs mécanismes sont envisagés (figure 1.44) pour les élastomères chargés ou non :

- Rupture des liaisons charge/caoutchouc [36]
- Glissement de chaînes [37]
- Rupture des agrégats de charges [38]
- Désenchevêtrement des chaînes [39]
- Encapsulation des charges par du caoutchouc (cf paragraphe précédent).[40]

Ce comportement conditionne les procédures d'essai sur éprouvette et pièce en caoutchouc : il est ainsi nécessaire de réaliser au moins 3 cycles avant l'acquisition des mesures effort déplacement. Ce

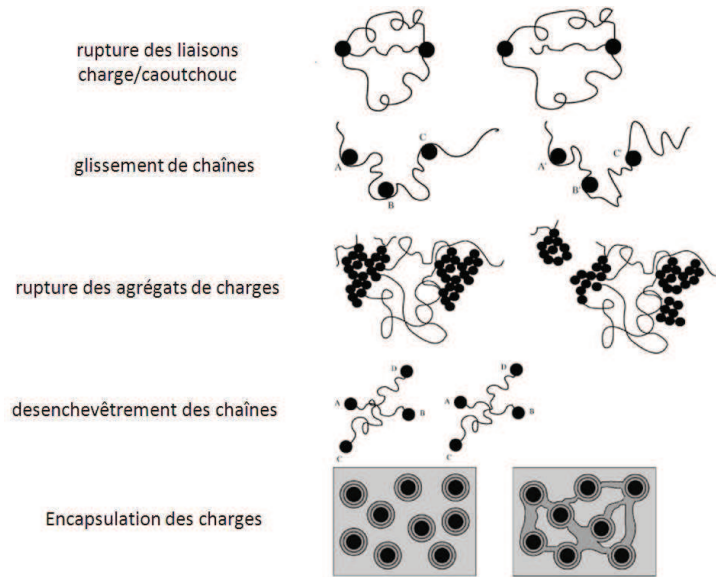


FIGURE 1.44: Hypothèses physiques de l'effet Mullins

conditionnement mécanique de la pièce est communément appelé "déverminage".

**Effet Payne** En plus de la dépendance en température, à la fréquence et aux nombres de cycles, les élastomères chargés présentent aussi une dépendance en amplitude. Payne fut le premier à rassembler de nombreuses études et résultats démontrant une dépendance du module de conservation et du module de perte à l'amplitude d'une excitation dynamique. Le comportement non-linéaire résultant de ces observations est connu comme "effet Payne" (figure 1.45). Ce comportement a depuis été observé dans nombre de configuration expérimentales (traction-compression, cisaillement, flexion...)

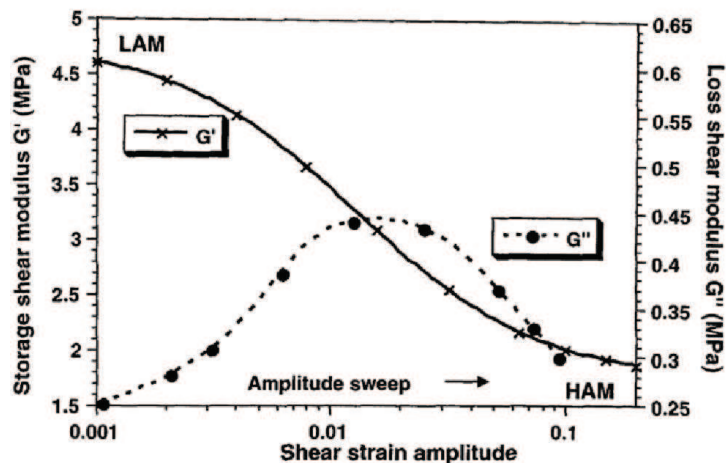


FIGURE 1.45: Module de cisaillement réel et imaginaire en fonction de l'amplitude de déformation pour une gomme naturelle chargée à hauteur de 75% en noir de carbone

La figure 1.45 présente un cas classique d'effet Payne où l'on remarque que le module de perte présente un maximum au niveau du point d'inflexion de la courbe du module de conservation. Un comportement linéaire d'un élastomère non chargé ne présenterait aucun comportement non linéaire pour le même type d'excitation à amplitude variable démontrant que la non linéarité est bel et bien due à la présence de charges.

Plusieurs mécanismes sont envisagés pour expliquer ce phénomène :



- Payne lui-même suggéra que cette dépendance en amplitude était due à la structure des charges (agglomérats) qui demeurerait intacte pour des faibles amplitudes de déformation, renforçant la matrice d'où le module de conservation plus élevé que la matrice seule, mais les plus grandes déformations désagrégeaient les charges et n'avaient pas le temps de se reformer. Pour les amplitudes intermédiaires, les agrégats se détruisent et se reforment à un rythme particulier ce qui serait à l'origine du pic du module de perte. [41]
- Un modèle empirique basé sur une rupture des liaisons charge/matrice parvient à simuler correctement la non-linéarité du phénomène [42], le pic du module de perte étant alors attribué au glissement des chaînes ainsi libérées. L'hypothèse suggérant le renforcement de la matrice par percolation des charges par corrélation des propriétés de conduction électrique et du module ne parvient pas à expliquer l'influence de la fréquence et donc de la température.

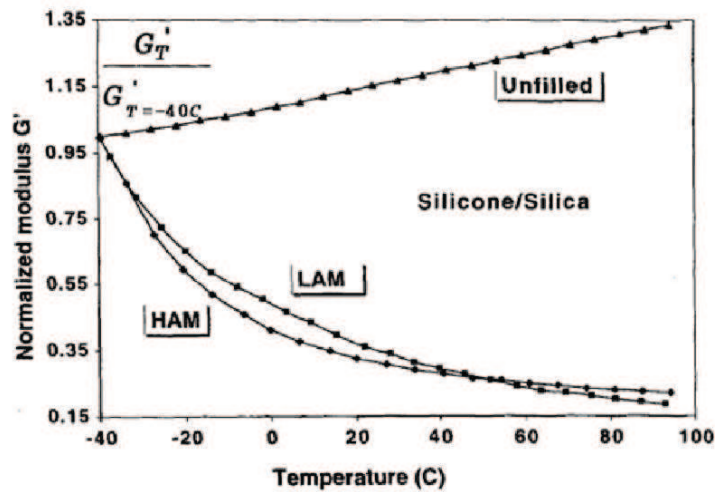


FIGURE 1.46: Effet de la température et des charges sur l'effet Payne

L'influence de la température sur l'effet Payne est un problème complexe relaté par Sternstein et son équipe [43]. La figure 1.46 montre que l'influence de l'amplitude sur le module de conservation (LAM = low amplitude modulus, HAM = high amplitude modulus) est fonction de la température dans la mesure où les deux courbes se croisent à 50°C.

### 1.4.6 Les élastomères thermoplastiques et les mélanges de polymères

Les élastomères thermoplastiques ou TPE sont une famille de matériaux relativement récents (1960) et peuvent être grossièrement décrits comme des mélange d'élastomères et de thermoplastiques.

#### 1.4.6.1 Structure

Il existe plusieurs types de TPE (figure 1.47) :

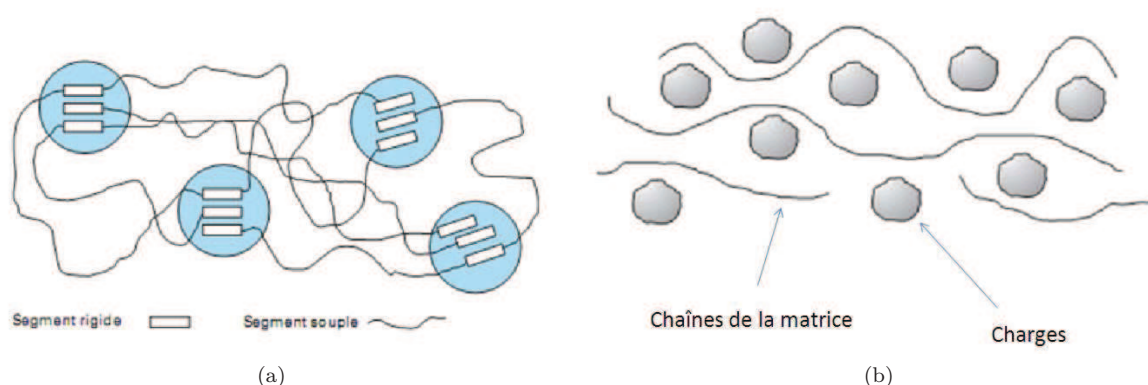


FIGURE 1.47: a) TPE hétérogène microscopiquement b) TPE hétérogène macroscopiquement

#### – Les TPE homogènes microscopiquement :

Ces TPE sont des copolymères **statistiques** de thermoplastiques dont l'un des deux est à son plateau caoutchoutique, c'est-à-dire que leurs chaînes sont composées de segment rigides et de segments souples de manière aléatoire. Les segments rigides TP forment des nœuds en s'arrangeant de manière linéaire, branchés ou en étoile. Ces nœuds sont réversibles de par la nature thermofusible des TP les constituant ce qui permet la mise en forme du TPE de manière comparable aux TP classiques. L'élasticité est donnée par les segments souples (réticulés ou non) qui alternent avec les segments rigides. Les propriétés pour deux monomères donnés dépendront des longueurs des segments, de la configuration des macromolécules (linéaires, étoilées, branchées), du rapport des segments rigides et souples, de la masse moléculaire.

Ce type de TPE n'a qu'une seule  $T_g$ .

#### – Les TPE hétérogènes microscopiquement (figure 1.47 a)) :

Cette catégorie présente une structure de type alliage avec des zones distinctes au niveau microscopique, ce type de TPE présente donc deux  $T_g$  différentes. Les segments souples et rigides sont toujours sur la même chaîne mais se regroupent dans certaines zones, on n'a plus un copolymère statistique.

#### – TPE hétérogènes macroscopiquement (figure 1.47 b)) :

Cette classe de TPE est composée d'un mélange hétérogène d'une phase souple dispersée dans une autre phase souple, où bien une phase TP dispersée dans un phase élastomère. On considère ce type de mélanges comme TPE s'ils montrent des propriétés élastomériques.

#### – Mélanges de thermoplastiques et d'élastomères :

Phase continue TP, phase dispersée élastomère. Cette phase continue permet la mise en forme suivant les techniques utilisées pour les thermoplastiques. La phase élastomère, réticulée ou non, donne

l'élasticité.

On peut définir la différence entre la dénomination TPE et composite élastomère/TP par le comportement mécanique du matériau : un TPE présente les mêmes caractéristiques mécaniques qu'un élastomère, ce qui n'est pas forcément le cas d'un composite élastomère/TP rigide.

#### 1.4.6.2 Propriétés générales

**Propriétés mécaniques** L'utilisation principale des TPE vise le remplacement des élastomères vulcanisés, et donc de présenter des performances équivalentes pour un moindre coût. La principale qualité d'un élastomère vulcanisé est sa grande élasticité que lui confère son réseau 3D réticulé. L'élasticité est donc un point particulièrement important pour la majorité des utilisations des TPE qui visent le remplacement des élastomères vulcanisés et nécessitent donc une bonne résistance au fluage, une bonne capacité à conserver des niveaux élevés de forces de réaction, ainsi qu'à revenir à des dimensions proches de l'origine après suppression de toute contrainte. L'élasticité ne doit pas être confondue avec la souplesse qui traduit simplement la facilité du matériau à se déformer sans augurer de son élasticité. Or comme pour tous les polymères, l'élasticité des TPE n'est pas parfaite :

- Après une déformation importante, un échantillon ne revient pas à ses dimensions initiales mais reste partiellement déformé (déformation rémanente)
- Pour une déformation importante l'énergie récupérée pendant la rétraction est inférieure à l'énergie fournie pour provoquer la déformation (hystérésis). De même, si l'on peut utiliser les moyens classiques de mises en formes des TP pour les TPE, Les coefficients d'anisotropie sont couramment de 1 à 1,3 pour l'injection mais peuvent atteindre des valeurs aussi élevées que 3,7 pour certains TPE extrudés. La dureté varie selon le grade.

**Applications** Les TPE présentent une bonne tenue en température (pour un polymère) : HT 80-110°C, BT -44-60°C ainsi qu'une bonne résistance à l'ozone et à l'hydrolyse, néanmoins on constate une résistance moyennes aux produits pétroliers.

Les TPE ont déjà beaucoup d'applications usuelles, parmi lesquelles on peut citer :

- Semelles de chaussures (ex : EVA)
- Equipements de sports et loisirs : palmes de plongées, jouets, poignées.
- Automobile : accoudoirs, profilés d'étanchéité, tapis porte-objets antidérapants, soufflets et pommeaux de leviers de changement de vitesse, couvercle de logement d'air bag, passages de roues.
- Industrie : manchons d'étanchéité, soufflets, passe-fils, ventouses, tubes et tuyaux, profilés d'étanchéité, poignées et manches divers, joints statiques ;
- Bâtiment : joints d'étanchéité pour fenêtres
- Fils et câbles basse tension, prises, manchons, connecteurs, rallonges monopièces, joints de matériels électriques
- Amortissement des bruits et vibrations, masses lourdes et machines vibrantes, amortisseurs cales et pieds de petits matériels divers.

C'est cette dernière application que va retenir notre attention et vers laquelle nous allons orienter nos recherches.

### 1.4.7 Interface élastomère/thermoplastique

On se place ici dans le cas d'un élastomère thermoplastique hétérogène macroscopiquement, c'est à dire ayant 2 phases distinctes non miscibles à l'interface géométriquement bien définie. Plusieurs problèmes peuvent se présenter : le premier concerne la répartition des charges au sein de la matrice et le deuxième se rapporte à la qualité de l'interface charge/matrice. Comme tout matériau composite la répartition et l'homogénéité des renforts au niveau microscopique dans la matrice va fortement influencer les propriétés macroscopiques du matériau.

#### 1.4.7.1 Homogénéité des pièces moulées

Un des avantages des TPE réside dans sa facilité de mise en forme, du fait de la phase thermoplastique qui permet d'utiliser les techniques de moulages classiques des thermoplastiques. Karger-Kocsis [44] a mis en exergue les différentes inhomogénéités qui peuvent se présenter dans les pièces moulées purement TP, mais aussi TPE.

Il en résulte qu'aux différentes anisotropies présente dans les pièces TP (ligne de soudure, taille et arrangement de sphérolites différents..) générant une structure "peau-cœur", il convient d'ajouter une différente répartition et même une déformation des charges élastomères renforçantes, en fonction de leur position dans la section perpendiculaire au flux d'injection ajoutant encore à l'anisotropie macromoléculaire "peau/cœur" initialement présente.

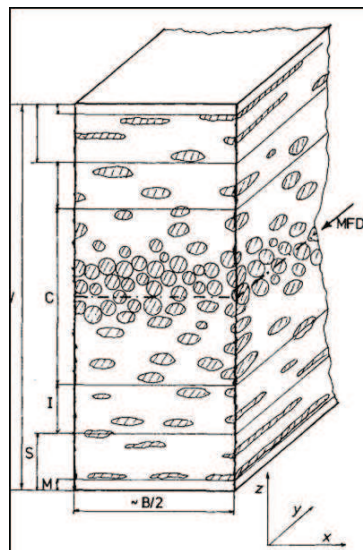


FIGURE 1.48: Hétérogénéité de forme et de distribution de particules d'EPDM au sein d'une matrice PP injectée

La figure 1.48 présente la répartition de charges élastomères dans le cas d'un TPE hétérogène PP/EPDM.

Pendant la mise en forme, les conditions de température et la pression facilitent la déformation des renforts élastomériques. Une solution avancée consiste à vulcaniser in-situ les charges au moment de la mise en forme afin de gagner en élasticité et diminuer ainsi la déformation.

Les sphérolites de la matrice PP paraissent endommagées et irrégulières et leur taille moyenne est réduite. On peut ainsi observer une transition du mode de cristallisation hexagonal à monoclinique dans la mesure où les renforts se comportent comme des agents nucléants (site de germination).

La haute résistance aux chocs des mélanges peut être attribuée à la distribution granulométrique bimodale qui peut sans doute favoriser la coexistence de cisaillement et de craquelures responsables de l'absorption d'énergie. La résistance de la ligne de soudure et l'amélioration des mélanges peuvent également être une conséquence de cette distribution granulométrique bimodale. Il a été montré que plus

la différence de viscosité entre les deux phases est élevé, moins grande est la déformabilité des particules d'élastomère au cours de la mise en forme.

En s'appuyant sur le modèle de flux de Tadmor [45], une taille importante ainsi qu'une grande sphéricité des particules d'EPDM (en conservant leur forme initiale lors du traitement) permettent la fusion des deux flux de moulage au niveau de la ligne de soudure. A l'inverse des fibrilles TPO(TPE) déformable, orientés perpendiculairement au sens d'écoulement semble gêner de telles fusions. Toutefois, l'hétérogénéité géométrique des particules d'EPDM va donner une meilleure ductilité dans la mesure où les processus de craquelure et cisaillement ne vont pas interagir car localisés préférentiellement sur une géométrie plutôt qu'une autre.

Ces réflexions sont à voir comme des pistes concernant la future distinction des défauts éventuels de pièces moulées de type TPE et leur influence sur la résistance à l'impact et leur modes de déformation privilégiés.

#### 1.4.7.2 Etude de l'interface des deux phases.

Un matériau composite étant composé de plusieurs phases/matériaux, il est important de caractériser et de contrôler leur interaction aux interfaces. En effet, l'ajout de renfort dans une matrice n'aura l'effet escompté uniquement si l'adhésion avec cette dernière est forte, permettant ainsi le transfert de charge de la matrice sur les renforts.

Dans le cas de TPE hétérogènes macroscopiquement où l'on mélange des élastomères avec des thermoplastiques, sachant que les polymères sont globalement non-miscibles entre eux, il va être nécessaire d'effectuer un travail sur l'interface si l'on veut favoriser la formation de liaisons (physiques ou chimiques) locales entre les charges et la matrice, synonyme d'adhésion. De plus, l'incompatibilité des élastomères et des matrices thermoplastiques est renforcée par la réticulation des élastomères rendant les macromolécules de ce dernier très peu mobiles et donc peu enclines à former des liaisons avec la matrice ou à pénétrer son réseau. De plus sous contrainte, la différence de coefficient de Poisson (0.5 pour la poudrette caoutchoutique, 0.4 pour les polyoléfines communs PP-PE) va engendrer une force décohésive.

Plusieurs types d'adhésion sont avancés pour caractériser l'adhésion de polymères :

##### – Adhésion physique (adsorption)

Selon cette théorie [46], l'adhésion est basée sur la formation de liaisons fortes en surface entre l'adhérent et l'adhésif. Cette théorie s'applique particulièrement bien lorsque les chaînes polymères de l'adhésif sont en solution et peuvent donc migrer en surface de l'adhérent par un mouvement type *brownien*. En conséquence, les groupes polaires de l'adhésif peuvent s'aligner avec ceux de l'adhérent. Pour de hautes températures, la viscosité diminuant on peut se passer de solvant et une simple pression suffit à rapprocher les chaînes. La deuxième étape consiste en la sorption en elle-même, c'est-à-dire lorsque la distance descend au dessous de  $5\text{\AA}$ , les forces intermoléculaires *lient* les molécules (liaison H, dipôle dipôle, dipôle-dipôle induit ).

Les principales critiques de cette théorie concernent le fait qu'en pratique des polymères apolaires (polyisobutène, caoutchouc naturel) peuvent adhérer à différents substrats (polaires où non), ce qui entre en contradiction avec la théorie, de même que la différence de force adhésive pour des pelages à vitesses différentes ne peut pas être expliquée par le type de phénomènes d'adhésion mis en jeux dans cette théorie. De plus, des cas ont été présentés où des polymères très polaires adhèrent faiblement à d'autres polymères apolaires.

Dans la théorie électrique de Deryagin et Krotova [47], le système adhésif-adhérent est assimilé à un

condensateur dont les plaques seraient les deux couches électriques qui apparaissent lorsque deux substances sont mises en contact. Lors du pelage, la différence de potentiel induite va s'opposer au déplacement, l'adhésion est du type électrostatique et peut générer des décharges lors de pelage rapide. Cette théorie explique l'importance de la vitesse de pelage, dans la mesure où les forces d'adhésion sont plus élevées pour un pelage rapide. En effet, lors d'un pelage lent les charges se répartissent progressivement dans l'un ou l'autre des matériaux, ce qui est plus problématique lors d'un pelage rapide.

Cependant cette théorie ne peut expliquer certaines caractéristiques de l'adhésion polymère-polymère. Premièrement il est reconnu que deux polymères identiques adhèrent très bien l'un à l'autre, or deux polymères identiques ne vont pas générer de différences de potentiels de par leur état électrique identique. De plus, cette théorie n'explique pas la bonne adhésion de polymères chargés en noir de carbone, très bon conducteur ce qui rend la formation de couches électriques en surface impossible.

Voyuutski [48] avance une théorie basée sur des phénomènes d'interdiffusion de chaînes polymères à l'interface, favorisé par une élévation de température augmentant la mobilité des chaînes (phénomène de reptation par P.G de Gennes [49]). Pour les macro-molécules et chaînes réticulées, ce sont uniquement les bouts de chaînes libres qui *infiltreront* le substrat. Cette idée de *tissage* et enchevêtrement de chaînes polymères dans un substrat réticulé rejoint la théorie de PG de Gennes du **stitching** [50] où l'adhésion se fait par l'intermédiaire d'une chaîne *adhésive* qui va franchir l'interface et s'insérer dans le réseau du substrat, trouver un point d'ancrage (liaison chimique), où franchir à nouveau l'interface et lier les 2 substrats comme un point de suture *stitch*. Cette théorie paraît corroborer les mesures expérimentales et s'appliquera à notre cas d'étude où de longues chaînes réticulées sont mise en jeu.

L'état du polymère paraît aussi avoir une importance dans la mesure où à l'état vitreux, la mobilité segmentale est faible, contrairement à l'état caoutchoutique où l'agitation thermique donne aux segments terminaux des macromolécules une certaine mobilité. De même, à l'état fondu, les macromolécules peuvent bouger plus librement et l'interpénétration sera facilitée.

Ce dernier cas paraît intéressant pour notre étude si l'on s'intéresse au mélange GTR/PP lors de mise en œuvre dans l'extrudeuse : le PP est à l'état fondu alors que les particules de GTR sont à l'état caoutchoutique, et tout deux soumis à de fortes température et pression, ce qui selon la théorie de diffusion de Voyuutski devrait favoriser l'adhésion à l'interface.

Pour juger de l'efficacité des thermoplastiques à pénétrer un réseau réticulé tel que la gomme pneumatique, on peut comparer l'adhérence du PE et du PP sur un même substrat, sachant que la gêne stérique générée par la présence des groupements méthyle du PP vont gêner ce phénomène. Si le mécanisme d'adhésion dépend effectivement de l'inter-diffusion des polymères, on devrait donc relever une meilleure adhésion du PE que du PP à la gomme.

#### – Adhésion chimique (copolymérisation)

Ce type d'adhésion se base sur une réaction chimique en surface des charges permettant la formation de liaisons covalentes. Comme vu précédemment, les 2 phases d'un TPE hétérogène étant incompatibles, ces liaisons ne vont pas se créer spontanément, il y a donc nécessité de modifier la nature chimique de l'interface, voire d'ajouter un agent liant comme médiateur entre les deux phases.

Dans la suite de notre étude nous considérerons que le processus d'adhésion polymère/polymère est une combinaison d'adsorption, de diffusion et de liaisons chimiques fortes (covalente).

La partie suivante va donc exposer les différents moyens de compatibilisation entre les vulcanisats et les matrice TP.

– **Moyens de compatibilisation :**

1. **Comptabiliser la matrice avec les charges :**

L'idée est de fonctionnaliser les chaînes thermoplastiques ([51], [12]),[52],[53] avec un agent compatibilisant qui va servir de *colle* entre les poudrettes et la matrice. De plus Kumar et son équipe [51] se sont intéressés à la re-vulcanisation in-situ des poudrettes lors de l'extrusion d'un mélange thermoplastique-poudrette, et concluent que les mélanges re-vulcanisés montrent de meilleures performances à l'impact et ils attribuent ce résultat à une bonne adhésion GTR/thermoplastique.

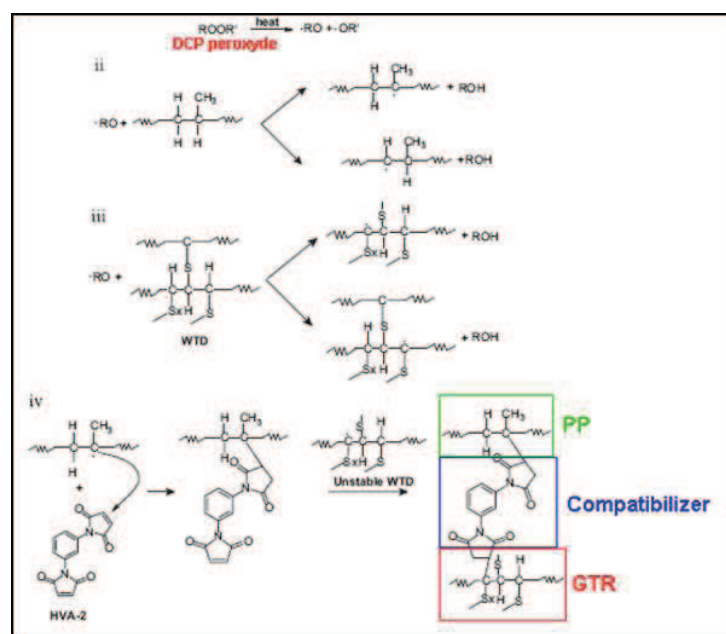


FIGURE 1.49: Mécanisme d'action d'un compatibilisant

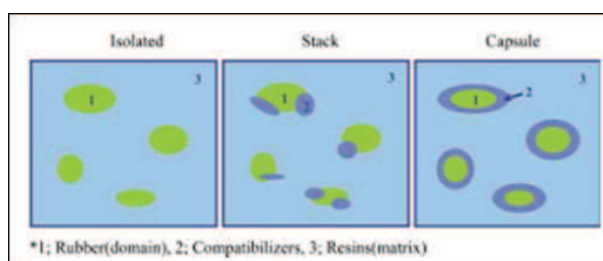


FIGURE 1.50: Encapsulation des charges par les compatibilisants

A noter que l'anhydride maléique est un excellent comptabilisant entre le caoutchouc et différents polyoléfine et peut être greffé aussi bien sur les chaînes polymères de la matrice ou des chaînes poly-isoprènes du caoutchouc [14][54].

Certains auteurs ajoutent comme 3<sup>ème</sup> phase compatibilisante un thermoplastique bi-compatible pour former une couche entre les charges et la matrice ([55]) figures 1.49 1.50, en prenant en compte la polarité des différents constituants. En effet, les caoutchoucs sont apolaires et des



études([56]) ont montré que lorsque le compatibilisant est polaire on aboutit à une répartition dispersée de l'élastomère et de la poudrette. A l'inverse si l'on utilise une phase comptabilisante apolaire (copolymère éthylène/octène) cette dernière encapsule les particules, réduisant ainsi l'énergie de l'interface matrice/poudrette et améliorant donc l'adhésion.

Scholz et son équipe [57] disent avoir développé une technique de compatibilisation in-situ sous contrainte au moment de l'extrusion par ajout de peroxides. Une combinaison de greffages et d'interdiffusion permettrait l'apparition d'une couche compatibilisante entre les charges GTR et la matrice PP, et permet de retrouver des propriétés d'élasticité et d'allongement à rupture proches des TPE homogènes.

## 2. Augmenter l'énergie de surface des poudrettes

L'énergie de surface des poudrettes après découpage classique (couteaux) est faible, comparable à celle de l'isoprène( 30-35 mJ/m<sup>2</sup> à 20°C) [25], ce qui explique la faible adhésion aux matrice polyoléfines, elles aussi à faibles énergie de surface.

Il existe différents procédés permettant d'augmenter l'énergie de surface :

- (a) Augmenter la surface spécifique par malaxage/cisaillement mécanique.
- (b) Générer des radicaux libres à l'interface en activant la surface par des "rayonnements énergisant" ([58]).

Ces méthodes physiques (plasmas ou faisceaux d'électrons) génèrent des radicaux qui peuvent ensuite conduire à l'apparition d'espèces oxydées susceptibles de modifier les propriétés de surface des matériaux plastiques. Lors de l'exposition des matériaux aux rayonnements ionisants, l'interaction radiation/matière traversée conduit à l'éjection d'électrons et à la formation d'ions et de radicaux libres. Dans les polymères, la stabilité de ces radicaux permet des réactions avec les molécules voisines, l'oxygène ou les additifs, propriété exploitée dans la technique du radio greffage.

- **Traitement plasma** Un plasma est un gaz partiellement ionisé par l'action d'une décharge d'ondes électromagnétiques (figure 1.51). Il est constitué d'électrons, d'espèces moléculaires et atomiques à divers degrés d'excitation ou d'ionisation. Cette énergie est transférée à la surface du matériau par bombardement, ce qui induit alors une modification chimique de la surface sur une épaisseur de quelques couches moléculaires.
- **Faisceau d'électron** : Un rayonnement ionisant est un rayonnement qui induit des phénomènes d'excitation et d'ionisation dans la matière qu'il traverse. De longueurs d'ondes comprise entre 10<sup>-23</sup>m et 10<sup>-8</sup>m, ces rayonnements ont un effet dépendant de l'énergie transportée :
  - pour des énergies faibles, des électrons sont déplacés d'une couche électronique à une autre, ce qui crée des états excités.
  - pour des énergies supérieures, des électrons sont arrachés aux atomes de la matière traversée, créant ainsi des ions (ionisation).



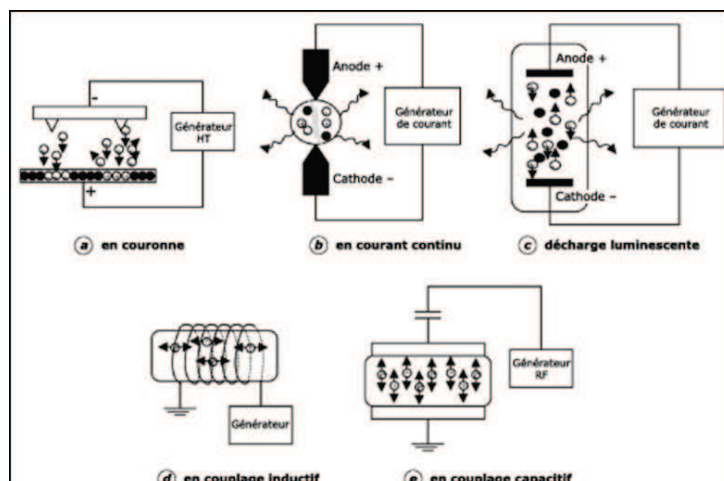


FIGURE 1.51: Représentation de réacteurs plasma pour le traitement de surface et selon divers types de décharges

De telles radiations ionisantes peuvent provenir de rayonnements électromagnétiques ( $\gamma$  et  $X$ ) ou corpusculaires (ions lourds et faisceaux d'électrons accélérés  $\beta$ ). L'énergie transportée par les rayonnements  $\beta$  est mesurée en kilo ou méga électronvolts (keV ou MeV).

Rajalingam [4] étudia l'influence de différents traitements sur les performances au choc de composites LDPE-GTR et analysa les effets de la taille des particules, le mode de broyage ainsi que de l'oxydation surfacique. Il en résulte que la taille des poudrettes influe peu sur l'énergie absorbée lors d'un choc, mais facilite la mise en forme par injection. L'oxydation de la surface des particules conduit à la formation des groupes fonctionnels  $-O-CH_2-$  et  $-CO-O-$ . Parmi les différents traitements de surfaces des poudrettes, il s'avéra que la méthode qui généra le plus d'oxydation surfacique, l'irradiation par faisceau d'électron, fut celle qui améliora le plus les performances à l'impact. Ce résultat est confirmé par l'étude de Sonnier [59].

## 1.4.8 Les matériaux cellulaires

Les matériaux cellulaires possèdent d'excellentes propriétés d'amortissement et d'isolation thermique en plus d'une diminution du poids par rapport au matériaux initiaux non-poreux.

A l'heure actuelle, la quasi-totalité des matériaux peuvent donner une structure cellulaire grâce au procédé adéquat, mais nous limiterons notre étude aux mousses de polymères.

### 1.4.8.1 Elaboration et structure

La plupart des mousses polymères sont élaborées en introduisant des bulles de gaz au cdes monomères liquides (pré polymérisation) ou dans le polymère fondu chaud au moment de la mise en forme (extrusion, moulage). Le gaz peut être introduit par agitation mécanique ou en mélangeant au polymère un agent générateur de gaz. Chaque méthode peut aboutir à une mousse ouverte ou fermée selon la rhéologie et la tension superficielle du polymère fondu.

On laissera de coté l'élaboration de mousses a très faible densité à base d'hydrogels après évaporation pour leur très faibles propriétés mécaniques. Les mousses peuvent être modélisés de manière simple par

des cubes à face ouvertes ou fermées selon le type de mousse [60](figure 1.52).

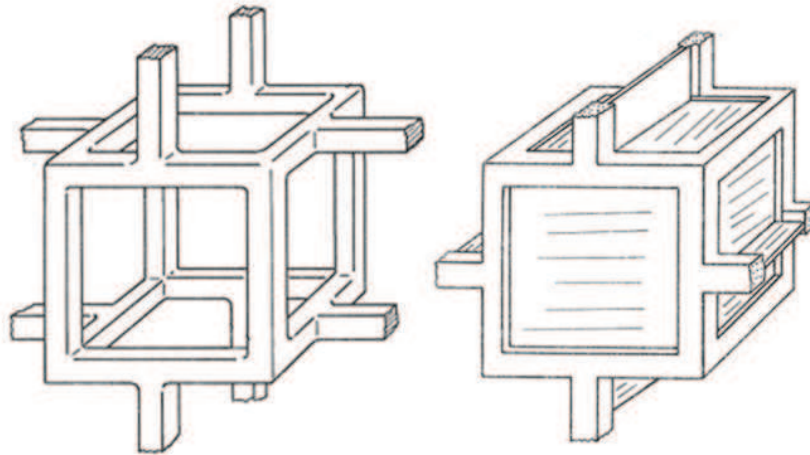


FIGURE 1.52: Modélisation des cellules ouvertes et fermées [60]

#### 1.4.8.2 Propriétés mécaniques.

On va s'intéresser aux mécanismes de déformation par compression.

Comme le montre la figure 1.53 les courbes de compression se décomposent en 3 étapes correspondant à 3 mécanismes de déformation différents :

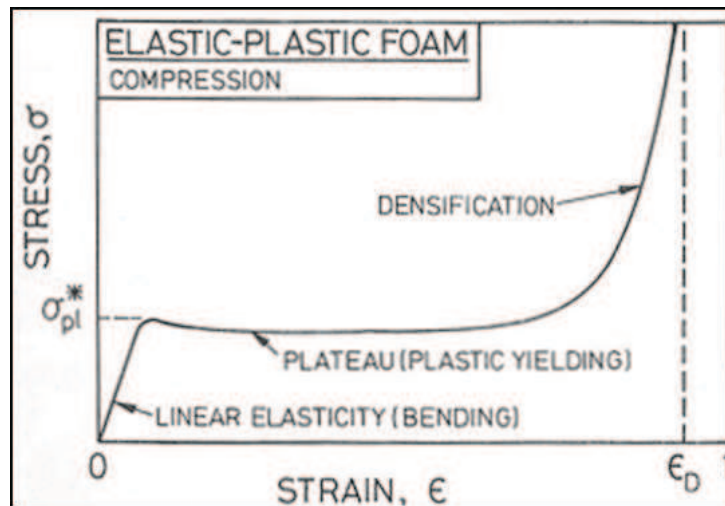


FIGURE 1.53: Courbe de compression d'un matériau cellulaire [60]

1. **Domaine élastique** : Pour des faibles déformation, l'élasticité du matériaux est mise à l'épreuve de par la flexibilité des parois (figure 1.54 a)).
2. **Plateau** : Pour des déformations de magnitude supérieure on observe un flambage des parois suivi de déformations plastiques, la structure s'écrase (figure 1.54 b)).

3. **Densification** : La structure fini par s'écraser au point que les parois de cellules qui se faisaient face au sein du tétraèdre modélisant le matériau sont maintenant en contact (figure 1.54 c)), diminuant la capacité de déformation du matériau et augmentant drastiquement sa densité.

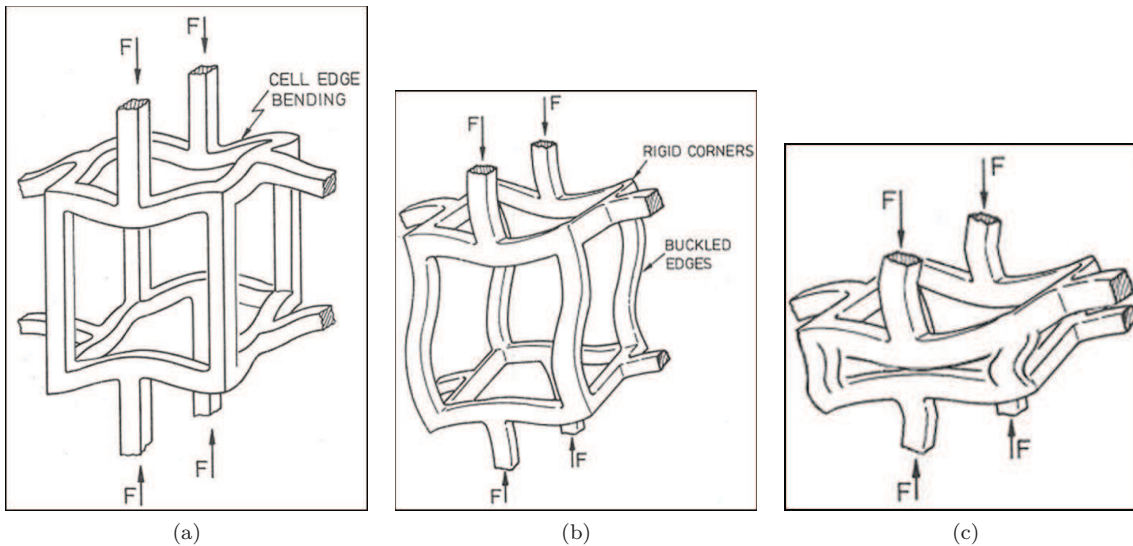


FIGURE 1.54: Comportement d'une cellule sous contrainte de compression

## 1.5 Orientation des travaux

Parmi toutes les méthodes de valorisation énoncées précédemment, la plupart de ces techniques de recyclages n'utilisent pas ou peu les propriétés mécaniques intrinsèques de la gomme de pneumatique qui est un matériau de haute performance conçu pour résister à de fortes contraintes sur des périodes de temps longues, et les applications actuellement proposées mettent en œuvre les pneumatiques recyclées sous différentes formes, mais souvent à des fins de remplissage/charges inertes sans réelle valeur ajoutée.

Dans un registre de valorisation optimale des poudrettes de pneumatique recyclé, notre étude va s'orienter vers la conception et la caractérisation de deux types de matériaux visant un bon amortissement acoustique et vibratoire, spécifiquement à basse fréquence ( $\approx 0-2000$  Hz) pour viser une application industrielle (génie civil, automobile...)

1. **Des composites TP/GTR, ou TPE** hétérogènes basés sur 2 matrices thermoplastiques différentes :

- **L'EVA**, poly-acétate de vinyle, qui est déjà un TPE en soit, mais sa structure moléculaire de type copolymères le range dans la catégorie des TPE homogènes, une seule phase visible à l'échelle micro car les chaînes de polyéthylène et de de poly-acétate de vinyle s'enchaînent les unes avec les autres, n'occasionnant pas d'interfaces entre les 2 polymères. Deux structures différentes seront mise en œuvre, un composite plein et une mousse d'EVA chargée.

On verra que cette matrice a été choisie d'une part pour sa nature intrinsèquement élastomérique mais aussi pour d'autres propriétés promettant une bonne adhésion avec les poudrettes.

- Le **polypropylène PP**, comptant parmi les polymères les plus répandus dans l'industrie, notamment dans l'automobile et il est d'autant plus adapté à notre étude qu'il est connu pour sa

fragilité à température ambiante du fait de sa transition vitreuse se trouvant dans cette gamme de température. Il sera donc particulièrement intéressant d'étudier les propriétés d'amortissement choc et vibratoire d'un TPE PP/GTR.

De plus contrairement à l'EVA, la littérature relate une forte incompatibilité entre le PP et les poudrettes GTR, nous verrons donc comment nos poudrettes se comportent sans traitements ni additifs compatibilisant. 2 types de moulages seront utilisés dans la conception d'échantillons.

2. Des **plaques composées à 100% de poudrettes recyclés compactés/chauffées**, encore une fois sans l'utilisation d'additifs. La conception se basera sur un procédé de chauffage/compactage sous presse chauffante. On comparera ainsi directement les performances de ce matériau avec le caoutchouc chargé issu de gomme neuve, visant ainsi un recyclage direct signifiant que l'on essaye de retrouver les propriétés du produit recyclé initial, ou au moins de s'en approcher.

Au-delà du simple aspect de conception/caractérisation, notre travail suivra aussi deux autres intérêts distincts :

– **Un intérêt économique / industriel**

1. **Contrôle du process** : Evaluer l'influence des paramètres de conception pour différents types de procédés (Extrusion, Injection, Compression) sur les performances afin d'aboutir aux microstructures et aux propriétés désirées du matériau.
2. **Intérêt écologique** : Employer des méthodes nécessitant peu d'énergie Veiller à ne pas utiliser d'additifs chimiques où d'autres procédés potentiellement nocifs pour l'environnement
3. **Intérêt économique** Remplacer des polymères utilisés dans l'industrie par des composites thermoplastiques/poudrettes à performance équivalente pour un moindre coût. Adapter nos procédés de manière à utiliser du matériel déjà présent en plasturgie.

– **Un intérêt scientifique**

L'intérêt scientifique va porter sur un effort de compréhension des différents mécanismes d'amortissement et de dissipation énergétique au sein de nos différents matériaux et structures, ainsi que les différentes corrélations possibles ou non entre ces mécanismes. Les moyens de caractérisations seront choisis en précisant quels sont les différents indices d'amortissement donnés par chaque mesure et les liens avec la microstructure de nos matériaux.



## Chapitre 2

# Elaboration des matériaux et techniques de caractérisation

### 2.1 Caractérisation physico-chimique des constituants

Cette partie est consacrée à l'étude des matières premières, à la fois des matrices thermoplastiques et des GTR, qui seront employés pour la conception des composites thermoplastiques/GTR et des matériaux à base de GTR compactés de notre étude. Les moyens de caractérisation employés seront détaillés avant la présentation des résultats. On s'attardera particulièrement sur l'état de vulcanisation des poudrettes. Le tableau 2.1 présente les différentes poudrettes étudiées dans cette étude. SSSE fait référence au procédé Solid State Shear Extrusion présenté dans le chapitre 1.4.4.2

Nom	origine	taille	traitement de réduction
Gra	Granugom	$<500\mu\text{m}$	broyage cryogénique
GrM	Mercurhôte	2mm	découpe aux couteaux
PadaN	Mercurhôte	$<500\mu\text{m}$	SSSE à partir de GrM
Pada1x	Mercurhôte	$<500\mu\text{m}$	SSSE lubrifié à l'eau à partir de GrM
Pada3x	Mercurhôte	$<500\mu\text{m}$	3 passages SSSE lubrifié à l'eau à partir de GrM

TABLE 2.1: poudrettes étudiées

### 2.1.1 Analyse morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans ce chapitre nous allons étudier la morphologie et la composition des différentes poudrettes par micrographie MEB.

#### 2.1.1.1 Poudrettes Granugom (Gra)

La méthode employée par la société Granugom (Belgique) pour la réduction des pneumatiques en fines poudrettes est le broyage cryogénique. En pratique le pneu est découpé sous forme de bandelettes qui sont ensuite plongées dans l'azote liquide. Passant ainsi largement au dessous de la température de transition vitreuse ( $\approx -50^{\circ}\text{C}$ ), la fragilité des bandelettes refroidies permet leur rupture aisée sous broyage afin d'obtenir des poudrettes de différentes granulométrie en fonction de la finesse des tamis.

La figure 2.1 a) montre une distribution globale des poudrettes, la granulométrie est  $\leq 500\mu\text{m}$ . Les grains ont une forme généralement polyédrique comme le montre le plan rapproché 2.1 b).

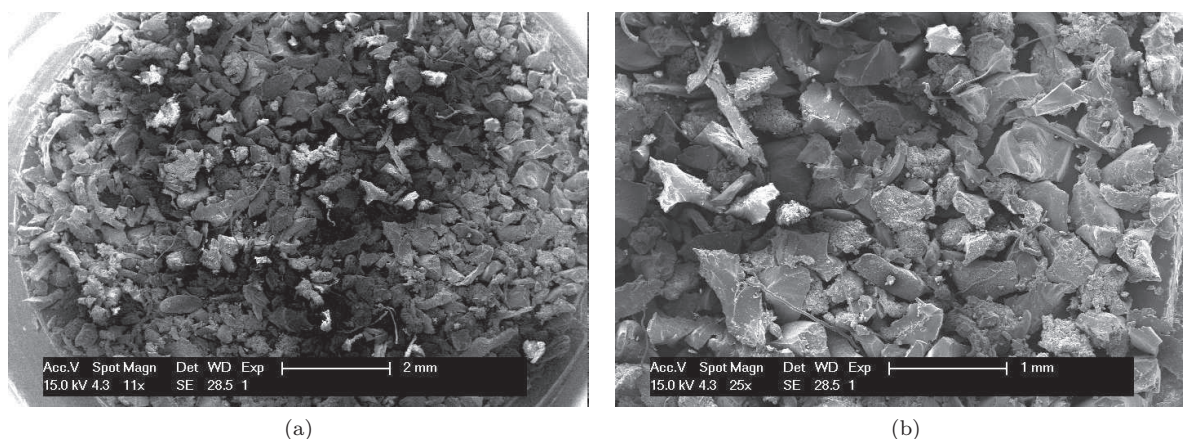


FIGURE 2.1: Micrographes de poudrette issues de Granugom (Gra)

Cependant le cliché 2.2 met en évidence 2 types de grains.

- **Type A** : grains polyédrique aux arêtes nettes et aux surfaces plutôt lisses de taille  $\approx 500\mu\text{m}$ .
- **Type B** : des grains plus fins à la surface plus rugueuse, comme déchiquetés.

Du fait du broyage cryogénique on pouvait s'attendre à obtenir seulement des grains du premier type qui correspond à une réduction de granulométrie par multiples ruptures fragiles, qui sont tout de même en nette majorité.

Une analyse dispersive en énergie (Energy Dispersive X-ray Analysis) des composants chimiques permet d'identifier les éléments présents et les quantifier grossièrement, tout du moins en surface, avec une profondeur correspondant à celle de la poire d'interaction (quelques  $\mu\text{m}$ ).



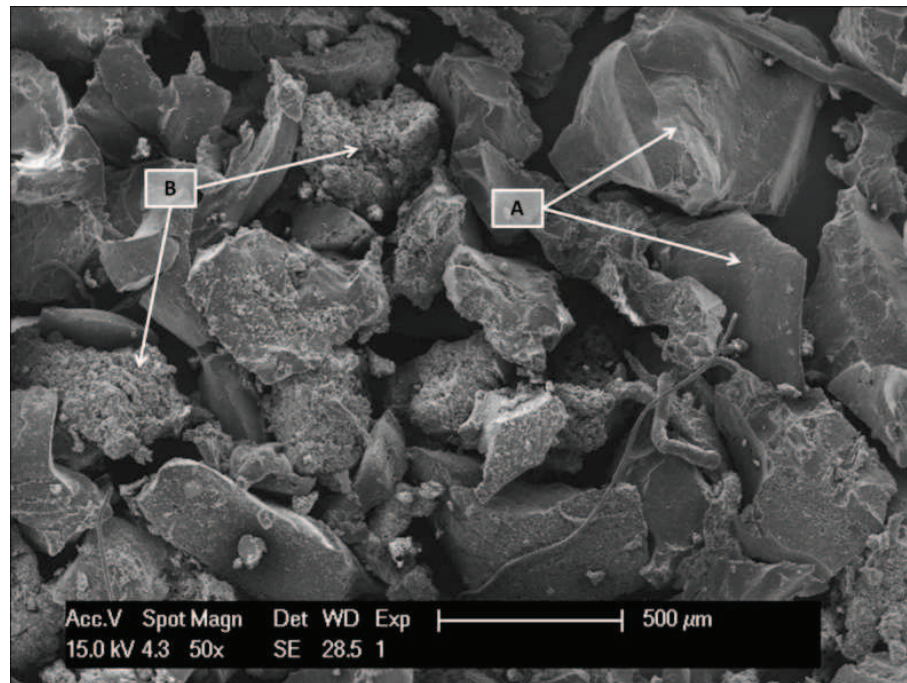
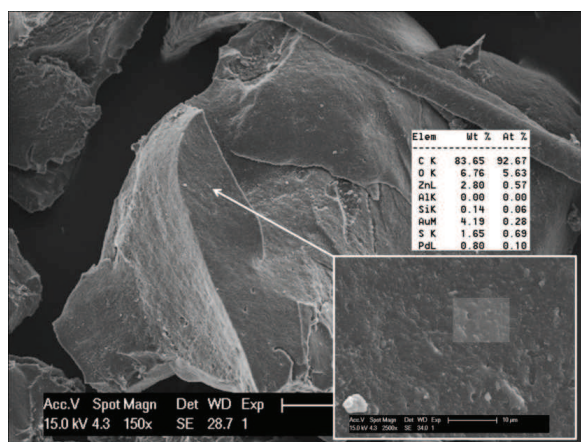
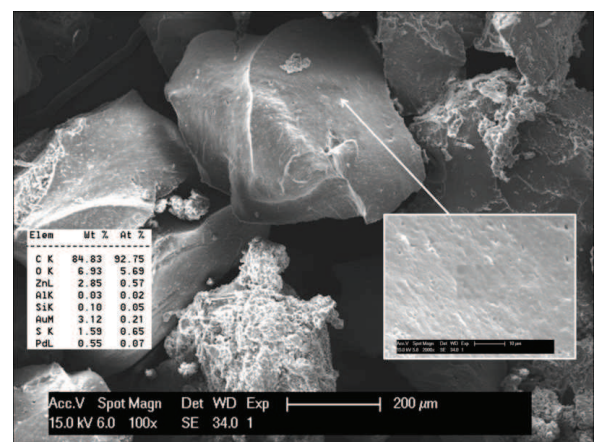


FIGURE 2.2: Grains de poudrettes de types A et B



(a)



(b)

FIGURE 2.3: Analyses EDX de grain de type A



Le cliché 2.3 montre l'analyse de deux faces lisses, dont le résultat indique la présence de :

- Or/palladium : provient de la métallisation des échantillons.
- Carbone : en grande majorité, présent dans le caoutchouc naturel et synthétique SBR ainsi que dans les charges de noir de carbone.
- Silice : présent dans les charges silices.
- Oxygène : présent dans de multiples composés :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Zinc : catalyseur de la vulcanisation, sous forme  $\text{ZnO}$ .
- Soufre : participe aux pontages de vulcanisation.

Les clichés 2.4 montrent les surfaces rugueuses ainsi que l'analyse EDX de la surface, on constate une composition identique à celle relevée sur les grains "lisses", ce qui signifie que malgré une morphologie différente ce type de grain est aussi constitué de gomme de pneumatique. En revanche, sur chacun des 4 grains analysés, on constate un pourcentage atomique en oxygène plus important que pour les types A. Cette différence est liée à un taux de silice plus important en surface des types B.

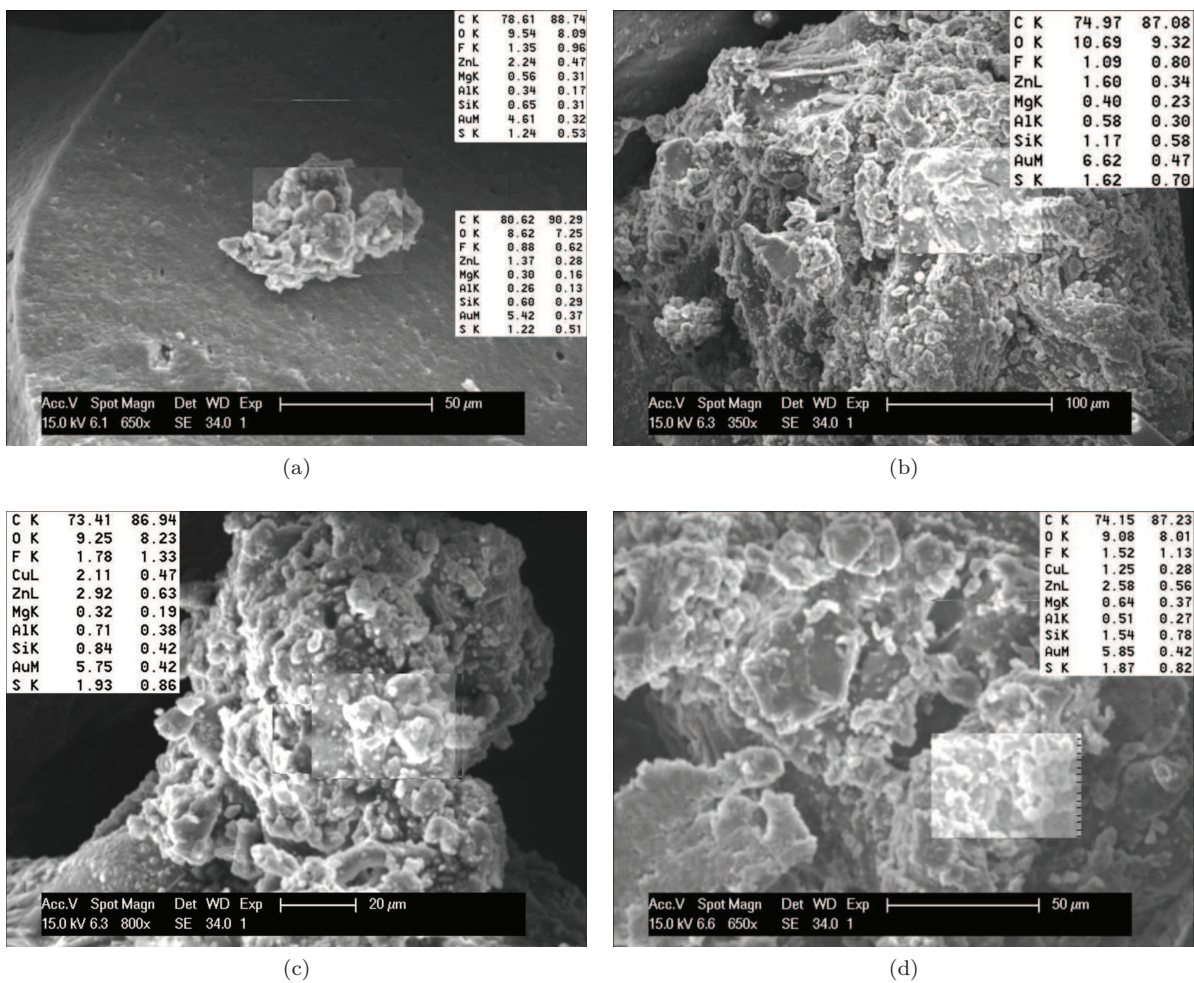


FIGURE 2.4: Analyses EDX de grain de type B

### 2.1.1.2 Poudrettes Mercurhône

Les poudrettes de la société mercurhône ont été élaborées par un procédé de type SSSE détaillé dans le chapitre 1.4.4. Le substrat de départ étant des granulats d'environ 2mm, on arrive à une distribution de granulométrie  $\leq 500\mu\text{m}$ .

**Granulats de départs** Afin d'évaluer le traitement SSSE, il convient d'analyser le substrat de départ, à savoir les granulés GrM, afin d'identifier les principaux changements à la fois morphologiques et constitutifs.

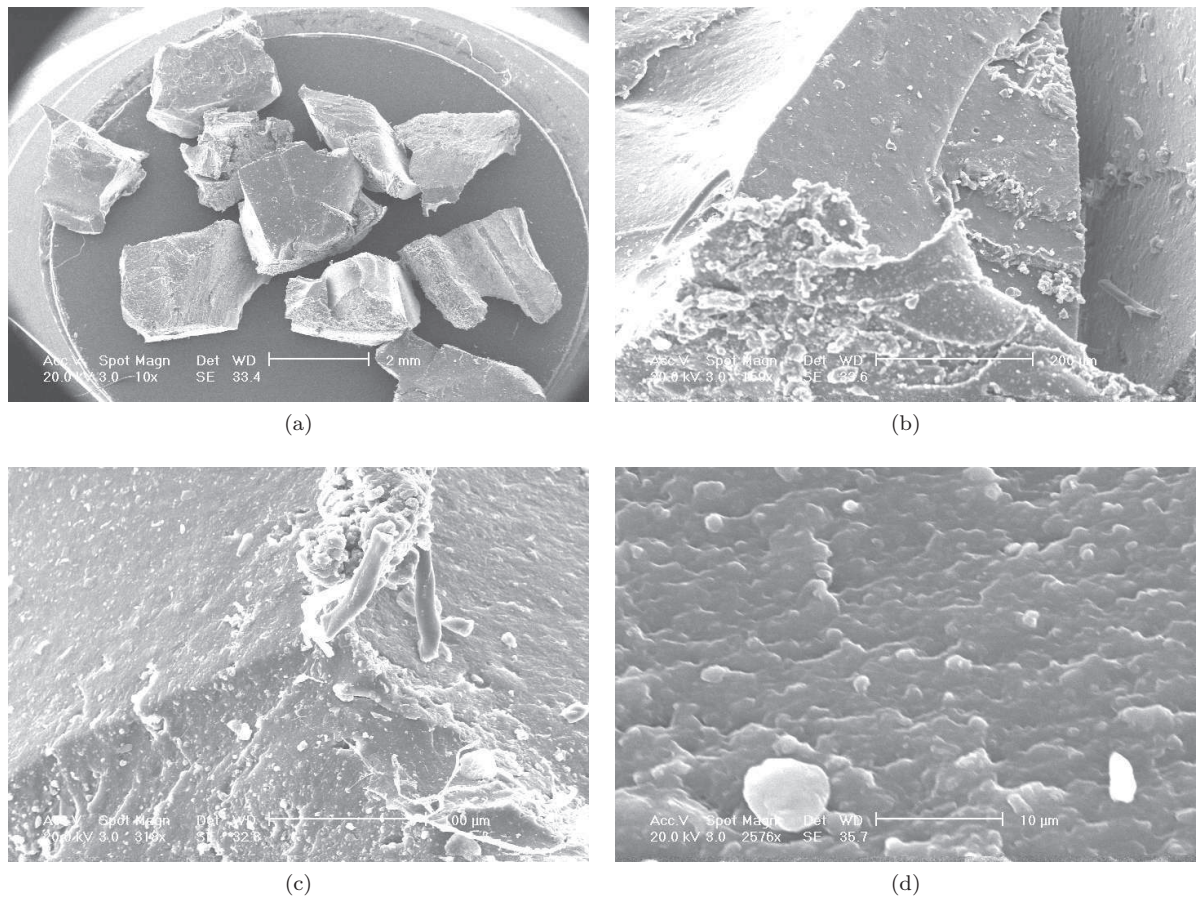


FIGURE 2.5: Micrographes des granulats de Mercurhône GrM

Le cliché figure 2.5 montre la forme générale des granulats de départ, globalement tétraédrique avec de larges surfaces planes. Le cliché (b) montre l'alternance entre zones macroscopiquement lisses (c) et des zones plus perturbées. Le détail (d) est un agrandissement (échelle  $10\mu\text{m}$ ) d'une zone lisse, et à plus faible échelle on voit des aspérités marquée, sorte de micro-rugosité.



**Poudrettes PADA** Comme le montre le cliché 2.6 les poudrettes Pada3x issues de Mercurhômes diffèrent des poudrettes de Granugom de par la répartition des grains de type A et B. En effet, dans le cas présent les éléments de poudrettes "rugueux", donc de type B sont en légère majorité.

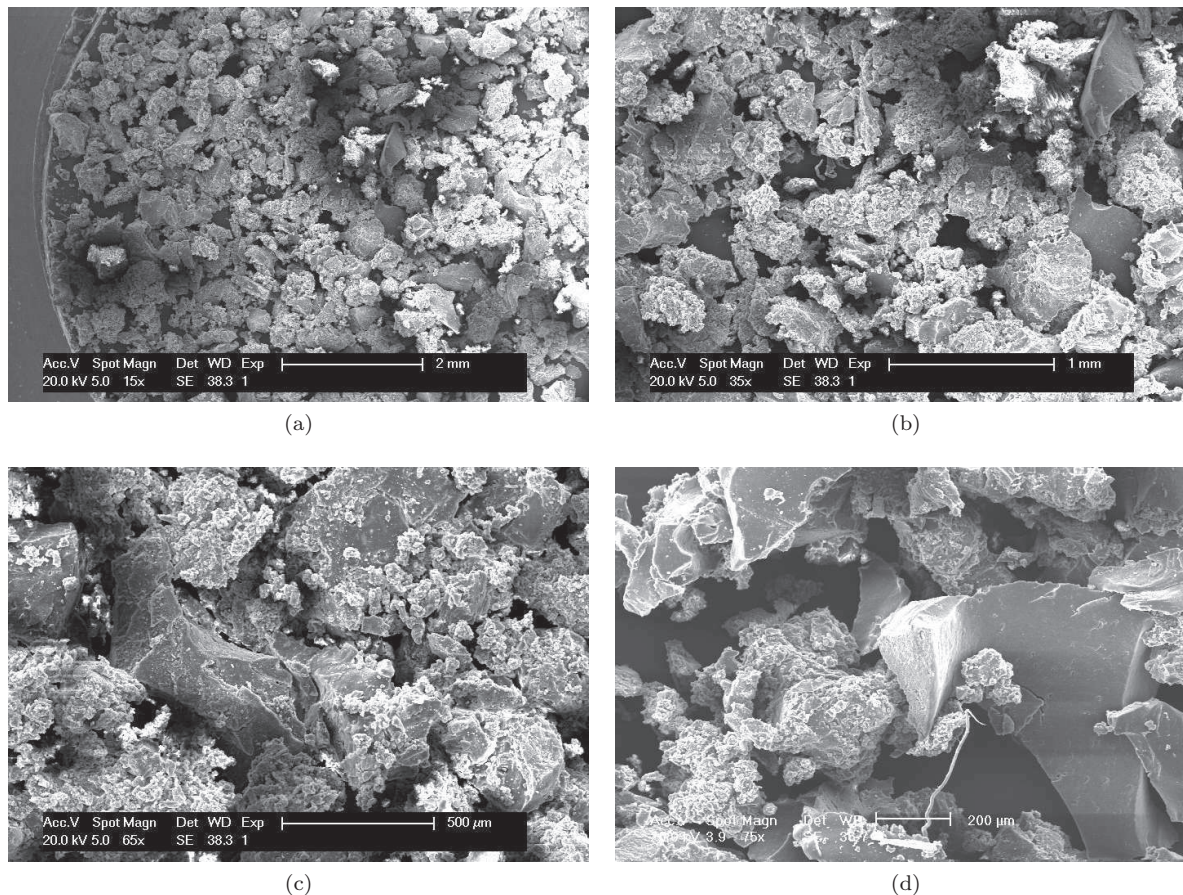


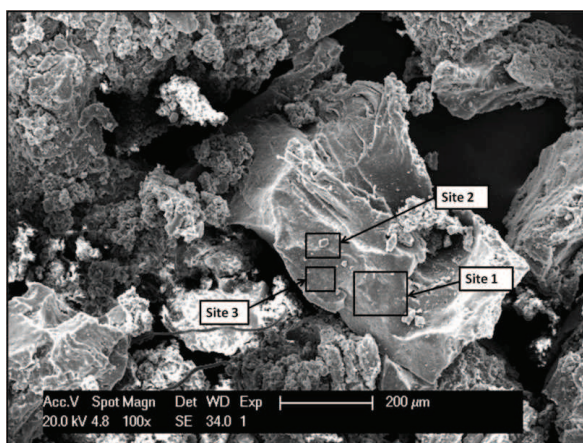
FIGURE 2.6: Micrographes de poudrettes Mercurhômes Pada3x

Des particules d'environ  $15\mu\text{m}$  sont observées, apparaissant en surface des 2 types de grains 2.7 c), leur analyse EDX donne une composition riche en calcium et en oxygène ce qui pourrait être des particules de craie contenant une majorité de carbonates de calcium  $\text{CaCO}_3$ , charge de remplissage connue des élastomères.

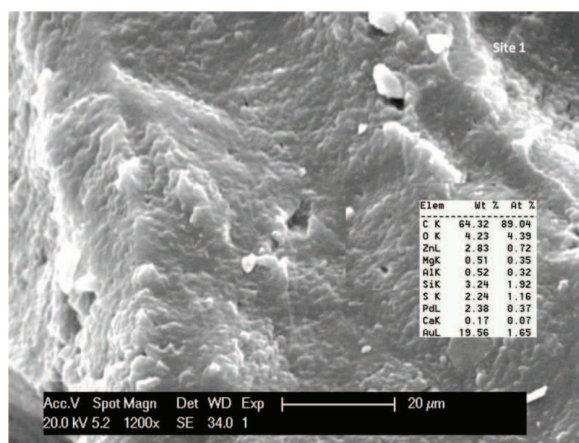
De la même manière que pour les poudrettes Granugom, la comparaison de la composition des grains de type A et B ne laisse que peu de doute quant à leur constitution, à savoir de la gomme de pneumatique chargée en silice et craie.

Les types B présentent néanmoins une concentration supérieure en craie que les types A.

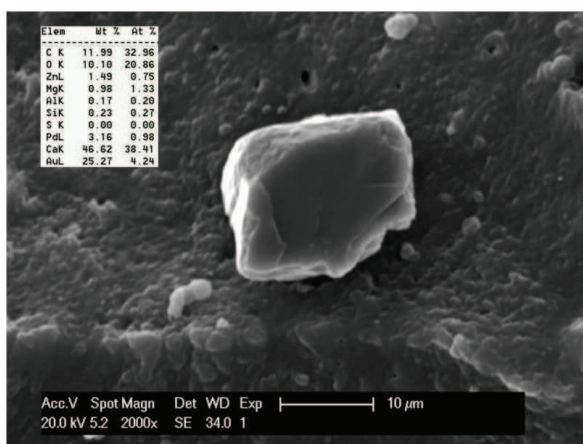
D'un point de vue constitutif, la principale différence entre les poudrettes Pada3x étudiées dans ce paragraphe et les Gra présentées précédemment réside dans une concentration supérieure en charges silices  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaCO}_3$  sur la surface des grains.



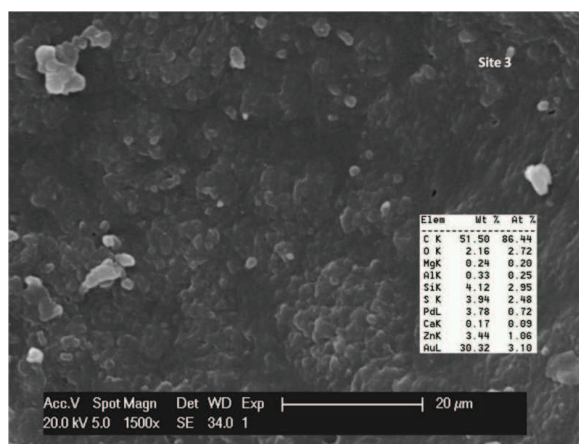
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURE 2.7: Analyse EDX sur des grains de type A issus de Pada3x



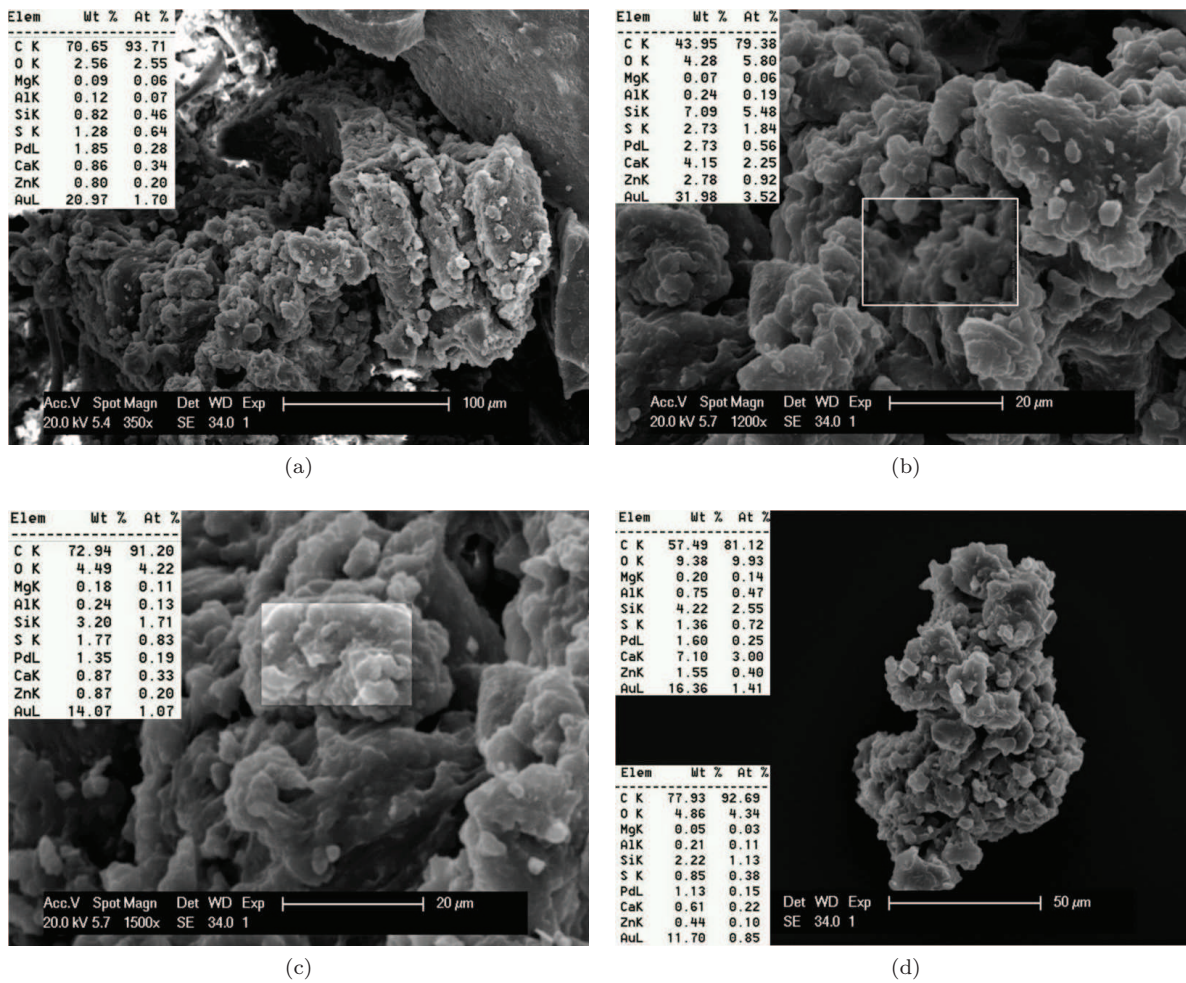


FIGURE 2.8: Analyse EDX sur des grains de type B issus de Pada3x

## 2.1.2 Analyse thermique par calorimétrie différentielle DSC

### 2.1.2.1 Présentation du matériel

Le matériel utilisé est une DSC Perkin Elmer.

Le principe d'une DSC comme son nom l'indique est une analyse différentielle des échanges thermiques (J/s) d'une échantillon placé dans un creuset fermé en aluminium comparés avec ceux d'un creuset vide. Cette analyse permet d'étudier des événements thermiques particuliers (fusion, cristallisation, transition vitreuse) en fonction de la température.

### 2.1.2.2 Analyse des poudrettes

Pour l'analyse des poudrette la gamme de température va de  $-70^{\circ}\text{C}$  à  $250^{\circ}\text{C}$  afin de pouvoir étudier la transition vitreuse à basse température et une hypothétique réaction de re-vulcanisation à haute température. La littérature [?][?] rapporte une dégradation des mélanges NR/SBR au delà de  $300^{\circ}\text{C}$ , notre gamme de température ne devrait donc pas endommager les constituants. La vitesse est fixée à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  afin d'avoir une bonne résolution des phénomènes thermiques.

Ce que l'on cherche à étudier en priorité sont les dégradation et re-vulcanisation à haute température, c'est pourquoi l'on programme 2 passages successifs dans la gamme  $-70 \rightarrow 250^{\circ}\text{C}$  afin d'évaluer les différences entre le premier et le deuxième passage et les phénomènes thermiques associés aux différentes réactions de dégradation/re-vulcanisation qui disparaissent ou demeurent présentes.

### 2.1.2.3 Résultats de l'analyse DSC des poudrettes

La courbe 2.9 a) compare les 2 passages successifs et l'on peut identifier les événements suivants :

– **Evènements thermiques du premier passage :**

- a) Transition vitreuse de la gomme de pneumatique.
- b) Large zone endothermique entre  $50$  et  $180^{\circ}\text{C}$ .
- c) Pic endothermique à  $120^{\circ}\text{C}$ .
- d) Pic exothermique que l'on a mesuré entre  $180$  et  $240^{\circ}\text{C}$  sur la figure 2.9 b).

– **Evènements thermiques du deuxième passage :**

- a') Transition vitreuse de la gomme de pneumatique.
- c') Pic endothermique à  $120^{\circ}\text{C}$ .

Types de poudre	$T_g$ 1 - $T_g$ 2 ( $^{\circ}\text{C}$ )	Enthalpie exo 180-240 $^{\circ}\text{C}$ (J/g)
Granulats	-46 -47	1.43
Granugom	-58 -55	2.24
Pada	-45 -46	2.63

TABLE 2.2: Résultats de l'analyse DSC des poudrettes

Le détail des événements thermiques quantifiés est rapporté dans le tableau 2.2.

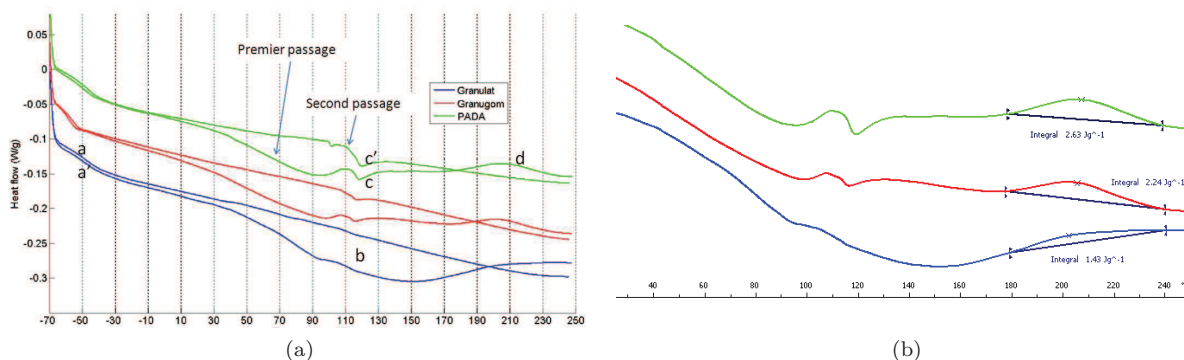


FIGURE 2.9: Analyse DSC des poudrettes

Les températures de transitions vitreuses (a) et (a') varient peu entre les deux passages ce qui signifie que les chaînes macro-moléculaires ne sont pas endommagées dans cette gamme de température.

Le large pic endothermique (b) ne se produit qu'au premier passage et peut donc être attribué à l'évaporation de diverses huiles et autres plastifiants couramment utilisés dans l'industrie pneumatique [?][?].

Le pic endothermique (c) et (c') pourrait provenir de la fonte de cristaux d'EPDM parfois inclus dans la gomme de pneumatique, dans la mesure où il est visible lors des deux passages.

Le caractère exothermique du pic (d) indique une réaction chimique, l'on pense alors à une revulcanisation. Dans ce cas le pic exothermique observé entre 180 et 240°C rappelle l'utilisation de la DSC vu au chapitre 1.4.3.1 où la taille du pic était proportionnelle au taux de vulcanisation.

En étendant ce raisonnement à une réaction de re-vulcanisation on peut déduire que les poudrettes Pada3x et Gra subissent une revulcanisation plus importante que les granulats GrM (tableau 2.2). Cela signifierait que les poudrettes sont plus dévulcanisées que les granulats.

### 2.1.3 Analyse par spectroscopie Infra-Rouge à transformée de Fourier (FT-IR)

#### 2.1.3.1 Présentation

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

**Principe** Lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux incident est voisin d'une fréquence d'un des modes de vibration de la molécule (figure 2.10), cette dernière va absorber une partie de l'énergie du rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Ce type d'analyse permet d'identifier et de quantifier les liaisons présentes dans le matériau selon l'amplitude de la résonance. Le domaine infrarouge de nombre d'onde entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

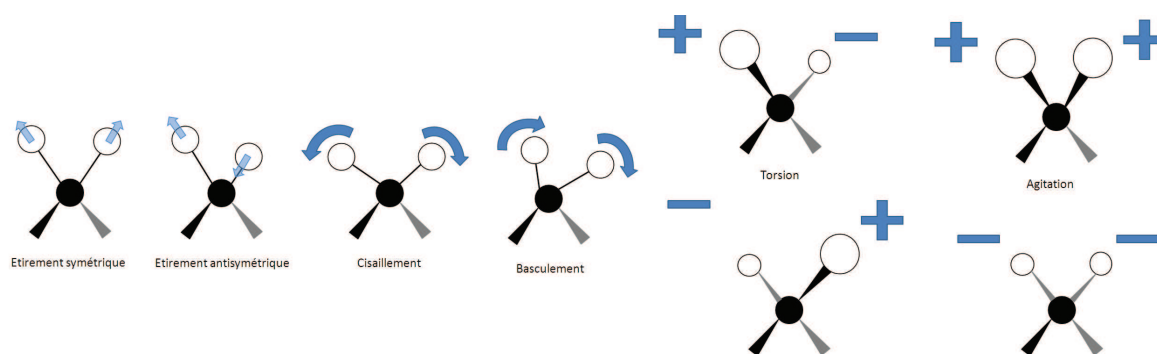


FIGURE 2.10: Modes de vibrations d'un groupe  $\text{CH}_2$ , le carbone en noir, l'hydrogène en blanc

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe et l'intensité de l'absorption.

### 2.1.3.2 Résultats

Différentes poudres et granulats ont été analysés et comparés par FT-IR (figure 2.11).

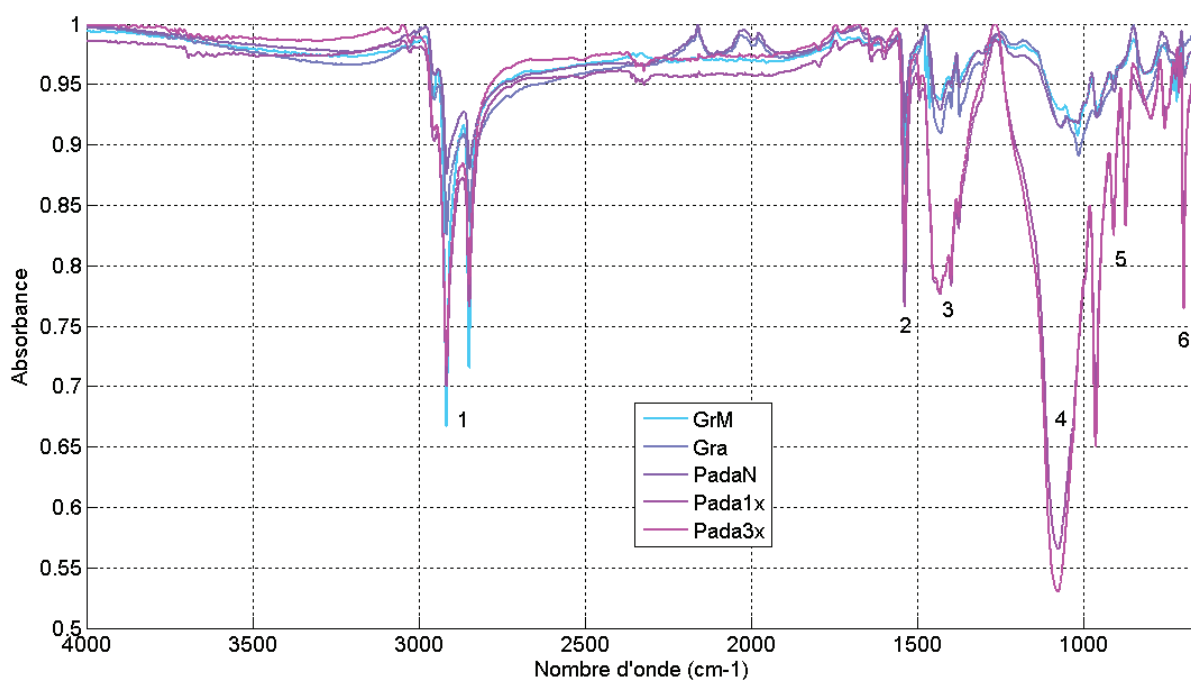


FIGURE 2.11: Spectre FT-IR des différentes poudres

**Identification des pics** A l'aide de tables de spectres Infra-rouge on va pouvoir identifier les différents pics et donc les molécules et liaisons présentes dans nos échantillons.

1. 2915 et 2850  $\text{cm}^{-1}$  : Etirement des C-H saturés.
2. 1539  $\text{cm}^{-1}$  : Double liaison conjuguée  $\text{CH}_3-(\text{CH}=\text{CH})_n$  avec  $n > 6$  [31].
3. 1447 et 1372  $\text{cm}^{-1}$  : cis-1-4-polyisoprène ( $\text{CH}_2$ ).



4. 1060 Étirement des liaisons S-O et S=O.
5. 880, 920, 970  $\text{cm}^{-1}$  : vibrations en dehors du plan des liaisons C-H rattachées à différents autres groupes.
6. 700  $\text{cm}^{-1}$  Torsion des S-O

La principale différence entre les différents échantillons est relative à l'intensité des pics (4) et (6) correspondants à S-O et S=O (étirement et torsion) détaillé figure 2.13.

Les échantillons refroidis à l'eau lors de leur traitement SSSE exhibent des pics à 1060 et 700  $\text{cm}^{-1}$  nettement plus importants. On note de plus une oxydation légèrement supérieure pour le Pada ayant subi 3 cycles de SSSE. On peut donc penser à une oxydation des radicaux sulfures issus des pontages de vulcanisation et libérés lors du traitement SSSE en présence d'eau.

Le pic (2) est lui aussi plus important, possible signe d'une réversion de vulcanisation générant une double liaison conjuguée comme présentée dans le mécanisme de la figure 2.12.

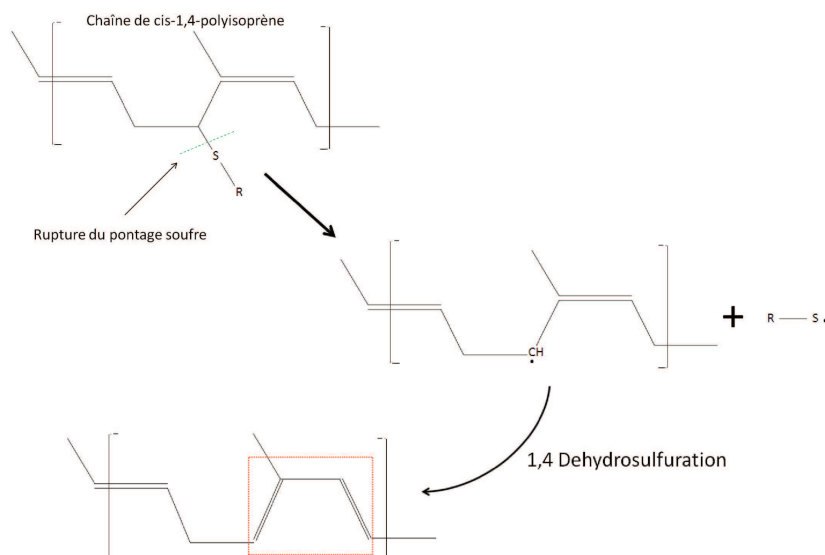


FIGURE 2.12: Mécanisme de de-hydrosulfuration proposé par [31], aboutissant au composé (encadré en rouge) correspondant au pic du spectre FT-IR n°2.

De manière générale, l'analyse FT-IR démontre une plus forte oxydation des poudrettes Pada, sans doute liée au traitement SSSE. Cette oxydation se traduit probablement par l'apparition de groupes polaires pouvant favoriser l'adhésion avec la matrice PP.

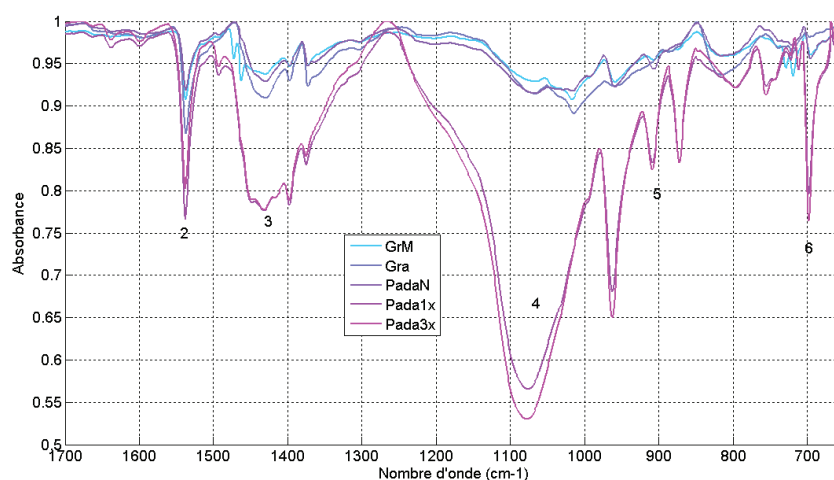


FIGURE 2.13: Détail du spectre FT-IR

### 2.1.4 Extraction de la phase soluble (EPS)

Le caoutchouc issu des pneumatiques est réticulé, néanmoins lors des différents traitements de réduction de granulométrie ( chapitre 1.2.1.1) il est probable qu'une partie des ponts soufre ait été rompue. En conséquence il est possible qu'une fraction des chaînes de la gomme pneumatique ait été libérée constituant la phase soluble contrairement au réseau encore réticulé qui va se comporter comme un gel et gonfler si immergé dans un solvant. Cette méthode correspond à la méthode de "gonflement" vue partie I chapitre 1.4.3.1. On va donc appliquer la méthode d'extraction de la phase soluble à nos poudrettes et granulats et évaluer leur état de vulcanisation.

#### 2.1.4.1 Mode opératoire

Environ 1g de chaque échantillon est immergé dans approximativement 50mL de toluène pendant 24h. Les échantillons sont ensuite filtrés et séchés à l'étuve pendant 5h afin d'évacuer le toluène restant au cœur du réseau. On évalue ensuite la perte de masse, correspondant à la fraction massique de phase soluble.

#### 2.1.4.2 Résultats

Types de poudre	pourcentage massique phase soluble
	w%
GrM	9.7
Gra	5.4
Padax1	10.9
Padax3	11.6
PadaN	6.7

TABLE 2.3: Résultats de l'extraction de la phase soluble (EPS)

On constate une perte de masse plus importante pour les poudrettes Pada comparée aux poudrettes Granugom. On constate aussi que le traitement SSSE sans eau est moins efficace que celui en milieu aqueux. Le fait que le Pada3x aient une phase soluble légèrement supérieure à Pada1x montre que le

traitement SSSE joue un rôle dans la dévulcanisation.

Ces résultats sont tout de même à nuancer car les mesures de la phase solubles sont soumises à beaucoup d'approximations de part les faibles quantités de poudres utilisées et les pertes probables lors des différents filtrages et pesages. De même, le matériel disponible dans les délais impartis ne permettait pas d'accéder à une précision suffisante. Par exemple, le manque d'agitation pourrait expliquer les valeurs supérieures des granulats comparé aux poudrettes dans la mesure où une partie de la phase soluble est possiblement restée piégée dans la tortuosité des poudrettes, cette dernière pouvant gêner la diffusion.

C'est pourquoi on ne se prononcera pas quant à un taux de vulcanisation des échantillons et que ces résultats ne donneront qu'une tendance de l'état de vulcanisation de nos poudres et granulats.

### 2.1.5 Conclusion sur l'analyse des poudrettes

Ces différentes techniques d'analyse ont permis de dégager les points suivants :

- l'analyse MEB a permis d'identifier deux types de morphologie des poudres (type A et B). Les poudrettes provenant de Mercurhône présentent un taux de silice en surface supérieur à celui des poudrettes de Granugom. Les analyses EDX rapportent un taux de charge plus fort en surface des types B.
- Les spectres FT-IR montrent une oxydation des soufre plus forte sur les poudrettes Pada1x et Pada3x que PadaN et Granugom, témoignant de l'importance de l'eau dans le traitement SSSE.
- L'analyse DSC montre une revulcanisation plus conséquente des poudrettes Pada.
- Les poudrettes Pada ont une phase soluble plus importante que les autres poudrettes.

Il aurait été intéressant d'obtenir des résultats fiables en EPS (Extraction de la Phase Soluble) afin de pouvoir déterminer le taux de vulcanisation des échantillons et ainsi de lier cet état de vulcanisation avec l'enthalpie de re-vulcanisation étudiée au DSC. De cette manière, une étude relative de la vulcanisation telle que la DSC permettrait d'obtenir une mesure absolue, à savoir le taux de dévulcanisation.

Les tendances des mesures DSC, FTIR et EPS permettent d'envisager un lien entre l'oxydation surfacique (mesurée précisément par FT-IR) et la dévulcanisation (DSC et EPR).

On peut envisager une détermination de la dévulcanisation uniquement par la combinaison de FTIR et DSC, en calibrant ces deux mesures relatives avec un échantillon de taux de vulcanisation déterminée de manière absolue par EPS.

## 2.2 Procédés de mise en œuvre

L'élaboration des composites thermoplastique/GTR s'articule en deux étapes : une phase d'homogénéisation par réalisation d'un compound suivie d'une mise en œuvre par injection. Ces deux étapes sont nécessaires afin d'assurer une bonne répartition des charges GTR au sein des éprouvettes.

Les plaques composées à 100% de poudrettes Pada3x seront mises en œuvre par un procédé de compaction/chauffage.

## 2.2.1 Moulage par extrusion/injection

### 2.2.1.1 Compoundage par extrusion

Le terme "coumpoundage" désigne l'élaboration d'un "compound" qui est un anglicisme employé en plasturgie pour qualifier un produit semi-fini composé de plusieurs phases prêt à être injecté. Il se présente sous formes de granulats sans géométries fixes, souvent obtenus à partir de la découpe de joncs extrudés, où de feuilles comme les pré-imprégnés.

Parmi les matériaux composites élaborés, il convient de différencier les 2 types de matrices utilisées dans la mesure où les mélanges **EVA/GTR** ont été réalisés au sein de l'Institut de Formation Technique Supérieure de Reims (IFTS - Laboratoire d'Analyse de Contrainte Mécanique "LACM") dans le cadre de la thèse de A.Chettah, alors que les matériaux **PP/GTR** ont été conçus en collaboration avec l'ITECH.

Dans les deux cas les compounds ont été élaborés à l'aide d'une extrudeuse dont la principale fonction est de :

- **convoyer** le polymère,
- le **fondre**
- le mettre en **pression** afin qu'il puisse franchir la filière placée à son extrémité.

On cherche à obtenir à la sortie de la machine un débit régulier, avec un matériau de viscosité homogène, à la température contrôlée, et des conditions de production satisfaisantes (débit maximal, consommation énergétique limitée).

Il existe différents types d'extrudeuses :

- monovis
- bimis corotatives
- bimis contrarotatives
- bimis coniques
- extrudeuses étagées

Les extrudeuses sont les machines de mise en œuvre les plus utilisées dans les procédés de transformation en plasturgie. Elles sont utilisées pour la fabrication :

- de granulés (compoundage), ajout d'additifs, de charges, de renforts, de colorants...
- de tubes.
- de profilés.
- de films, feuilles, plaques.
- de corps creux.

Pour notre travail, nous avons utilisé une extrudeuse monovis pour l'élaboration des compounds EVA/GTR et une extrudeuse bi-vis pour les compounds PP/GTR.

### Extrusion des compounds EVA/GTR par une extrudeuse monovis

**Fonctionnement d'une extrudeuse monovis** Une extrudeuse est constituée principalement d'une vis tournant en continu à l'intérieur d'un fourreau chauffé. Les vis sont divisées habituellement en trois sections (figure 2.14 b)) :

- section d'**alimentation** : dans cette zone, le polymère reste solide sous forme de granulés et est amené dans la section suivante.
- section de **compression/fusion** (melt) : dans cette zone les granulés sont compactés et le polymère monte en température et se fluidifie par transfert thermique par conduction du fourreau chauffé.
- section de **pompage** : cette zone permet l'homogénéisation du polymère fondu et si présence de charge, leur homogénéisation au sein de la matrice.

Le polymère *fondu* sort ensuite par la filière qui donnera la forme des joncs qui garderont cette aspect grâce à une trempe directement en sortie de filière qui fixera la forme en rigidifiant la surface du polymère. À la sortie de l'extrudeuse, le polymère doit être le plus homogène possible.

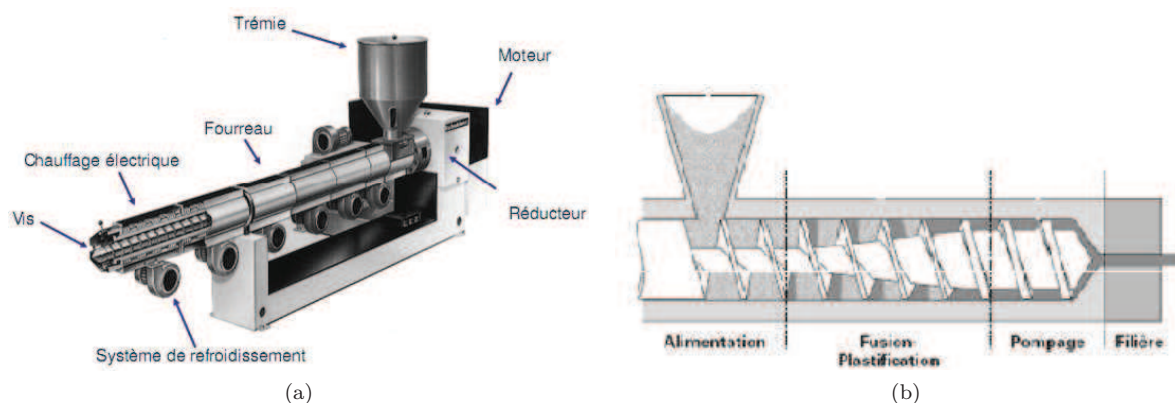


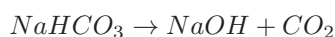
FIGURE 2.14: Extrudeuse monovis

**Compound EVA/GTR** Deux compounds vont être élaborés (C et EA), C sera composé d'EVA et de GTR (Gra), EA consistera en un mélange d'EVA et de  $\text{NaHCO}_3$ . Le mélange C sera utilisé pour la mise en œuvre par injection des plaques EVA-GTR. L'élaboration des plaques poreuses EVA-GTRf nécessitera un mélange des compounds C et EA lors de l'injection.

**La charge** Les poudrettes de pneus incorporées à ce compound sont celles commercialisées par GRANUGOM (Belgique) (Gra) et caractérisées dans le chapitre 2.1.

**La matrice EVA** La matrice doit présenter une assez bonne compatibilité avec la charge mais aussi une faible viscosité à température de travail ( $160^\circ\text{C}$ ) afin de faciliter la dispersion de celle-ci. Le choix de la matrice s'est porté sur le copolymère éthylène acétate de vinyle (EVA Evatane 28Ú40 (ATO FINA))(figure 2.15) constitué d'enchaînements PE hydrophobes et de maillons PVA hydrophiles dans l'espoir d'assurer une bonne compatibilité avec les poudrettes (majoritairement composé de caoutchouc naturel (NR) ,et synthétique styrene-butadiene rubber SBR).

**L'agent d'expansion** L'agent d'expansion mélangé pour le compound (EA, figure 2.19) a pour rôle d'introduire une porosité lors de l'étape d'injection via la réaction génératrice de gaz  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  :



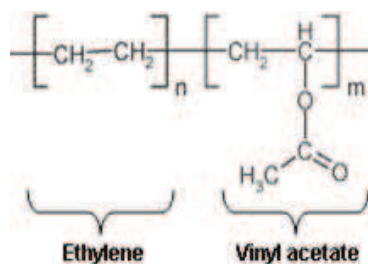
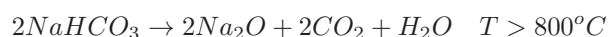
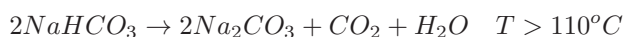


FIGURE 2.15: Acétate de vinyle EVA



**Matériel utilisé** L'étape de mélangeage précédent le compoundage a été effectuée directement en alimentation de l'extrudeuse par 2 trémies indépendantes calibrées au préalable afin de contrôler la composition en sortie.

L'extrudeuse est une extrudeuse mono-vis type Axon BX 25 muni d'une vis à profil "GATE-WAY" représentée figure 2.17, l'extrudé ainsi produit est trempé et refroidi dans un bac d'eau en sortie de filière puis découpé dans un granulateur à couteaux.

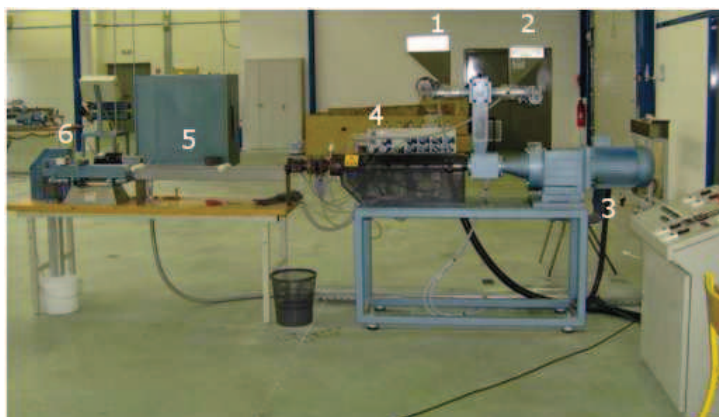


FIGURE 2.16: 1 et 2 : trémie de dosage, 3 : moteur d'entraînement de la vis, 4 : mono-vis, 5 : bac d'eau de refroidissement des joncs, 6 granulateur

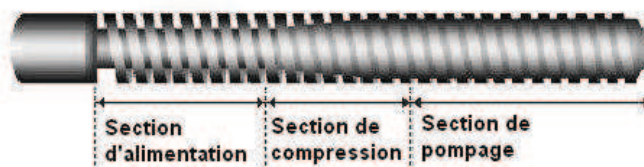


FIGURE 2.17: Vis de type gateway

Après granulation des joncs, on a procédé à un séchage des granulés durant 16 heures à  $60^\circ C$ . Une fois le séchage effectué, les granulés subissent un cycle dans un turbo-mélangeur pendant 5 min à une vitesse de rotation de 300 tr/min ce qui permet la séparation des granulés collés lors du séchage. Après ce mélangeage au turbo, on remarque un léger retrait de la matière donnant aux granulés un aspect géométrique relativement comparable à une sphère (figure 2.18).



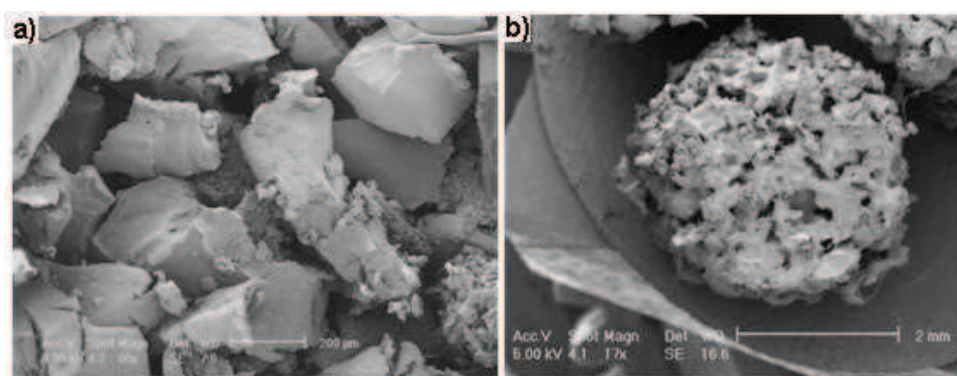


FIGURE 2.18: Micrographe MEB du compound EVA/GTR

Compound (C)		Agent d'expansion (EA)	
GTR (%)	60	NaHCO <sub>3</sub> (%)	30
EVA (%)	40	EVA (%)	70
Température d'extrusion (°C)	160	Température d'extrusion (°C)	120
Vitesse de rotation de la vis (tr/min)	150	Vitesse de rotation de la vis (tr/min)	200
Pression d'extrusion (bar)	45	Pression d'extrusion (bar)	25

(a)

(b)

FIGURE 2.19: Composition des compounds EVA/GTR

**Extrusion des compounds PP/GTR par une extrudeuse bi-vis.** Les matrices PP utilisées (ExxonMobil PP1064L1 et PP7064L1) présentent un indice de fluidité (MFR 16g/10min, 2.16Kg à 230°C) bien inférieur à celui de l'EVA étudié précédemment (MFR 35-45g/10min, 2.16Kg à 190°C) ce qui pourrait générer une mauvaise répartition des charges GTR dans la matrice.

Il existe deux types de problème de mélange : problème de **dispersion** et problème de **distribution** (figure 2.20).

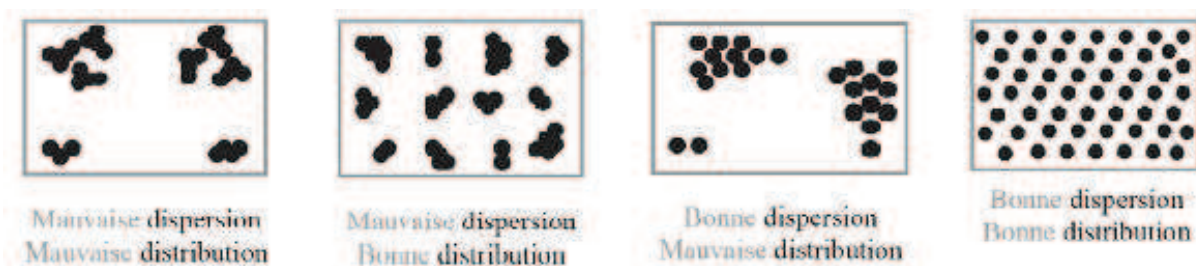


FIGURE 2.20: problèmes de dispersion de charges

Ce phénomène nous concerne d'autant plus que des essais préliminaires effectués par l'ITECH ont montrés que les poudrettes Pada3x présentent une forte tendance à s'agglomérer entre elles et ne se dispersent pas de manière uniforme si l'on procède directement à l'injection en mélangeant les poudrettes et les granulets de PP dans la tremis d'alimentation. C'est pourquoi l'extrusion du compound PP/GTR va être effectué par une extrudeuse bi-vis corotative au profil de vis mettant l'accent sur le malaxage du mélange.

**Fonctionnement d'une extrudeuse bi-vis.** Comme son nom l'indique, la principale différence réside en la présence de 2 vis à l'intérieur du fourreau. Parmi les caractéristiques distinguant les extru-



deuses bi-vis, on peut citer :

- Le **sens de rotation des vis** : les deux vis tournent dans le même sens : vis corotative. Les deux vis tournent en sens inverse : vis contrarotative.
- L'**interpénétration des vis** : elle est déterminée par la profondeur de pénétration du filet de la vis dans le filet de l'autre. Les vis qui ne pénètrent pas dans le chenal voisin sont appelées vis tangentes ou non interpénétrées (tangentielles).

L'extrudeuse de laboratoire sur laquelle nous avons travaillé présente la possibilité d'interchanger les éléments de vis (tronçons) composant le profil qui sont choisis en fonction des mélanges à extruder. Ainsi dans notre objectif visant à obtenir la meilleure dispersion et distribution des charges GTR au sein de la matrice PP, un profil à vis corotatives interpénétrées a été adopté.

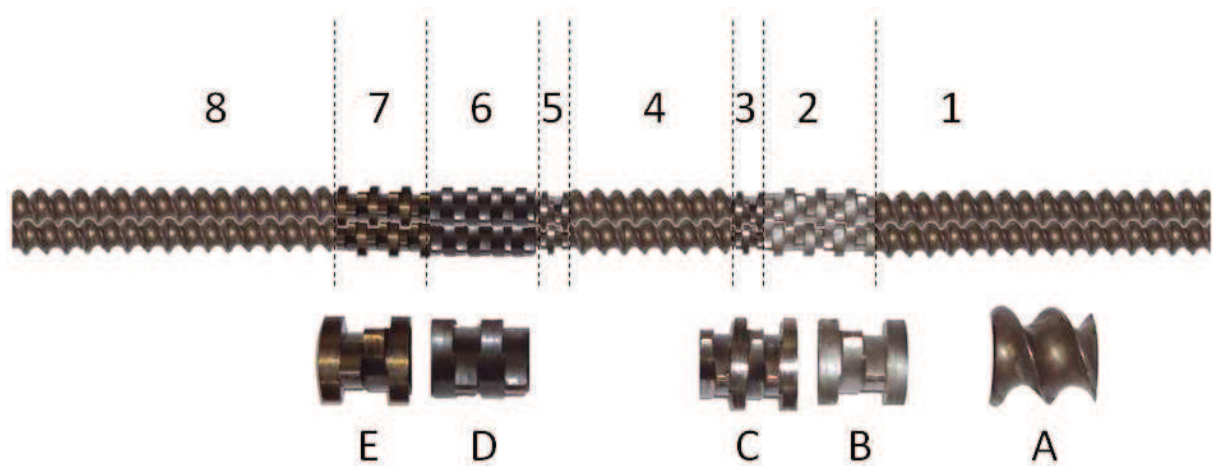


FIGURE 2.21: Profil bi-vis corotatives interpénétrées utilisé pour l'extrusion des compounds PP/GTR

La figure 2.21 présente le profil de l'extrudeuse bi-vis utilisée au sein des locaux de l'ITECH pour l'élaboration des extrudats PP/GTR. On distingue **8 zones** ayant chacune leur fonction propre :

1. zone d'**alimentation** avec des contrefilets à 2 filets **A**. Les granulats sont encore à l'état solide et commencent à fondre.
2. blocs malaxeurs bilobes  $4 \times 60^\circ$  avance **B**, zone de fusion. le détail d'un malaxeur bilobe en corotatif est représenté figure 2.22.
3. blocs malaxeurs bilobes  $6 \times 60^\circ$  avance **C** ,  
Les malaxeurs à  $60^\circ$  assurent à la fois une fonction de **transport** et de **malaxage**, la matière étant complètement fondue à ce stade là.
4. zones d'avance à contrefilets **A**.
5. malaxeurs **C**
6. malaxeurs  $4 \times 90^\circ$  **D**. Les positions  $90^\circ$  sont neutres (ni en avancé, ni en retour), mais ce sont de très bons mélangeurs distributifs, c'est une zone de **malaxage pur**.
7. bloc malaxeurs  $4 \times 60^\circ$  placés en pas inverse ce qui va renforcer le malaxage par la compression du mélange.
8. zone de pompage à double filets d'avance.

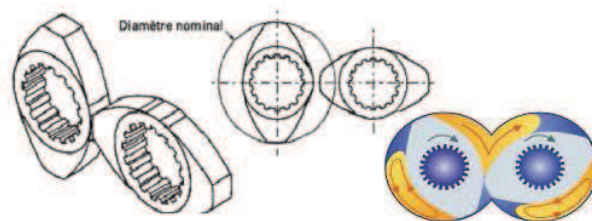


FIGURE 2.22: malaxeur bi lobe co rotatifs

### Compound PP/GTR

**La charge.** La poudrette (Pada3x) utilisée pour ce compound provient de la société Mercurhône, là encore aucun traitement supplémentaire n'a été appliqué.

**La matrice.** La matrice principale est un polypropylène homopolymère isotactique (ExxonMobil PP1064L1) à partir de laquelle seront élaborés les compounds suivants (table 2.4) :

	PP10GTR	PP20GTR	PP35GTR	PP50GTR
PP (%)	90	80	65	50
GTRm (%)	10	20	35	50
Température d'extrusion(°C)	190-225			
Vitesse de rotation de la vis (tr/min)	300			
Pression d'extrusion (bar)	21			

TABLE 2.4: Extrusion du compound PP/GTR

L'extrudeuse utilisée est une bi-vis dont le profil a été décrit dans la figure 2.21. A noter que le profil choisi permet un malaxage/mélangeage fort, d'où la qualification de profil "dur" dans le but d'obtenir le mélange le plus homogène possible tout en séparant correctement les agrégats de poudrettes présents initialement dans le Pada3x.

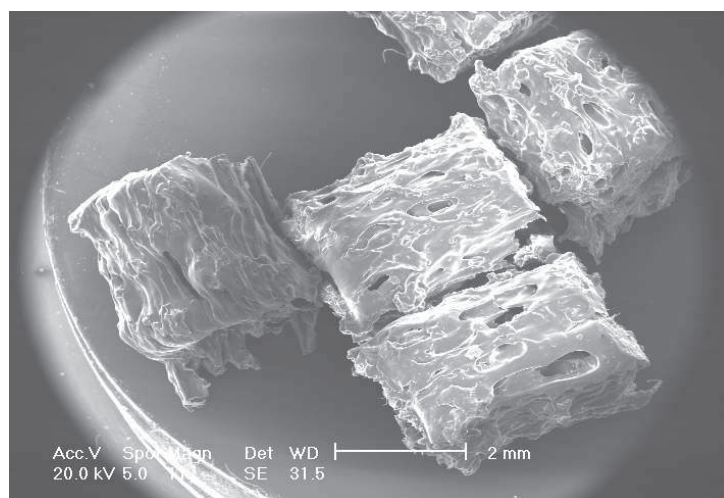


FIGURE 2.23: compound PP/GTR

Les paramètres principaux restent identiques à ceux notés pour le PP seul.

A noter qu'à taux de charge élevé (>30%), on remarque que les joncs sont fragilisés et cassent facilement en sortie de buse, d'où la nécessité d'augmenter la vitesse de la vis de la trémie de dosage (15rpm à 30 rpm) afin d'obtenir des joncs plus épais et plus résistants.

La figure 2.23 présente un cliché MEB d'un granulé de compound. On remarque le sens d'extrusion le long des joncs par la porosité.

Une seconde matrice à base de PP à été testée, il s'agit d'un copolymère PP-PE nucléé noté PPc (ExxonMobil PP7064L) composée de segments PP,PE et EPR (Ethylene Propylene Rubber). Les compounds détaillés table 2.5 ont été conçus à partir de cette matrice.

	PPc	PPc20GTR	PPc20GTR
PPc (%)	100	80	50
GTRm (%)	0	20	50

TABLE 2.5: Extrusion du compound PPc/GTR

### 2.2.1.2 Moulage par injection

Les compounds ainsi élaborés seront injectés après étuvage.

**Théorie de l'injection.** Une presse à injecter a pour but de refondre les granulés issus de compoundage le long d'une vis d'avancement au contact d'un fourreau chauffé. La matière fondue s'accumule au devant de la vis avant d'être injecté par action d'un verin sur la vis de plastification (figure 2.24).

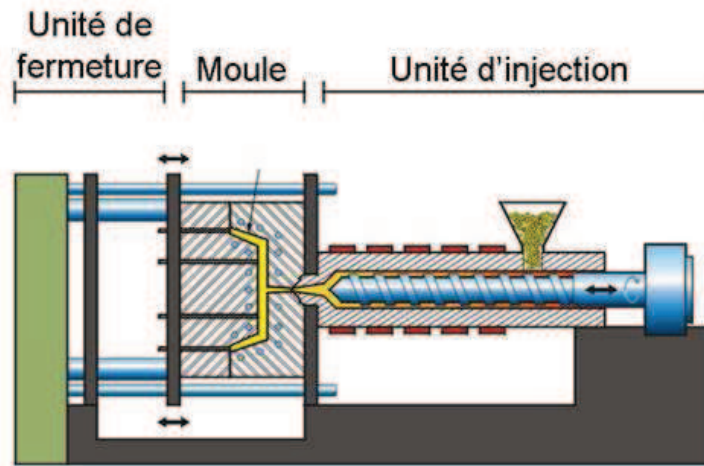


FIGURE 2.24: Presse à injecter

Le processus d'injection se décompose en plusieurs phases comme le montre la figure 2.25 mettant en parallèle l'état de la matière et le palier de la presse correspondant. La figure 2.25 présente la variation de la pression hydraulique au cours d'un cycle d'injection.

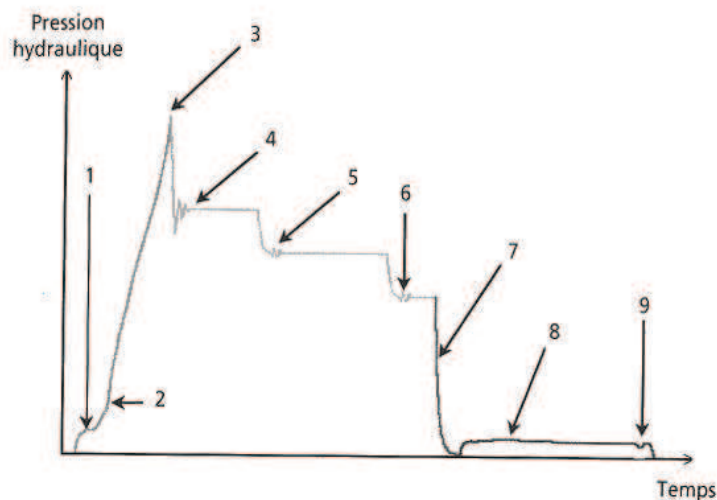


FIGURE 2.25: Variation de la pression hydraulique lors d'un cycle d'injection

On note :

1. Compensation de la succion en début d'injection, la pression mesurée est relative aux frottements de la vis sur le fourreau.

2. Accroissement rapide de la pression d'injection lorsque le front de matière passe les seuils d'injection capillaires. Le verin relié à la vis de plastification pousse la matière accumulée devant la vis afin de remplir le moule.
3. Commutation, fin de l'injection de matière
4. Maintien
5. Maintien
6. Maintien
7. Décompression du matelas de matière en fin de maintien
8. Dosage, la vis de dosage achemine la matière devant elle en reculant. La pression mesurée est la contrepression.
9. Décompression après dosage.

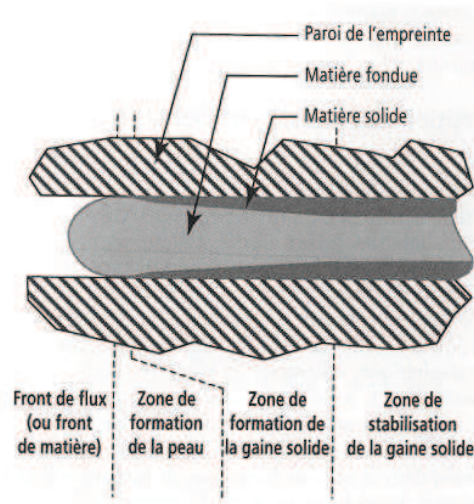


FIGURE 2.26: profil d'injection

La figure 2.26 présente les zones caractéristiques de la progression de la matière dans le moule. On distingue 4 zones distinctes :

– **Le front de flux de matière**

Dans cette zone, la température est approximativement égale à la température d'injection. On a un écoulement en fontaine où la matière circule de l'arrière vers l'avant et du centre du flux vers l'extérieur.

– **Zone de formation de la peau**

Un film de matière amorphe se forme instantanément lors du contact de la matière fondue contre l'empreinte souvent à température ambiante. Pour un mélange chargé, on observe souvent une ségrégation des charges de la peau vers les zones encore fluides, la peau est donc constituée en majeure partie de matrice.

– **Zone de formation de la gaine solide**

Une gaine de matière solidifiée apparaît et s'épaissit progressivement sur la paroi de l'empreinte du moule, réduisant la section de passage de la matière fondue.

– **Zone de stabilisation de la gaine solide**

L'écoulement de la matière dans une section réduite provoque un échauffement qui empêche l'épaississement de la gaine solide au delà d'un certain seuil. Cette zone n'est pas toujours présente selon les vitesses d'injection et l'épaisseur des pièces.

**Défauts dus au moulage.** Comme nous l'avons remarqué précédemment, plusieurs phénomènes complexes mettant en compétition la solidification du mélange et un bon remplissage du moule ont lieu lors de l'injection. Il est donc évident que de nombreux défauts peuvent apparaître. Certains n'ont qu'une importance esthétique, alors que d'autres peuvent fragiliser considérablement l'ensemble de la pièce :

– **bavures**

La bavure (figure 2.27) se présente sous la forme d'une fine couche de matière située là où devrait apparaître une ligne de joint. Ce défaut a pour origine l'infiltration de la matière dans un plan de joint dû à un jeu trop important entre deux éléments d'empreinte ou à une pression dans l'empreinte suffisante pour vaincre l'effort de verrouillage du moule, de part une pression de maintien trop forte ou une vitesse d'injection trop élevée.

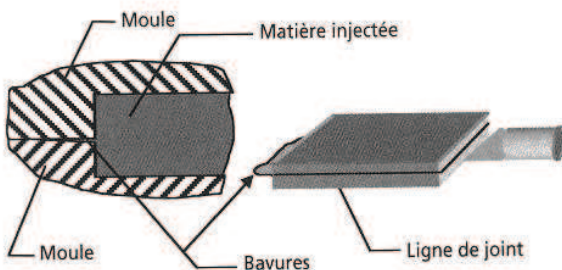


Figure 8.1 – Bavure.

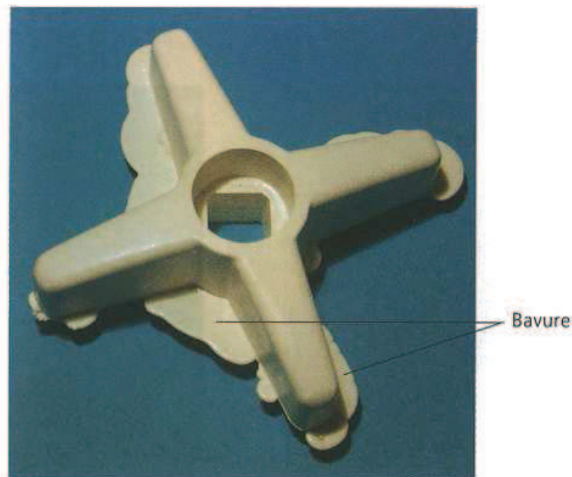


FIGURE 2.27: bavures

– **bulle de gaz**

Ce défaut (figure 2.28) peut apparaître lorsque des gaz (air ou produit de dégradation) ont été mélangés à la matière lors de la plastification. Ce phénomène peut être dû à un profil de température inadapté générant une dégradation, à une contrepression insuffisante voire à une vitesse de rotation de la vis trop élevée. Le compound en lui-même peut être en cause lors d'un étuvage insuffisant. Ce type de défaut dans la masse peut générer la rupture prématurée de la pièce par concentration de contrainte.

– **Givrage**

Durant le remplissage, des micro-bulles de gaz apparaissent à la surface de la pièce. Ces gaz proviennent d'une dégradation de la matière, de la condensation d'eau dans l'empreinte à l'avant du front d'écoulement ou de la présence de vapeur d'eau dans la matière (figure 2.29). Dans la majorité des cas le givrage ne va pas affaiblir mécaniquement la pièce.

– **Etude de la peau**

La formation de la peau vue au paragraphe 2.2.1.2 peut être considérée comme un défaut dans la mesure où elle va générer une hétérogénéité de composition (cristallinité différente pour les semi-



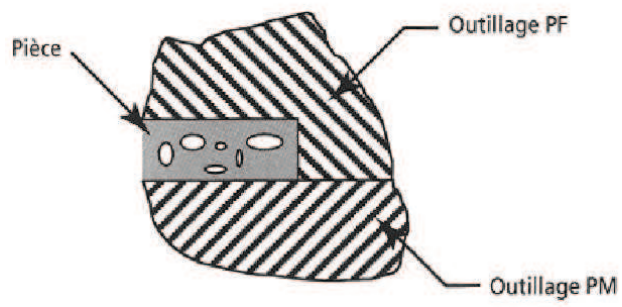


Figure 8.2 – Bulles de gaz.

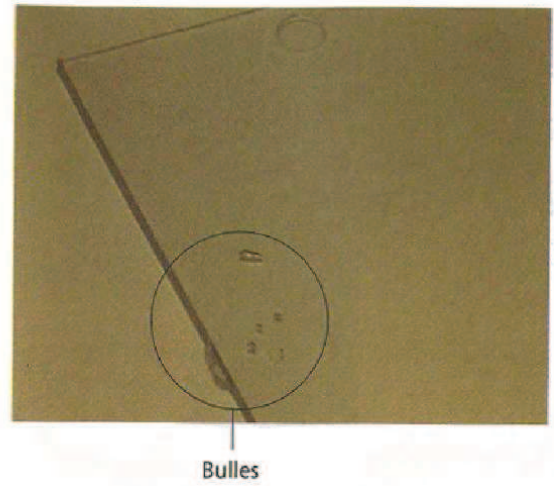


FIGURE 2.28: bulles

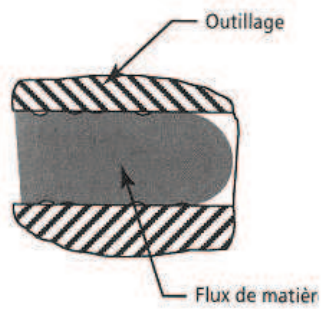


FIGURE 2.29: givrage



crystallins) et des propriétés mécaniques différentes du cœur. Dans notre étude de mélanges chargés, ces différences vont être encore plus importante avec la ségrégation des charges vers le cœur.

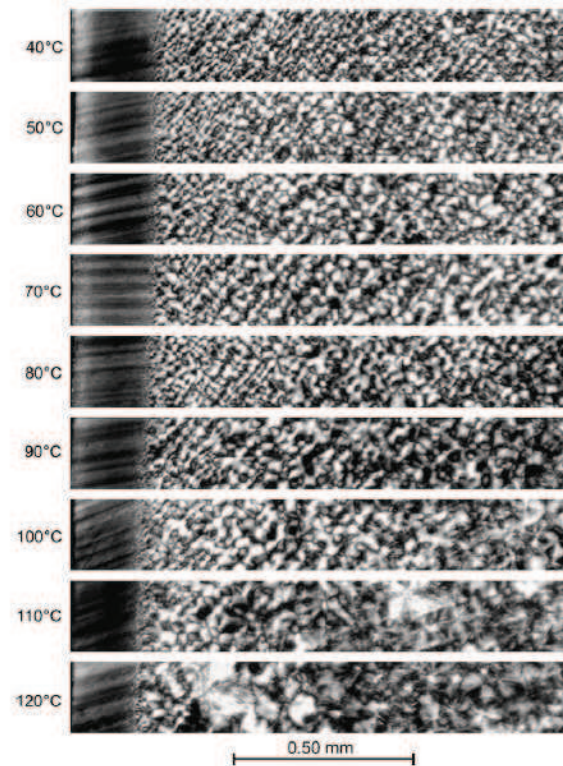


FIGURE 2.30: Effet de la température du moule sur l'épaisseur de la peau pour un  $\alpha - iPP$

Cermak et son équipe [61] se sont intéressés à l'influence de la température du moule sur la morphologie de la section des pièces injectées (Figure 2.30). Ils ont montré que l'augmentation de la température du moule (ou la diminution du gradient thermique) a pour effet de diminuer l'épaisseur de la peau d'un PP injecté, passant de 260 à 180  $\mu\text{m}$ . Ce résultat a été confirmé par Pantani et al. [62], qui expliquent que pour des températures de moule élevées, les chaînes orientées lors de la mise en œuvre peuvent se relaxer plus rapidement. Cermak a également noté que la distribution en taille des sphérolites était plus large pour des gradients thermiques élevés ou des températures de moule faibles (figure 2.30).

### 2.2.1.3 Echantillons EVA/GTR

Les plaques produites à l'IFTS à partir du compound décrit 2.2.1.1 ont été injectées par une presse Billion de type H 260/470 (Température d'injection 160°C) dans une empreinte de dimension 200x200x8mm avec les compositions suivantes (table 2.6) :

Echantillon	GTR(w%)	EVA(w%)	Porosité(v%)
EVA	0	100	0
EVA-GTR	60	40	0
EVA-GTR-f	55	45	20

TABLE 2.6: Composition des plaques injectées

### 2.2.1.4 Echantillons PP/GTR

Deux types d'échantillons ont été injectés (Température d'injection 210°C) à partir des compounds décrits dans le chapitre 2.2.1.1.

1. Des éprouvettes de traction ( NF EN ISO 527 type BB), choc ( dimensions Lxlxh = 110x60x4mm) et DMA (115x12x4mm) injectées à l'ITECH avec une presse Battenfeld 35T.
2. Des pièces moulées "support de calepin" (annexes figure A.2) dans lesquelles seront découpées les éprouvettes de dimensions ( $\phi$ 100x3mm) pour l'analyse acoustique par tube de Kundt.

Ces échantillons seront nommés de la même manière que les compounds :

- **PP** et **PPXXGTR** pour les matrices homopolymères avec XX le taux de charge GTR.
- **PPc** et **PPcXXGTR** pour les matrices copolymères avec XX le taux de charge GTR.

## 2.2.2 Moulage par compression, mise en œuvre des plaques Capla

Le 3<sup>ème</sup> type de matériaux développé à partir de poudrettes de pneumatiques sera composé à 100% de poudrettes fournies par Mercurhône (Pada3x). Ces éprouvettes ont été élaborées au sein de la société Capla (Meyzieux (69) Rhône).

Le procédé est basé sur la simple compression simultanément d'un chauffage des poudrettes.

Pour ce faire, un moule de type *Plunger* donnant une empreinte de dimensions  $15 \times 15 \times 4$  cm a été utilisé. Les poudrettes sont comprimées par une presse hydraulique manuelle à  $100\text{kg}/\text{cm}^2$ , (10MPa), le moule est ensuite scellé par des vis afin de maintenir cette pression. Le chauffage est assuré par une presse chauffante dont la mise sous pression n'a pour seul but que d'assurer le contact entre les parois chauffantes à environ 200°C et le moule. La température choisie correspond à celle de la réaction de re-vulcanisation supposée observée au DSC (chapitre 2.1.2. Deux temps de chauffe ont été testés comme résumé dans le tableau 2.7 ci-dessous.

Pour avoir une bonne adhésion, il est nécessaire d'avoir une bonne mobilité des chaînes de caoutchouc (SBR et NR) en surface afin de favoriser la diffusion et l'interpénétration qui va générer l'adhésion et ainsi d'obtenir un mélange à la porosité la plus faible possible, la mise sous pression (10MPa) favorise l'intimité de la mise en contact des grains (figure 2.31).

Echantillon	Température(°C)	Temps de maintien(min)	Pression de maintien(kg/cm <sup>2</sup> )
CaplaGTR1 CaplaGTR2	200	20	100
CaplaGTR3 CaplaGTR4	200	40	100

TABLE 2.7: capla gtr

Après la question de l'adhésion, reste le problème de la résistance mécanique de ce joint. Il est nécessaire de vulcaniser ces joints (ou re-vulcaniser puisque l'on parle de vulcanisats recyclés), par un chauffage à environ 200°C. On espère par ce procédé re-former les liaisons rompues lors du traitement de la poudre [63] et renforcer les interfaces entre poudrettes en retrouvant les propriétés d'élasticités du caoutchouc vulcanisé.

En résumé, ce procédé est articulé selon deux étapes :

1. **Frittage** : mise sous pression des grains, diffusions des chaînes libres.
2. **Re-vulcanisation** par chauffage, bloquant les chaînes interpénétrées par des pontages.

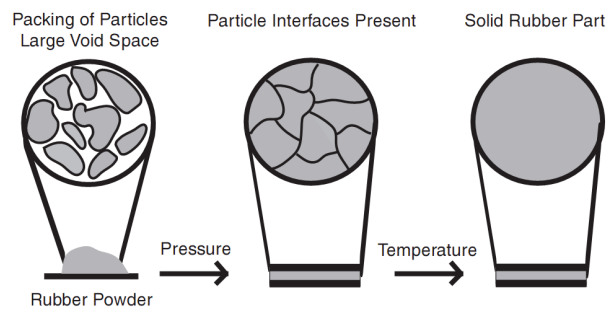


FIGURE 2.31: Procédé HTPS : High Temperature Pressure Sintering [64]

Farris et son équipe [31] ont remarqué que selon les additifs, on pouvait tout aussi bien assister à une re-vulcanisation qu'à une réversion de la vulcanisation. Pour lui, l'adhésion des grains, qu'il qualifie de "frittage" a pour origine la réorganisation des liaisons C-S, mais aussi C-C à haute température.

## 2.3 Caractérisation mécanique des échantillons

On peut différencier nos essais mécaniques en deux catégories :

- Les essais quasi-statiques et monotones (traction)
- Les essais à fréquence variable (DMA, Tube de Kundt)

### 2.3.1 Essais de Traction

Les essais de traction ont été réalisés à l'aide d'une machine Instron munie d'un extensomètre optique. Les vitesses d'allongement vont de 5 à 100mm/min. Cette mesure permet d'accéder :

- Au module de Young  $E$ , calculé comme la pente de la droite passant par deux points de la courbe de comportement entre 0,05% et 0,25% (NF EN ISO 527).
- Au seuil d'écoulement haut  $S_h$  de nos matériaux polymères (figure 2.32).
- A l'allongement à rupture.

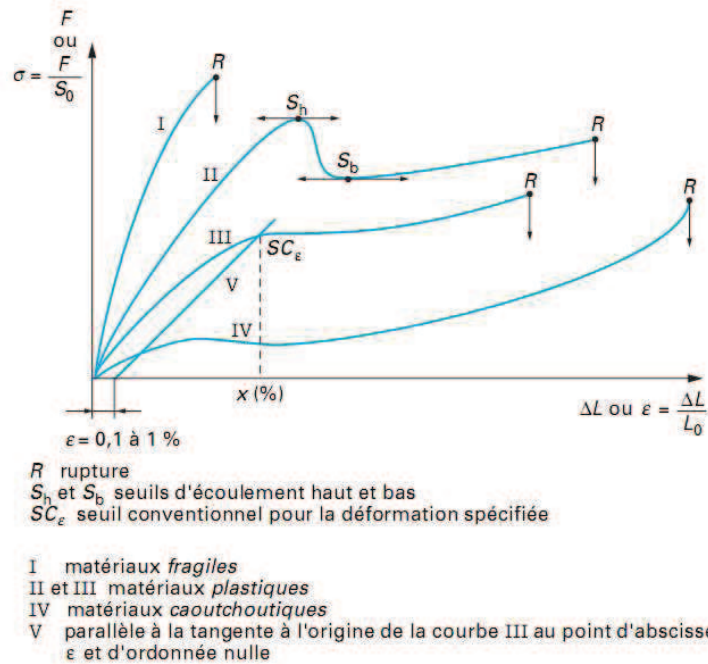


FIGURE 2.32: Courbes de tractions de différents matériaux [17]

### 2.3.2 Analyse mécanique dynamique

La caractérisation mécanique dynamique de nos échantillons passe par une analyse DMA où DMTA (Dynamic Thermal Mechanical Analyser) sur une machine DMA50 issue de 01dB Metravib. Le principe est décrit par la figure 2.33 et se base sur la théorie vue chapitre 1.3.1.3 en mesurant le déphasage entre le déplacement forcé d'un échantillon et la contrainte engendrée pour une excitation en traction-compression.

Les paramètres auxquels on accède par cette mesure sont :

- Le module de stockage, où module de Young réel :  $E'$ .
- Le module de perte, ou module de Young imaginaire :  $E''$ .
- L'angle de perte  $\delta$  et le facteur de perte  $\eta = \tan(\delta)$

Un autre intérêt de l'analyse par DMA est la possibilité d'utiliser une chambre thermostatée afin de descendre en température au dessous des transitions vitreuses de nos polymères afin d'étudier leur relaxations mécaniques (chapitre 1.3.1.4).

En balayant la gamme de fréquence d'excitation de la machine (0-100 Hz) sur des paliers de températures variables, on trace les courbes maîtresses de nos échantillons (chapitre 1.3.1.5).

Les échantillons peuvent être fixés par collage sur des plateaux de compression, où serrés dans des mors sachant que le collage est parfois perfectible à basse température.

Conditions d'utilisation :

- La limite de force applicable de la machine étant de 50N, il convient de dimensionner son échantillon et l'amplitude de déplacement de manière à ce que cette limite ne soit jamais atteinte.

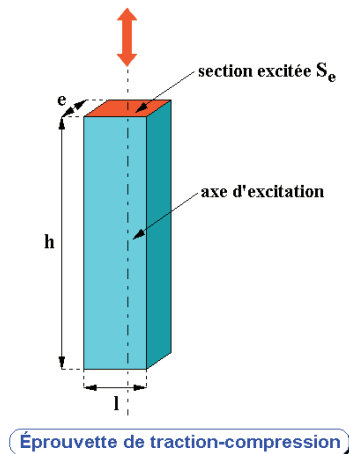


FIGURE 2.33: Schéma de fonctionnement de DMA

- Gamme de module mesurable : la raideur des matériaux à mesurer doivent être éloignés de la raideur machine, sous peine de fausser les mesures. Cette remarque est particulièrement importante pour les matériaux polymères dont la raideur augmente parfois de plusieurs décades au dessous de leur transition vitreuse.

A noter que par défaut le DMTA attend une dizaine de périodes avant d'enregistrer ses mesures à fréquence donnée, et cela afin de s'affranchir de l'effet Mullins vu chapitre 1.4.5.2. L'amplitude étant très faible et constante, on ne rentre pas non plus dans le cadre de l'effet Payne.

### 2.3.3 Essais Choc

Nos échantillons seront soumis à un test de type "chute de masse instrumenté" (Prodemat) muni d'un impacteur hémisphérique de 24mm de diamètre fixé sur un chariot d'impact d'une masse totale de 2300g. L'impacteur est équipé d'un capteur de force piézoélectrique et d'un capteur de déplacement qui consiste en un système cible/détecteur par induction magnétique (figure 2.34).

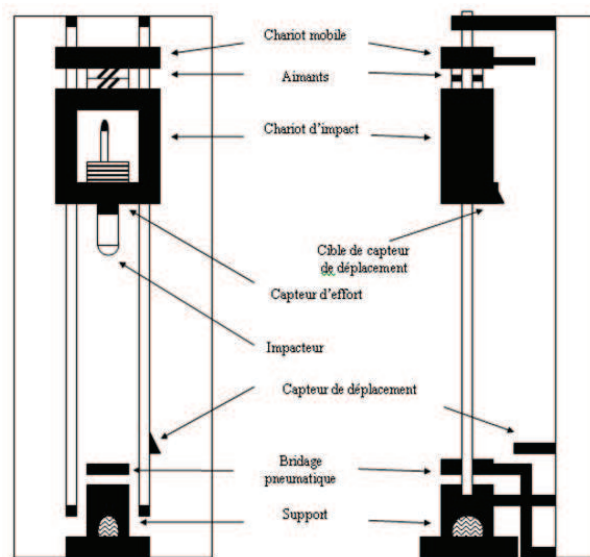


FIGURE 2.34: Schéma d'une machine de choc par chute de masse instrumenté

Comme vu précédemment chapitre 1.3.2.3, l'instrumentation d'un dispositif choc par chute de masse

permettent d'accéder aux graphiques Force VS déplacement et donc à l'énergie amortie en fonction de la flèche par intégration ( et 2.35).

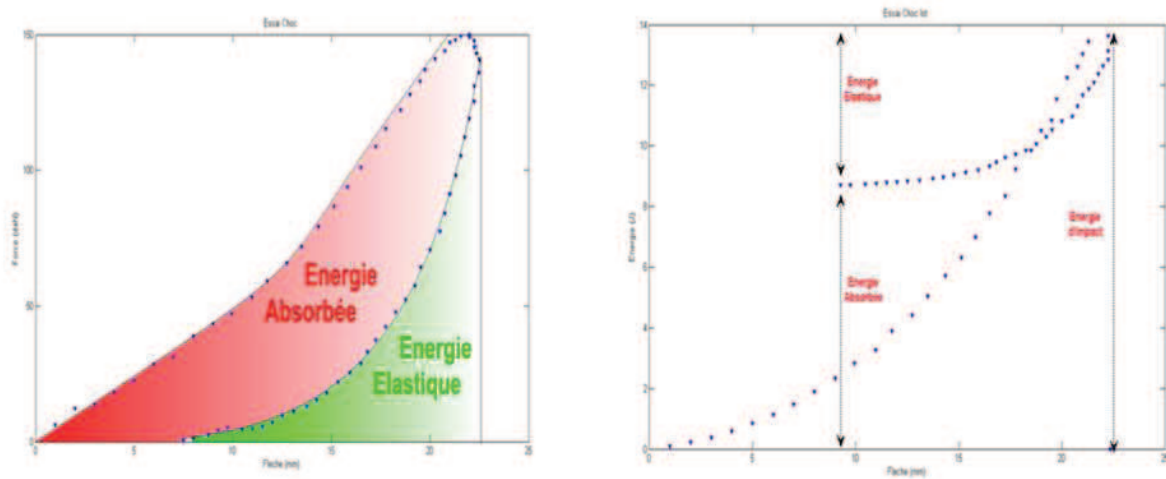


FIGURE 2.35: Mesure des différentes énergies lors d'un essai de choc

On comparera  $E_{imp}$  l'énergie d'impact mesurée avec  $E_{abs}$  ainsi que la flèche maximale  $f_{max}$ . D'autres indices seront également utilisés afin d'évaluer les performances choc en fonction de l'énergie d'impact :

- $\alpha_{choc}$  : La pente de la droite  $E_{abs} = f(E_{imp})$ .
- $A_{choc}$  : L'aire sous la droite  $E_{abs} = f(E_{imp})$ .

### 2.3.4 Caractérisation de l'absorption acoustique

La caractérisation acoustique de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un tube de Kundt (Brüel & Kjaer Type 4206) déjà utilisé dans une thèse précédente [3] en configuration tube large et en utilisant la méthode des 2 microphones afin d'obtenir le coefficient d'absorption des matériaux. La méthode des 2 microphones implique la décomposition de l'onde stationnaire établie au sein du tube par l'association de l'onde incidente  $P_i$  et réfléchie  $P_r$  (figure 2.36).

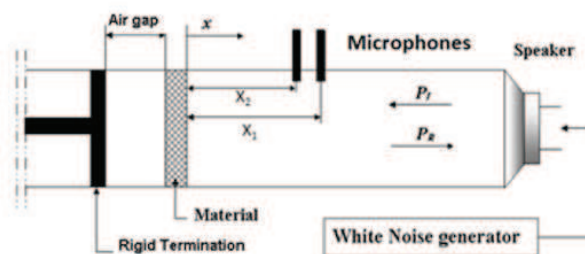


FIGURE 2.36: Schéma d'un tube de Kundt

Les composantes incidentes et réfléchies de l'onde sont déterminées par la relation entre la pression acoustique mesurée par 2 microphones à 2 emplacements différents des parois du tube.

3 fonctions de transferts en fréquence sont calculées :  $H_1$  la fonction réponse globale,  $H_i$  la réponse associée à la composante incidente,  $H_r$  la réponse associée à la composante réfléchie. Le coefficient de réflexion est calculé :

$$R = \left( \frac{H_1 - H_i}{H_r - H_i} \right) e^{j2k(l+s)}$$

Avec  $k$  le nombre d'onde,  $l$  la distance entre le premier microphone et le début de l'échantillon, et  $s$  l'espacement entre les microphones.

Le coefficient d'absorption est alors calculé selon :  $\alpha = 1 - |R|^2$

La configuration tube large du tube de Kundt permet des mesures dans la bande de fréquence 0-1600Hz.



## Chapitre 3

# Etude et analyse des composites EVA/GTR

### 3.1 Caractérisation morphologique et thermique des composites EVA/GTR

La morphologie et le comportement mécanique des composite EVA/GTR a été étudié à partir des plaques injectées à l'IFTS charleville-meziere décrites dans le chapitre 2.2.1.3.

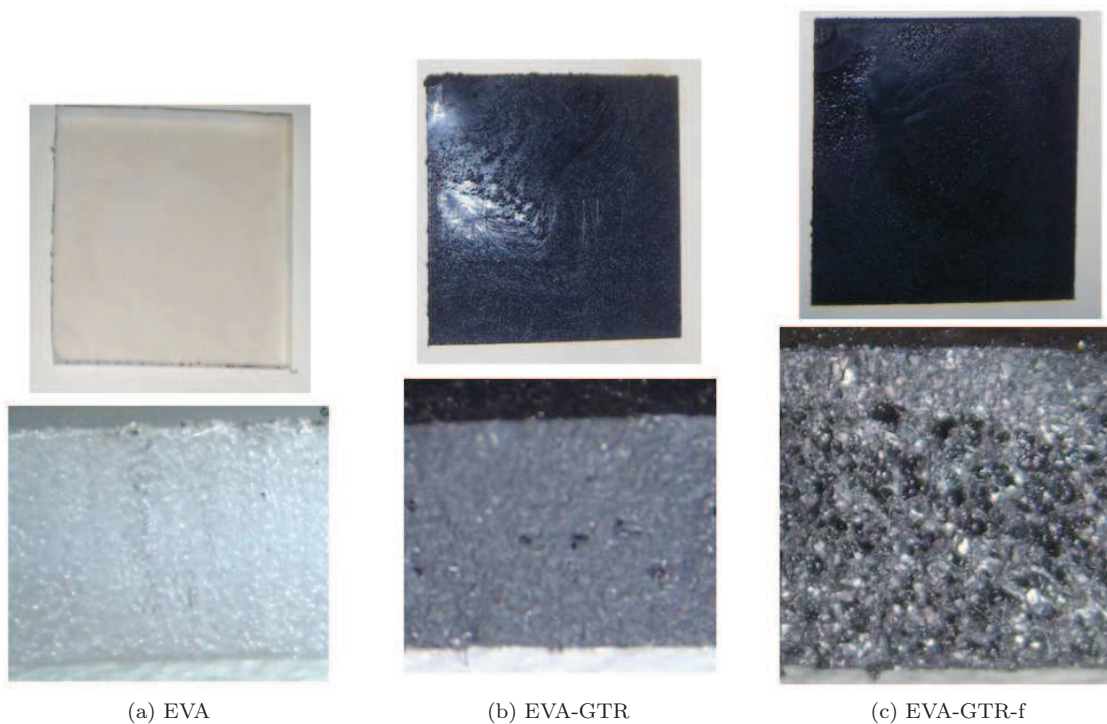


FIGURE 3.1: En haut : vue de dessus des plaques injectées, en bas : vue en coupe

Les plaques chargés présentent quelques défauts visibles sur la surface et en coupe (figure 3.1), on constate en effet quelques bulles dans l'épaisseur de l'échantillon EVA-GTR, ainsi qu'un léger retrait autour du point d'injection pour les deux mélanges.

### 3.1.1 Analyse morphologique MEB

Les sections de l'échantillons EVA-GTR après une découpe à température ambiante et après une rupture sous azote liquide suite à un choc de marteau ont été observés au MEB figure 3.2.

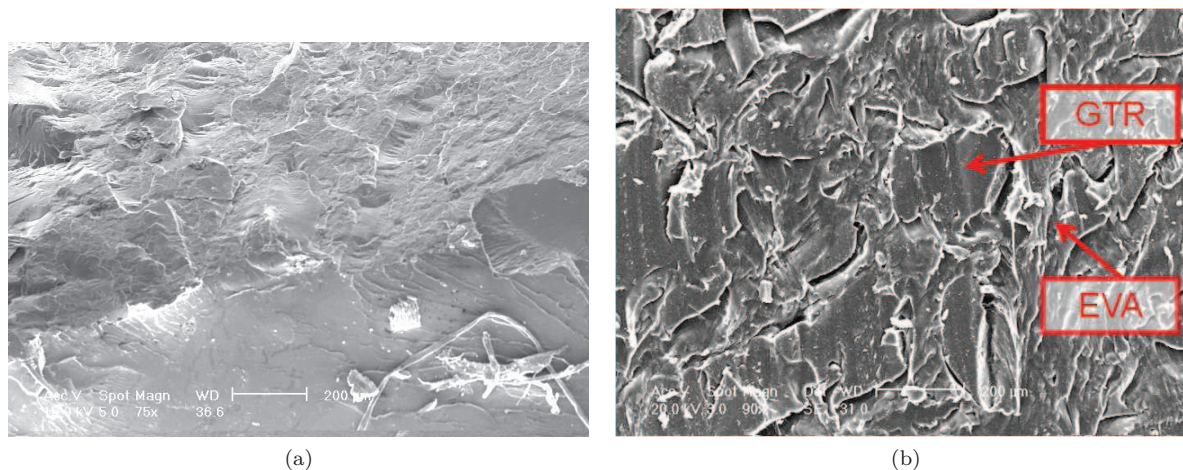


FIGURE 3.2: a) rupture sous azote b) découpe à température ambiante

Les poudrettes ne sont quasiment pas visibles après la rupture à froid du fait que les poudrettes et l'EVA présentent toutes deux une rupture fragile à cette température, très en dessous de leurs transitions vitreuses respectives (cf chapitre 5.1.2). Les grains de poudrettes sont bien visibles sur le cliché 3.2 b) ce qui s'explique par le mode de découpe au cutter à température ambiante sollicitant les interfaces EVA/GTR.

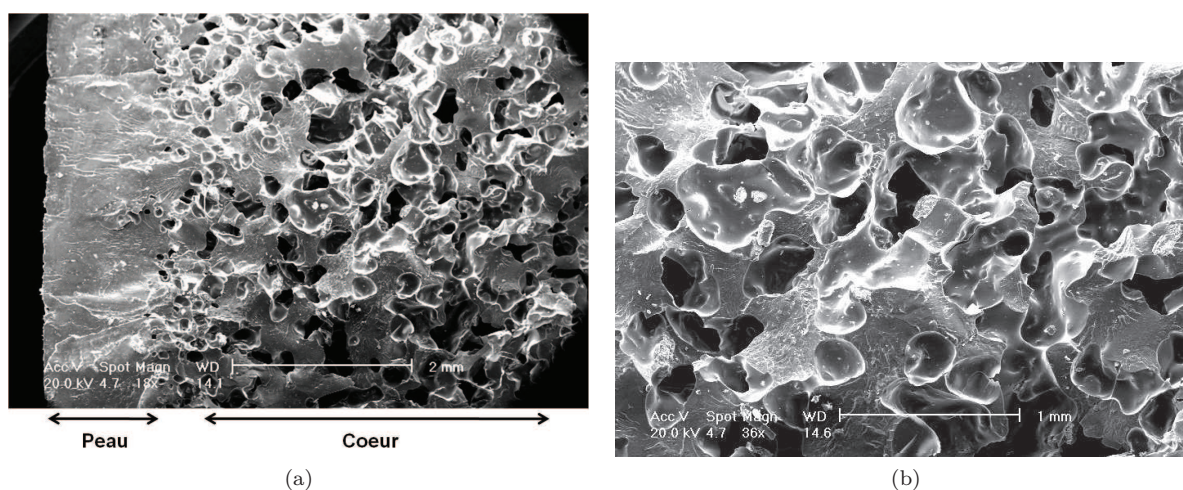


FIGURE 3.3: section de l'échantillon EVA-GTR-f après rupture à froid

La section des plaques expansée EVA-GTR-f après rupture sous azote sont présentées figure 3.3. Ce cliché met en évidence l'épaisseur de la peau (1mm) et le gradient de porosité du centre à la surface. Ce phénomène peut être expliqué par la mauvaise distribution des gaz générés par l'agent d'expansion  $\text{NaHCO}_3$  dans les zones en contact avec l'empreinte où la température chute plus rapidement et la viscosité du mélange augmente. Les gaz se répartiront plus facilement dans les zones restées fluides. On peut considérer en première approximation que la structure de l'EVA-GTR-f s'apparente à une structure de type "sandwich" avec un cœur composé d'une mousse ouverte enfermée entre deux peaux sur les faces extérieures.



les clichés 3.4 montrent des filaments de matrice EVA étirée reliant les grains de GTR et la matrice, indice d'une bonne adhésion entre les charges et la matrice.

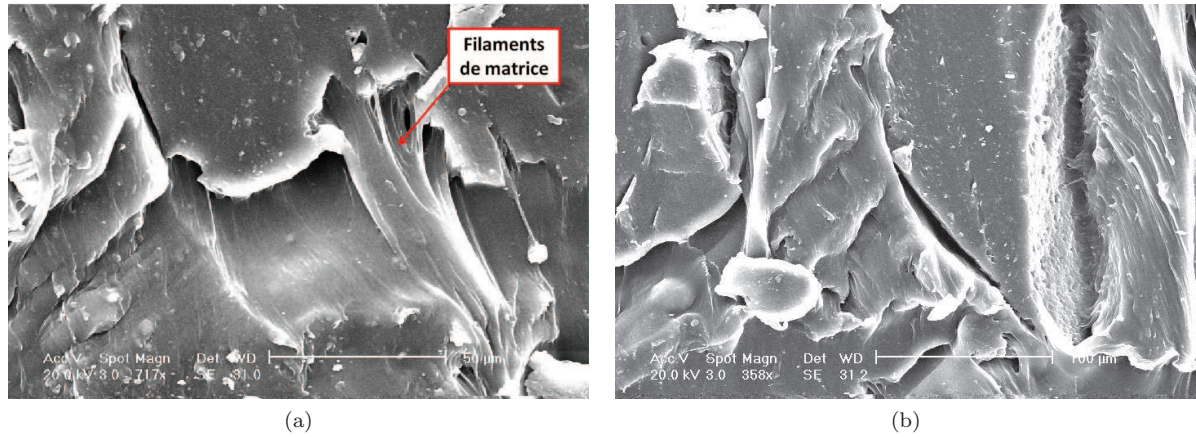


FIGURE 3.4: Mise en évidence de l'adhésion EVA/GTR

### 3.1.2 Analyse thermique (DSC)

L'analyse thermique des échantillons a pour but d'étudier les températures caractéristiques de l'EVA et de la gomme de pneumatique au sein de nos échantillons. La figure 3.5 présente l'analyse DSC des 3 matériaux élaborés à base d'EVA, en rapportant les flux thermiques mesurés au pourcentage massique de l'EVA.

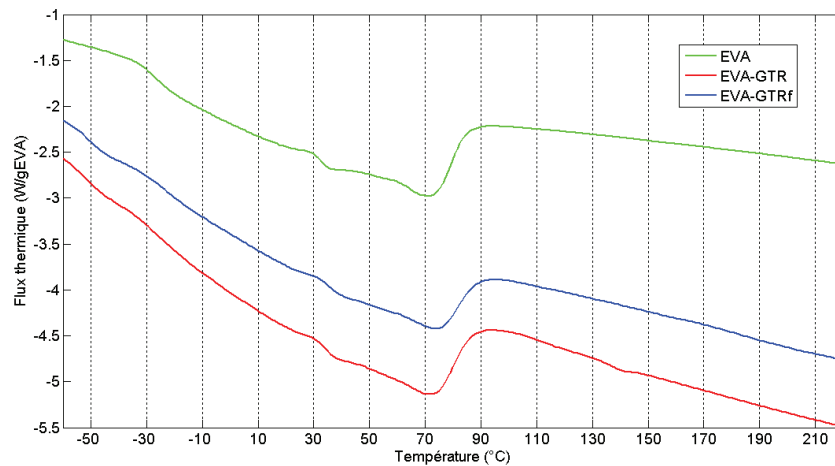


FIGURE 3.5: DSC de l'EVA, des GTR, et des composites EVA/GTR

On s'intéresse aux différences des transitions vitreuses ( $T_g$ ) de chaque composé au sein du composite mesurées par méthode dérivée (figure 3.6). Le  $T_g$  est dans ce cas pris au minimum du pic des dérivées, correspondant au point d'inflexion sur une courbe classique [65].

Les résultats montrent que les températures de transition vitreuse de la gomme recyclée "Gra" sont plus élevés dans les mélanges. Même constatation concernant l'EVA, dont le  $T_g$  associé aux segments vinyl-acétate apparaît plus haut en température dans les mélanges EVA-GTR et EVA-GTRf.

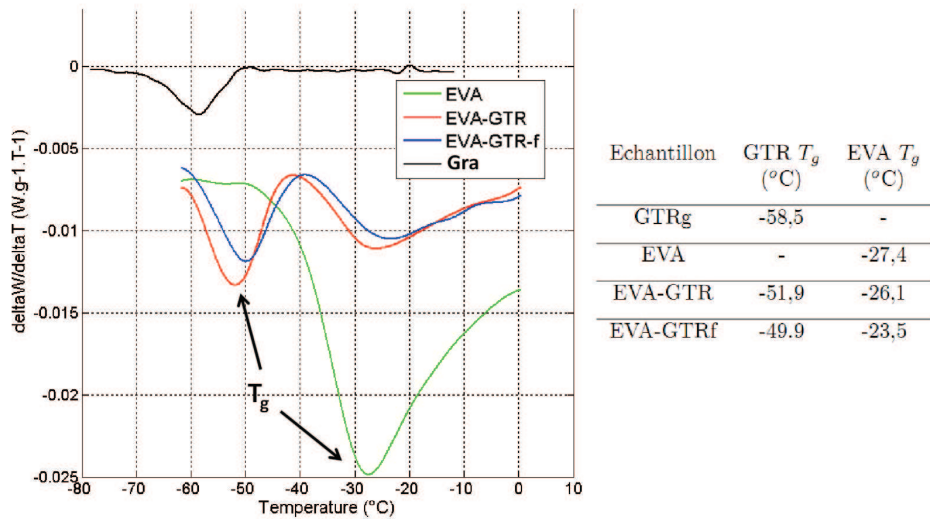


FIGURE 3.6: DSC de l'EVA, des GTR, et des composites EVA/GTR

### 3.1.2.1 Etude de la cristallisation

Le pic endothermique visible sur le figure 3.5 dans la gamme de température 30-90°C correspond à deux phénomènes distincts. En effet Carrot et son équipe [66] ont identifié deux pics correspondants aux deux constituants de copolymère EVA : un pic de fusion des cristaux d'éthylène (110-120°C) et un pic correspondant à l'acétate de vinyle (35-40°C). Ils ont noté que l'augmentation du taux d'acétate de vinyle diminue l'intensité et la température du pic de fusion de l'éthylène, sans influence sur le pic de l'acétate de vinyle. Des mesures effectués par la société THASS [67] sur un EVA à différents pourcentages d'acétate de vinyle donnent les même tendances.

Dans notre cas, le pic de fusion de l'éthylène se situe à 72°C et le pic pour l'acétate de vinyle est localisé à 36°C. Selon Carrot, la présence de deux pics distincts indique un séquencage des segments VA et Ethylene qui ne serait donc plus un copolymère statistique dans notre cas d'étude . Les charges ne paraissent pas avoir d'importance sur l'intensité et la localisation de ces phénomènes thermiques.

## 3.2 Caractérisation mécaniques des composites EVA/GTR

Dans ce chapitre nous allons étudier les propriétés mécaniques de nos composites EVA/GTR. On s'intéressera particulièrement à l'évaluation de l'amortissement et aux relaxations mécaniques associées aux transitions vitreuses.

### 3.2.1 Analyse Mécanique dynamique (DMA)

L'analyse DMA de nos composites EVA/GTR a été effectuée sur des éprouvettes de taille 40x8x10mm dans la gamme de température -80 60°C avec un déplacement imposé de  $10^{-5}$  m. Nous avons travaillé en paliers de températures, sur chacun desquels un balayage fréquentiel de 1-60Hz est pratiqué, cela afin de pouvoir tracer les courbes maîtresses en fréquence ultérieurement.

La figure 3.7 présente le module de stockage et le facteur de perte en fonction de la température.

Sur la courbe 3.7 a), on constate que le module de stockage diminue de 2 décades entre -80°C et la température ambiante.

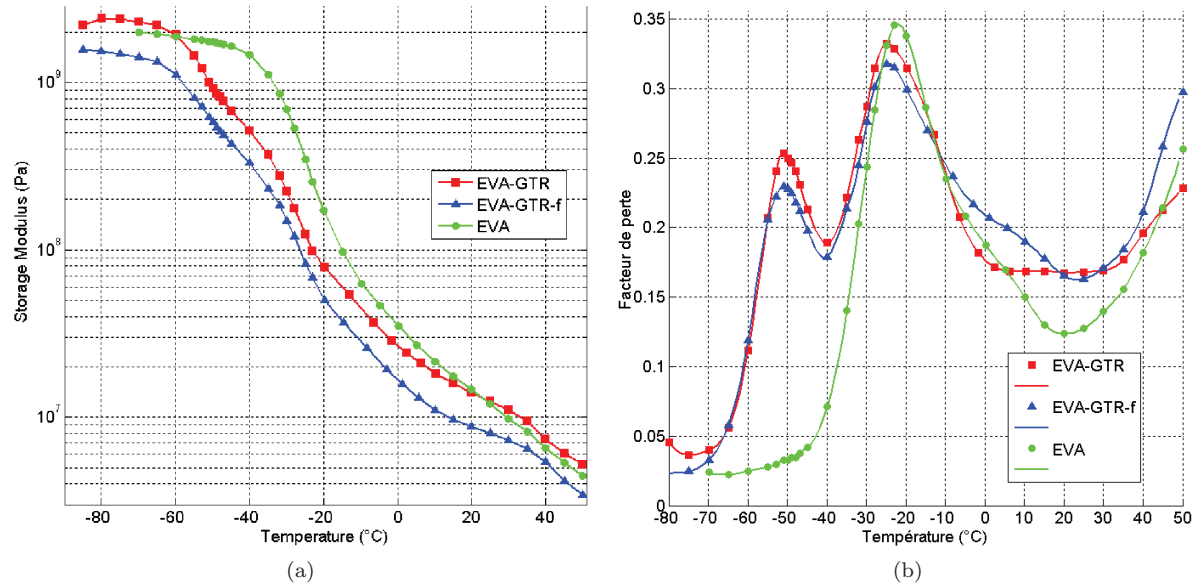


FIGURE 3.7: Courbes DMA à 1 Hz : a) Module de stockage VS température, b) Facteur de perte VS température

L'analyse de la courbe 3.7 b) indique que cette baisse de module est associée à un maximum du facteur de perte, où la relaxation mécanique principale  $\alpha$  liée à la transition vitreuse de l'EVA à  $-22^{\circ}\text{C}$  au maximum du facteur de perte  $\eta$ .

Echantillon	GTR $T_g$ (°C)	EVA $T_g$ (°C)
EVA	-	-22,0
EVA-GTR	-51,0	-25,0
EVA-GTRf	-51,0	-25,0

TABLE 3.1: Caractérisation de la relaxation  $\alpha$  par DMA à 1 Hz

Le même raisonnement est appliqué pour les 2 composites EVA-GTR et EVA-GTR-f et le graphe 3.7 b) montre deux pics distincts à  $-25^{\circ}\text{C}$  et  $-51^{\circ}\text{C}$ . Le premier pic est attribué à la relaxation  $\alpha$  de l'EVA et le second correspond donc à la relaxation  $\alpha$  de la gomme constituant les GTR, les deux relaxations étant liées aux transitions vitreuses respectives.

Conformément aux analyses DSC, on obtient deux pic distincts associés aux  $T_g$  des deux composants de nos mélanges EVA/DSC, témoin de leur non miscibilité.

Les températures de transitions mesurées table 3.1 concordent avec la littérature [68] mais diffèrent des analyses DSC précédentes (chapitre 5.1.2).

En effet, contrairement aux mesures DSC, la température de relaxation  $\alpha$   $T_{\alpha}$  de l'EVA est maintenant supérieure à celle des deux composites. De plus, les  $T_{\alpha}$  des deux composites sont maintenant identiques pour les 2 relaxations.

### 3.2.1.1 Etude de la relaxation

Les énergies de relaxation apparentes ont été calculées par une loi d'Arrhenius en première approximation (chapitre 1.3.1.5), au voisinage de la relaxation  $\alpha$  de l'EVA.

Une étude de la relaxation  $\alpha$  relatée table 4.2 montre des températures de relaxation  $\alpha$  plus basse

Echantillon	Energie d'activation apparente (KJ/mol)	$T_\alpha$ (°C)
EVA	410	-22
EVA-GTR	337	-25
EVA-GTR-f	340	-25

TABLE 3.2: Etude de la relaxation  $\alpha$  de l'EVA

pour les composites EVA/GTR ce qui concorde avec les énergies de relaxation apparentes plus faibles, indiquant une plus faible quantité d'énergie nécessaire à l'activation du phénomène. La relaxation  $\alpha$  correspondant à l'état dans lequel les segments de chaînes polymères ont le plus de mobilité et dont la possibilité de se réorganiser, l'énergie du phénomène est donc directement liée à la mobilité des segments de chaînes et montre ainsi une meilleure mobilité macro-moléculaire des chaînes EVA en présence de charges GTR.

Une explication possible est qu'à la température de transition de l'EVA (-22°C), les charges GTR sont encore très éloignées de leur transition vitreuse (-58.5°C, DSC) et ont encore des propriétés élastomériques similaires à température ambiante et ont une bonne mobilité macro-moléculaire ce qui pourraient faciliter le mouvement des chaînes EVA, dans cet environnement partiellement "souple" (60-40% EVA). Ce mécanisme ne pourrait se produire que si l'adhésion entre la matrice EVA et les charges GTR était suffisante afin de garantir un bon transfert de charge, ce dont nous avons déjà fait le constat dans le chapitre 5.1.1.

Dans une étude concernant un mélange de vulcanisats SBR chargés noir de carbone avec un PP compatibilisé, Lee et son équipe [13] ont constaté une diminution du  $T_g$  du PP, déterminée par DMA, dans le composite qu'ils ont mis sur le compte d'une bonne adhésion entre la phase élastomère dispersée et la matrice plus rigide. Le même constat est fait par Soares et son équipe [?] dans leur étude de mélanges compatibilisés et revulcanisés de GTR et PP.

On note une tendance différente pour les mesures DSC (chapitre 5.1.2) où la  $T_g$  de l'EVA était plus basse que celle des deux composites. Cette différence est à relativiser avec la détermination difficile des  $T_g$  au DSC, même en utilisant la courbe dérivée qui prends la  $T_g$  au niveau du point d'inflexion. La détermination des  $T_\alpha$  au DMA, que l'on peut considérer comme équivalente à  $T_g$  à 1 Hz, est prise au maximum du pic du facteur de perte rendant la lecture moins ambiguë.

On considérera donc les  $T_g$  relevées au DMA comme les plus pertinentes.

### 3.2.1.2 Equivalence fréquence température (WLF)

Dans cette partie, nous allons étudier les courbes maîtresses tracées à partir des balayages en fréquence isothermes.

Comme énoncé précédemment (chapitre 1.5), on s'intéresse particulièrement aux propriétés d'amortissement vibratoire à basse fréquence de nos matériaux.

La partie de la courbe 3.8 que nous allons étudier se situera donc dans la bande de fréquence  $\approx 0-2000$  Hz, et il s'avère que dans cette bande les composites EVA-GTR et EVA-GTRf ont un facteur de perte plus élevé que la matrice EVA seule. Néanmoins, en considérant le fait que nous travaillons avec un composite de polymères non-miscibles (comme le prouve les 2 pic distincts du facteur de perte), les facteurs de translation peuvent s'avérer difficile à déterminer.

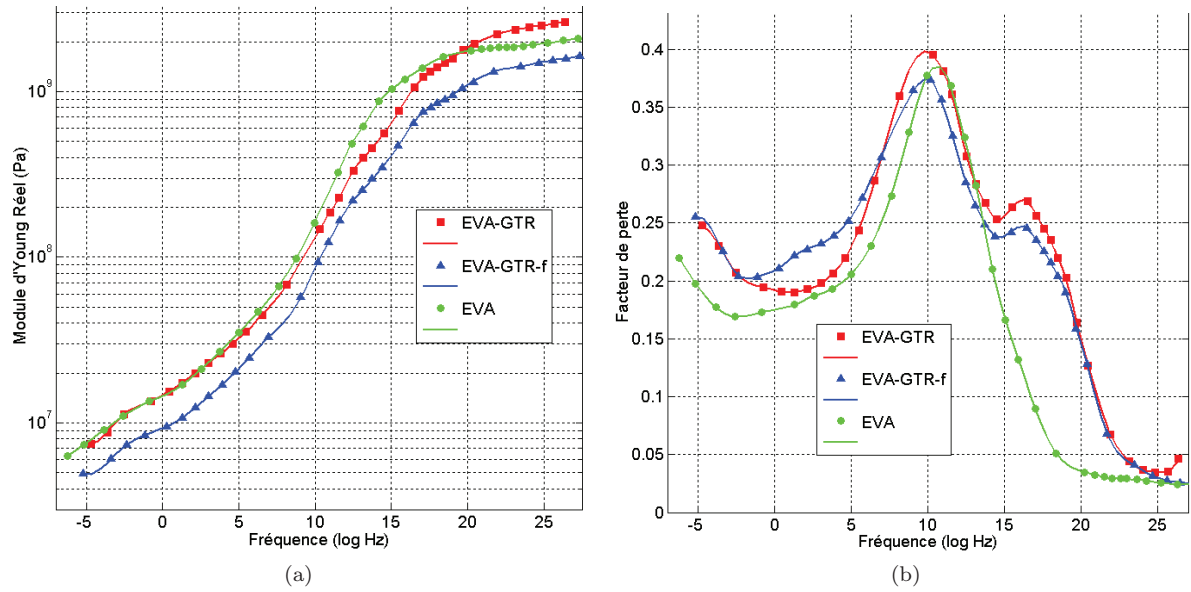


FIGURE 3.8: Courbes maîtresses des mélanges EVA/GTR  $T_{ref} = 20^{\circ}\text{C}$  du : a) Module de stockage, b) Facteur de perte

En conclusion, l'étude dynamique par DMA révèle une meilleure dissipation d'énergie pour une matrice EVA chargée en GTR, en particulier dans la bande 0-2000Hz, et un possible transfert de charge entre la matrice et les renforts d'après l'étude de la relaxation mécanique  $\alpha$ .

### 3.2.2 Performances choc des mélanges EVA/GTR

Les tests de comportement à l'impact ont été réalisés à l'aide d'une machine à chute de masse instrumentée comme décrit 3.2.2 pour des énergies d'impact allant de 10 à 20J.

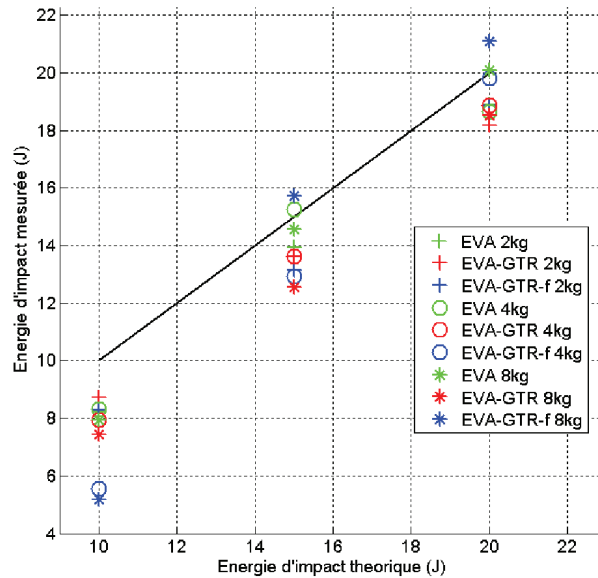


FIGURE 3.9: Comparaison entre l'énergie d'impact théorique et l'énergie réelle mesurée

En préambule, plusieurs configurations ont été testées dans cette gamme d'énergie en jouant sur la masse tombante afin d'estimer la précision des capteurs de force et de déplacement selon les configuration (figure 3.9).



On constate que l'énergie d'impact mesurée diffère de l'énergie théoriquement attendue, la différence est d'autant plus élevée que la masse est importante. Afin de se placer dans une configuration la plus pertinente possible, nous choisirons de travailler avec la masse de 2.3kg, à savoir le chariot d'impact à vide.

### 3.2.2.1 Première configuration de choc

La première configuration de test consiste en l'utilisation classique de la machine, à savoir un échantillon de taille 80x80mm maintenue entre des mors hydrauliques au dessus d'une ouverture circulaire de diamètre 50mm, permettant la déformation de l'éprouvette.

Les résultats sont présentés en fonction de deux indices de performance :

- l'énergie absorbée  $E_{abs}$  en fonction de l'énergie d'impact mesurée  $E_{imp}$  évaluant la capacité générale du matériau à **dissiper** l'énergie.
- l'énergie absorbée relative à la flèche maximale :  $E_{imp-r} = \frac{E_{abs}}{f_{max}}$ , tracée en fonction de l'énergie d'impact  $E_{imp-r}$  mesurée afin de caractériser la **déformation** nécessaire à une même dissipation d'énergie.

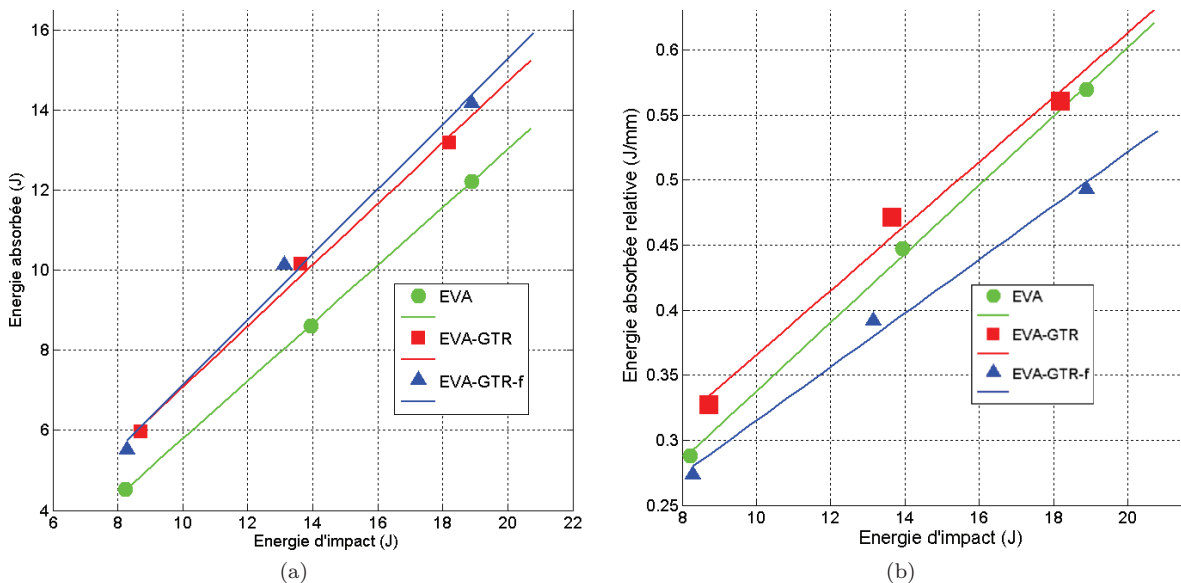


FIGURE 3.10: Choc EVA GTR, première configuration. a) Energie absorbée b) Energie absorbée relative à la flèche max

Les résultats présentés dans la figure 3.10 a) donnent l'énergie absorbée en fonction de l'énergie d'impact lors de la première configuration expérimentale montrent que les échantillons chargés absorbent plus d'énergie que la matrice. Néanmoins, si l'on s'intéresse à la figure 3.10 b), où l'énergie absorbée est maintenant rapportée à la flèche, on s'aperçoit que l'échantillon moussé EVA-GTR-f se déforme beaucoup plus que les échantillons pleins.

### 3.2.2.2 Deuxième configuration de choc

Les éprouvettes sont maintenant placées sur un support rigide en acier d'épaisseur 5mm que l'on peut considérer comme indéformable dans la gamme d'énergie d'essai. Le but est de limiter physiquement la flèche consécutive à l'impact et ainsi de solliciter nos échantillons en compression/choc. L'énergie

d'impact a été réduite dans cette configuration afin d'éviter d'endommager le capteur piezo-électrique de l'impacteur et de ne prendre en compte que le matériau.

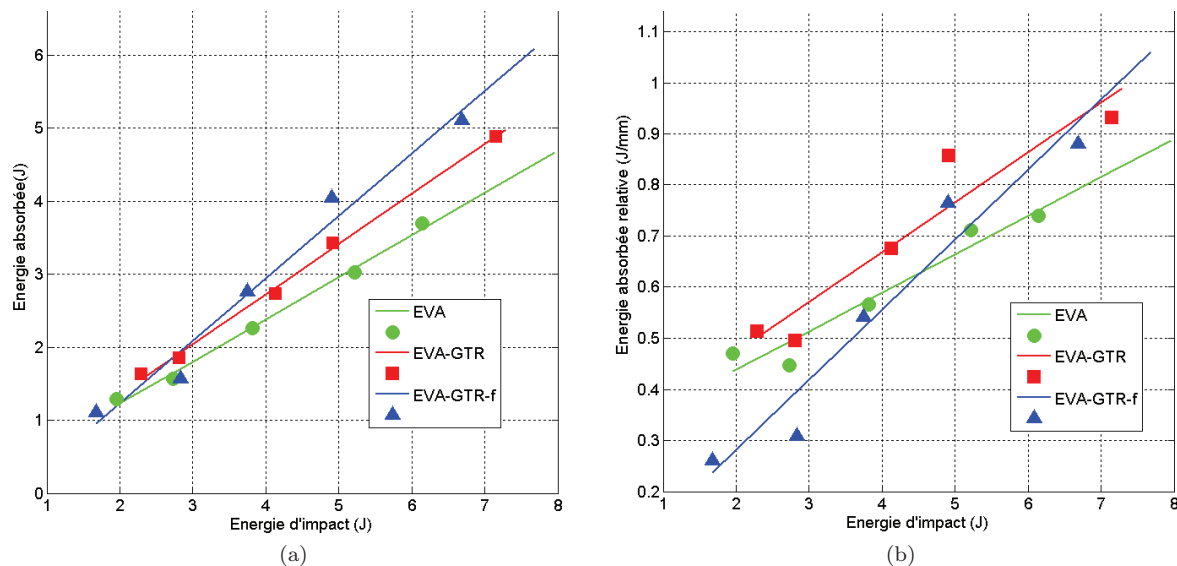


FIGURE 3.11: Choc EVA GTR, deuxième configuration. a) Energie absorbée b) Energie absorbée relative à la flèche max

Les résultats de la deuxième configuration 3.11 a) comparant l'énergie absorbée en fonction de l'énergie d'impact donnent des conclusions similaires à celles obtenues lors de la première série de d'essais. La différence est plus claire concernant l'énergie absorbée relative à la flèche.

En effet, comme le montre la figure 3.11 b), la mousse EVA-GTR-f démontre une faible capacité à absorber l'énergie à faible énergie d'impact, mais ses performances s'améliorent quand l'énergie d'impact augmente, jusqu'à dépasser les deux matériaux pleins.

### 3.2.2.3 Analyse des résultats choc

L'amortissement de chocs est un processus complexe où deux principaux modes de dissipation d'énergie ont lieu au sein du matériau :

1. Un mode **non-destructif et réversible** où les propriétés de viscosité intrinsèque du matériau sont mises en jeu et contribuent à l'absorption d'énergie.
2. Un mode **destructif non réversible** impliquant des déformations plastiques et des propagations de fissures.

Le premier mode s'applique aux chocs à faible énergie, ce qui reste relatif au matériau testé. Les essais sur les matériaux non poreux EVA et EVA-GTR illustrent bien ce premier mode dans la mesure où les échantillons ne sont pas endommagés macroscopiquement et les déformations subies peuvent être considérées réversibles dans un temps de l'ordre de l'heure.

En considérant maintenant le matériau EVA-GTR-f, même si macroscopiquement le matériau paraît intact, des déformations plastiques et des micro-fissures localisées à l'interface EVA/GTR sont envisagées. Pour un matériau à structure cellulaire tel que la mousse EVA-GTR-f, le mécanisme de dissipation d'énergie est différent des mêmes matériaux pleins dans la mesure où l'on a une combinaison de flambement élastique, de plastification au niveau des parois des cellules et de frottement visqueux de l'air

expulsé des cellules, tout cela additionné à la dissipation visqueuses du matériau (chapitre 1.4.8).

Les fortes déformations subies par le matériaux poreux EVA-GTRf dans le premier mode d'impact relaté figure 3.10 incombent à cette structure poreuse. La figure 3.12 montre le type d'endommagement que peuvent subir les cellules du matériau EVA-GTR-f pour un choc  $>20J$ .

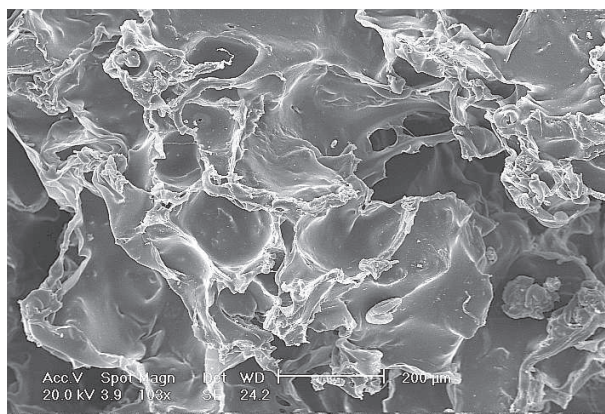


FIGURE 3.12: EVA-GTR-f après rupture choc

En considérant maintenant le deuxième mode d'impact, ce même matériau EVA-GTR-f présente de bien meilleures performances en termes d'énergie absorbée et de déformation pour les énergies élevées.

Une explication simple à ce phénomène est que pour de faibles énergies les cellules ouvertes sont aisément comprimées et donc la mousse se déforme plus que les matériaux pleins pour un même niveau d'énergie, c'est le plateau d'une courbe de compression d'une mousse vue dans le chapitre

Si l'on compare les performances des matériaux pleins, les résultats des deux configurations de tests pointent vers un meilleur amortissement des chocs par le matériau chargé en GTR, ce qui suppose une dissipation visqueuse plus importante puisque l'on est dans le mode de dissipation 1. Si l'on fait abstraction de la déformation induite par le choc, l'échantillons poreux EVA-GTR-f est celui qui présente les meilleures propriétés d'amortissement, ce qui est attribué aux multiples mécanismes de dissipation d'énergie possibles au sein d'une telle structure.

Ce type de matériau pourrait être envisagé en tant que revêtement de sol en raison de leurs bonne résistance à l'impact et leur capacité à se résorber après un choc, même si le matériau de type mousse a tendance à plastifier plus facilement.

### 3.2.3 Etude acoustique

Les éprouvettes testées sont des disques de 10mm de diamètre et 8mm d'épaisseur. La bande de fréquence de mesure est 0-1600 Hz en configuration tube large pour 4 lames d'air différentes.

#### 3.2.3.1 Résultats d'absorption acoustique

Les résultats des mesures du coefficient d'absorption par tube de Kundt ( 3.13) montrent une légère augmentation du coefficient d'absorption pour les matériaux chargés comparés à la matrice seule. Les valeurs sont globalement faibles, autour de 0.1, dans la bande de fréquence étudiée. Le pic d'absorption aux alentours de 200Hz correspond a un mode de transmission modal où une résonance à lieu à la fréquence propre des échantillons au premier mode de flexion [1 1] des disques (cf 1.3.2.4), le deuxième pic est attribué au deuxième mode de résonance.

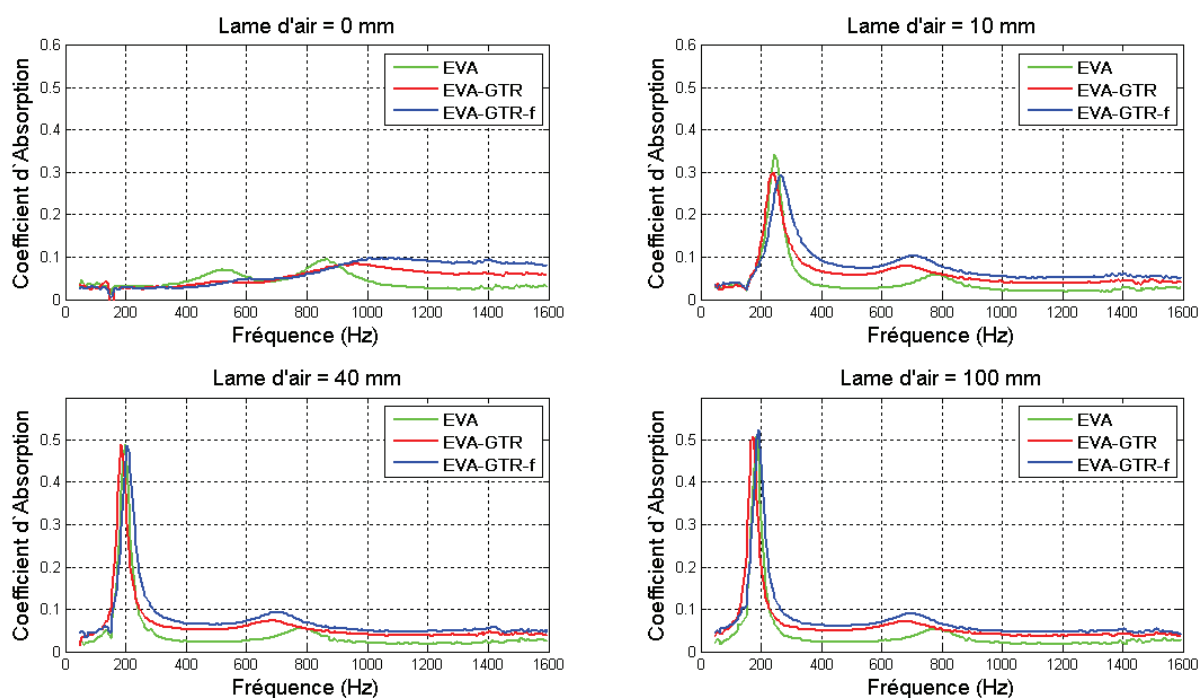


FIGURE 3.13: Coefficient d'absorption en fonction de la fréquence

On peut voir nos éprouvettes comme un système masse-ressort en oscillation forcée et nous pouvons donc évaluer les propriétés d'amortissement de nos matériaux en étudiant cette résonance. On constate un élargissement du pic de résonance pour le matériau EVA-GTR-f ce qui serait synonyme d'un meilleur amortissement vibratoire. Si l'on considère la totalité de la bande de fréquence mesurée les échantillons chargés ont un niveau d'absorption légèrement supérieur à la matrice seule. Le fait que notre matériau à structure cellulaire ne montre pas un profil similaire aux mousses acoustiques est dû à la peau en surface, acoustiquement opaque, empêchant la pénétration de l'onde incidente au sein du réseau de cellules ce qui aurait permis de mettre en jeu les mécanismes d'absorption vus chapitre 1.3.2.4.

### 3.2.4 Conclusions sur les propriétés mécaniques des composites EVA-GTR

La ligne directrice de notre travail restant l'évaluation de l'amélioration des propriétés amortissantes d'une matrice thermoplastique, il est aussi important d'identifier les mécanismes de dissipation mis en jeu dans les divers moyens de caractérisations de notre démarche expérimentale. Le but étant de pouvoir corréler les résultats expérimentaux issus de modes de sollicitations très différents entre eux que sont le DMA le choc et l'absorption acoustique.

#### 3.2.4.1 Microstructure et interface

L'étude dynamique par DMA a mis en évidence le bon transfert de contrainte entre les charges GTR et la matrice EVA. Ce résultat est confirmé par la microstructure observée au MEB révélant une relativement bonne adhésion entre les deux phases distinctes du composite. Les clichés de l'échantillon poreux ont montrés la présence d'une épaisse peau en surface impliquant l'impossibilité de pénétration de l'onde acoustique au sein de la tortuosité des cellules du cœur, ce qui explique les faibles différences d'absorption acoustique entre ce matériau poreux et les autres échantillons non poreux. La structure cellulaire permet néanmoins de meilleures performances à l'impact.

### 3.2.4.2 Mécanismes de dissipation

Cette campagne d'essais a mis en valeur deux principaux mécanismes de dissipation d'énergie vibratoire et choc : les effets visqueux et la déformation plastique.

#### – Les effets visqueux :

Plusieurs moyens de caractérisation dynamiques ont été utilisés et il a été démontré précédemment qu'ils peuvent caractériser la dissipation visqueuse de nos échantillons. En effet, outre le DMA particulièrement adapté à la caractérisation de la viscosité, les tests acoustiques et chocs à basse énergie sont aussi pertinents pour constater l'amortissement visqueux des matériaux non poreux.

Les résultats des tests d'impacts ont révélé que la présence de charges GTR permet une dissipation visqueuse plus importante. L'amélioration de la dissipation par effet visqueux est aussi visible dans le léger élargissement du pic de résonance acoustique pour les échantillons chargés. De plus, la comparaison de la moyenne des coefficients d'absorption acoustique dans la bande de fréquence 0-1600Hz est cohérente avec la comparaison des facteurs de pertes de chaque échantillon mesurés dans la même bande de fréquence.

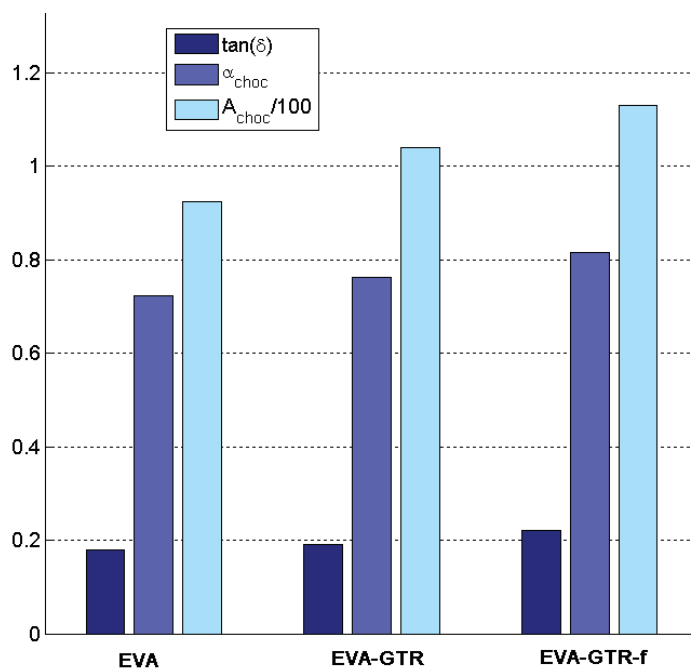


FIGURE 3.14: Comparaison des indices d'amortissement au DMA et choc en configuration 1

Les temps caractéristiques des impacts sur appliqués à nos composites EVA/GTR sont de l'ordre de 20-40ms, ce qui correspond à une fréquence d'excitation entre 25 et 50 Hz. Dans le but de comparer la résistance à l'impact avec les propriétés d'amortissement dynamiques par DMA, la figure 3.14 compare les facteurs de perte pris à ces fréquences du choc avec les deux indices de l'amortissement choc  $\alpha_{choc}$  et  $A_{choc}$ , respectivement la pente et l'aire sous la droite  $E_a bs=f(E_i mp$  en configuration 1). On constate une augmentation proportionnelle de l'amortissement choc en parallèle d'une augmentation du facteur de perte. On peut donc en déduire que le mécanisme d'absorption principal de l'énergie d'un choc en configuration 1 est de type visqueux pour ces matériaux là.

#### – Déformation plastique

La déformation plastique n'a été constatée que pour les impacts aux plus hautes énergies (15-20J). Dans le cas des échantillons pleins (EVA et EVA-GTR) la déformation était réversible au contraire du matériau poreux EVA-GTR-f dont les dommages étaient permanents pour des énergies similaires. Les observations au MEB sur ces échantillons ont révélé l'endommagement de la microstructure avec le déchirement des parois des cellules. Ce mode de dissipation d'énergie explique les meilleures performances au choc de ce type d'échantillon. Il n'est néanmoins probable que des déformations plastiques locales à l'interface GTR/EVA participent aussi à l'absorption d'énergie pour l'échantillon EVA-GTR.

### 3.3 Conclusions de l'analyse des composites EVA/GTR

Plusieurs points ressortent de la caractérisation des mélanges EVA/GTR :

- L'interface entre la matrice EVA et la charge GTR est bonne ; l'enrobage des charges GTR par la matrice et l'adhésion sont satisfaisantes. Le matériau expansé présente une forte hétérogénéité dans la section avec une organisation rappelant une structure sandwich.
- L'étude des variations des températures et des énergies des relaxations mécaniques associées aux transitions vitreuses des deux composés concluent quant à une interaction entre les charges et la matrice au niveau macro-moléculaire.
- D'un point de vue mécanique, l'ajout de GTR à une matrice EVA améliore les propriétés d'amortissement dynamiques et de résistance au choc. L'étude des résultats des différents moyens de caractérisation ont permis une première approche dans la compréhension de l'influence de la structure micro et macroscopique sur les propriétés dynamiques et choc en isolant les principaux mécanismes de dissipation d'énergie pour chacun des matériaux. Il ressort que les effets visqueux peuvent jouer un rôle important, non seulement pour l'amortissement vibratoire, mais aussi pour les chocs à basse énergie.
- La structure de l'échantillon expansé permet d'accéder à de meilleures performances d'absorption d'énergie choc et vibratoire. Néanmoins, la peau en surface de l'échantillon empêche une meilleure absorption acoustique que l'on était en droit d'attendre d'un matériau poreux.





## Chapitre 4

# Etude et analyse des composites PP/GTR

### 4.1 Caractérisation morphologique et thermique des composites PP/GTR et PPc-GTR

#### 4.1.1 Défauts de moulage

Dans cette partie nous allons caractériser la morphologie des éprouvettes réalisées selon le procédé d'extrusion/injection vu dans le chapitre 2.2.1.4.



FIGURE 4.1: Vue de dessus des différentes éprouvettes à base de PP et de mélange PP/GTR, a) Traction b) Choc c) Calepin (acoustique)

La figure 4.2 met en évidence le phénomène de givrage présent sur la surface des éprouvettes de traction, de choc et acoustique. En outre des coupes transversales on montré la présence de bulles dans la section, souvent proche du point d'injection.

On s'intéressera à la répartition des poudrettes dans les éprouvettes dans le paragraphe suivant.

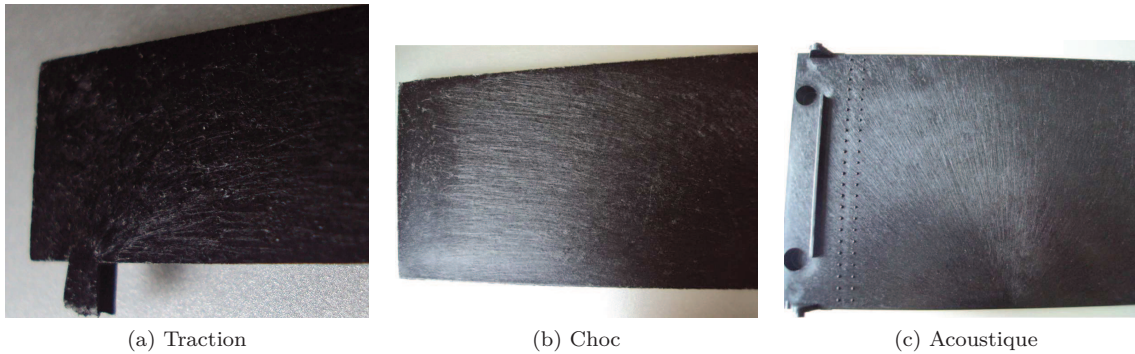


FIGURE 4.2: Givrage en surface des composites PP/GTR moulés

### 4.1.2 Analyse morphologique MEB

On étudiera, dans un premier temps, les profils de rupture par choc cryogénique (marteau), puis les faciès de rupture suite aux essais de traction, pour nous intéresser ensuite à la rupture suite à un impact à température ambiante (Energie  $E_{imp} = 15$  J). La variété de conditions de ruptures va permettre d'étudier le comportement de l'interface PP/GTR dans différentes conditions. Ces analyses de sections vont aussi aider à mettre en évidence les différents défauts structurels internes des éprouvettes, tels que des inclusions où la présence d'une peau.

On étudiera dans un premier temps les mélanges à base de PP homopolymère avant de considérer la matrice copolymère PPc.

#### 4.1.2.1 Mélanges PP homopolymère/GTR

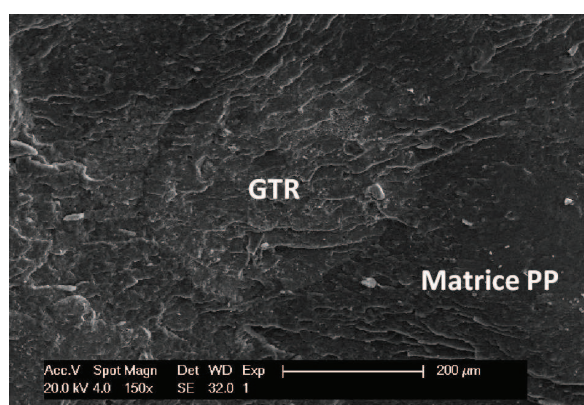
**Profil de rupture cryogénique** Les clichés 4.3 présentent les sections des pièces moulées après rupture suite à un choc sous azote liquide à l'aide d'un marteau. A cette température les deux phases du composite sont bien en dessous de leur transition vitreuse entraînant une rupture fragile des deux composés. De cette manière, on obtient un faciès de rupture net permettant d'apprécier les interfaces PP/GTR pour des compositions de 20% et 50% de taux de charge.

Sur le cliché 4.3 a) correspondant à un échantillon chargé à 50% en GTR, on peut distinguer un grain de poudrette apparaissant plus clair que le reste de la matrice. Cependant ces grains sont difficile à distinguer ce qui témoigne de l'intimité du contact PP/GTR, les fissures traversent indifféremment la matrice et les charges. Le cliché 4.3 b) présentant une composition moins chargée (10%) montre un grain de type A dont la rupture n'est pas en prolongement avec celle de la matrice. L'agrandissement proposé sur le cliché 4.3 c) confirme l'affinité du PP et de la charge GTR dans la mesure où l'on remarque des filaments de matrice, adhérant à une charge de type A dans ce cas là.

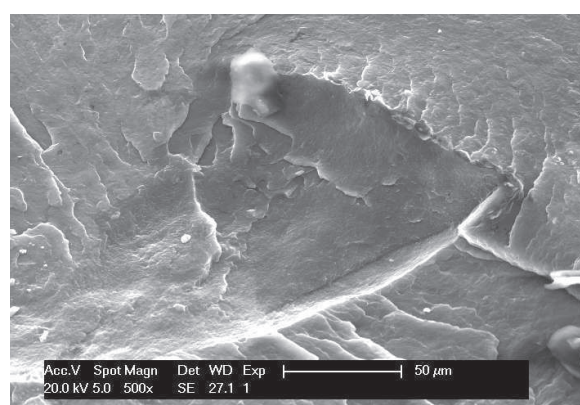
Lors du refroidissement du mélange après injection, plusieurs phénomènes pourraient induire des contraintes résiduelles :

- Le retrait de la poudrette et du polymère se refroidissants.
- La cristallisation du PP qui va augmenter sa compacité et donc le rétracter encore.

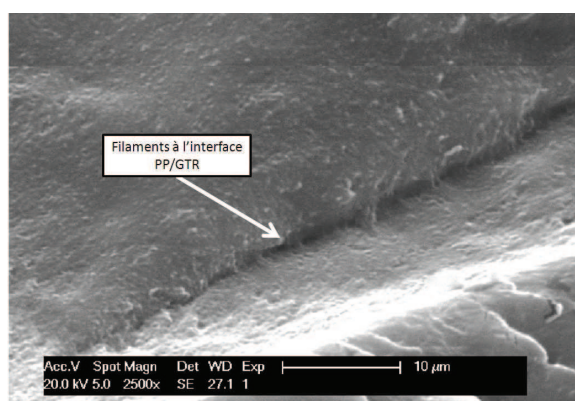
Ces phénomènes pourraient conduire à la création de vides aux interfaces PP/GTR s'il n'y avait pas d'adhésion interfaciale or ces dernières sont très intimes comme vu précédemment.



(a) PP50GTR



(b) PP10GTR



(c) PP10GTR

FIGURE 4.3: Faciès de rupture cryogénique



**Profil de rupture après un essai de traction** On s'intéresse maintenant aux faciès de rupture en traction à température ambiante.

Le cliché 4.4 a) observé sur une éprouvette chargée à 50% montre un faciès de rupture ductile avec plusieurs zones distinctes où l'étirement/écoulement du polymère est plus ou moins marqué. La zone de droite du micrographe 4.4 montre une zone faiblement déformée.

Les clichés 4.4 b) et c) montrent que le PP se déforme plastiquement autour des charges GTR avant rupture. L'étude de l'interface sera détaillée ultérieurement.

Une peau d'environ  $250\mu\text{m}$  est visible sur la figure 4.4 d).

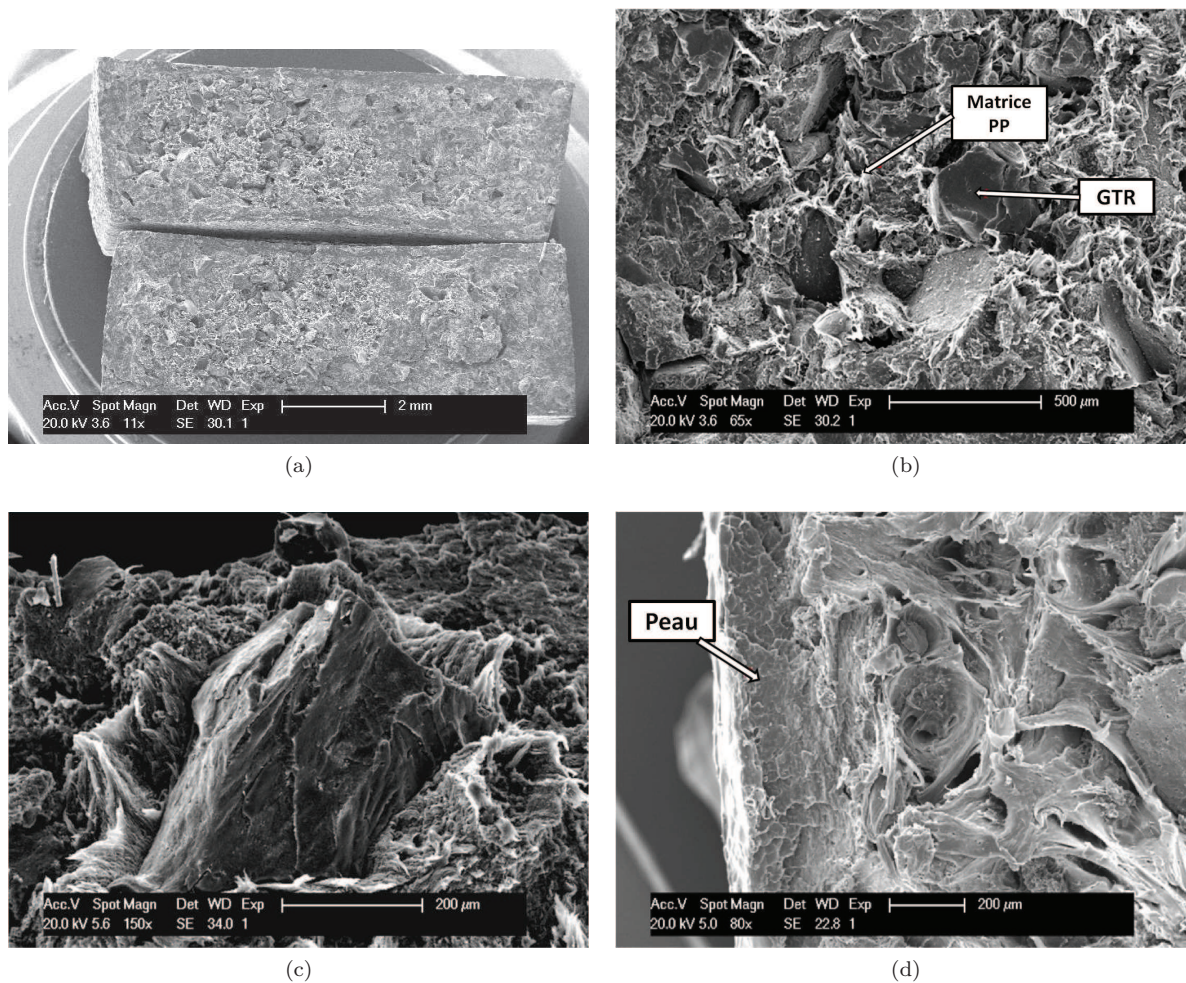


FIGURE 4.4: Morphologie des éprouvettes PPhomo/GTR 50/50



**Etude de l'interface des PP homopolymère/GTR** Ce paragraphe est consacré à l'étude de l'interface PP/GTR sous une contrainte de traction. La figure 4.5 montre la présence de fibrilles reliant la matrice aux charges, et ceci pour les 2 types de morphologies présentées dans le chapitre 2.1.1.2 (A et B), avec toutefois une adhésion paraissant plus prononcée pour les profils de type B.

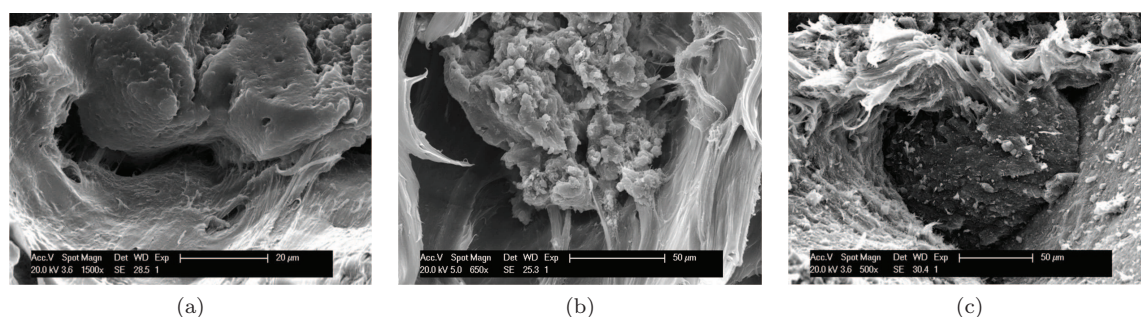


FIGURE 4.5: Interface PP/GTR en traction

La figure 4.5 présente des poudrettes retirées de la matrice, et l'empreinte correspondante. Ces clichés permettent d'apprécier le profil de l'interface, la forme des poudrettes extraites de l'empreinte et si certaines sont rompues.

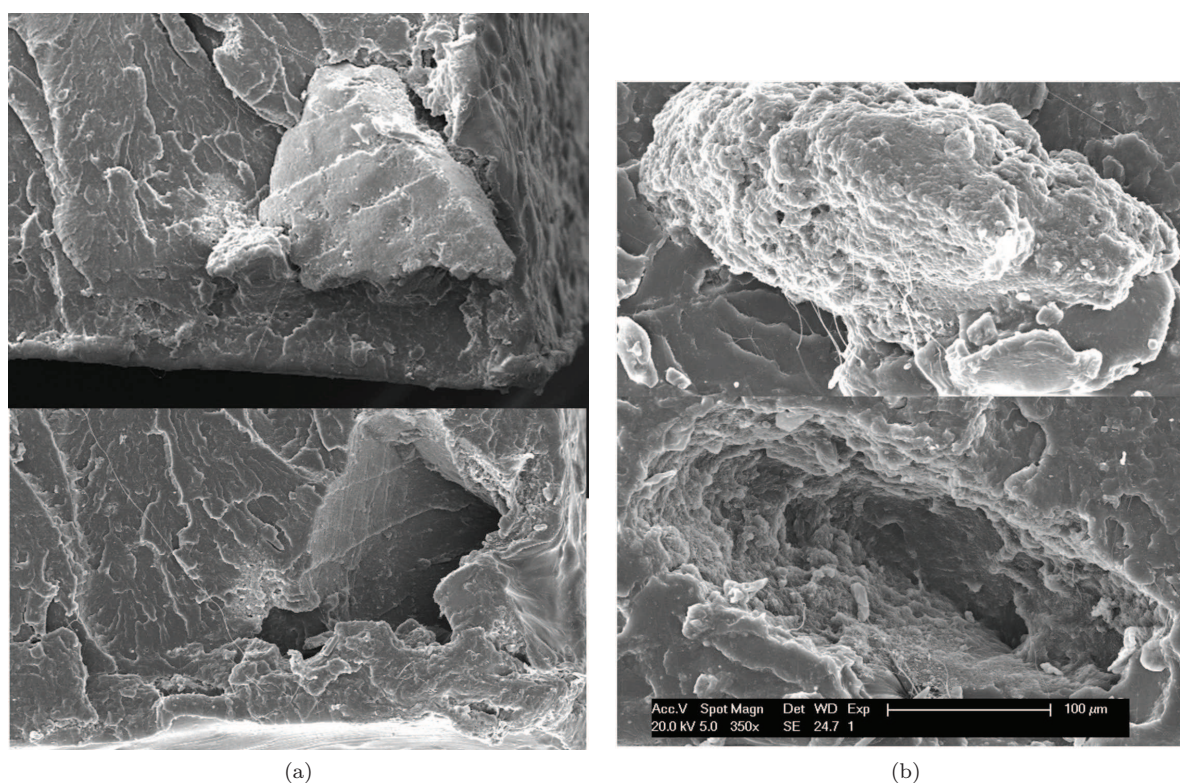


FIGURE 4.6: interface traction2

Le cliché 4.6 a) présente un grain de GTR de type A extrait de la matrice. L'empreinte laissée visible sur le cliché inférieur est fidèle à la topologie du grain. On peut supposer un profil moins lisse pour la partie encore encastrée dans la matrice qui aurait moins de facilité à glisser sous la contrainte.

Le cliché suivant présenté figure 4.6 b) montre cette fois ci un grain de type B extraite de la matrice, et l'on constate encore un excellent enrobage du grain, même sur une topologie plus accidentée que pré-

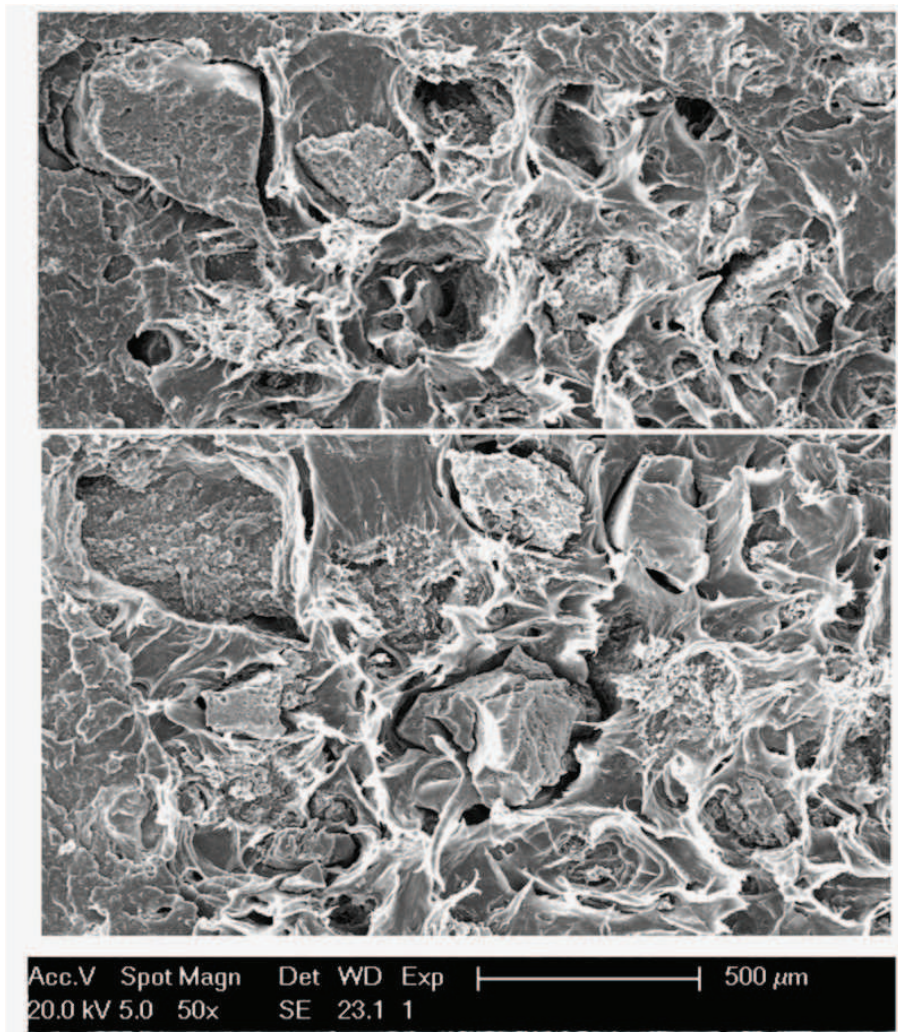


FIGURE 4.7: Faciès de ruptures en traction correspondants



cédemment. On ne distingue néanmoins pas de fibrilles de PP qui auraient pu rester accrochées à la surface et résister à l'arrachement du grain.

Le dernier cliché figure 4.7 présente une vue plus globale de deux faciès de rupture correspondants. On constate un écoulement du polymère autour des grains de types A.

Les poudrettes doivent s'allonger élastiquement tant que la contrainte à l'interface est inférieure à la force d'adhésion où que le polymère enrobant ne cède comme présenté dans le schéma de la figure 4.8.

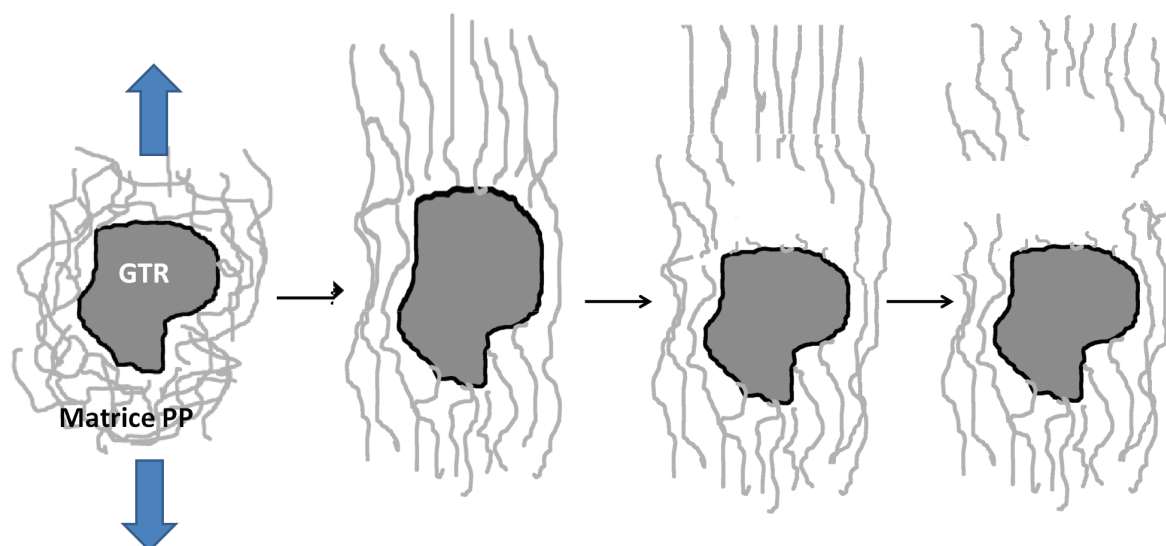


FIGURE 4.8: Mécanisme de l'étirement de la matrice autour des charges sous contrainte de traction

Les grains de type B semblent gêner l'écoulement du polymère et l'on pense même distinguer quelques ruptures de ces grains, probablement du à leur structure déchiquetées présentant des zones fragiles facilement rompues par traction.

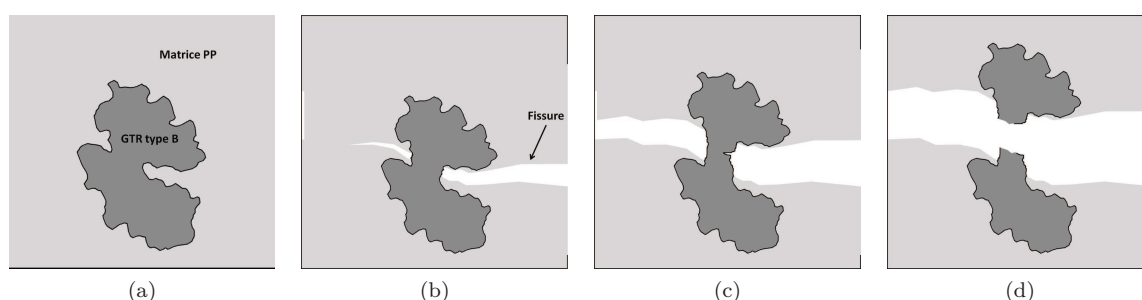


FIGURE 4.9: Propagation d'une fissure au voisinage d'un grain de type B

Le schéma 4.9 présente un mécanisme possible expliquant la rupture des grains de poudrettes de type B :

- a) Grain au profil accidenté et rugueux intégré dans la matrice, adhésion physique.
- b) Propagation d'une fissure au voisinage de la poudrette.
- c) La fissure traverse la matrice environnante à la poudrette, cette dernière s'étirant et se positionnant en "pont" en travers de la fissure. Le grain est retenu dans son empreinte grâce à son profil rugueux augmentant le coefficient de frottement matrice/GTR.

- d) La zone la plus fine, donc la plus faible du grain rompt.

Ces clichés de faciès de ruptures correspondants ont permis de montrer le bon enrobage des grains par la matrice, preuve d'une viscosité suffisamment faible du mélange fondu. On a pu constater l'écoulement de la matrice autour des grains de type A, et une meilleure adhésion pour les grains de types B. Reste à démontrer si cette adhésion est uniquement due à un effet physique de rugosité accrue, ou si des liens physico-chimiques s'établissent localement entre les charges et la matrice.

**Faciès des éprouvettes sollicitées en choc** On va à présent étudier les faciès de ruptures des éprouvettes soumises à un choc d'énergie  $E_{imp}=15J$ . La zone observée correspond à celle encadrée dans la figure 4.10.

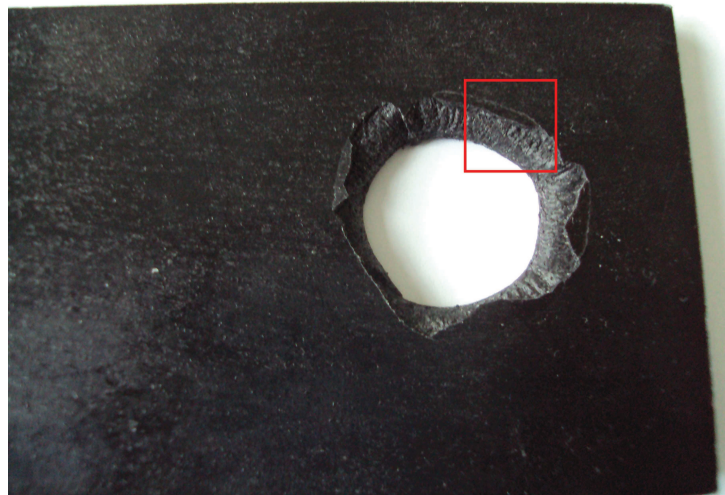


FIGURE 4.10: Localisation des observations sur une éprouvette après une rupture choc

Les profils de rupture après impact des échantillons chargés à 20% présentent un faciès du type rupture fragile [69] 4.11 a). La fragilité au choc du PP dans des conditions normale est connue dans la mesure où sa transition vitreuse est proche de la température ambiante, ce phénomène sera commenté lors de l'étude au DMA. D'un point de vue local, la présence des charges à hauteur de 20% ne paraît pas modifier ce comportement comme le montre le cliché 4.11 b).

Le cliché 4.11 c) montre des grains de type B, aux formes différentes et aux frontières plus clairement définies que lors des analyses des grains seuls, le flux de la matrice lors de l'injection déforme probablement ces grains déchiquetés et très malléables.

On constate que la fissure traverse ces grains là, alors que le cliché 4.11 d) montre des grains de type A extraits de la matrice. On peut en conclure que soit les grains B sont plus fragiles, soit que les grains A adhèrent moins à la matrice.

Les figures 4.12 a) et c) présentent des faciès de rupture d'éprouvettes chargées à hauteur de 50%, le profil laisse apparaître les charges et quelques zones d'écoulement, on peut voir des similitudes avec les profils de traction, notamment avec les zones *peu déformées* relevées précédemment. On peut qualifier le mode de rupture comme une combinaison de rupture fragile et ductile.

Le cliché 4.12 b) met en évidence une rupture d'un charge de type B (à gauche), une partie seulement a été arrachée alors que le grain de type A (à droite) a conservé son intégrité.

De manière générale la rupture de la matrice est toujours de type fragile, mais les charges se comportent

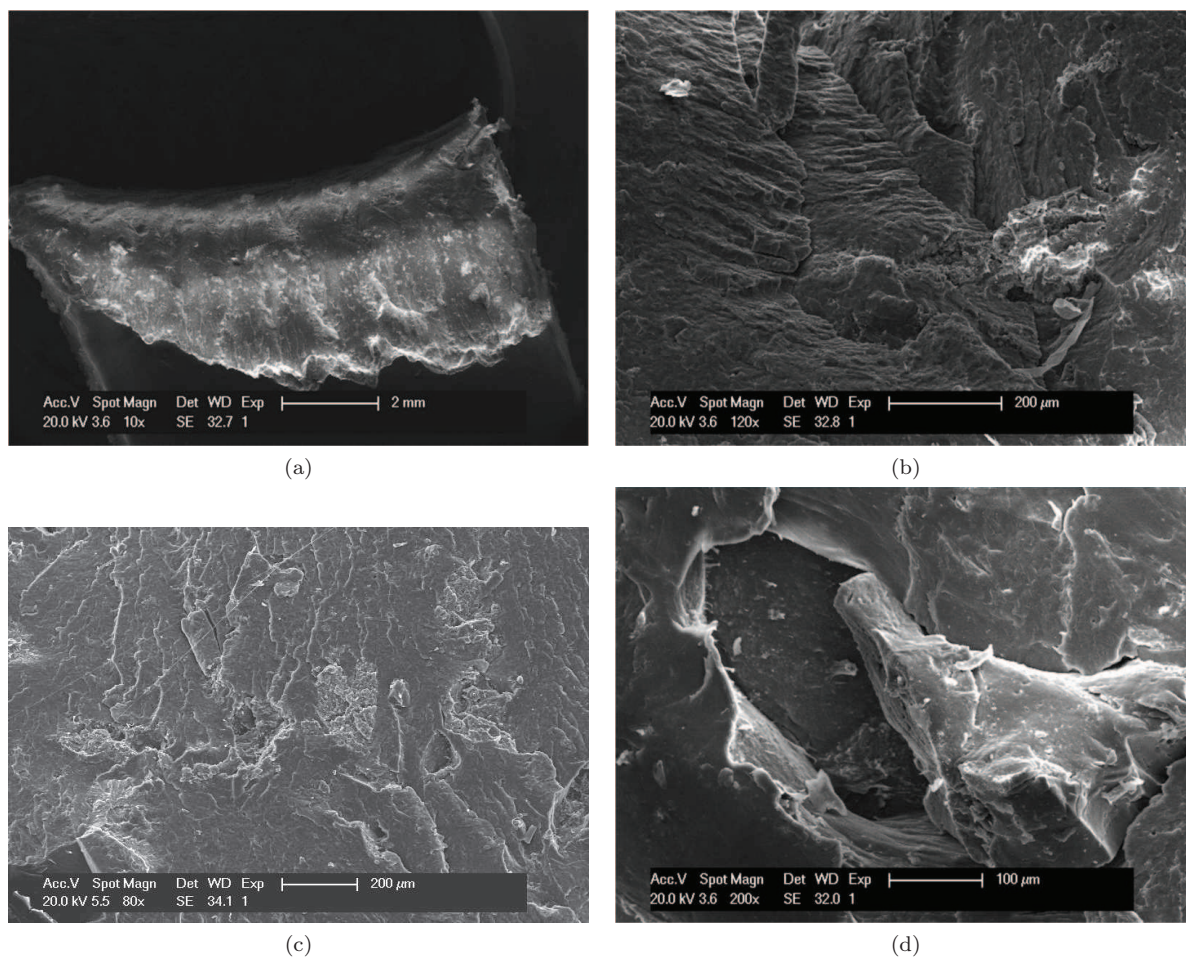


FIGURE 4.11: Faciès de rupture après un choc sur un PP20GTR



différemment par rapport la rupture à froid (chapitre 4.1.2.1), d'où la forte différence entre ce faciès et celui d'un PP pur ou faiblement chargé (annexes figure A.2) où la propagation des fissures est très nette. Le dernier cliché d) permet d'évaluer l'épaisseur de la peau à environ  $250\mu\text{m}$ , similaire à l'épaisseur relevée sur les éprouvettes de traction.

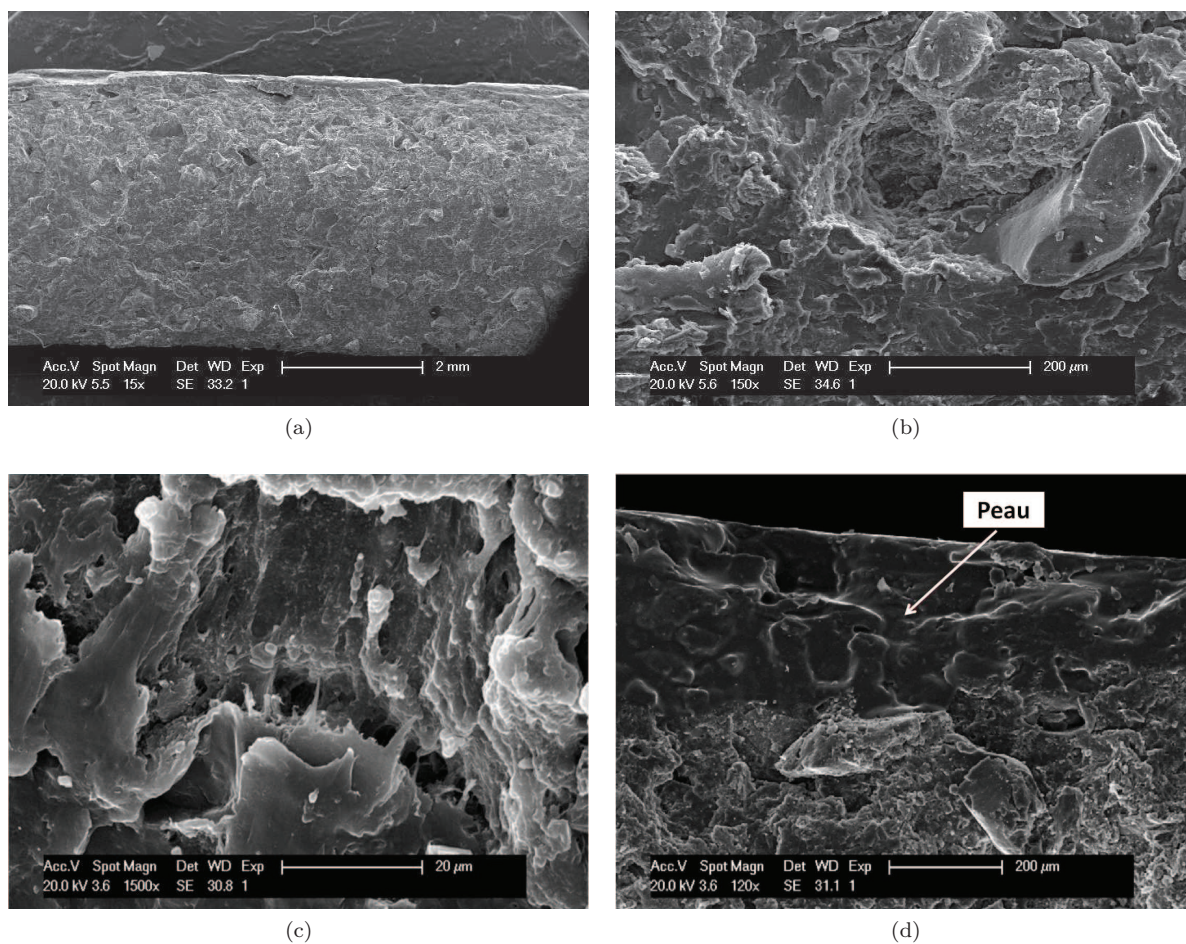


FIGURE 4.12: Morphologie des éprouvettes choc PPhomo/GTR 50/50

#### 4.1.2.2 Morphologie des mélanges PP copolymère/GTR

On étudie maintenant les profils de ruptures choc cryogénique et traction des mélanges PP copolymère dans le but d'évaluer les différences des interfaces où même du comportement de la matrice en comparaison avec les résultats du PP-homopolymère.

#### Profils de rupture par choc cryogénique des mélanges PP copolymère/GTR

De la même manière que dans le chapitre 4.1.2.1, on étudiera la qualité de l'interface et le comportement à rupture du mélange.

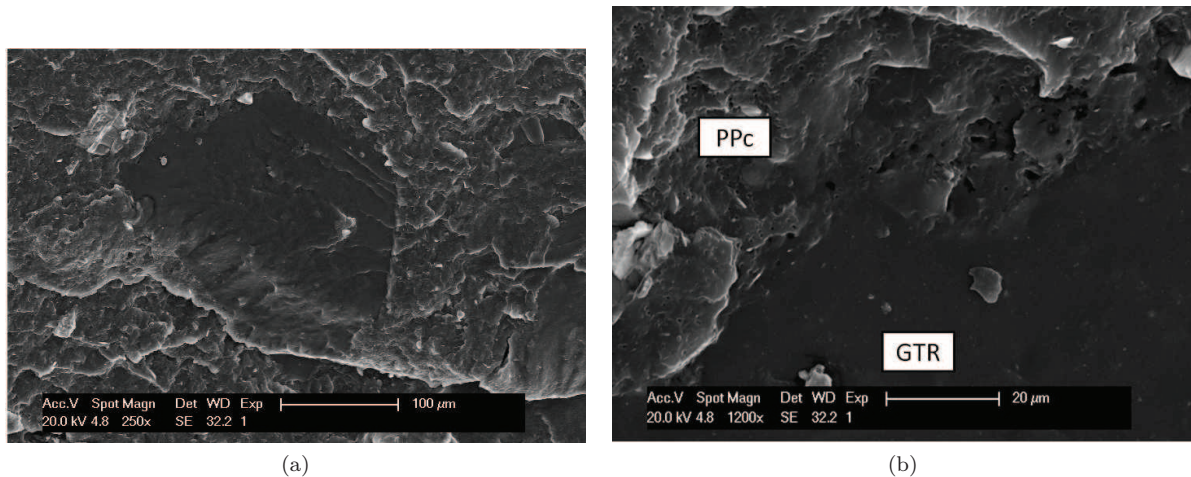


FIGURE 4.13: Profil de rupture choc cryogénique PPC50GTR

Le micrographe présenté figure 4.13 a) montre un grain de type A moulu dans la matrice. La fissure traversa indifféremment la matrice et la charge de la même manière que pour les mélanges à base de PP homopolymère. L'interface visible 4.13 b) montre une bonne intégration des charges dans la matrice.



### Profils de rupture après un essai de traction des mélanges PP copolymère/GTR

Le faciès de rupture des mélanges PP copolymère/GTR est similaire à celui des mélanges précédents du point de vue macroscopique 4.14 a), on distingue encore une fois deux zones : une zone où la matrice s'étire donnant une rupture ductile (partie gauche), et une zone en apparence plus fragile (partie droite). Le cliché 4.14 b) montre de larges empreintes issues de l'arrachement de grains de taille 400-500 $\mu\text{m}$ , donc de type A. Pour ces grains là, l'adhésion semble tout aussi faible que pour les mélanges à base de PP homopolymère. Un grossissement sur une zone étirée de la matrice montre que le copolymère PP-PE est plus ductile comme le montrent les clichés 4.14 c) et d).

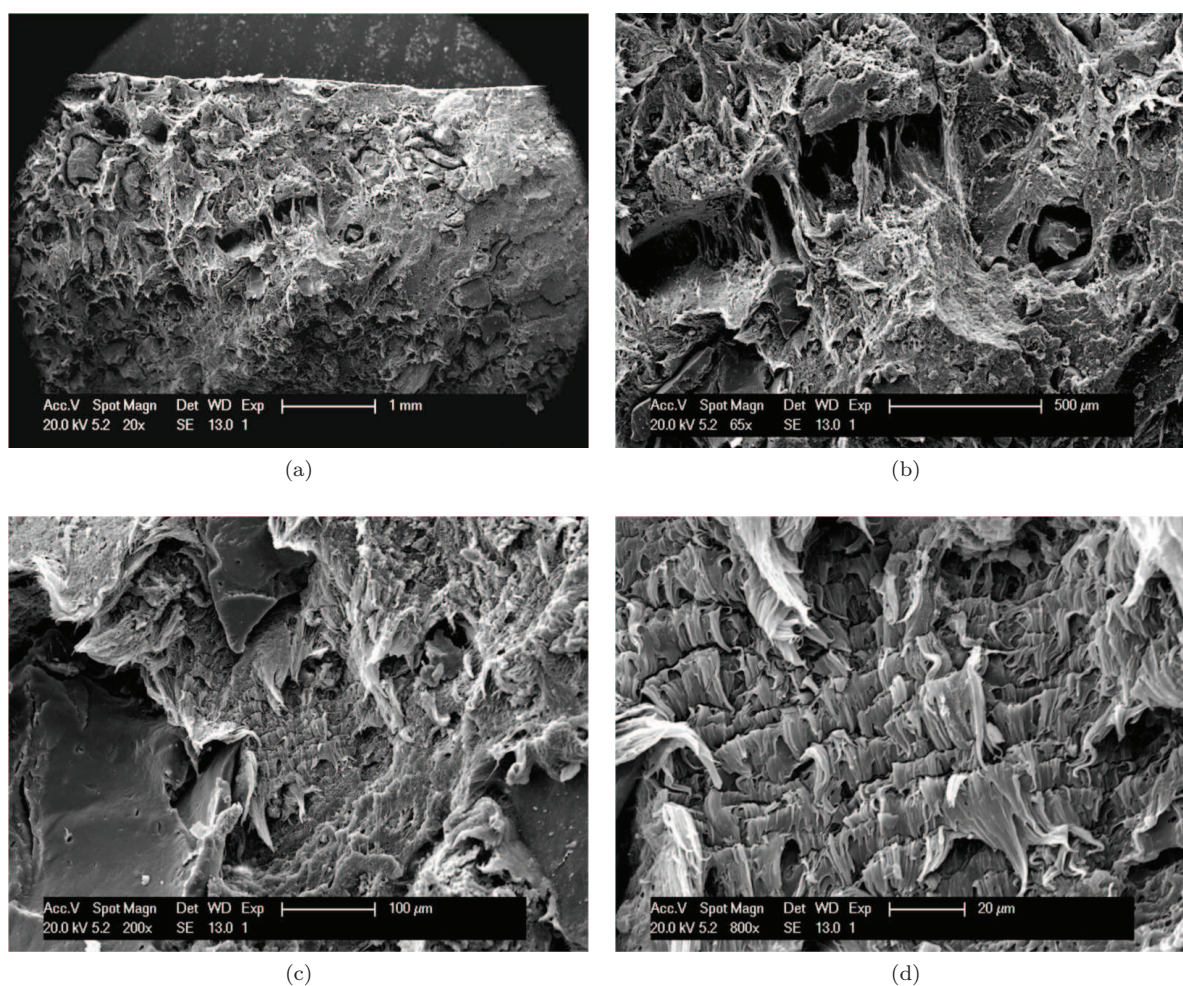


FIGURE 4.14: Morphologie des éprouvettes de traction PPcopol/GTR 80/20

En s'intéressant à l'état des surfaces qui étaient des interfaces PPc/GTR avant l'arrachement de l'une ou l'autre phase, on distingue des fibrilles de matrice qui peuvent s'opposer à l'arrachement. Ces fibrilles paraissent adhérer particulièrement aux aspérités des grains de GTR comme le montre le cliché 4.15 a) et b).

Enfin, certaines zones étirées de la matrice présentent des cavitations de quelques microns (figure 4.15) c) et d).

En conclusion les faciès de rupture des mélanges à base de copolymère présentent beaucoup de similitudes avec ceux des mélanges précédents, à savoir un écoulement de la matrice autour des charges de type A et une meilleure adhésion aux grains de type B. On retrouve de même un faciès de rupture en 2 parties d'apparence différentes, l'une beaucoup plus déformée que l'autre.



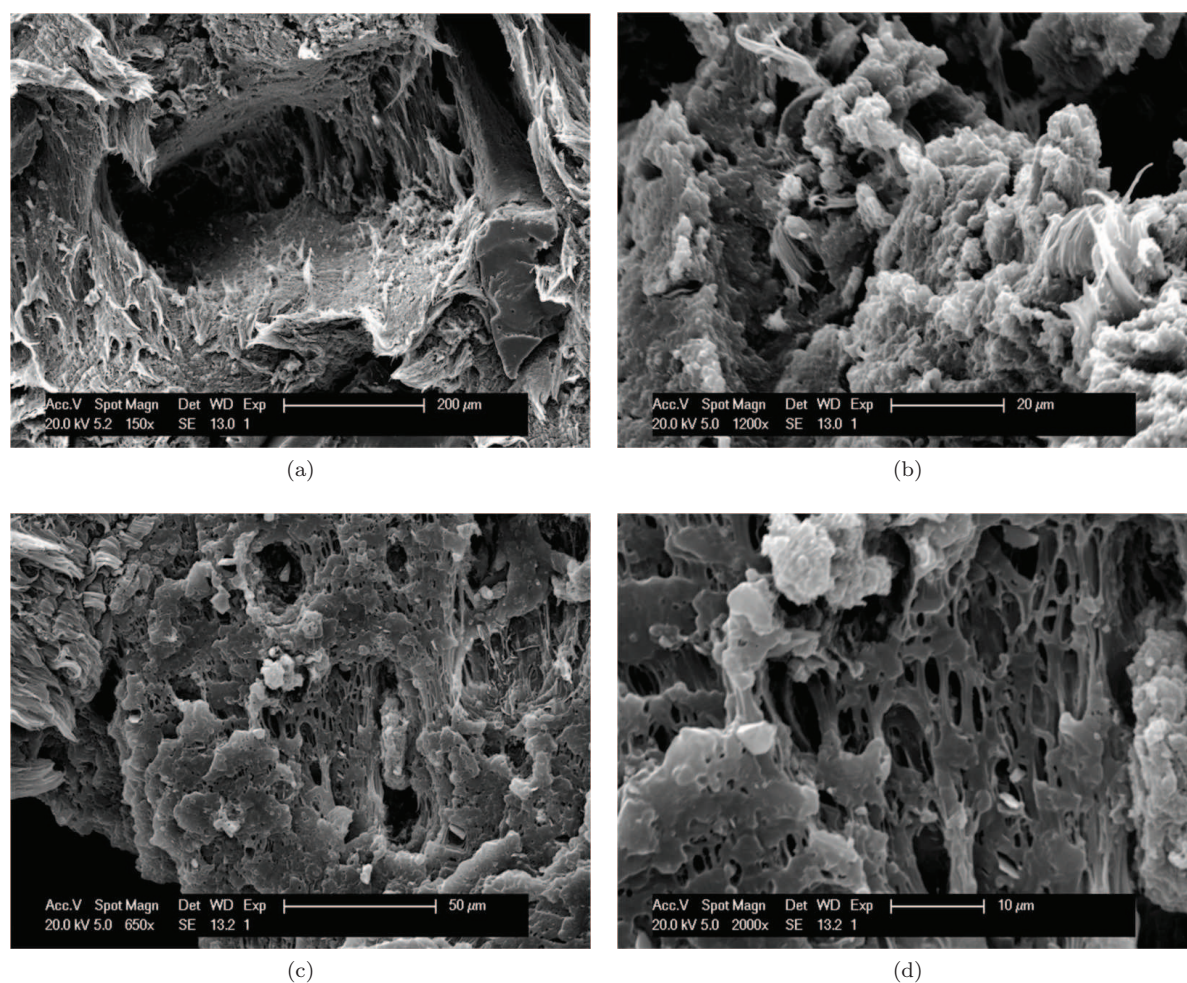


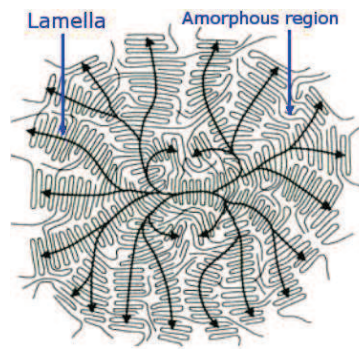
FIGURE 4.15: Morphologie des éprouvettes de traction PPcopol/GTR 50/50

### 4.1.3 Etude de la cristallinité

La matrice PP de notre mélange étant semi-cristalline, il est important d'étudier l'influence des charges sur la cristallinité.

Le PP isotactique cristallise principalement sous sa forme  $\alpha$  et les zones cristallines s'organisent en sphérolite. Un sphérolite (figure 4.16) est constitué en général de lamelles cristallines orientées radialement par rapport à un germe central et séparées par de la phase amorphe. Aux plus faibles températures de cristallisation, une croissance tangentielle des lamelles par épitaxie est également possible afin d'occuper tout le volume disponible.

Une étude s'appuyant sur des clichés successifs au microscope optique en lumière polarisée permettra de suivre la croissance des sphérolites lors du passage de l'état fondu à l'état "solide" et d'évaluer l'influence des charges sur la germination et la forme des sphérolites.

FIGURE 4.16: schéma sphérolites  $\alpha$ 

#### 4.1.3.1 Analyse thermique par DSC

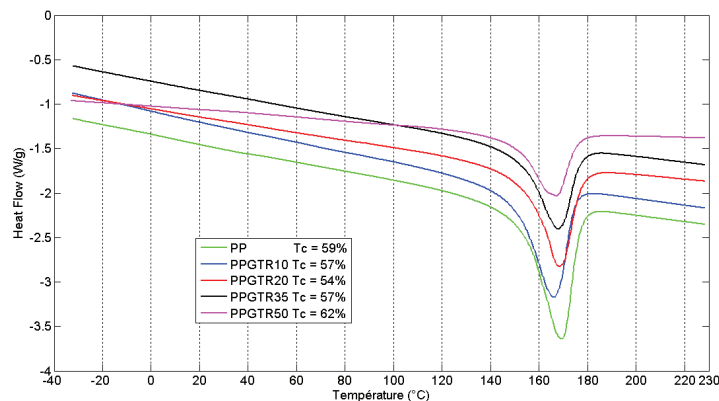
**Cristallinité de l'homopolymère PP** Le taux de cristallinité massique  $\chi_c$  est calculé :

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_c} \quad (4.1)$$

avec le taux de cristallinité massique,  $H$  l'enthalpie massique du pic de fusion mesuré et  $H_c$  l'enthalpie massique de fusion des cristaux. Dans notre cas on prend  $H_c=137\text{J/g}$ .

La figure 4.17 se rapporte aux mesures DSC du mélange PP homopolymère avec différents taux de charge. Les taux de cristallinités ont été rapportés à la fraction massique de matrice dans chaque échantillon chargé.

On remarque une variation du taux de cristallinité du PP homopolymère avec le taux de charge.

FIGURE 4.17: Détermination de la cristallinité des mélanges PP/GTR par DSC, vitesse de chauffe  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 

**Cristallinité du copolymère PP-PE** La figure 4.18 nous montre l'évolution de la cristallinité du copolymère PP-PE en fonction du taux de charge. On ne peut pas déterminer un taux de cristallinité car on ne dispose pas d'informations suffisantes sur ce copolymère pour calculer l'enthalpie de cristallisation. On sait juste que c'est un copolymère PP-PE avec des segments élastomériques EPR (Ethylene Propylene Rubber). Mais dans la mesure où le pic de fusion du PE est à peine discernable aux environs de  $120^\circ\text{C}$ , on peut estimer le taux de cristallinité du copolymère PP-PE en utilisant l'enthalpie massique de fusion du PP ( $H_c=137\text{J/g}$ ). On trouve des taux de cristallinités de 57% pour le PP-PE seul, 55% pour le PPc20GTR et 49% pour le PPc50GTR. Ces valeurs sont inférieures à celle obtenues pour le PP homopolymère.

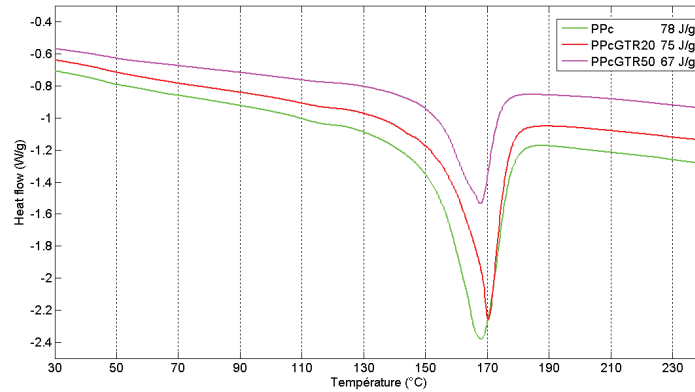


FIGURE 4.18: Détermination de la cristallinité des mélanges PPc/GTR par DSC

#### 4.1.3.2 Etude par spectrométrie infra-rouge FT-IR

Un échantillon chargé PPGTR35 a été analysé et l'on compare les résultats obtenus selon si l'on se place sur la surface de l'échantillon ou dans la section, la profondeur étudiée étant de quelques microns. On cherche à mettre en évidence une différence de structure entre la peau et le cœur.

Le spectre 4.19 compare le PPGTR35 en surface et en section avec les spectres de ses deux constituants, PADA et PP. On remarque que le spectre en surface est identique à celui de PP, on a donc une ségrégation des charges de la surface vers le cœur comme attendu. A l'inverse, le spectre en section montre des pics supplémentaires à 1080 et 698  $\text{cm}^{-1}$ , et l'on voit que ces derniers correspondent à la poudre de Pada.

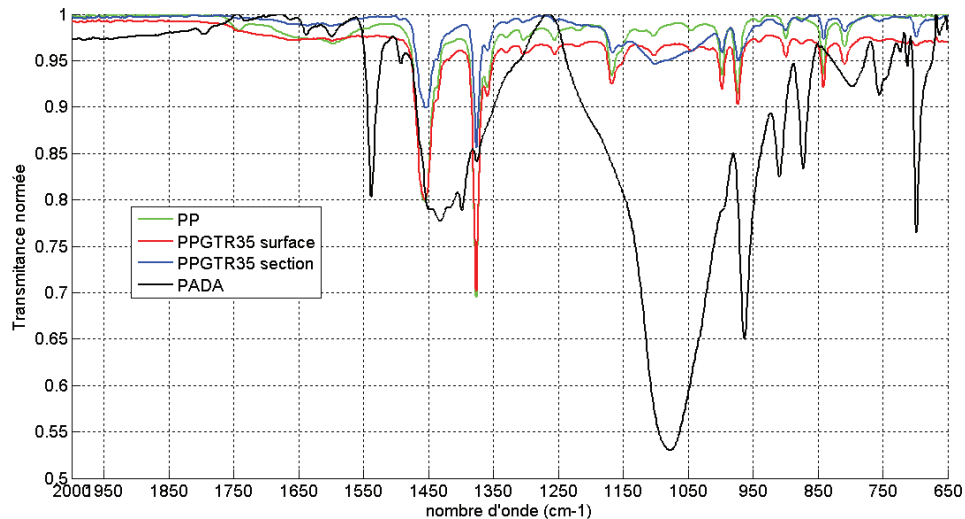


FIGURE 4.19: Spectre FT-IR de PADA, PP et PPGTR35

Certains pics du spectre infra-rouge correspondent à des vibrations seulement permises dans la phase cristalline. Pour un spectre FT-IR de PP la littérature [70],[71] indique que le rapport  $R = A_{841}/A_{973}$  est proportionnel au taux de cristallinité massique, avec  $A_{841}$  l'absorbance du pic à 841  $\text{cm}^{-1}$  qui se rapporte à la phase cristalline, et  $A_{973}$  l'absorbance du pic à 973  $\text{cm}^{-1}$  est relatif au ratio phase cristalline/phase amorphe. Les valeurs de ce ratio  $R$  sont relatées dans le tableau 4.1.

Echantillon	PP	PPGTR10	PPGTR20	PPGTR35	PPGTR50
R	0.78	0.78	0.80	0.80	0.89

TABLE 4.1: Estimation de la cristallinité de la peau

L'analyse FT-IR sur nos éprouvettes PP et PP/GTR ont été effectuées en surface, la cristallinité étudiée sera donc celle de la peau dans la mesure où la spectrométrie FT-IR n'analyse que sur quelques  $\mu\text{m}$  de profondeur. On constate une augmentation de la cristallinité de la peau avec le taux de charge.

#### 4.1.3.3 Transcristalinité

Ce que l'on désigne par transcristalinité peut être défini comme la germination et la croissance d'entités cristallines au contact d'une charge, de nature difficile à identifier, généralement associée à plusieurs formes cristallines. Nous allons donc tenter d'observer ces zones transcristallines ainsi que l'influence des charges sur la germination de spherulites  $\alpha$ .

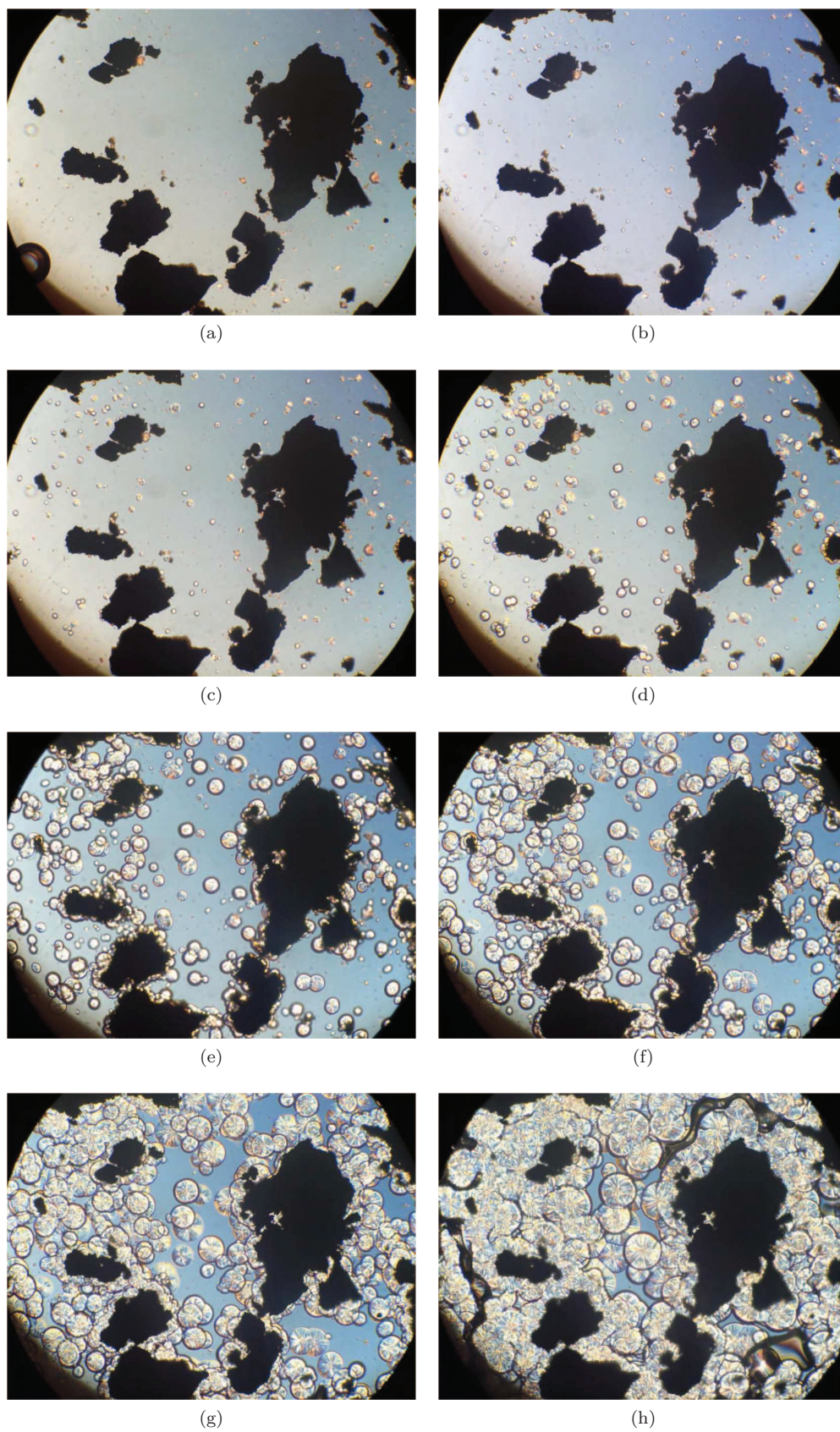
On utilise un microscope optique sous lumière polarisée avec lequel vont être observés des mélanges PP-GTR. Le PP et les charges en petite quantité sont d'abord fondu sur plaque chauffante "in-situ" sous le microscope jusqu'à  $200^\circ\text{C}$  afin de garantir l'état complètement fondu du PP. On descend progressivement la température jusqu'à  $140^\circ\text{C}$ , température à laquelle commence la cristallisation et où la formation des sphérolites est suffisamment lente pour être observée et photographiée.

**Mélange PP homopolymère/GTR** La figure 4.20 présente une série de 8 clichés pris à 15 secondes d'intervalle permettant d'évaluer la localisation de la germination des sphérolites de PP par rapport aux charges. On peut voir qu'un panel assez large de poudrettes à la fois de type A et B de différente granulométrie est représenté.

On remarque ainsi une germination plus importante à la surface des charges GTR (clichés 4.20 d) et e)). Il apparaît de plus que les surfaces les plus accidentées (type B) favorisent plus la germination de sphérolites que les surfaces plus lisses (type A), cette différence est bien visible sur les clichés 4.21 où l'on voit les 2 types de topologie réunie sur un même grain, la partie droite est le siège d'une germination bien plus intense.

A noter que sur ce dernier cliché il est difficile de distinguer vraiment les spherulites avec ce grossissement et l'on pourrait se trouver en présence d'une zone transcristalline comme définie précédemment.



FIGURE 4.20: Etude de la transcristalinité des mélanges PP/GTR,  $T = 140^{\circ}\text{C}$



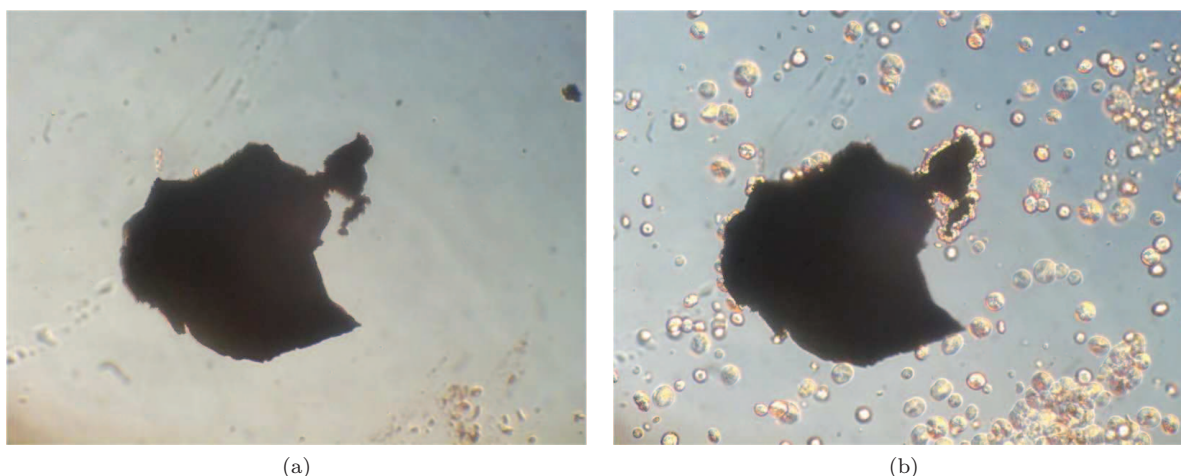


FIGURE 4.21: Etude de la transcrystallinité des mélanges PP/GTR,  $T = 140^{\circ}\text{C}$ , influence de la morphologie de la charge

**Mélange PP copolymère/GTR** Le copolymère PP-PE est beaucoup plus opaque que le PP lorsqu'il est cristallisé, ce qui a rendu l'observation de cette cristallisation plus difficile car il a fallu travailler avec des quantités de matière bien inférieures afin d'avoir un échantillon suffisamment fin pour qu'une quantité suffisante de lumière puisse permettre l'observation. A cela, il faut ajouter une taille de cristallites bien inférieure à celles du PP, or nous ne disposons pas de grossissement plus fort sur le microscope optique utilisé.

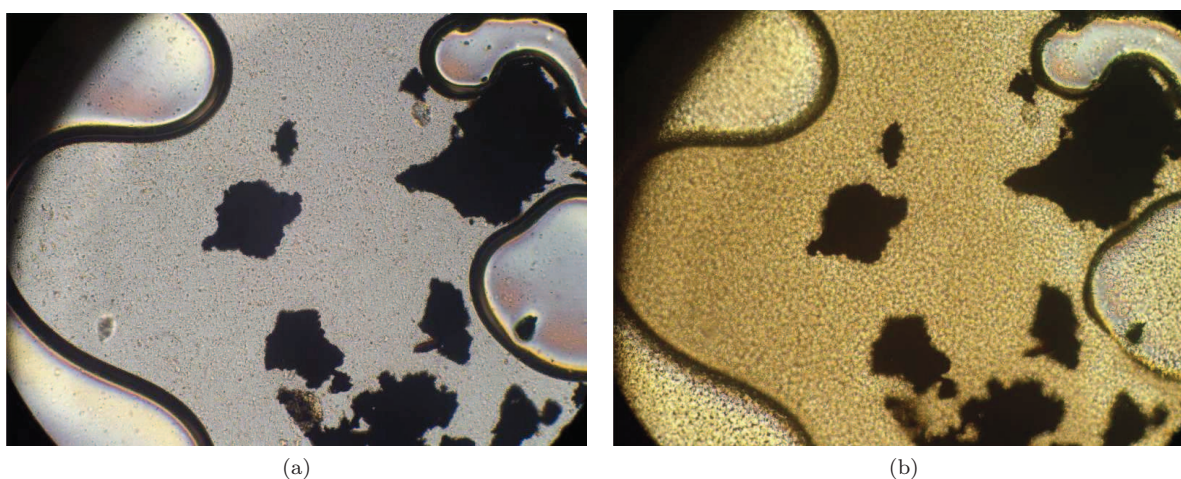


FIGURE 4.22: Etude de la transcrystallinité des mélanges PPc/GTR,  $T = 140^{\circ}\text{C}$

La figure 4.22 présente une transition de l'état fondu à l'état cristallisé et nous permet de distinguer les cristallites ainsi que l'opacification de l'échantillon au cours de la cristallisation. La faible taille des cristallites (plusieurs couches de cristallites sont présentes sur une faible épaisseur, contrairement au PP où une monocouche pouvait être observée grâce à leur rayon bien plus élevé), ainsi que leur croissance très rapide au alentour de la température de cristallisation ne nous permet pas d'observer dans de bonnes conditions la germination et la transcrystallinité du mélange PP-PE/GTR. Ces différences avec les observations du PP homopolymère résident dans la présence de nucléants dans ce polymère.

#### 4.1.4 Conclusion de l'analyse morphologique des mélanges PP/GTR

##### 4.1.4.1 Conclusion sur la morphologie

L'aspect de la surface des échantillons chargés présente un givrage d'autant plus important que le taux de charge est élevé. Sachant que ce défaut est attribué à une humidité résiduelle résultant d'un étuvage des compounds insuffisant, où alors à l'évaporation de solvants contenus dans les poudrettes lors de l'injection. Par exemple, le large pic endothermique entre 80 et 150°C observé à la DSC pourrait correspondre à l'évaporation de ces composés.

L'analyse des profils de rupture fragile montre un bon enrobage des charges par la matrice, pour les deux types de morphologies (type A et B). On constate une propagation des fissures à travers les poudrettes de type B, alors qu'elles ont tendance à contourner les type A. On peut imputer cette remarque à une meilleure adhérence de la matrice aux grains de type B, où bien à leur faible résistance mécanique lié à leur aspect déchiqueté.

Les profils de ruptures en traction mettent en évidence l'écoulement de la matrice autour des charges, mais seules les grains de type B paraissent se déformer où se casser. L'étude des ensembles *grains arraché/empreinte résiduelle* suppose une meilleure adhérence des grains de type B. Une vue globale des faciès met en évidence des zones d'écoulement et des zones moins déformées.

L'analyse des faciès de rupture après une sollicitation choc a montré un comportement local fragile de la matrice, mais la présence des charges induit la présence de zones ductiles. On passe d'une rupture de type fragile à une combinaison fragile/ductile avec l'augmentation du taux de charge.

##### 4.1.4.2 Conclusion sur la cristallinité

L'étude DSC a montré un taux de cristallinité du PP variant avec le taux de charge et l'étude par microscopie optique a révélé une germination plus importante en contact avec les charges GTR, d'autant plus élevée que le profil de la charge est rugueux.

Des études ont mis en évidence un effet nucléant du noir de carbone (NC) [72] sur le iPP. Les poudrettes contiennent en moyenne 30% de NC (et autres charges silices, craie...), il est possible que les grains de type B, plus accidentés, présentent des agrégats de NC au contact du PP, favorisant ainsi la nucléation, contrairement aux grains de type A où le NC serait piégé dans la masse.

A l'inverse la cristallisation du copolymère PP-PE (PPc) semble être gênée par les charges.

A noter qu'une germination importante peut se faire au détriment de la croissance des cristaux, et que la proportion de phase cristalline n'est pas forcément plus importante.

Il a aussi été démontré que le taux de cristal dans la peau est moins élevé que dans la section, phénomène imputable aux fortes contraintes et au refroidissement rapide de la matrice au contact du moule.

## 4.2 Caractérisation mécanique des composites PP/GTR et PPc/GTR

Après avoir étudié la morphologie des mélanges PP/GTR, nous allons maintenant caractériser leur comportement mécanique par les méthodes décrites dans le chapitre 2.3.

### 4.2.1 Etude des performances en traction des mélanges PP/GTR et PPc/GTR

La caractérisation de traction a été réalisée avec une machine Instron sur des éprouvettes de type haltère NF EN ISO 527 type BB. Les vitesses d'élongation vont de 5mm/min et 100mm/min, cette dernière vitesse étant nécessaire pour observer la rupture des matrices seules. 5 éprouvettes ont été testées pour chaque taux de charge et chaque vitesse d'élongation et les résultats sont présentés (figure 4.23).

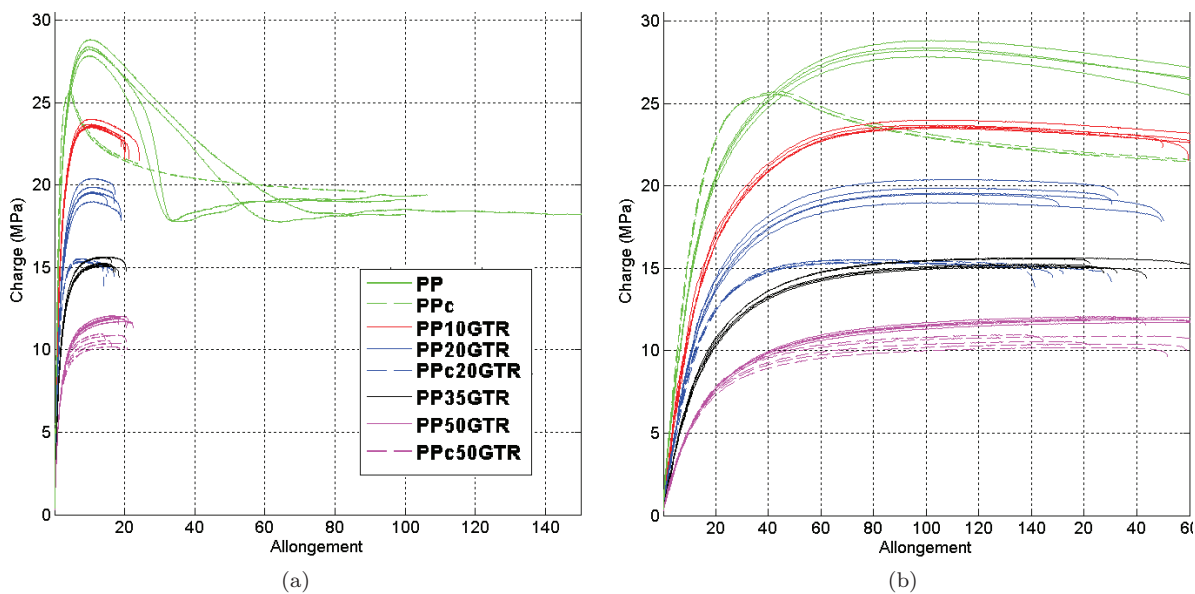


FIGURE 4.23: Courbes de traction PP/GTR a) vue globale b) vue à plus faible déformation

Les valeurs des modules de Young et de l'allongement à rupture sont répertoriées dans la figure 4.24. On constate que, logiquement, le module de Young diminue avec le taux de charge.

Les valeurs des modules d'Young 4.24 a) sont conformes à celles relevées à l'aide du DMA (cf partie suivante).

Les allongements à rupture donnés par la figure 4.24 b) montrent une forte diminution avec la charge. Le seuil d'écoulement haut  $S_h$  diminue avec la charge.

On observe un blanchiment des éprouvettes pour les matrices seules et les mélanges (craquelures, craze).

Ces résultats nous montrent que :

- Le module d'Young diminue avec le taux de charge conformément à la différence de module des deux constituants mais nos composites ne suivent pas une loi des mélange au premier ordre en première approximation comme le montre la figure 4.25. Il est probablement nécessaire d'intégrer le facteur de forme au module de la charge, ce qui représente un travail statistique sur la morphologie des poudrettes que nous n'aborderons pas dans cette étude.

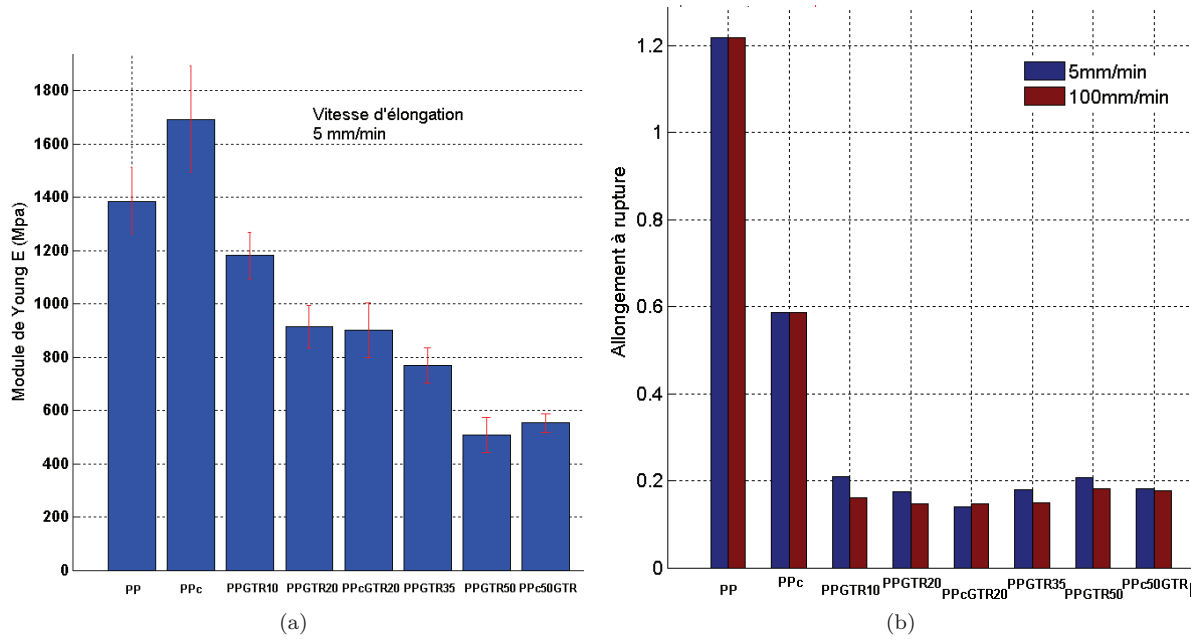


FIGURE 4.24: a) Modules de Young et b) Allongements à rupture des mélanges PP/GTR et PPCGTR

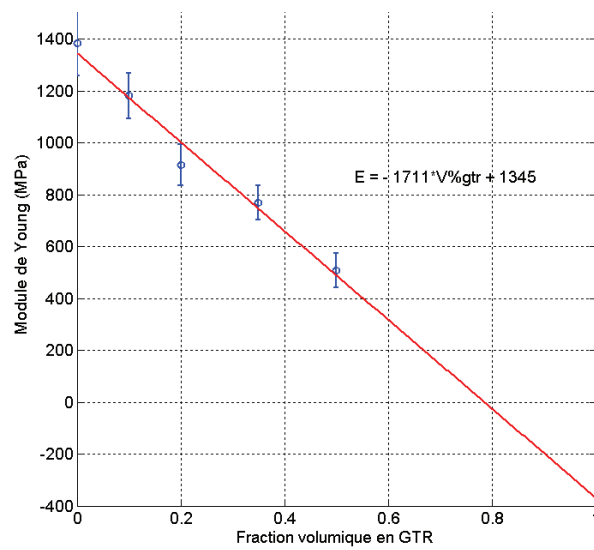


FIGURE 4.25: Loi des mélange au 1<sup>er</sup> ordre des mélanges PP/GTR

- Le faible allongement à rupture des mélanges chargés s'explique par le faible "écoulement" du PP dans les PP/GTR comme le montre la figure 4.23 a).

On remarque un seuil d'écoulement correspondant à l'apparition du phénomène de striction pour les matrices seules mais pas pour les échantillons chargés. Les charges gênent donc considérablement l'écoulement de la matrice, en plus d'être probablement à l'origine de fissures (micro vides, bulles d'air, cavitation [54]) conduisant à la rupture prématurée des éprouvettes.

- Le seuil d'écoulement haut de la matrice copolymère (26 MPa) est inférieur à celui de la matrice homopolymère (28 MPa), il est donc logique que le  $S_h$  (seuil d'écoulement haut) des mélanges copolymère soit inférieur à celui des mélanges homo mais on remarque que la différence entre les mélanges chargés est moins importante que pour les matrices seules. Ce résultat est encore expliqué par la gêne de l'écoulement de la matrice par les charges [73].
- Le module de Young du copolymère est plus élevé que celui de l'homopolymère. Ce copolymère est composé de segments PP, mais aussi de segments PE et EPR, deux composants moins rigides que le PP, si la loi des mélanges s'appliquait le module de Young du copolymère devrait être plus faible. La phase cristalline est plus rigide que la phase amorphe, or l'étude de la cristallinité a donné des taux de cristallinité pour le PP dans le PP-PE du même ordre de grandeur (environ 60%), ce n'est donc pas la raison du gain de rigidité pour le PP-PE. La différence se fait dans la taille des cristallites, beaucoup plus petites pour le copolymère PP-PE que pour le PP homopolymère. Dunski et son équipe [74] ont démontré que l'ajout de nucléants dans un PP permettait de favoriser la nucléation et ainsi d'obtenir des cristallites de taille bien inférieures aux sphérolites de PP usuelles, et en quantité supérieure. Ils ont noté que le module de Young augmentait avec la nucléation jusqu'à des valeurs similaires à notre copolymère PPc (1700MPa). Des cristallites de tailles inférieures augmenteraient donc la rigidité du PP. Notre PP-PE incorpore des nucléants il est donc normal d'obtenir un module de Young anormalement élevé pour un PP.

Cependant, les modules de Young des PPc20GTR et PPc50GTR sont très proches des PP20GTR et PP50GTR, ces résultats sont cohérents avec la diminution du taux de cristallinité du copolymère PP-PE "PPc" avec le taux de charge comme l'a démontré l'analyse DSC (chapitre 4.1.3.1).

## 4.2.2 Analyse dynamique DMA

Les tests DMA ont été réalisés à partir d'éprouvettes de dimensions 40x12x4mm. Le déplacement imposé est de  $10^{-5}$ m et la gamme de température s'étend de  $-70^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}\text{Cmin}$ .

### 4.2.2.1 Mélanges avec PP homopolymère

Les mélanges étudiés ici sont ceux décrits en 2.4.

La figure 4.26 a) présente l'évolution du module d'Young réel en fonction de la température. On note deux chutes successives de module à  $-50^{\circ}\text{C}$  et  $10^{\circ}\text{C}$ , cette dernière étant plus difficilement discernable.

En s'intéressant à la courbe 4.26 b) on constate que la chute de module localisée aux alentours des  $-50^{\circ}\text{C}$  est attribuée à la relaxation mécanique principale  $\alpha$  de la gomme, associée à la transition vitreuse des charges GTR, de par la présence d'un maximum local du facteur de perte à cette température.



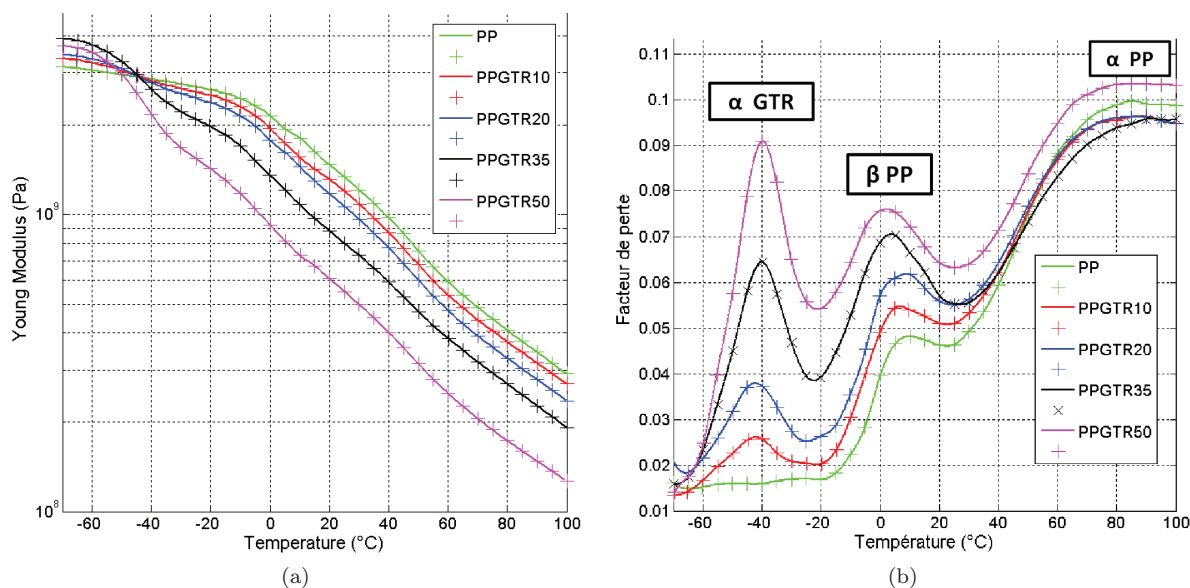


FIGURE 4.26: dma VS température à 1Hz

De la même manière, la deuxième variation du module de stockage est imputée à la transition  $\beta$  du PP à 10°C, associé à sa relaxation mécanique principale. Le pic à 80°C est la transition  $\alpha$  du PP, associé aux mouvements de défauts dans la phase cristalline.

La présence de deux pics bien distincts pour les relaxations mécaniques principales indique la non miscibilité des deux phases PP et GTR.

Le module de stockage chute avec l'augmentation de la charge au dessus de -50°C et augmente en dessous. Ceci s'explique par la rigidification des charges GTR au dessous de leur transition vitreuse, renforçant le mélange.

#### 4.2.2.2 Comparaison des mélanges PP/GTR et PPc/GTR : influence de la matrice

Les deux mélanges à base de copolymère PP-PE-EPR à la composition détaillée 2.5 sont comparés aux mélanges homopolymère à composition identique.

La courbe 4.27 a) montre que le module d'Young réel est plus élevé pour le copolymère PE-PP que pour le PP seul, comme vu lors des tests en traction précédents.

La comparaison du module d'Young quasi-statique de traction avec les valeurs du module d'Young réel dynamique est pertinent dans la mesure où ce dernier a été déterminé à faible fréquence (1Hz) et très faible elongation (0.025%), donc dans le domaine élastique.

Les modules de Young des PPc20GTR et PPc50GTR sont cette fois ci tout deux inférieurs à ceux des PP20GTR et PP50GTR. Ces résultats restent cohérents avec la diminution du taux de cristallinité du copolymère PP-PE "PPc" avec le taux de charge comme l'a démontré l'analyse DSC (chapitre 4.1.3.1).

Ce résultat est surprenant dans la mesure où le copolymère est composé, outre le PP, de PE et d'un copolymère PE-PP : l'EPR (Ethylene Polypropylene Rubber), or ces deux composés ont tout deux un module élastique inférieur au PP.

Lorsque l'on compare cette fois les 2 matrices chargées, on assiste cette fois ci à une diminution du module pour les mélanges chargés à 20% et 50%.

L'étude de l'évolution du facteur de perte de la courbe 4.27 b) permet de constater que le copolymère présente un pic -60°C attribué à la relaxation associé à la transition vitreuse de l'EPR. Le pic associé à

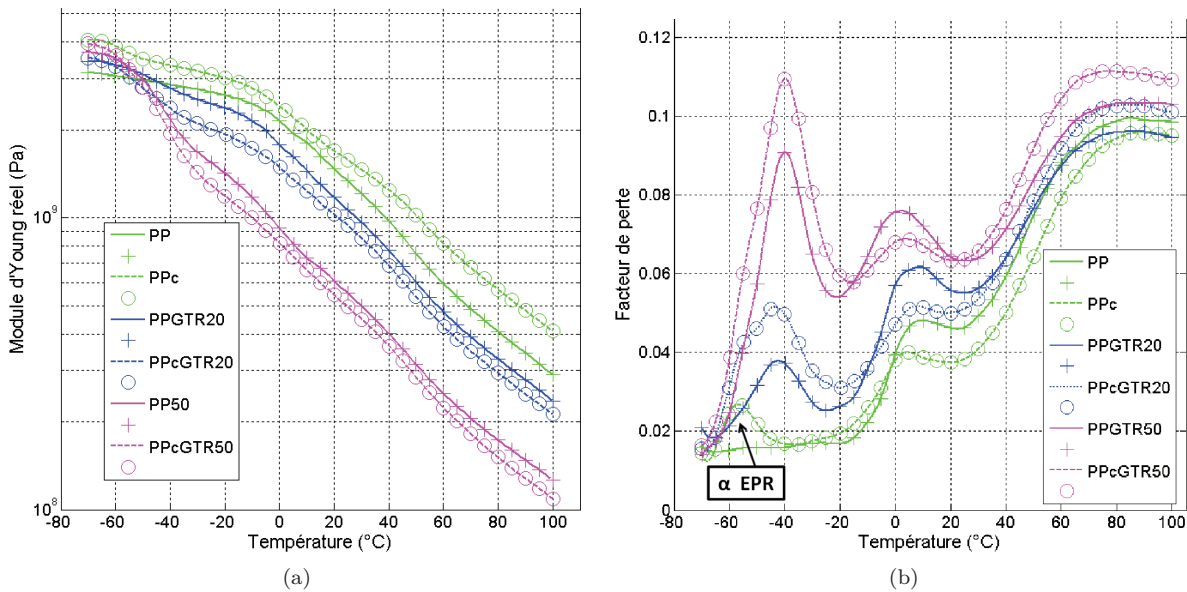


FIGURE 4.27: Copolymère PP-PE dma VS température à 1Hz

la transition vitreuse du PP apparait à plus basse température.

Pour les mélanges de PPc chargés à hauteur de 20%, les pics du GTR et de l'EPR se superposent légèrement, mais on distingue les 2 relaxations contrairement au mélange chargé à 50% où les pics du GTR et de l'EPR se superposent complètement, laissant un seul pic visible.

Au final, on a 3 pics distincts ce qui indique un mélange triphasé. Le pic du facteur de perte à  $-50^\circ\text{C}$  de GTR est élargi par la proximité de celui de l'EPR. Il est plus élevé pour les mélanges avec copolymère que pour les 2 compositions chargées. Inversement, le pic à  $10^\circ\text{C}$  correspondant à la relaxation du PP dans le PP-PE est moins élevé que celui de l'homopolymère pour les 3 échantillons PPcGTR.

#### 4.2.2.3 Etude des relaxations mécaniques des mélanges

Echantillon	$T_{\alpha} (^{\circ}\text{C})$ EPR	$T_{\alpha} (^{\circ}\text{C})$ GTR	$T_{\beta} (^{\circ}\text{C})$ PP	Ea PP (KJ/mol)	Ea GTR (KJ/mol)
PP			9.8	562	
PPc	-56.6		4.4		
PP10GTR		-42.1	6.5	476	180
PP20GTR		-42.3	9	471	188
PPc20GTR		-43.5	8.1	488	213
PP35GTR		-40.1	3.8	429	215
PP50GTR		-39.8	2.2	385	229
PPc50GTR		-39.8	3.8	389	241

TABLE 4.2: Etude de la relaxation  $\alpha$  des mélanges PP/GTR

La table 4.2 montre l'évolution des températures de relaxation  $\alpha$  des PP et des GTR avec le taux de charge. On constate que :

- La température de transition  $\alpha$  du PP diminue avec le taux de charge.
- La température de transition  $\alpha$  du GTR augmente avec le taux de charge.

En appliquant le même raisonnement que lors de l'étude des composites EVA/GTR, il faut mettre en relation ces variations de températures de relaxation avec l'énergie nécessaire pour activer le phénomène. On s'intéresse donc aux énergies d'activation apparentes relatives aux transitions  $\alpha$  du PP et des GTR et l'on constate que :

- L'énergie d'activation apparente de la transition  $\alpha$  du PP diminue avec le taux de charge.
- L'énergie d'activation apparente de la transition  $\alpha$  du GTR augmente avec le taux de charge.

Ces résultats concordent avec les variations de  $T_\alpha$ . En se référant encore au raisonnement vu chapitre 5.2.1 concluant que l'énergie du phénomène est directement liée à la mobilité des segments de chaînes, on peut donc déduire que :

- les charges GTR facilitent la mobilité des chaînes PP. A la  $T_g$  du PP ( $10^\circ\text{C}$ ), les charges sont au dessus de leur  $T_g$  ( $-50^\circ\text{C}$ ), facilitant les mouvements de chaînes par leur souplesse.
- le PP limite les mouvements des chaînes élastomères composant les GTR. A la  $T_g$  des GTR ( $-50^\circ\text{C}$ ), le PP est au dessous de sa  $T_g$  ( $10^\circ\text{C}$ ), gênant les mouvements de chaînes par leur rigidité.

Le fait que ces tendances soient visibles lors d'un test de sollicitation dynamique implique un transfert de charge entre la charge et la matrice.

#### 4.2.2.4 Etude des courbes maîtresses (WLF) des mélanges PP/GTR

La construction des courbes maîtresses est normalement employée au voisinage des relaxations mécaniques principales ( $T_\alpha$  et pour des matériaux ne présentant qu'une seule transition.

Nos composites présentent au moins deux relaxations et on ne devrait pas, en toute rigueur, tracer les courbes maîtresses sur tout le domaine expérimental. Néanmoins, dans le but de l'utilisation de ces données dans des codes de calculs et au vu de l'allure générale pertinente de nos courbes maîtresses, on va travailler avec des courbes maîtresses à température de référence  $T_{ref} = 20^\circ\text{C}$ .

Les courbes maîtresses de la figure 4.28 localisent les transitions  $\alpha$  du PP dans la gamme de fréquence  $10^3$ - $10^4$  Hz qui correspond à des fréquences de vibrations possibles de machines vibrantes, et l'on constate que dans cette gamme de fréquence l'ajout de charge améliore le facteur de perte, et donc l'amortissement.

#### 4.2.2.5 Conclusions de la caractérisation au DMA

Cette étude au DMA nous a permis de montrer que :

- Les charges augmentent le niveau global du facteur de perte de la matrice PP, qui reste néanmoins très faible ( $<0.1$ ).
- La nature de la matrice influence le facteur de perte (à discuter).

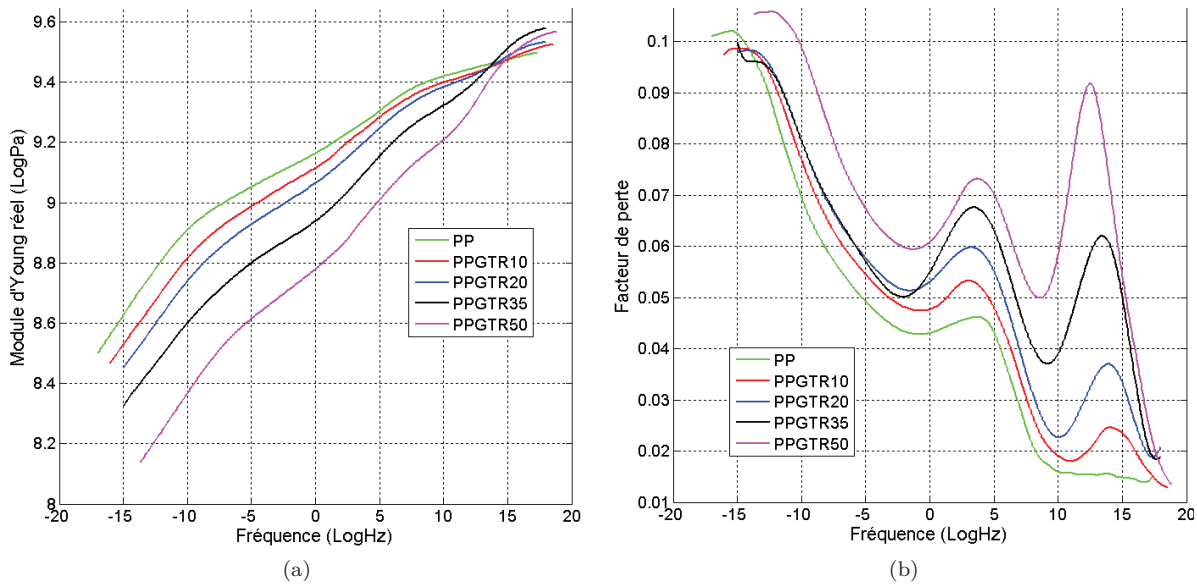


FIGURE 4.28: Courbe maîtresse des mélanges PP/GTR à  $T_{ref} = 20^\circ\text{C}$

- L'étude des courbes maîtresses met en valeur un pic de relaxation principale du PP dans des gammes de fréquence de machines tournantes et à température ambiante. Les charges augmentent aussi le facteur de perte pour ces fréquences.
- L'étude des relaxations met en évidence un transfert de charge entre les charges et les matrices.

### 4.2.3 Performances choc des mélanges PP/GTR

Après avoir détaillé les paramètres permettant de contourner les difficultés de manipulation rencontrées, nous étudierons le comportement au choc des composites PP/GTR. Une étude de la géométrie des faciès de rupture sera effectuée.

#### 4.2.3.1 Difficultés rencontrées

Afin d'apprécier la pertinence des résultats obtenus, il convient de procéder comme lors de l'étude précédente et de comparer l'énergie d'impact théorique et mesurée (figure 4.29) :

De plus, on est confronté à la faible reproductivité des tests pour certaines énergies comme le montre la figure 4.30 où l'on constate que pour une même énergie, le comportement de l'éprouvette diffère, principalement pour les éprouvettes chargées, on pense donc à l'influence des défauts ou d'inhomogénéités. Pour remédier à ce problème, une possibilité serait d'effectuer chaque test sur une grande quantité d'éprouvette, or l'on ne dispose que de 5 éprouvettes par énergie pour une même composition.

On mettra donc en place deux études :

1. Etude à **faible énergie** : On travaillera à  $E_{imp} < 5\text{J}$  où l'on ne distingue pas d'endommagement à l'œil nu pour plusieurs éprouvettes.
2. Etude de la **rupture** : on s'intéressera à l'énergie de rupture et à la géométrie des faciès.

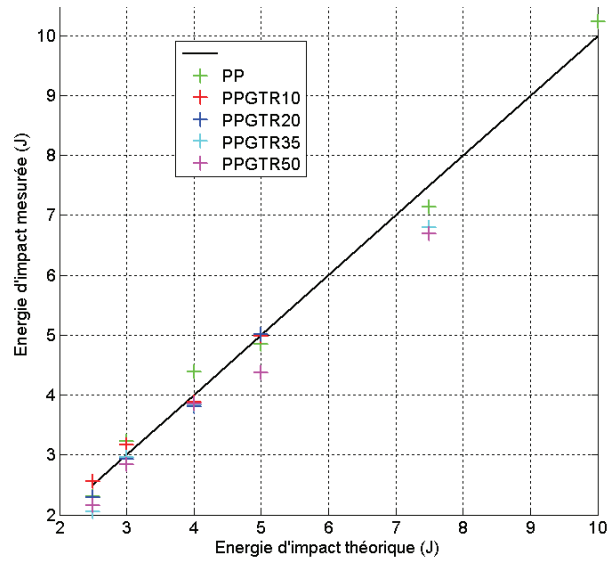


FIGURE 4.29:  $E_{imp}$  théorique VS  $E_{imp}$  mesurée

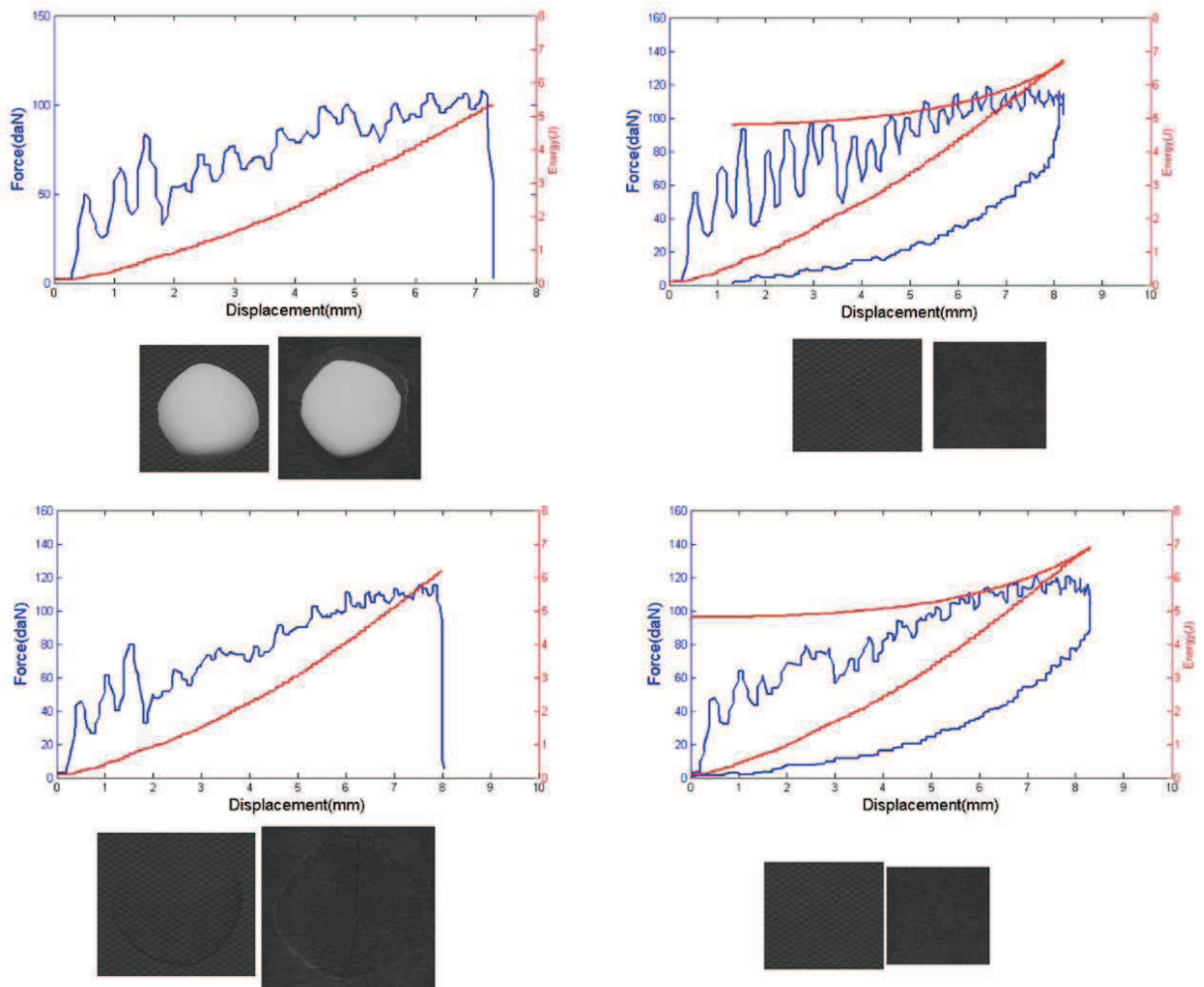


FIGURE 4.30: Variation de l'endommagement sur des éprouvettes de PPGTR35 pour  $E_{imp} = 7J$



#### 4.2.3.2 Etude de l'amortissement choc à faible énergie des mélanges PP/GTR

Dans un souci de cohérence avec l'étude précédente où l'on s'est intéressé aux mécanismes de l'amortissement choc sans rupture macroscopique de l'éprouvette, nous allons nous placer dans une gamme d'énergie conservant l'intégrité des éprouvettes. On note cependant qu'à la différence des matériaux EVA/GTR, il n'y a pas de déformation rémanente.

Afin d'évaluer les performances choc de nos matériaux, 2 indices sont choisis (chapitre 3.2.2) :

- $\alpha_{choc}$  : La pente de la droite  $E_{abs} = f(E_{imp})$
- $A_{choc}$  : L'aire sous la droite  $E_{abs} = f(E_{imp})$ . Cet indice permet d'apprécier la dissipation d'énergie sur une plage donnée, en prenant en compte les différences de niveau d'énergie absorbée initiales entre les différents matériaux.

Ces deux indices permettent de rendre compte à la fois de la quantité d'énergie dissipée sur une plage d'énergie d'impact définie, mais aussi de l'évolution de la fraction d'énergie absorbée en fonction de l'énergie d'impact.

Nos éprouvettes de chocs présentent 2 surfaces différentes, la surface supérieure présente une texture sous la forme d'ellipses de dimension 1.7x1.0x0.15mm (figure 4.31), sorte d'antidérapant alors que la face inférieure est lisse.



FIGURE 4.31: Motifs en surface des éprouvettes d'impact

Le processus de choc par chute de masse sollicite la surface supérieure en compression, alors que la face inférieure sera sollicitée en traction (figure 4.32). Il est donc important de tester séparément les 2 surfaces d'impact dans la mesure où elles présentent un aspect différent.

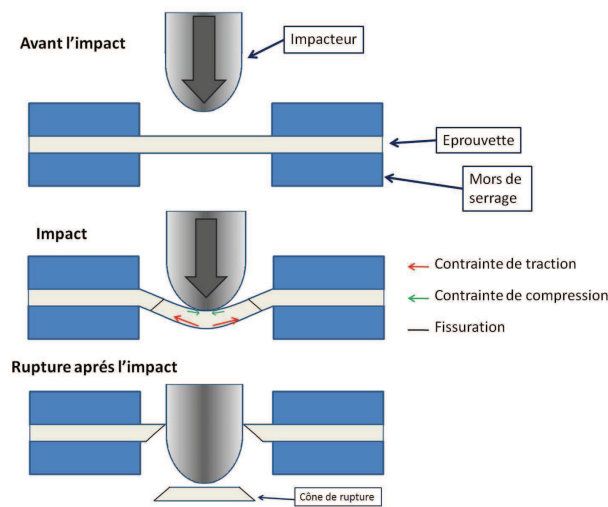


FIGURE 4.32: schématisation de l'impact

#### 4.2.3.3 Impact en configuration 1

Pour la première configuration de test de choc, l'impact est localisé sur la face supérieure des échantillons, à savoir la surface texturée.

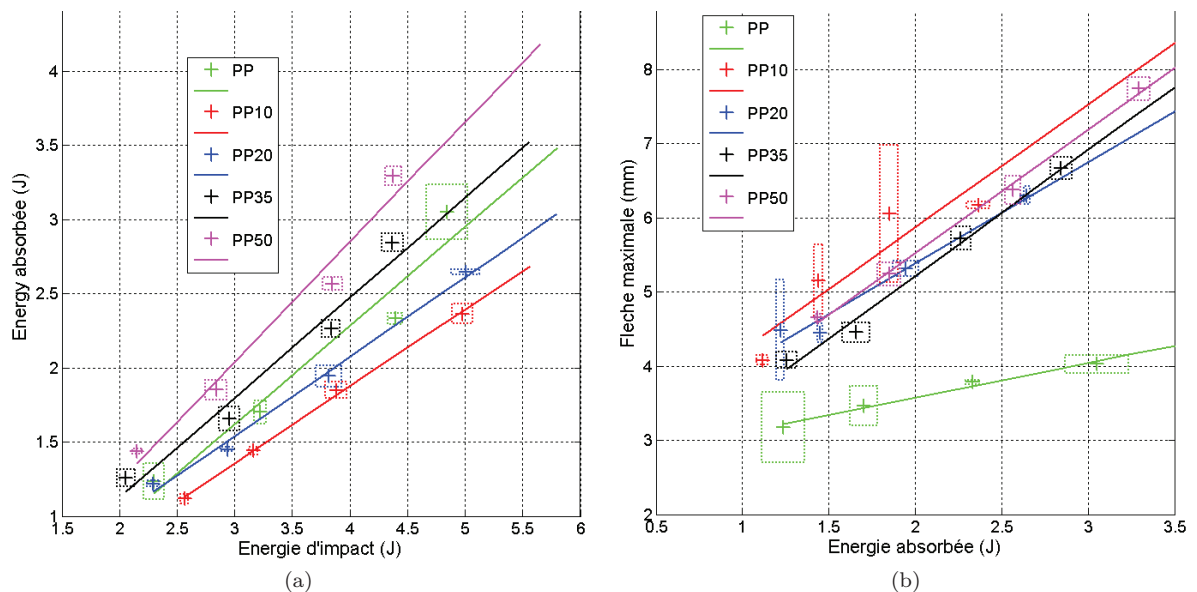


FIGURE 4.33: Config 1 : a) Eimp VS Eabs, b) Fleche VS Eabs, les carrés en pointillés représentent l'écart type

Les résultats rapportés par la table 4.34 donnent les performances au choc pour différents taux de charge.

On constate que les matériaux chargés à 10 et 20% présentent des performances au choc plus faible que pour la matrice PP seule et ce n'est seulement qu'à partir d'un taux de charge supérieur à 30% que les propriétés d'amortissement au choc augmentent.

La figure 4.33 b) nous montre que les échantillons chargés se déforment beaucoup plus que la matrice seule à énergie absorbée comparable.

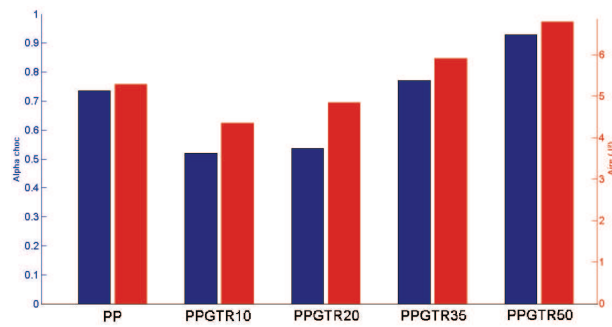


FIGURE 4.34: Indices de performance choc avec impact du coté texturé. En bleu :  $\alpha_{choc}$ , En rouge  $A_{choc}$

Ces résultats ne s'accordent pas avec les mesures DMA où tous les échantillons chargés avaient un facteur de perte, donc un amortissement, supérieur à celui de la matrice seule. Il y a donc un mécanisme d'affaiblissement des matériaux chargés lors de la sollicitation choc.

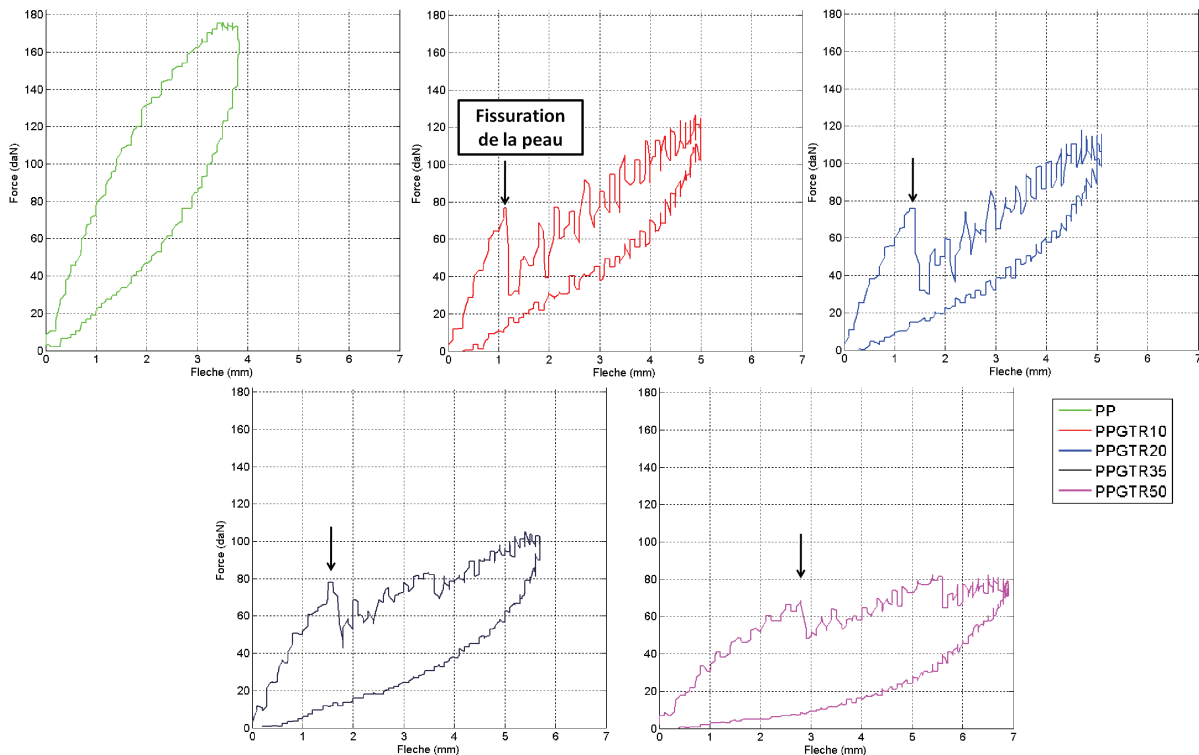


FIGURE 4.35: Courbes Force VS déplacement, impact 4J sur la face texturé (config. 1)

La figure 4.35 met en évidence la présence d'une peau pour les échantillons chargés, on observe une brusque chute de la force associée à la fissuration de la peau sur la face inférieure de l'éprouvette, cette fissuration est l'affaiblissement recherché dans la mesure où l'éprouvette PP ne présente pas de fissuration notable. On remarque que la flèche pour laquelle la fissuration se produit augmente avec le taux de charge, une augmentation du taux de charge va augmenter la déformation avant fissure par accommodation de la déformation. Le caractère très accidenté des courbes  $F=f(d)$  témoigne de multiples fractures internes.

On peut suggérer le mécanisme suivant :

L'élaboration par injection des éprouvettes chargées va générer une peau (chapitre 2.2.1.2 et 4.1.2.1) plus rigide que le cœur car essentiellement composée de PP (chapitre 4.1.3.2. Le choc de l'impacteur sur

la surface est assimilable à une sollicitation en flexion de période 10-15ms ce qui équivaut à une fréquence de 333-500Hz. Les courbes maîtresses de l'étude DMA a montré que le module du PP est plus élevé pour cette fréquence, la fragilité du PP est donc accrue pour ce type de sollicitation (traction) et la fissuration de la fine couche de peau est inévitable.

Cette fissuration surfacique due à la rupture de la face tendue va provoquer une concentration de contrainte et donc éventuellement se propager au cœur (comme le montrent les éprouvettes rompues : les fissures à l'origine de la rupture ont prit naissance à la surface).

A faible énergie, la fissure ne traverse pas entièrement le matériau, peut être freinée par les charges, mais elle participe à la déformation importante de l'éprouvette et à l'affaiblissement de la matrice PP chargée.

Il reste alors à expliquer par quel mécanisme les éprouvettes chargée à +30% voient leur performances augmentées par rapport à la matrice seule. En comparant les faciès de rupture des éprouvettes chargées à 20% (figure 4.11 et 50% (figure 4.12), il a été constaté que le mode de rupture passait de fragile à fragile/ductile entre ces deux éprouvettes. On peut donc imputer la meilleure dissipation d'énergie des éprouvettes à taux de charge plus élevé à une transition rupture fragile/ductile, permettant le transfert de la charge aux poudrettes de GTR.

#### 4.2.3.4 Impact en configuration 2

Pour la deuxième configuration de test de choc, l'impact est localisé sur la face inférieure des échantillons, à savoir la surface lisse.

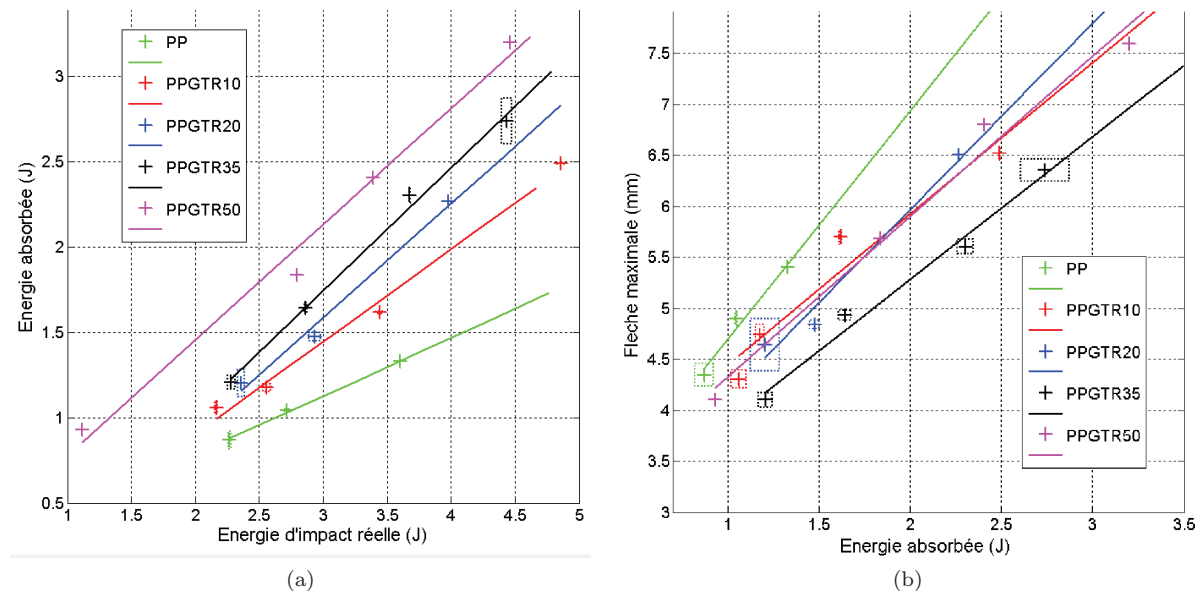


FIGURE 4.36: Config 2 : a) Eimp VS Eabs, b) Fleche VS Eabs, les carrés en pointillés représentent l'écart type

La figure 4.36 expose les performances choc dans cette configuration, on constate une baisse notable des performances pour le PP seul, à présent l'échantillon le plus faible en terme d'absorption d'énergie mais aussi en terme de déformation. Le graphique 4.37 relate tout ces résultats et l'on constate une augmentation des performances choc avec le taux de charge.

La figure 4.37 récapitule ces résultats en fonction des deux indices choc choisis.

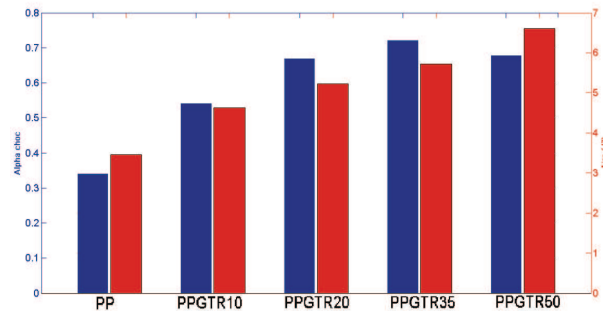


FIGURE 4.37: Indices de performance choc avec impact du coté lisse. En bleu :  $\alpha_{choc}$ , En rouge  $A_{choc}$

Contrairement à la configuration 1, la figure 4.38 met maintenant en évidence la présence de fissuration pour l'éprouvette PP, en conséquence la flèche est plus élevée. Le comportement des échantillons chargés diffère peu.

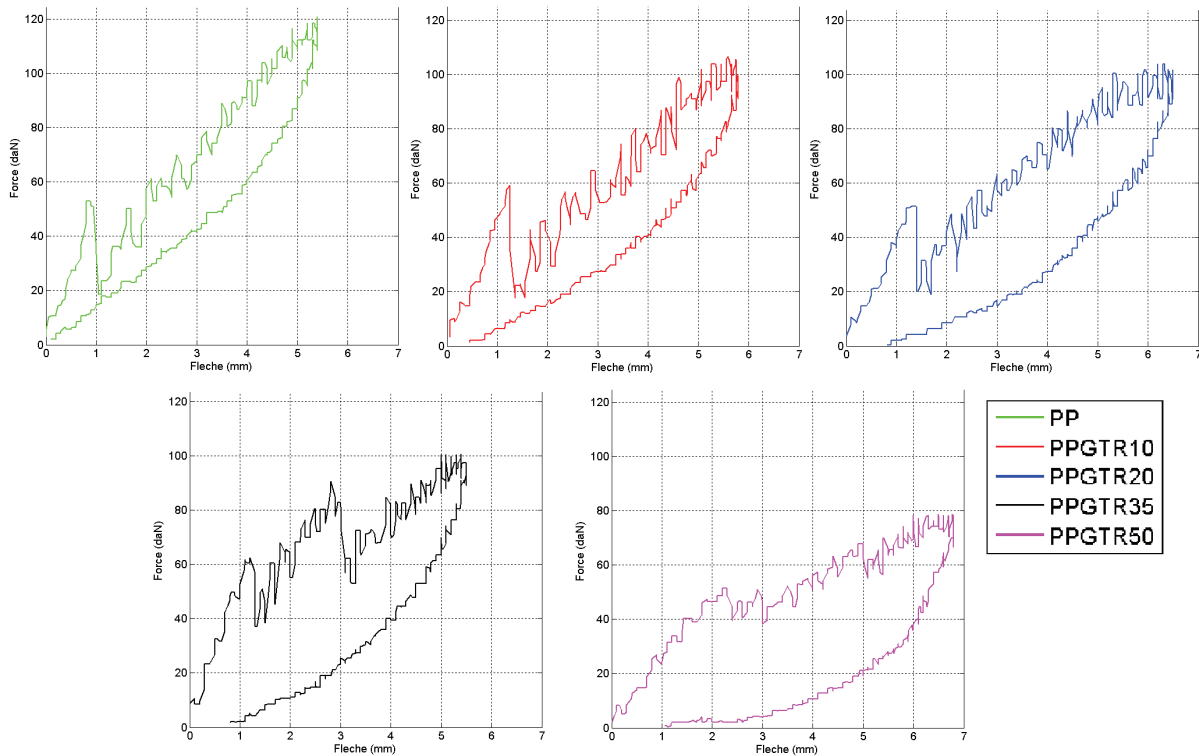


FIGURE 4.38: Courbes Force VS déplacement, impact 4J (config. 2)

Les différences entre les résultats des impacts en configuration 1 et 2 restent cohérents avec le mécanisme d'absorption de l'énergie d'un choc évoqué chapitre 4.2.3.3 dans la mesure où l'on voit l'importance de la fissuration en surface sur la déformation et l'énergie absorbée de l'éprouvette.

En effet l'avantage du PP pour l'impact en configuration 1 était que la surface lisse était sollicitée en traction, et donc la fissuration surfacique était réduite contrairement aux échantillons chargés affaiblis par la peau. Or dans la configuration 2, la surface à relief est celle sollicitée en traction et la présence de ces motifs va générer des concentrations de contrainte au niveau des zones inter-motifs et faciliter l'apparition de fissures comme le montre la figure 4.39, à noter que sur la figure les motifs ne sont pas à l'échelle. Comme au paragraphe précédent cette fissuration explique les déformations plus importantes et les moins bonnes performances au choc en termes d'absorption d'énergie.



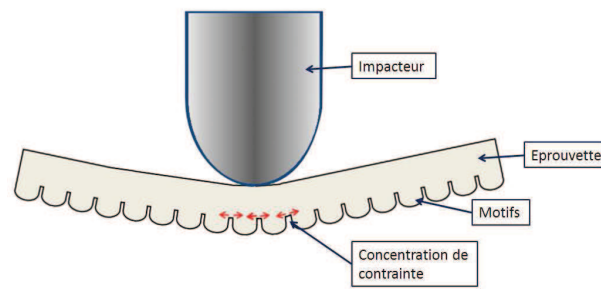


FIGURE 4.39: impact sur face lisse

Le cliché 4.40 montre la différence de l'endommagement sur une éprouvette soumise à un impact sur les deux faces pour un impact d'énergie 2.5J. Le tableau 4.3 compare les valeurs caractérisant la formation de la fissure sur la face en traction pour les deux configurations. Les énergies de fissuration démontrent clairement que les motifs facilitent fortement la fissuration de la peau.

Echantillon	Force (daN)	Flèche (mm)	Energie de fissuration (J)
PP	N/A-53.0	0-0.8	N/A-0.21
PP10GTR	77.1-59.3	1.14-1.26	0.44-0.37
PP20GTR	76.0-50.8	1.30-1.20	0.49-0.30
PP35GTR	78.0-60.4	1.51-1.14	0.59-0.34
PP50GTR	68.6-51	2.81-2.19	0.96-0.56

TABLE 4.3: Etude de la fissuration de la peau des mélanges PP/GTR. Les valeurs de gauches correspondent à la configuration de choc 1, et celles de droite à la configuration 2

Un plan rapproché (figure 4.41) montre la localisation de la fissure entre deux motifs de grain, conformément à la théorie de concentration de contrainte initiant la fissure.

Il est aussi important de noter que les performances des échantillons chargés diffèrent peu selon la configuration d'impact ce qui est logique car comme vu précédemment (chapitre 4.2.3.3) la présence de la peau impliquait déjà une fissuration surfacique inévitable en configuration 1, le fait que les motifs favorisent cette fissuration en configuration 2 ne fait donc pas une grande différence.

On note tout de même des performances légèrement inférieures en configuration 2 pour les échantillons chargés car l'énergie nécessaire à la fissuration en configuration 2 est inférieure à celle de la configuration 1, la création de fissures étant facilitée par les motifs.

**Conclusion sur le choc à basse énergie** Les mécanismes évoqués précédemment intervenant dans la déformation et l'absorption d'énergie des éprouvettes sont résumés :

- Absorption de l'énergie d'impact : formation de multiples craquelures (PP) et amortissement visqueux des charges.
- Fissuration en surface se propageant au sein du matériau : effet affaiblissant de la peau.
- Résistance à la propagation de la fissure : augmentation de la ductilité avec le taux de charge. (effet renforçant des charges)

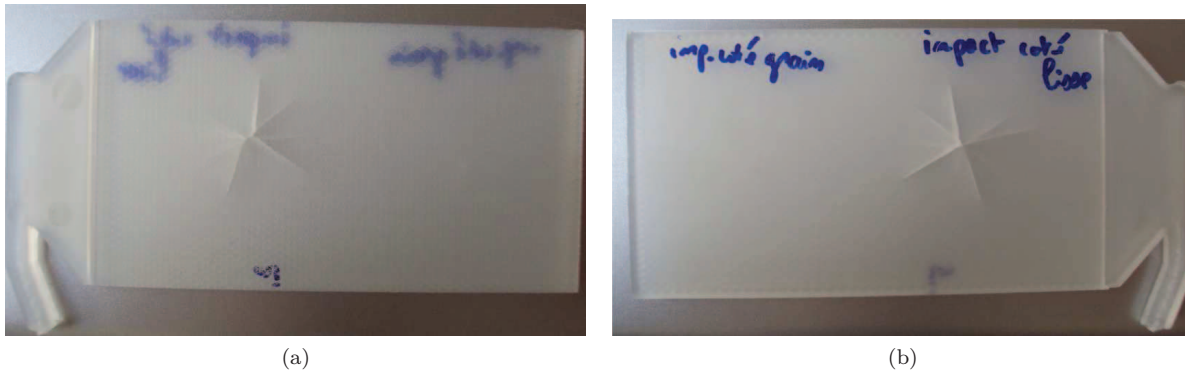


FIGURE 4.40: Epreuve de choc PP pour  $E_{imp}=2$  J, formation de fissures pour l'impact coté lisse (configuration 2)

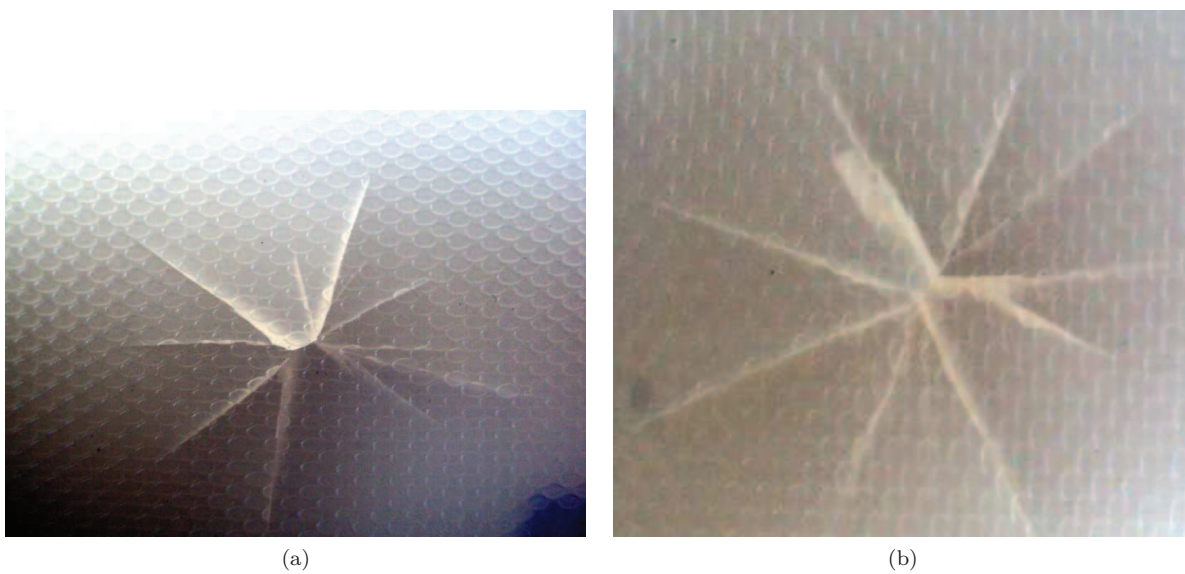


FIGURE 4.41: Détail de la fissure

#### 4.2.3.5 Etude de la rupture

La figure 4.42 rassemble l'ensemble des résultats pour les impacts en configuration 1, à savoir les éprouvettes rompues où pas. Les énergies d'impact retenues pour les éprouvettes rompues sont les énergies d'impact théorique dans la mesure où l'on ne peut pas mesurer l'énergie d'impact réelle dans ces cas là.

La matrice seule présente l'énergie de rupture la plus élevée (environ 10J), respectivement 5 6 et 7J pour les échantillons chargés à 10,35 et 50%. Le comportement à la rupture des éprouvettes chargés à 20% diffère des autres matériaux dans la mesure où l'on n'a pas une énergie de rupture plus où moins fixe, mais une augmentation en fonction de l'énergie d'impact. On peut mettre cette tendance en rapport avec la vitesse d'impact puisque la charge de l'impacteur est fixe.

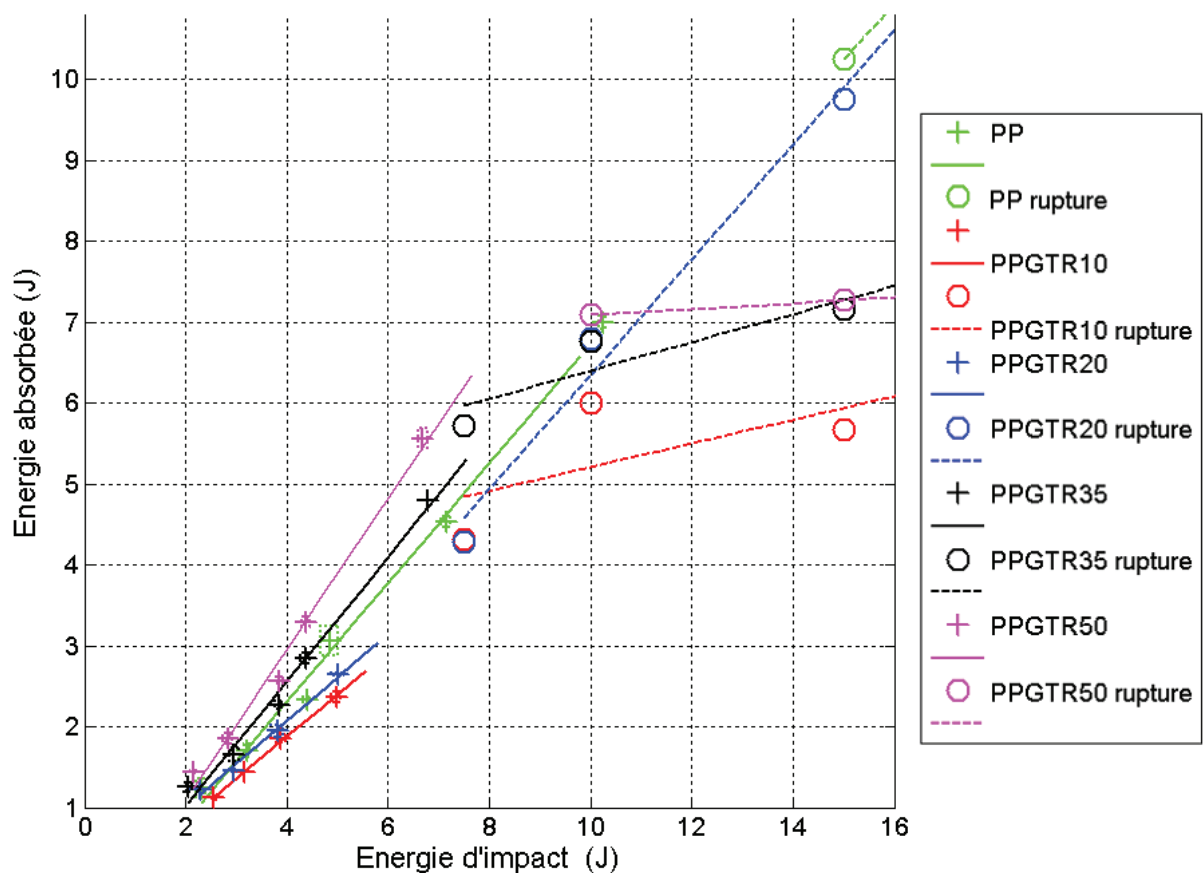


FIGURE 4.42: totale des éprouvettes

L'amélioration de la ténacité par ajout de charges souples au sein d'une matrice plus rigide est un phénomène très connu et utilisé notamment pour renforcer les bétons, où même des thermoplastiques rigides à l'ambiante renforcés par de fines particules d'EPDM.

#### 4.2.3.6 Profil du faciès de rupture

La rupture d'un échantillon est schématisée figure 4.32. A noter que l'impacteur ne traverse pas toujours l'échantillon, même s'il y a rupture, ce qui signifie que le cône de rupture a parfois un diamètre inférieur à celui de l'impacteur.

Les profils de rupture varient en fonction du taux de charge comme vu chapitre 4.1.2.1. Deux indices vont permettre de quantifier ces différences : la longueur du profil, et l'angle du cône de rupture (figure 4.43).

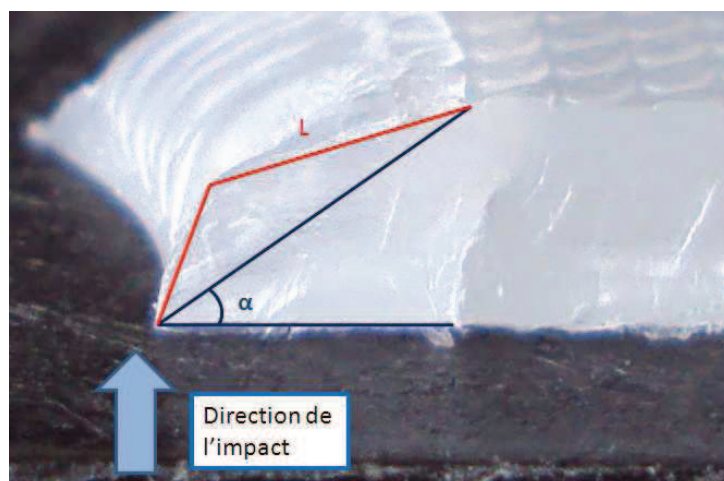


FIGURE 4.43: Mesure du cône de rupture

Le graphique 4.44 compare la longueur et l'angle des profils de rupture.

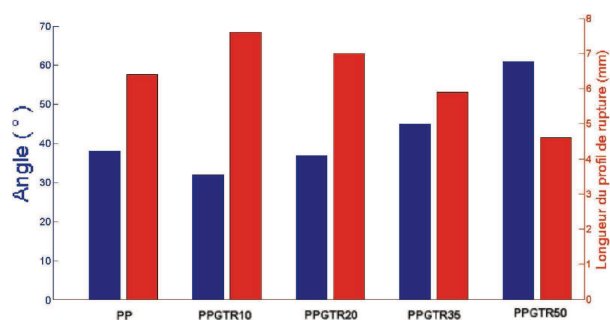


FIGURE 4.44: Géométrie du cône de rupture

Il apparaît clairement que les deux indices concordent dans la conclusion que la forme même du profil de rupture macroscopique change considérablement avec l'augmentation du taux de charge. Un angle faible et une rupture longue est caractéristique d'une propagation de fissure, alors qu'un profil plus "perpendiculaire" s'apparente plus à un "emboutissage", à une déformation plastique, cette conclusion rejoint les observations évoquées chapitre 4.1.2.1.

#### 4.2.3.7 Conclusions des essais de choc

La caractérisation de nos mélanges PP/GTR par impact de type chute de masse a montré plusieurs choses :

- Le passage d'un mode de rupture fragile à un mode de rupture quasi-ductile en fonction du taux de charge.
- L'influence de la fissuration de la peau des matériaux chargés, même pour les impacts à basse énergie.
- L'influence de la texture, même de très faible dimension en profondeur, sur la fissuration de la peau.
- La différence de performances au choc du PP en configuration 1 et 2 met en évidence l'importance de la fissuration surfacique.
- L'amélioration des propriétés de dissipation d'énergie d'impact pour tous les mélanges chargés en configuration 2, et seulement pour ceux chargés plus de 30% en configuration d'impact 1.
- Les charges GTR permettent de limiter la propagation de la fissuration en surface, rendant les matériaux chargés plus tenaces. On peut donc envisager les mettre en œuvre avec des surfaces

texturées sans affaiblissement supplémentaires.

Les échantillons chargés résistent mieux à la propagation d'une fissure, et l'on peut donc les mettre en œuvre avec des surfaces texturées sans affaiblissement supplémentaires.

A noter que si l'on tente de comparer les performances choc et le facteur de perte relevé au DMA comme effectué avec les TPE EVA/GTR, la corrélation est nettement moins évidente et ce pour les deux configurations d'impact (figure 4.45). Les temps caractéristiques de l'essai de choc sur PP/GTR sont de 10-20ms, ce qui correspond à une fréquence de 100-200 Hz sur la courbe maîtresse où l'on relève le facteur de perte. Ce résultat est logique dans la mesure où les effets visqueux ne sont plus les seuls modes de dissipation d'énergie des mélanges PP/GTR.

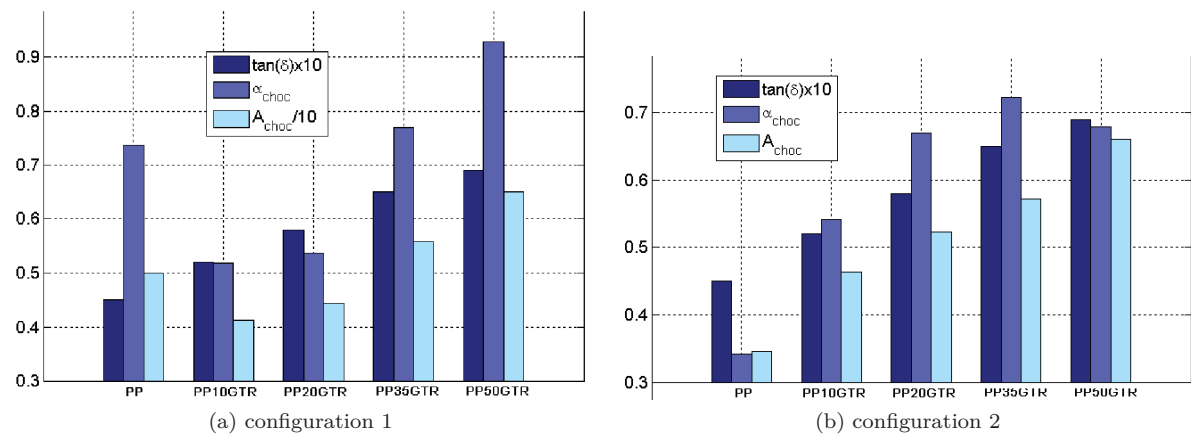


FIGURE 4.45: Comparaison des facteurs de pertes (DMA WLF) et des indices de choc

#### 4.2.4 Caractérisation acoustique des mélanges PP/GTR

On utilise la même configuration que précédemment à la différence que les éprouvettes ont maintenant une épaisseur de 3mm, elles sont issues des pièces moulées injectées au CFP de Lyon. Sur la figure 4.46 on constate que le niveau d'absorption acoustique en dehors des fréquences de résonances est quasiment nul. Ces fréquences de résonances diminuent avec le taux de charge en raison des plus faibles modules de Young des échantillons chargés.



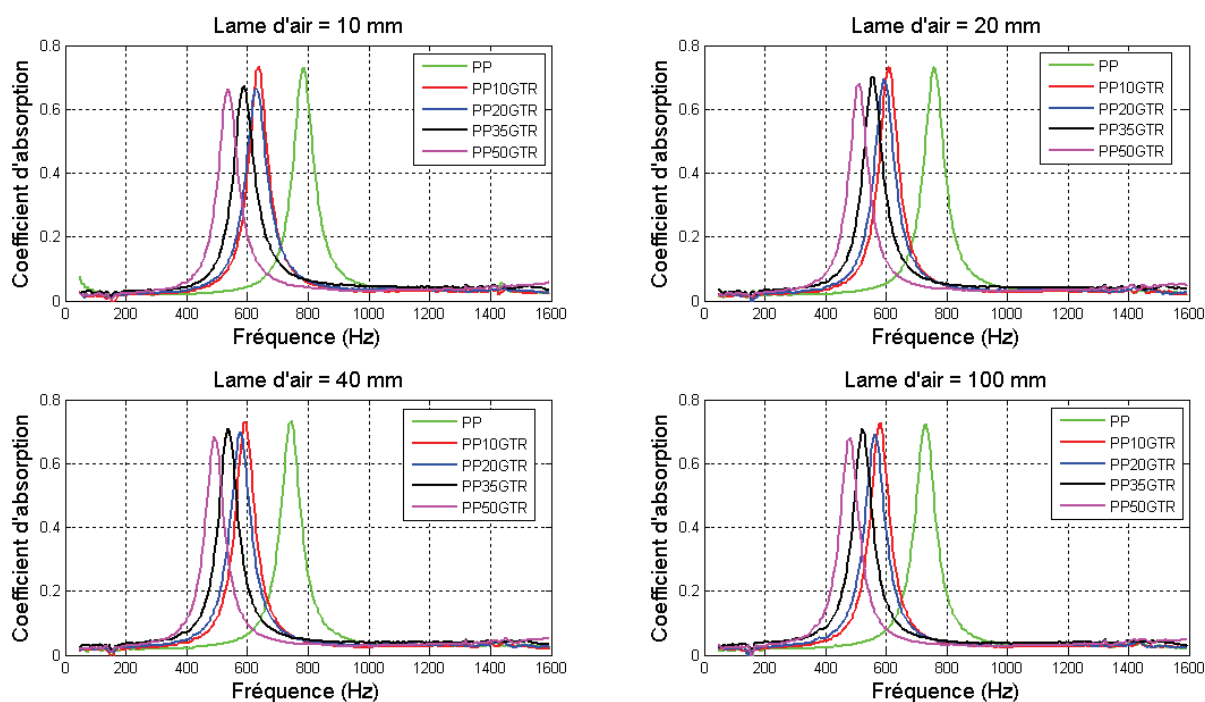


FIGURE 4.46: coefficients d'absorption acoustique des plaques PP-GTR

### 4.3 Conclusions de l'analyse des mélanges PP/GTR

Plusieurs points ressortent de la caractérisation des mélanges PP/GTR :

- La répartition des poudrettes dans la matrice est bonne, on ne constate pas d'agrégats, le compounding a été efficace. De plus, la matrice enrobe bien les charges, la viscosité est suffisamment faible lors de la mise en œuvre. On remarque quelques fibrilles de matrice PP reliés aux poudrettes, les groupements polaires des poudrettes relevés chapitre 2.1.1.2 sont probablement à l'origine de cette adhésion.
- Les deux types de charges se comportent différemment au passage d'une fissure.
- L'étude des variations des températures et des énergies des relaxations mécaniques associées aux transitions vitreuses des deux composés concluent quant à une interaction entre les charges et la matrice au niveau macromoléculaire.
- Les propriétés mécaniques en traction (module, allongement à rupture) sont considérablement réduites par les charges GTR. La plus petite taille des cristallites du copolymère PP-PE augmentent sa raideur. Le module des copolymères chargés est inférieur à ceux des mélanges d'homopolymère, indiquant une diminution du taux de cristallinité par les charges, ce que montrent les résultats DSC.
- Présence d'une peau d'environ  $100\mu\text{m}$  pour les échantillons chargés. Cette peau est principalement constituée de matrice PP, dont le taux de cristallinité augmente avec la charge, tout en restant inférieur à celui au centre des éprouvettes. Il en résulte une fissuration aisée sous l'impact ce qui va affaiblir considérablement les éprouvettes chargées.
- Les charges limitent la propagation des fissures lors d'un choc, ce qui permet aux échantillons chargés à plus de 30% de mieux absorber un impact que la matrice PP seule. On passe d'un mode

de rupture fragile à une combinaison fragile/ductile.

L'effet de ces charges sur l'amélioration de la ténacité de la matrice est évident dans la mesure où cette dernière est bien plus affaiblie par l'initiation de fissures entre les motifs de la texture en absence de charges.

- Les performances acoustiques des mélanges diffèrent peu de celles de la matrice, seule la résonance est modifiée, en rapport avec le module et la densité (cf chapitre suivant).



## Chapitre 5

# Etude et analyse des gommés recyclées (plaques Capla)

Ce chapitre est consacré à la caractérisation morphologique, physico-chimique et mécanique des plaques composées à 100% de poudrettes Pada3x selon la méthode exposée dans le chapitre 2.2.2.

### 5.1 Caractérisation physico-chimique des plaques Capla

La morphologie des plaques Capla sera étudiée au microscope électronique à balayage (MEB) sur différentes coupes des plaques. Afin d'évaluer les modifications chimiques ayant eu lieu lors de la mise en œuvre des plaques, des analyses DSC et FT-IR vont permettre d'évaluer les différences entre la poudrette Pada3x et les plaques élaborées à partir de ces poudrettes.

#### 5.1.1 Analyse de la morphologie par MEB

La figure 5.2 présente une observation au MEB de la section d'un plaque Capla après rupture à froid. Le faciès de rupture présente les caractéristiques d'une rupture fragile. Sur les clichés b) et c) on reconnaît les deux types de grains, agglomérés ensemble. Les interfaces entre les grains restent néanmoins bien visibles, on n'a pas un milieu homogène, tel que la gomme vierge. Le cliché d) montre l'interface entre deux grains de type A. Les inclusions claires visibles en surfaces sont des particules de craie.

Le faciès de rupture après essais de traction à température ambiante présenté figure 5.2 a) et b) permet d'apprécier la cohésion des grains après rupture : la plupart des grains de type A et B confondus, sont encore solidement agglomérés. Les clichés c) et d) présentent un échantillon Capla après une découpe au cutter à température ambiante, le but recherché étant de mettre en évidence les interfaces entre poudrettes. Les frontières entre poudrettes sont bien visibles, on distingue l'adhésion des deux types de morphologies (type A et B) les unes sur les autres. L'analyse EDX présentée 5.2 c) met en évidence une forte concentration en Ca et O ( $\text{CaCO}_3$ ) dans cette cavité.

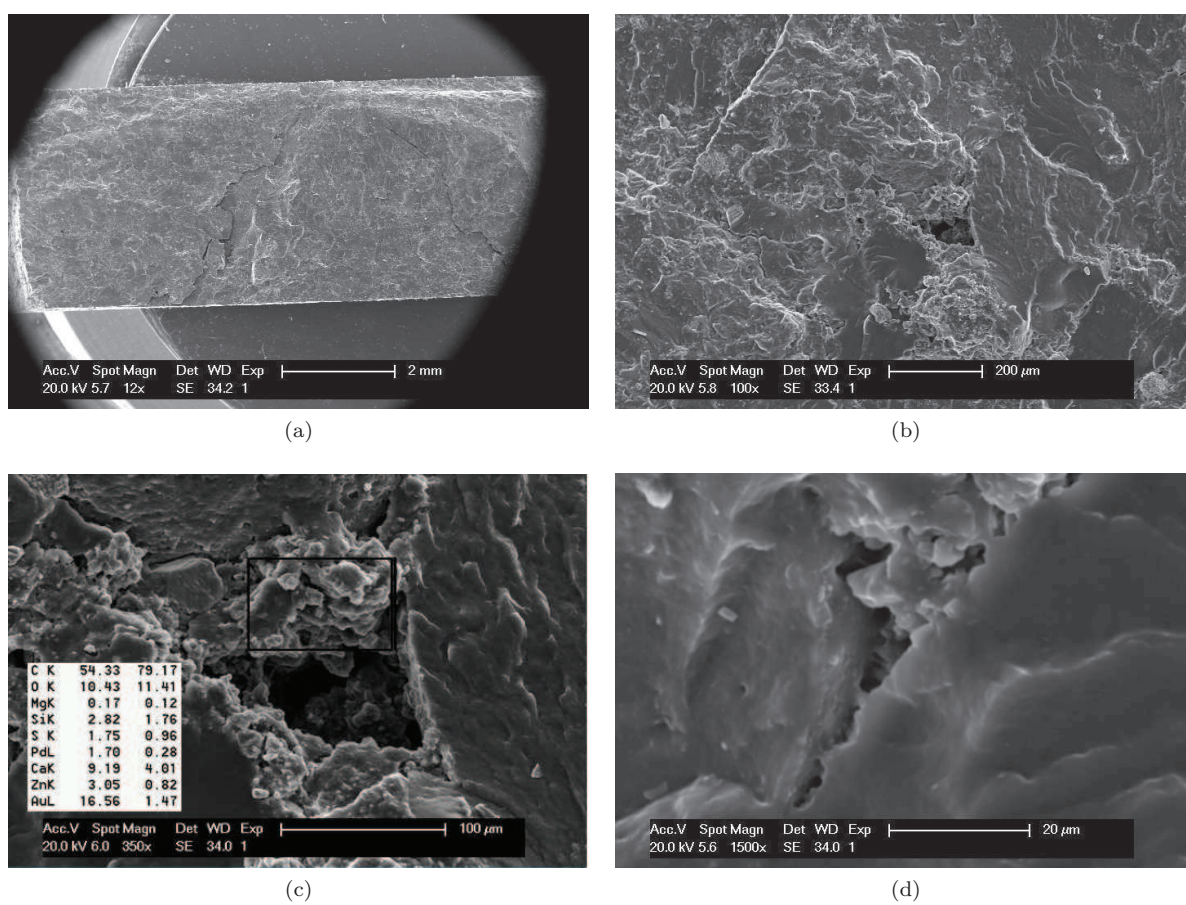


FIGURE 5.1: Micrographes MEB d'une plaque capla après rupture cryogénique : a) vue globale b) joints de grains c)analyse EDX aux joints de grains d) adhésion



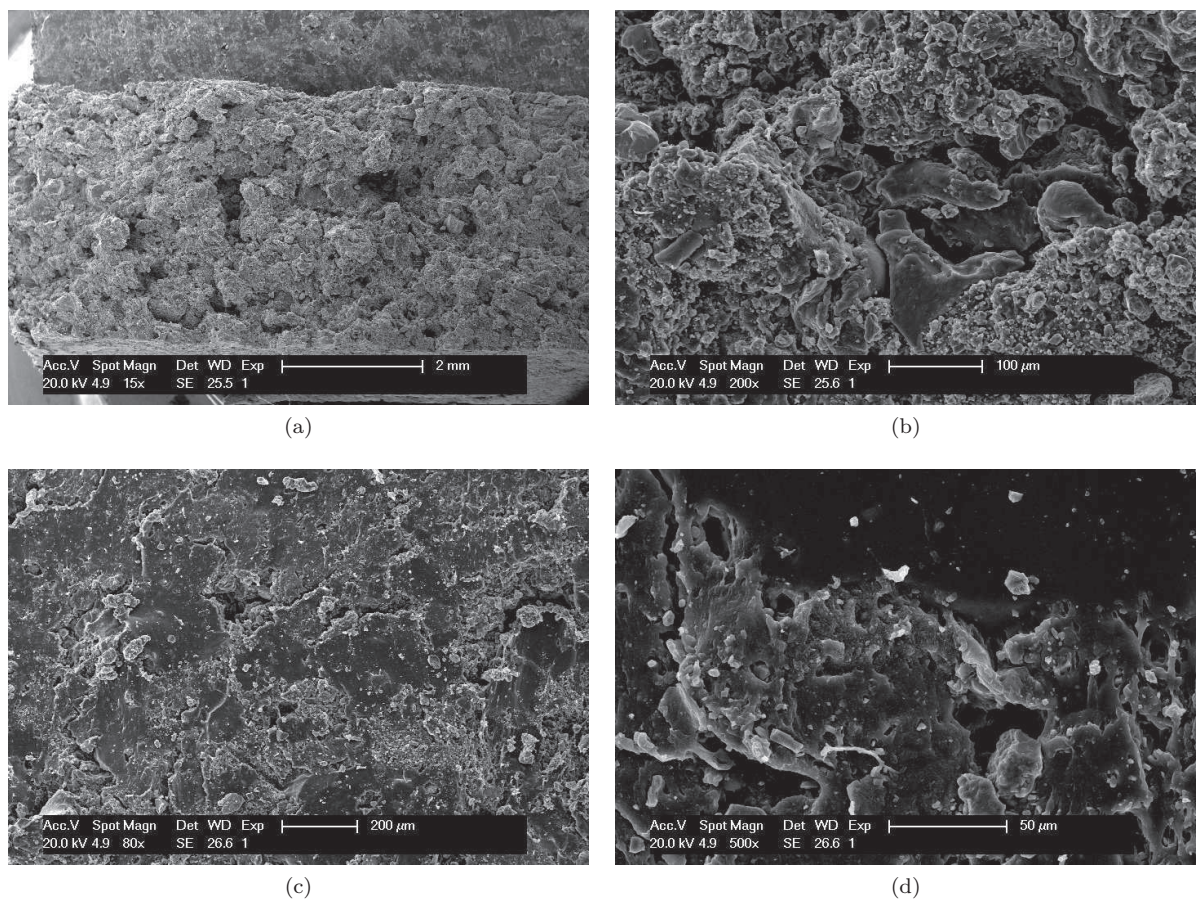


FIGURE 5.2: Micrographes MEB d'une plaque capla après rupture traction a) et b), et découpe c) et d)

### 5.1.2 Etude thermique par DSC

Les résultats de l'étude par DSC rapportés par la figure 5.3 mettent en évidence l'absence du pic exothermique attribué à une revulcanisation (chapitre 2.1.2) pour les plaques Capla. On peut en déduire que les poudres subissent déjà une revulcanisation lors de l'élévation de température nécessaire à leur mise en œuvre en plaques. Le large pic endothermique entre 50 et 200°C est lui toujours présent au premier passage. La transition vitreuse des plaques est déterminée sur la courbes dérivées et donne  $T_g = -46^\circ\text{C}$ .

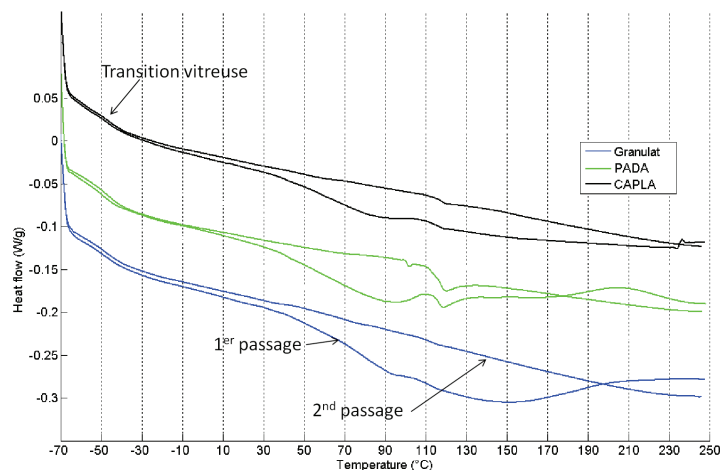


FIGURE 5.3: Analyse DSC comparant les plaques Capla avec les granulats "GrM" et les poudrettes pada3x

### 5.1.3 Analyse par spectrométrie FT-IR

L'étude FT-IR va nous permettre d'apprécier l'évolution des différentes liaisons étudiées dans les poudrettes initiales Pada3x.

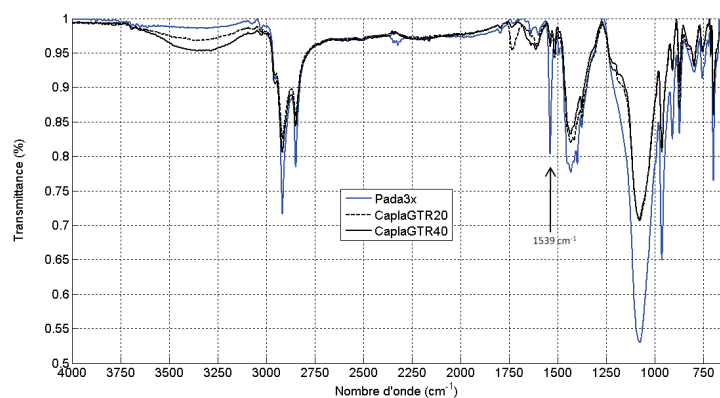


FIGURE 5.4: Spectre FT-IR des poudrettes Pada3x et des plaques Capla

Les spectres des plaques CaplaGTR20 et CaplaGTR40 étant identiques dans les deux cas, le temps de cuisson au delà de 20 minutes n'a pas d'importance.

Les plaques présentent les mêmes pics que la poudrette, mis à part le pic à  $1539\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux doubles liaisons conjuguées apparaissant lors de la dévulcanisation (chapitre 2.1.3) qui a disparu pour les plaques. On peut supposer un phénomène de revulcanisation mettant en jeu ces doubles liaisons.

## 5.2 Caractérisation mécanique des plaques Capla

### 5.2.1 Analyse dynamique DMA

La figure 5.5 et 5.6 présente l'analyse mécanique dynamique DMA des plaques CaplaGTR20 et CaplaGTR40, les dimensions de l'éprouvette sont de 43x4.45x15mm. On constate que le temps de cuisson n'a aucune influence sur le module de stockage où le facteur de perte des plaques, confirmant les observations FT-IR. Le module de conservation présente une chute de plus de 3 décades lors de la relaxation associée à sa transition vitreuse  $T_{\alpha} = -38^{\circ}\text{C}$  à 1 Hz, classique d'un élastomère.

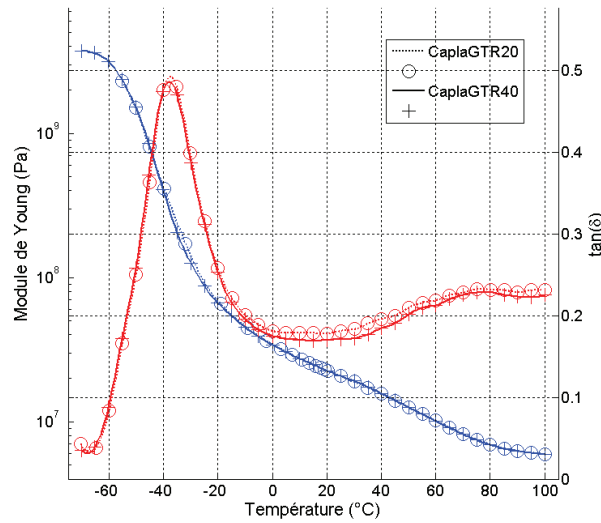


FIGURE 5.5: Analyse DMA des plaques Capla en fonction de la température, à 1 Hz

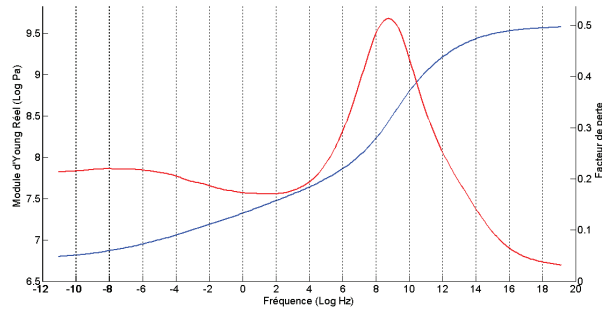


FIGURE 5.6: Courbes maîtresses des plaques Capla,  $T_{ref} = 20^{\circ}\text{C}$

De la même manière que pour les mélanges EVA/GTR et PP/GTR, la gomme ne présente qu'un seul pic de facteur de perte ce qui laisse penser un mélange d'élastomères homogène. On note une valeur nettement supérieure du facteur de perte à son maximum (0,5) comparé aux valeurs des mélanges PP/GTR ce qui confirme que la loi des mélanges ne s'applique pas. Pour rappel le mélange le plus chargé (50%) culminait à 0,1.

La courbe maîtresse présentée sur la figure 5.6 présente un pic de facteur de perte à  $10^9$  Hz, très éloigné du domaine d'application envisagé qui est le domaine basse fréquence  $< 10^3$  Hz. Cependant les valeurs du facteur de perte dans ces basses fréquences restent intéressantes (0,2).

### 5.2.2 Etude de traction

Les essais en traction des plaques Capla ont été effectués sur des éprouvettes rectangulaires de dimensions 110x4.35x15mm pour une vitesse de déformation de 10mm/min.

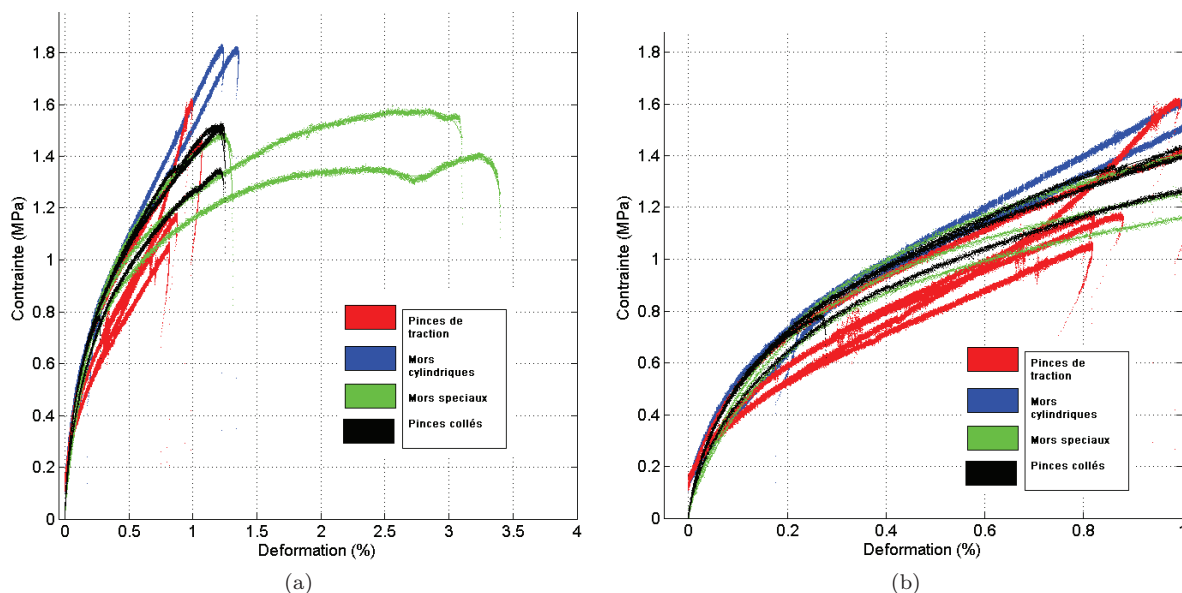


FIGURE 5.7: Essais de traction sur plaques Capla

Nous avons été confrontés à la difficulté de fixation des échantillons. Plusieurs types de mors ont été utilisés, avec et sans collage. Les ruptures ont lieu pour la plupart des cas dans les mors. On observe des allongements pouvant aller jusqu'à 300% pour les attaches les plus optimisées. Ce résultat est assez satisfaisant même si on est loin des 600% des NR (Natural Rubber) initiaux.

### 5.2.3 Performances choc

Les plaques ont été testées avec une masse d'impacteur de 2300g et des énergies allant de 2,5J à 25J. La figure 5.8 montre la force et l'énergie absorbée en fonction de la flèche. Pour des énergies d'impact de 15J et 25J, on constate une forme du cycle *Force/Déformation* différent de celui des plus faibles énergies avec une augmentation brusque de la force.

Dans la mesure où ce phénomène se produit pour un allongement élevé (600%), on peut penser à une cristallisation sous contrainte [75]. Du fait de sa stéréorégularité, le caoutchouc naturel est capable de cristalliser à 20°C à partir de 300% d'extension : les chaînes les plus tendues localement cristallisent, elles deviennent plus rigides et ne participent plus à l'extension. Ces zones cristallisées jouent donc le rôle de charges rigides renforçantes, expliquant une hausse du module, et dans notre cas une augmentation rapide de la force.

On n'observe pas de rupture dans la gamme d'énergie testée, mais une déformation rémanente de quelques millimètres pour les énergies d'impact de 15 et 25J indice d'un endommagement interne telle des microfissures entre les grains.

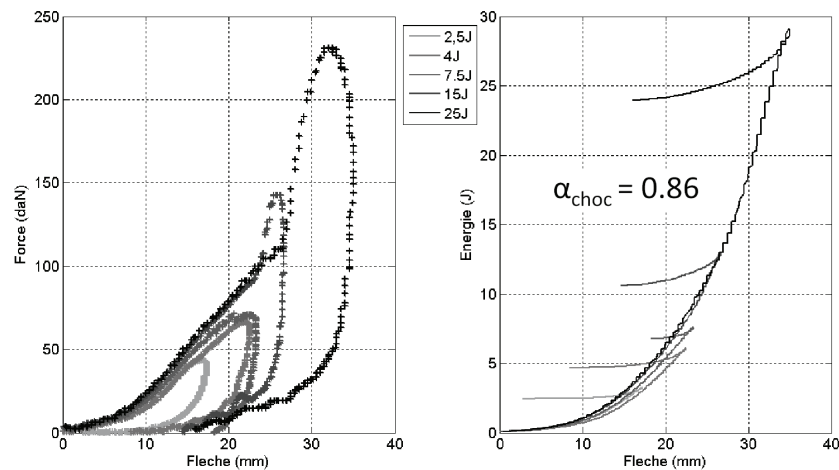


FIGURE 5.8: Essais de choc sur les plaques Capla

### 5.2.4 Caractérisation acoustique

De manière similaire aux plaques EVA/GTR, on observe 2 pics de résonance (figure 5.9). Le premier pic, et le plus important, correspond au premier mode de flexion [1].

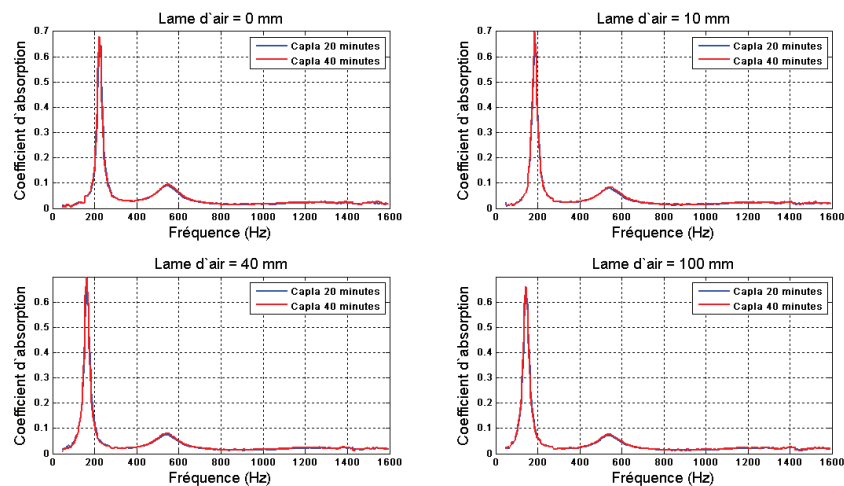


FIGURE 5.9: Absorption acoustique des plaques Capla

Ce que l'on retiendra de cette analyse est l'identité des performances acoustiques en absorption des plaques chauffées pendant 20 et 40 minutes. Etant donné que cette mesure dispose d'une excellente reproductibilité, on peut en déduire que le temps de cuisson au delà de 20 minutes n'as aucune influence sur les propriétés mécaniques des plaques, comme ce qui a été mis en évidence par l'analyse FT-IR.

## 5.3 Conclusions de l'analyse des plaques Capla

Les plaques Capla élaborées par simple compression/chauffage des poudrettes Pada présente un aspect macroscopiquement uniforme, mais une analyse des différentes surfaces de ruptures au MEB a permis de mettre en évidence des inclusions et joint de grains imparfaits par endroit. L'analyse DSC a montré une probable revulcanisation des poudrettes en surface, ce qui pourrait expliquer l'adhésion des poudrettes entre elles.

La caractérisation mécanique démontre l'excellente cohésion du matériau avec des allongements en traction pouvant être considérables et surtout un très bon comportement au choc.





## Chapitre 6

# Retour sur expérience et perspectives

Dans cette partie nous exploiterons les résultats DMA (courbes maîtresses) afin de modéliser la résonance associée à une onde acoustique dont nous comparerons les résultats avec les valeurs relevées au tube de Kundt.

Nous conclurons ensuite notre étude en mettant en valeur les différents points abordés dans ce travail et leur conclusions respectives.

Enfin nous donnerons quelques exemples d'applications potentielles des matériaux élaborés dans cette étude en fonction de leur amortissement.

### 6.1 Modélisation de la résonance associée à une onde acoustique

Les parties précédentes ont exposé les propriétés d'absorption acoustique de nos différents matériaux. De fait de leur structure de type plaques fines leur comportement lors du test au tube de Kundt est celui d'un diaphragme comme étudié dans le chapitre 1.3.2.4. L'énergie de l'onde acoustique incidente n'est efficacement absorbée que sur une plage fréquentielle très étroite, lors de la résonance des plaques correspondant au premier mode de flexion [1 1] (figure 6.1).

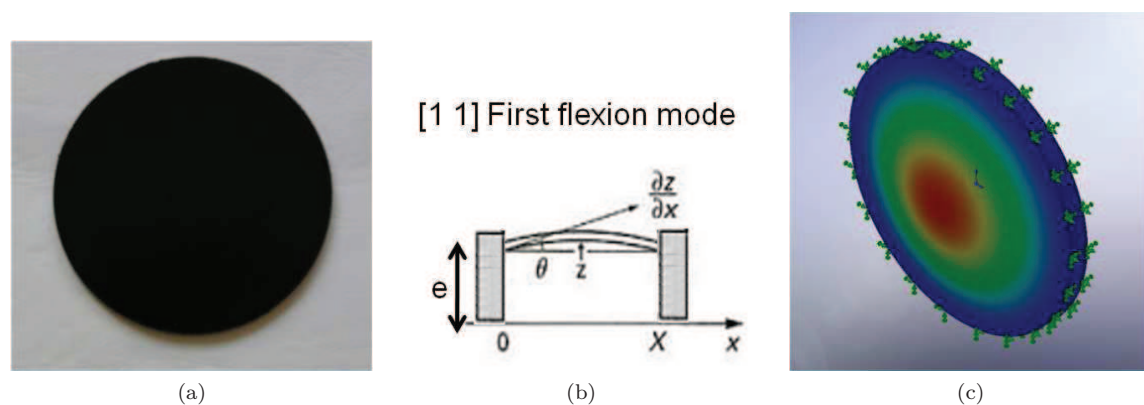


FIGURE 6.1: a) Plaque EVA/GTR b) Schéma du premier mode de flexion d'une plaque en diaphragme posée c) Déplacements du premier mode de flexion

On a vu dans la partie 1.3.2.4 que les valeurs des fréquences de résonance peuvent être obtenues analytiquement connaissant le module d'élasticité et la densité du matériau constituant. La difficulté

réside dans le fait que le module de nos matériaux dépend de la fréquence (chapitre 1.3.2.4). Afin de pouvoir calculer la fréquence de résonance il est nécessaire d'accéder au module d'élasticité pour la fréquence recherchée. Il est donc nécessaire de mettre en place un schéma itératif de recherche de fréquence de résonance en utilisant les résultats DMA dont la modélisation WLF permet d'accéder aux différents modules pour une très large bande de fréquence.

### 6.1.1 Schéma itératif

Afin de mettre en place l'itération pour la recherche des fréquences propres on introduit deux fonctions :

- $E = f(\omega)$  : cette fonction donne le module d'élasticité en fonction de la fréquence. Elle a été extraite à partir d'un fitting polynomial des courbes WLF.
- $\omega_{11} = f(E, \rho, x)$  : cette fonction donne la fréquence de résonance d'une plaque de module  $E$  et de densité  $\rho$ , avec une lame d'air  $x$ . Cette fonction est l'expression de la solution analytique de la fréquence propre du mode [1 1] calculée dans le chapitre 1.3.2.4 équation (1.18).

La solution recherchée notée  $\omega_0$  est donc le résultat de la minimisation en  $\omega$  de  $\|E(\omega) - E(\omega_{11}(E(\omega)))\|$ .

A noter que la disposition de la plaque dans le tube de Kundt ne correspond pas exactement à une plaque posée, ni encadrée. Le modèle étudié dans le chapitre 1.3.2.4 est valide pour les plaques posées ou faiblement encadrées, un coefficient de correction permettant d'accéder à la raideur du panneau encadré. Lors des exemples suivants on détaillera les 2 positionnements.

### 6.1.2 Application aux plaques EVA/GTR

La figure 6.2 montre l'évolution des valeurs mesurées et calculées des fréquences propres du mode [1 1] des disques en position *encadrée* et *posée*. La tendance est similaire, mais aucun des deux modèles n'est satisfaisant.

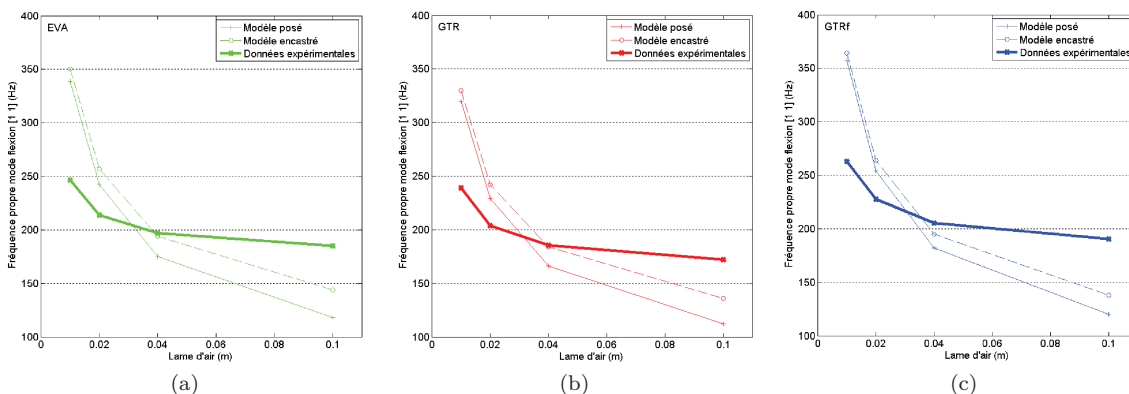


FIGURE 6.2: Fréquences propres des plaques a) EVA/GTR b) EVA-GTR c) EVA-GTRf en fonction de la lame d'air

### 6.1.3 Application aux plaques PP/GTR

L'étude DMA de ces matériaux va permettre d'accéder aux modules  $E = f(\omega)$  pour chaque compositions élaborées. En modélisant par *fitting* polynomial le module en fonction du taux de charge à chaque fréquence on obtient le module  $E = f(\omega, m\%)$  avec  $\omega$  la fréquence et  $m\%$  le pourcentage massique en charge entre 0 et 50% ce qui correspond au domaine étudié. Ces résultats sont résumés par la figure 6.3.

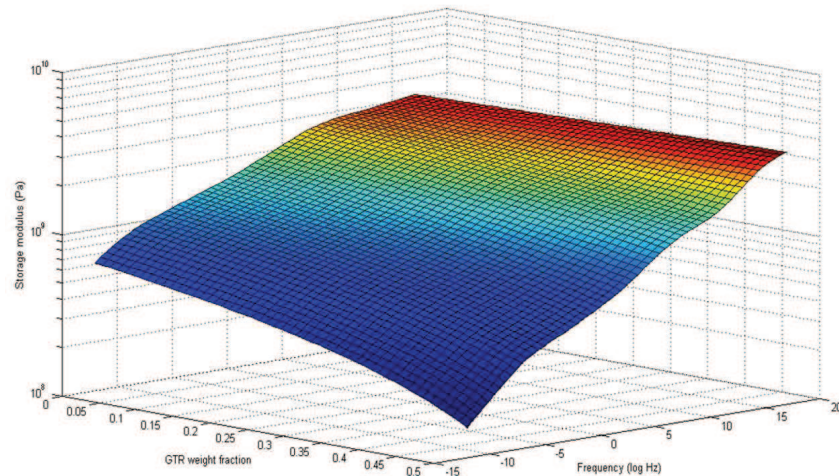


FIGURE 6.3: Module de Young Réel des mélanges PP/GTR en fonction de la fréquence et du taux de charge

On peut facilement calculer les densités d'un mélange donné, on dispose donc de toute les données nécessaires pour accéder aux fréquences de résonances pour tout mélange PP/GTR chargé entre 0 et 50% (figure 6.4). Les résultats montrent que le comportement réel des plaques se situe entre la modélisation "posée" et "encastrée".

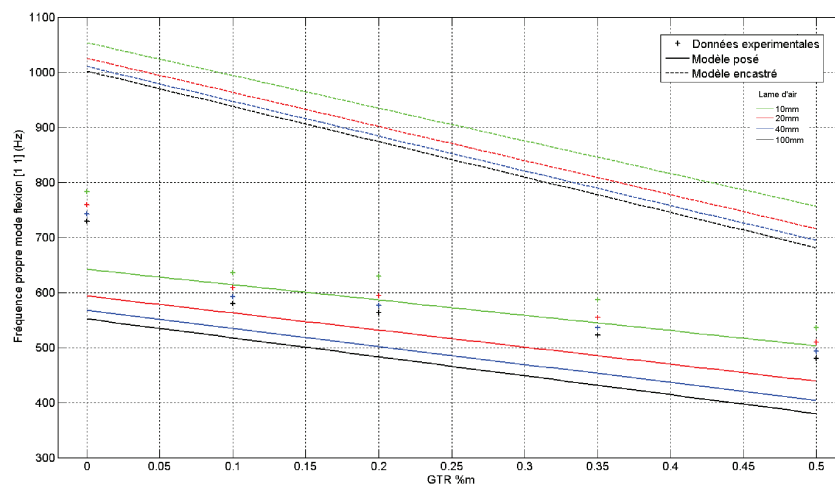


FIGURE 6.4: Fréquences propres des plaques PP/GTR en fonction du taux de charge et de la lame d'air

### 6.1.4 Application aux plaques Capla

On a vu précédemment que les plaques chauffées pendant 20min et 40 minutes présentent exactement les mêmes propriétés mécaniques (chapitre 5.2.4), on ne va donc étudier ici que les plaques cuites pendant

20min. La figure 6.5 montre que les deux modèles sont acceptables pour une lame d'air supérieure à 4 cm.

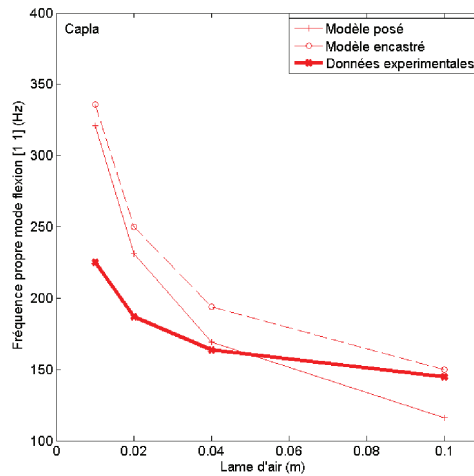


FIGURE 6.5: Fréquences propres des plaques Capla en fonction de la lame d'air

### 6.1.5 Conclusion de la modélisation acoustique

La modélisation est très imprécise pour les plaques EVA/GTR, probablement en raison de leur épaisseur plus que de leur faible module dans la mesure où les modélisations des plaques Capla, plus fines et de module équivalent, sont plus proches des mesures expérimentales.

De même, les plaques fines et rigides des mélanges PP/GTR peuvent être modélisées très fidèlement en pondérant les modélisations en mode *posé* ou *encastré*, conformément au positionnement réel des éprouvettes dans le tube de Kundt qui tient à la fois de l'encastrement et de la pose.

## 6.2 Conclusions de l'étude

Notre travail s'est articulé sur plusieurs domaines de l'élaboration de matériaux à partir de poudrettes de pneumatique recyclés. En effet, nous avons vu l'importance de la caractérisation des poudrettes initiales, ce qui conduit à l'étude de la qualité de l'interface, qu'elle soit avec les TP où les poudrettes elles mêmes. La caractérisation des propriétés mécaniques a permis de lier ces études de composition et de morphologie avec les performances en traction, en analyse dynamique DMA, à l'amortissement de chocs et à l'absorption acoustique.

Dans cette partie nous concluons en détail sur chacun de ces aspects.

### 6.2.1 Conclusion sur l'analyse des poudrettes

#### 6.2.1.1 Conclusion sur l'aspect morphologique

Ce travail a permis l'étude de deux types de poudrettes élaborées selon des procédés très différents : broyage cryogénique et broyage par cisaillement/extrusion (SSSE). Dans les deux cas, on a pu identifier deux morphologies de grains très différentes (type A et B) au sein d'une même poudrette, seule la proportion varie d'un procédé à l'autre. La composition chimique des deux morphologies diffère aussi. La caractérisation des mélanges PP/GTR ont mis en évidence une interaction qui semble meilleure pour la poudrette de type B (adhésion mécanique).



Les grains de poudrettes de type B semblent plus riches en charges ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaCO}_3$ ) que les grains de type A. On peut supposer que le cisaillement appliqué à un grain de gomme souple contenant des charges très dures et de taille importante (telles que les particules de craies  $10 \mu\text{m}$ ) et de forme polyédrique (arêtes), entraînent le déchiquetage à très petite échelle de la gomme.

### 6.2.1.2 Conclusion sur l'analyse physico-chimique

Dans cette étude une ébauche d'évaluation de la vulcanisation fut abordée et il a été montré que la DSC et l'analyse FT-IR utilisées en parallèle peuvent donner une indication quant au degré de vulcanisation des poudrettes.

On a mis en évidence que les poudrettes ayant subi le procédé SSSE présentent un taux de dévulcanisation supérieur au granulats d'origine, et aux poudrettes Granugom (apparition du pic de double liaison C=C conjugué).

Une condition nécessaire pour obtenir des mesures quantitatives est de calibrer ces mesures avec une détermination du taux de dévulcanisation par étude de la phase soluble comme abordé au chapitre 2.1.

## 6.2.2 Conclusion sur les mélanges avec des thermoplastiques

Deux types de thermoplastiques de natures différentes ont été utilisés pour la conception de nos mélanges TP/GTR .

- L'EVA est un élastomère thermoplastique (TPE) copolymère (homogène macroscopiquement) faiblement cristallin, présentant un comportement élastomérique à température ambiante avant même d'être mélangé aux GTR, formant alors un TPE (hétérogène macroscopiquement).
- Le PP est un polymère très semi-cristallin, plus rigide que les GTR et forme un mélange hétérogène avec ces dernières.

De par leurs natures différentes, les caractéristiques recherchées à travers l'incorporation de GTR sont aussi distinctes :

L'ajout de GTR à l'EVA visait un mélange aisé, une bonne interface et une augmentation de la bande d'amortissement, sans détériorer les performances mécaniques initiales de l'EVA (module).

Le mélange de GTR au PP vise une augmentation de l'amortissement et de la ductilité, avec un allongement à la limite d'élasticité du même ordre de grandeur que la matrice initiale.

### 6.2.2.1 Interface TP/GTR

L'étude des relaxations mécaniques principales de chaque composant par DMA a montré une influence des GTR sur la mobilité macromoléculaire des TP, et inversement. Ce qui traduit un bon transfert de charge entre les deux composants pour les petits déplacements.

L'étude morphologique des mélanges montre un bon enrobage de la matrice sur les poudrettes. L'interface paraît meilleure sur les mélanges EVA/GTR que les PP/GTR lors de sollicitation à contrainte plus élevée (choc et traction), même s'il est difficile de comparer étant donné la différence de morphologie

de la poudrette utilisée pour ces deux mélanges et de la polarité des deux matrices.

La morphologie des poudrettes a une influence sur la cristallinité, et sur la cristallisation du PP et PPc au contact de la poudrette. On a vu que les profils de type B facilitaient la germination du PP, l'effet sur le PPc (PP-PE) reste flou dans la mesure où son observation était difficile. Le taux de cristallisation global des mélanges augmente légèrement avec le taux de poudrette pour les mélanges avec le PP contrairement aux mélanges avec PPc où le taux de cristallinité diminue.

L'adhésion à la matrice PP est attribuée à la formation de groupements polaires lors du procédé de réduction SSSE.

Ces dernières années de nombreuses études ont porté sur la compatibilisation des poudrettes chimiques de pneumatiques recyclées. Notre étude a montré que la poudrette en elle-même est un composé complexe à la morphologie variable et dont les charges en fort pourcentage sont aussi à considérer.

#### 6.2.2.2 Conclusion sur les procédés de mise en œuvre

Le procédé de conception de nos mélanges TP/GTR en deux étapes (extrusion, injection) a permis d'obtenir une bonne répartition des charges GTR au sein des deux matrices. On peut néanmoins noter la difficulté d'extrusion des mélanges à 50% GTR et plus, les joncs deviennent très cassants sur notre extrudeuse de laboratoire.

Le principal inconvénient de notre procédé est la formation d'une peau lors de l'injection/moulage. Cette peau étant très souple dans le mélange EVA/GTR (composée en majorité de matrice EVA) les performances aux chocs n'en souffrent pas. Par contre, pour l'échantillon poreux, les performances acoustiques sont bien en deçà de celles attendues car la peau empêche la pénétration de l'onde sonore dans le réseau cellulaire, ce qui aurait permis une plus large bande d'absorption.

Pour les mélanges PP/GTR, on a vu l'influence négative de cette peau sur les performances aux chocs des mélanges chargés. On a vu que les charges augmentaient le taux de cristallinité de cette peau, la rendant encore plus fragile/cassante, initiant une fissure pouvant engendrer la rupture de l'éprouvette. Cette peau présente toutefois l'avantage de proposer une surface très lisse et un toucher agréable.

La suppression totale de la peau paraît impossible avec ce procédé, mais en jouant sur le gradient de température entre le moule et la matière fluidifiée, il est possible de réduire son épaisseur.

Un autre point important du procédé est l'état de vulcanisation des poudrettes. En effet, au-delà de l'estimation de la devulcanisation des poudrettes, on a esquissé dans cette étude la possibilité d'une revulcanisation à température supérieure à 200°C. Or avant injection, l'étape de compoundage élève déjà les poudrettes à plus de 225°C, donc on peut logiquement penser à une modification de l'état des poudrettes à cette étape.

Le pic de revulcanisation n'apparaît pas dans les DSC des TP/GTR injectés, il est donc probable que les poudrettes soient déjà revulcanisées pendant le procédé d'extrusion/moulage.

#### 6.2.2.3 Propriétés mécaniques

On a vu que l'allongement à rupture des PP et PPc chargés diminuait avec le taux de charge, signe d'une adhésion PP/GTR moyenne générant à partir d'un certain taux de déformation des décohésions

engendrant la rupture de la matrice avant écoulement important de la matrice. Le module chute aussi mais ne suis pas une loi des mélanges du premier ordre, mettant en évidence la nécessité d'inclure une loi prenant en compte du facteur de forme des charges GTR.

#### 6.2.2.4 Propriétés d'amortissement

L'ajout de poudrette à nos deux matrices TP a augmenté l'amortissement (facteur de perte et dissipation d'énergie pour un amortissement choc) dans les deux cas. On note de plus une amélioration de la ténacité de la matrice PP en présence de charges.

Il reste tout de même à évaluer l'influence réelle de l'ajout de poudrettes dans une mousse d'EVA, en comparant les résultats à une mousse d'EVA vierge.

L'amortissement acoustique reste faible pour chaque type de matériau hors des fréquences de résonance. Il ressort néanmoins de la modélisation acoustique que l'on peut charger un PP en GTR de manière à sélectionner une bande de fréquence à amortir.

### 6.2.3 Conclusion sur les plaques à base de poudrettes (Capla)

Les plaques Capla présentent une bonne homogénéité avec une bonne adhésion entre poudrettes probablement lié à une revulcanisation mise en évidence par les analyses FT-IR et DSC.

On retrouve un comportement élastomérique à température ambiante avec de grands allongements à ruptures et d'excellentes propriétés d'amortissement au choc, même pour les hautes énergies. L'étude acoustique indique un coefficient d'absorption faible en dehors des fréquences de résonance.

### 6.2.4 Applications potentielles des matériaux et structures élaborées

La figure 6.6 compare le facteur de perte et l'amortissement choc rapporté à l'épaisseur pour les matrices seules et chargées à 50%, ainsi que les plaques Capla composée à 100% de poudrettes. Ces résultats mettent en valeur les bonnes performances générales des plaques Capla ainsi que les bonnes performances en amortissement de chocs des mélanges PP50GTR.

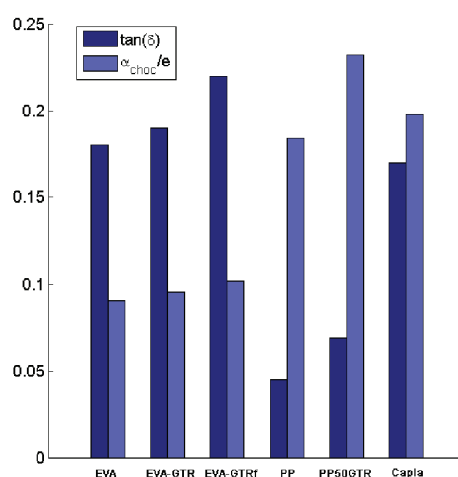


FIGURE 6.6: Comparaison des facteurs de perte et de l'indice de choc  $\alpha_{choc}$  rapporté à l'épaisseur du matériau  $e$

Dans cette partie nous allons donc envisager des applications potentielles pour chacun de nos matériaux en fonction de leurs propriétés amortissantes.

### 1. Plaques EVA/GTR :

On a vu que les composites EVA/GTR avaient un bon facteur de perte à température ambiante, on peut donc envisager une application comme revêtement simple ou contraint. Il sera tout de même difficile de se placer dans une zone voisine de la transition vitreuse au vu de la courbe maîtresse.

Ces composites montrent néanmoins d'excellentes propriétés d'amortissement de chocs, même à haute énergie (20J).

Un travail sur la surface de l'échantillon poreux (éviter la formation de la peau) permettrait d'accéder à une bonne absorption acoustique dans une plus large bande de fréquence et donc de l'appliquer en capotage.

### 2. Plaques PP/GTR :

Les plaques à base de mélange PP/GTR ont montré de bonnes propriétés d'amortissement des chocs à basse énergie (<5J) pour un taux de charge supérieur à 30%. Le module à ces taux de charge est de l'ordre de 800 MPa ce qui en fait un matériau suffisamment rigide pour être employé comme capotages de protections d'appareillage sensible, ou comme protection du gravillonnage d'un passage de roue (choc à basse énergie).

A noter qu'une utilisation en capotage n'est pas exclue si la bande de fréquence à amortir est constante, une adaptation du taux de charge permettrait un bon amortissement d'une onde acoustique dans des fréquences de l'ordre de 400-800 Hz selon l'épaisseur du matériau.

### 3. Plaques Capla :

Ces plaques présentent un excellent amortissement des chocs figure (6.6).

Une mise en œuvre en tant que revêtement simple ou contraint serait intéressante dans la mesure où les courbes maîtresses de ce matériau ont montré que sa transition vitreuse se trouvait dans une gamme de fréquence accessible, on est dans un domaine d'application d'un précontraint.

Son taux d'allongement ne permet pas une utilisation d'élastomère classique.

#### 6.2.4.1 Exemple d'application en revêtement simple et pré-contraint

Un exemple d'application potentielle de nos matériaux visco-élastiques est l'amortissement de structures en revêtement simple ou pré-contraint. La figure 6.7 schématise la mise en œuvre des deux techniques ainsi que les domaines de température (et donc de fréquence) les mieux adaptés en fonction de l'amortissement du matériau visco-élastique.

Nous allons maintenant calculer à l'aide d'abaques l'épaisseur de visco-élastique nécessaire à l'obtention d'un amortissement de la structure égal à  $\eta_c = 0.1$  en application de type revêtement simple sur un acier d'épaisseur **0.8mm**.

Seuls les mélanges EVA/GTR et les plaques Capla seront évalués dans la mesure où les mélanges PP/GTR présentent un amortissement inférieur à 0.1. Les résultats présentés figure 6.8 évaluent l'épaisseur nécessaire en conditions normales (température ambiante, fréquence nulle) et au voisinage de la transition (température basse et/ou fréquence élevée).

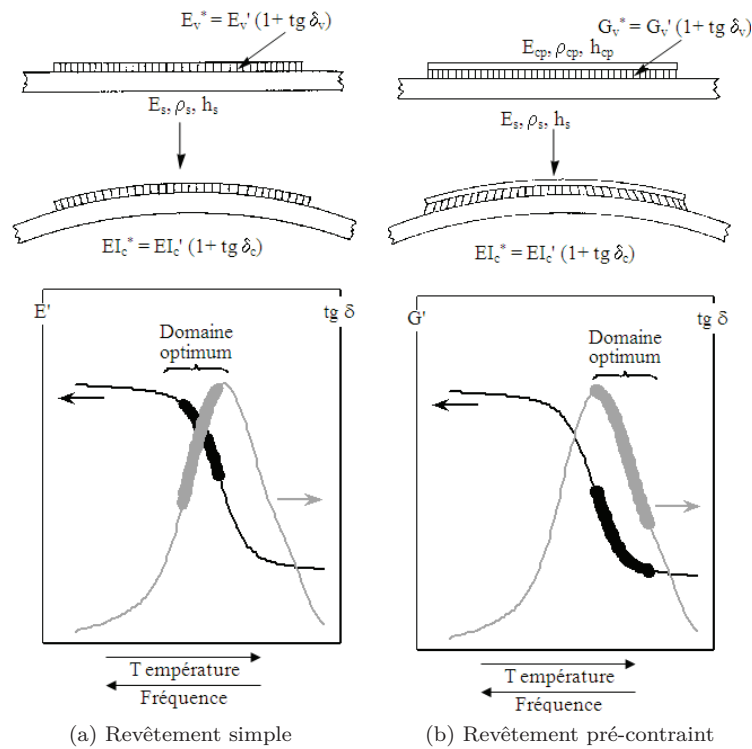


FIGURE 6.7: Application d'un matériau visco-élastique. Les zones hachurées représentent le visco-élastique, les zones pleines représentent le matériau à amortir, souvent un métal

On constate que les épaisseurs mises en jeu sont très élevées (de l'ordre du cm) dans les conditions normales, les plaques Capla correspondant à l'épaisseur la plus fine.

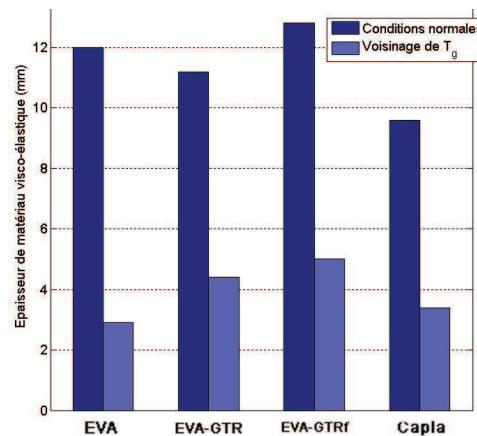


FIGURE 6.8: Epaisseur de matériau visco-élastique pour obtenir un amortissement  $\eta_c=0.1$  de la structure en fonction des conditions d'utilisation.

En conditions proches de la relaxation mécanique principale, les épaisseurs deviennent intéressantes et envisageables dans un cas réel. l'EVA étant le matériau le plus adapté, l'influence des charges n'augmente pas le pouvoir amortissant dans cette configuration. Les plaques Capla présentent également des épaisseurs faibles et au vu de sa courbe maîtresse, les conditions requises pour leur application dans un cas réel ( $T=-20^\circ\text{C}$  et  $f=500\text{Hz}$  par exemple) sont plus réalistes que pour l'EVA qui nécessiterai des températures très basses et/ou une fréquence très élevée.

### 6.3 Perspectives

Une étude plus approfondie sur la possibilité de lier ces techniques d'analyse, sur un nombre suffisant d'échantillons n'était pas réalisable dans notre travail. Il serait aussi intéressant d'élaborer un procédé permettant de séparer les deux types de morphologies, afin de pouvoir comparer leurs compositions et leurs propriétés après coalescence par compression/chauffage.

Une étude complémentaire sur ces poudrettes comprendrait une étude tribologique à petite échelle de granulats recyclés ou de synthèse (contrôler la composition) soumis à un fort cisaillement en présence de différentes charges.

La modélisation acoustique a mis en évidence la possibilité de choisir le taux de charge de manière à concevoir un composite à base de PP/GTR destiné à amortir spécifiquement une bande de fréquence donnée. On peut donc envisager une étude estimant les possibilités d'applications réelles de ces matériaux à partir de ce constat.

D'autres perspectives incluent l'étude :

- De la comparaison de composites chargés avec des poudrettes issues d'un broyage cryogénique et SSSE avec la même matrice.
- De l'influence de la morphologie des grains de chaque poudrette sur les propriétés du composite.
- De la peau et son effet affaiblissant sur les mélanges avec des TP rigides à température ambiante.
- De compatibilisants favorisant l'interface TP/GTR.
- De structures en mousses ouvertes à base de mélange TP/GTR permettant d'accéder à de bonnes propriétés acoustiques sur une large bande de fréquence.
- De la durabilité de ces mélanges TP/GTR.
- De la recyclabilité de ces mélanges TP/GTR.



# Bibliographie

- [1] Kurt Reschner. Scrap Tire Recycling, 2006.
- [2] B Adhikari. Reclamation and recycling of waste rubber. *Progress in Polymer Science*, 25(7) :909–948, September 2000.
- [3] Ameer Chettah. *Comportement vibroacoustique des structures élaborées à partir de poudrettes de pneus recyclés*. PhD thesis, 2008.
- [4] W. E. Baker P. Rajalingam, J. Sharpe. Ground Rubber Tire / Thermoplastic Composites : Effect of Different Ground Rubber Tires. *Rubber Chemistry and Technology*, vol. 66(n° 4) :664–677, 1993.
- [5] E Bilgili. Pulverization of rubber granulates using the solid state shear extrusion process Part II. Powder characterization. *Powder Technology*, 115(3) :277–289, April 2001.
- [6] E Bilgili. Pulverization of rubber granulates using the solid-state shear extrusion (SSSE) process : Part I. Process concepts and characteristics. *Powder Technology*, 115(3) :265–276, April 2001.
- [7] P. Gujral. La cryogénie au service du recyclage. *Caoutchoucs et Plastiques*, N° 781, 1999.
- [8] A. Pehlken. The Processing of Scrap Tyres with Focus on the Comminution Technology. *Aufbereitungs Technik*, 45(N° 5), 2004.
- [9] R. Mukhopadhyay A. K. Naskar, S. K. De, A. K. Bhowmick, P. K. Pramanik. Characterization of ground rubber tire and its effect on natural rubber compound. *Chemistry & Technology*, 73(5) :1902–1911, 2000.
- [10] Amiya R. Tripathy, Jeremy E. Morin, Drew E. Williams, Stephen J. Eyles, and Richard J. Farris. A Novel Approach to Improving the Mechanical Properties in Recycled Vulcanized Natural Rubber and Its Mechanism. *Macromolecules*, 35(12) :4616–4627, June 2002.
- [11] Kenzo Fukumori, Mitsumasa Matsushita, Hirotaka Okamoto, Norio Sato, Yasuyuki Suzuki, and Katsumasa Takeuchi. Recycling technology of tire rubber. *JSAE Review*, 23(2) :259–264, 2002.
- [12] Sung Hyo Lee, Maridass Balasubramanian, and Jin Kuk Kim. Dynamic Reaction inside Co-Rotating Twin Screw Extruder . I . Truck Tire Model Material / Polypropylene Blends. *Polymer*, 2007.
- [13] Sung Hyo Lee, Maridass Balasubramanian, and Jin Kuk Kim. Dynamic Reaction inside Co-Rotating Twin Screw Extruder . II . Waste Ground Rubber Tire Powder / Polypropylene Blends. *Polymer*, 106 :3209–3219, 2007.
- [14] Panu Punnarak, Supawan Tantayanon, and Varawut Tangpasuthadol. Dynamic vulcanization of reclaimed tire rubber and high density polyethylene blends. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12) :3456–3462, 2006.
- [15] University Of Massachusetts. Development of Novel Applications for Using Recycled Rubber in Thermoplastics Using Recycled Rubber in Thermoplastics. *Plastics Engineering*, (March), 2000.
- [16] Jo Perez. *Matériaux non cristallins et science du désordre*. 2001.
- [17] Patricia Krawczak. Essais mécaniques des plastiques. *Technique de l'ingénieur*, 18(3) :273–292, December 2008.

- [18] Wikipédia. Impédance acoustique.
- [19] A. Chettah, S. Chedly, M. Ichchou, O. Bareille, and J. P. Ontoniente. Experimental and numerical investigation of flexural vibration damping by recycled rubber granulates. *International journal of vehicle noise and vibration*, 4(1) :70–92.
- [20] A. Chettah, M.N. Ichchou, O. Bareille, S. Chedly, and J.P. Onteniente. Dynamic Mechanical Properties and Weight Optimization of Vibrated Ground Recycled Rubber. *Journal of Vibration and Control*, 15(10) :1513–1539, March 2009.
- [21] Alan N. Gent. *Engineering with rubber : how to design rubber components*. Hanser Gardner Publications, 2001.
- [22] M Akiba. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Progress in Polymer Science*, 22(3) :475–521, 1997.
- [23] S. Cervený and A. J. Marzocca. Analysis of variation of molecular parameters of natural rubber during vulcanization in conformational tube model. II. Influence of sulfur/accelerator ratio. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(11) :2747–2755, December 1999.
- [24] O Bianchi, R Oliveira, R Fiorio, J De N Martins, a Zattera, and L B Canto. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami and Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements. *Polymer Testing*, 27(6) :722–729, September 2008.
- [25] R. Sonnier. *Recyclage des pneus : Incorporation de poudrette de pneus usagés dans une matrice polyéthylène*. PhD thesis, December 2006.
- [26] W Salgueiro, A Somoza, A J Marzocca, G Consolati, and F Quasso. Evolution of the crosslink structure in the elastomers NR and SBR. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(2) :142–145, 2007.
- [27] Wojciech Puacz, Wiesław Szahun, and M Koprás. Application of microwave heating to the determination of free, combined and total sulphur in rubber. *Talanta*, 42(12) :1999–2006, December 1995.
- [28] H. Ismail U. S. Ishiaku, C. S. Chong. Determination of optimum De-Link R concentration in a recycled rubber compound. *Polymer testing*, 18 :621–633, 1999.
- [29] Edward D. Christofi N., Geoffrey J. Rubber Treatment Method, 2006.
- [30] Debapriya De, Amit Das, Debasish De, Brojendranath Dey, Subhas Chandra Debnath, and Bidhan Chandra Roy. Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent. *European Polymer Journal*, 42(4) :917–927, 2006.
- [31] A.R. Tripathy, J.E. Morin, D. E. Williams, S.J. Eyles, and R. J. Farris. A Novel Approach to Improving the Mechanical Properties in Recycled Vulcanized Natural Rubber and Its Mechanism. *Macromolecules*, 35(12) :4616–4627, June 2002.
- [32] R Scaffaro, N Dintcheva, M Nocilla, and F Lamantia. Formulation, characterization and optimization of the processing condition of blends of recycled polyethylene and ground tyre rubber : Mechanical and rheological analysis. *Polymer Degradation and Stability*, 90(2) :281–287, November 2005.
- [33] F. Cavalieri, F. Padella, and F. Cataldo. Mechanochemical surface activation of ground tire rubber by solid-state devulcanization and grafting. *Journal of Applied Polymer Science*, 90(6) :1631–1638, November 2003.
- [34] Chang Kook Hong and a. I. Isayev. Continuous ultrasonic devulcanization of carbon black-filled NR vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science*, 79(13) :2340–2348, March 2001.
- [35] Medalia AI . Electrical Conduction In Carbon Black Composites. *Rubber Chem Tech*, 59 :432–454, 1986.

- [36] D. Parkinson A. F. Blanchard. Breakage of Carbon-Rubber Networks by Applied Stress. *Ind. Eng. Chem.*, 44(4) :799–812, 1952.
- [37] R. Houwink. Slipping of molecules during the deformation of reinforced rubber. *Rubber Chem Technol*, 29 :888–893, 1956.
- [38] C.W. Childers G. Kraus and K.W. Rollman. Stress softening in carbon black reinforced vulcanizates. Strain rate and temperature effects. *J Appl Polym Sci*, 10 :229–240, 1966.
- [39] P. Rae D.E. Hanson, M. Hawley, R. Houlton, K. Chitanvis and E.B. Orler Et Al. ., Stress softening experiments in silica-filled polydimethylsiloxane provide insight into a mechanism for the Mullins effect. *Polymer*, 46 :10989–10995, 2005.
- [40] Y. Fukahori. New progress in the theory and model of carbon black reinforcement of elastomers. *J Appl Polym Sci*, 95 :60–67, 2005.
- [41] A. R. Payne. J. The dynamic properties of carbon black-loaded natural rubber vulcanizates. *J. Appl Polym Sci*, 19 :67, 1962.
- [42] M. Funt. No Title. *Rubber Chemical Technology*, 61 :842, 1987.
- [43] L. Chazeau, J. D. Brown, L. C. Yanyo, and S. S. Sternstein. Modulus recovery kinetics and other insights into the payne effect for filled elastomers. *Polymer Composites*, 21(2) :202–222, April 2000.
- [44] J. Karger-Kocsis and I. Csikai. Skin-Core morphology and failure of injection-molded specimens of impact-modified polypropylene blends. *Polymer Engineering and Science*, 27(4) :241–253, February 1987.
- [45] Tadmor. Molecular orientation in injection molding Polymer. *Journal Of Applied Science*, 18 :1753, 1974.
- [46] A.D. C.H. Hofrichter McLaren. No Title. *Paper Trade J.*, 125(19) :96, 1947.
- [47] B.V. Deryagin N.A Krotova. Adhesion. *Academy of science USSR*, 1949.
- [48] S.S Voyutskii. The Role of Diffusion Phenomena in Polymer-to-Polymer Adhesion. *Journal Of Applied Polymer Science*, 7 :475–491, 1963.
- [49] P. G. De Gennes. Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model. *Macromolecules*, 9(4) :587–593, July 1976.
- [50] Hong Ji and P. G. De Gennes. Adhesion via connector molecules : the many-stitch problem. *Macromolecules*, 26(3) :520–525, May 1993.
- [51] C R Kumar, I Fuhrmann, and J Karger-kocsis. LDPE-based thermoplastic elastomers containing ground tire rubber with and without dynamic curing, *Polym. Degrad. Stabil.*, 76 :137–144, 2002.
- [52] Supawan Tantayanon and Sukunya Juikham. Enhanced toughening of poly(propylene) with reclaimed-tire rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(1) :510–515, January 2004.
- [53] E. Raphael F. Brochard-Wyart, P. G. De Gennes, L. LCger, Y. Marciano,. Adhesion Promoters. *J. Phys. Chem.*, 98 :9405–9410, March 1994.
- [54] J. Z. Liang and R. K. Y. Li. Rubber toughening in polypropylene : A review. *Journal of Applied Polymer Science*, 77(2) :409–417, July 2000.
- [55] Barany Meszaros. The Effect of EVA Content on the Processing Parameters and the Mechanical Properties of LDPE / Ground Tire Rubber Blends. *Polymer Engineering and Science*, 2008.
- [56] Zhang Y. Li, Y and Zhang Y. Morphology and mechanical properties of HDPE/SRP/elastomer composites : effect of elastomer polarity. *Polymer Testing*, 23(1) :83–90, February 2004.
- [57] Dresden H. Scholz, P. Potschke, H. Michael, and Chemnitz G. Mennig. Morphology and Mechanical Properties of Elastomeric Alloys from Rubber Crumb and Thermo- plastics. *Elastomers and Plastics*, 55, 2002.

- [58] S. Rouif. Modifications physico-chimiques des polymères par ionisation. *Technique de l'ingénieur*, AM3039v2 :1–14.
- [59] R. Sonnier, E. Leroy, L. Clerc, a Bergeret, and J. Lopezcuesta. Polyethylene/ground tyre rubber blends : Influence of particle morphology and oxidation on mechanical properties. *Polymer Testing*, 26(2) :274–281, April 2007.
- [60] M. F. Ashby L. J. Gibson. *Cellular Solids*. Pergamon, 1988.
- [61] R. Cermak, M. Obadal, P. Ponizil, M. Polaskova, K. Stoklasa, and a Lengalova. Injection-moulded  $\alpha$ - and  $\beta$ -polypropylenes : I. Structure vs. processing parameters. *European Polymer Journal*, 41(8) :1838–1845, August 2005.
- [62] R. Pantani, I. Coccorullo, V. Speranza, and G. Titomanlio. Modeling of morphology evolution in the injection molding process of thermoplastic polymers. *Progress in Polymer Science*, 30(12) :1185–1222, December 2005.
- [63] Perlstein Hall. A New Recycling Technology : Compression Molding of Pulverized Rubber Waste in the Absence of Virgin Rubber. *Journal of Elastomers and Plastics*, 35(July 2003).
- [64] Richard J. Farris Jeremy E. Morin. Recycling of 100 % crosslinked rubber powder by high temperature sintering. *Proc. Annual Techn. Conf. Soc. Plast. Eng, ANTEC*.
- [65] A. Sircar, M. Galaska, and R. Chartoff. Compatibility of tire elastomers using derivative heat flow traces in the glass transition region. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 49(1) :407–415–415, 1997.
- [66] A. Arsac, C. Carrot, and J. Guillet. Determination of Primary Relaxation Temperatures and Melting Points of Ethylene Vinyl Acetate Copolymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 61(3) :681–685–685, 2000.
- [67] THASS. DSC as problem solving too : determination of composition of EVA polymers.
- [68] S. Someswara Raob Varghese, H ;S. S. Bhagawanb and Sabu Thomasa. Morphology, mechanical and viscoelastic behaviour of blends of nitrile rubber and ethylene-vinyl acetate copolymer. *European Polymer Journal*, 31(10) :957–967, October 1995.
- [69] J. P. Dear. A study of polymer fracture surface features. *Journal of materials science*, 4 :4897 – 4907, 1999.
- [70] Treheux D. Kechaou B., Salvia M. Beaugiraud B., Juvé D., Fakhfakh Z. Mechanical and dielectric characterization of hemp fibre reinforced polypropylene (HFRPP) by dry impregnation process. *eXPRESS Polymer Letters*, 4(3) :171–182, February 2010.
- [71] Gaetano Lamberti and Valerio Brucato. Real time orientation and crystallinity measurements during the isotactic polypropylene film casting process. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 41(9) :998–1008, May 2003.
- [72] A. Fidrych M. Mucha, J. Marszalek. Crystallization of isotactic polypropylene containing carbon black as a filler. *Polymer*, 41(11) :4137–4142, May 2000.
- [73] Laura A Fasce, Valeria Pettarin, Claudia Marano, Marta Rink, and Patricia M Frontini. Biaxial yielding of polypropylene/elastomeric polyolefin blends : Effect of elastomer content and thermal annealing. *Polymer engineering and science*, 48(7) :1414–1423, 2008.
- [74] James H. Botkin, Neil Dunski and Dietmar Maede. Improving molding productivity and enhancing mechanical mechanical properties of polypropylene with nucleating agents. *Ciba Specialty Chemicals*.
- [75] IFOCA. *Synthèse , propriétés et technologie des élastomères*. Groupe Français d'étude et d'applications des polymères, 1984.

# Annexe A

## Annexes

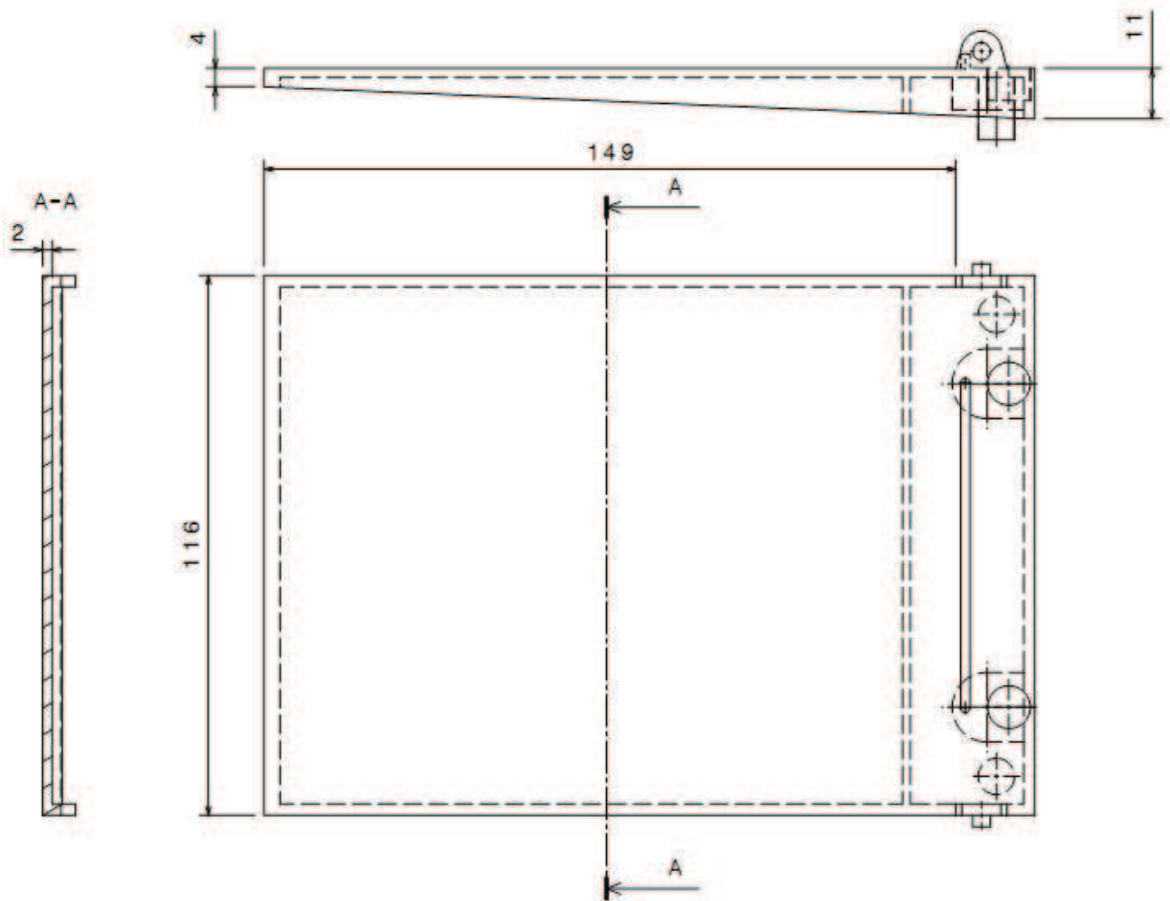
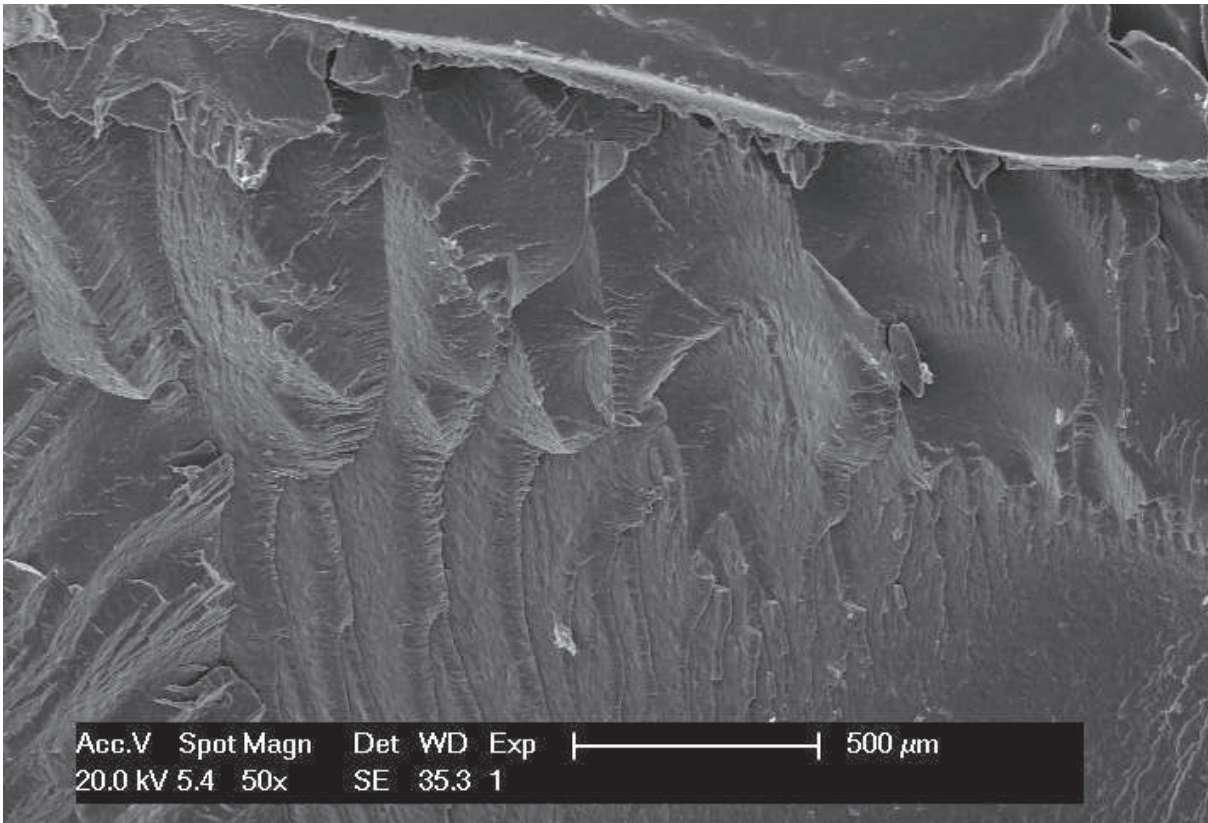
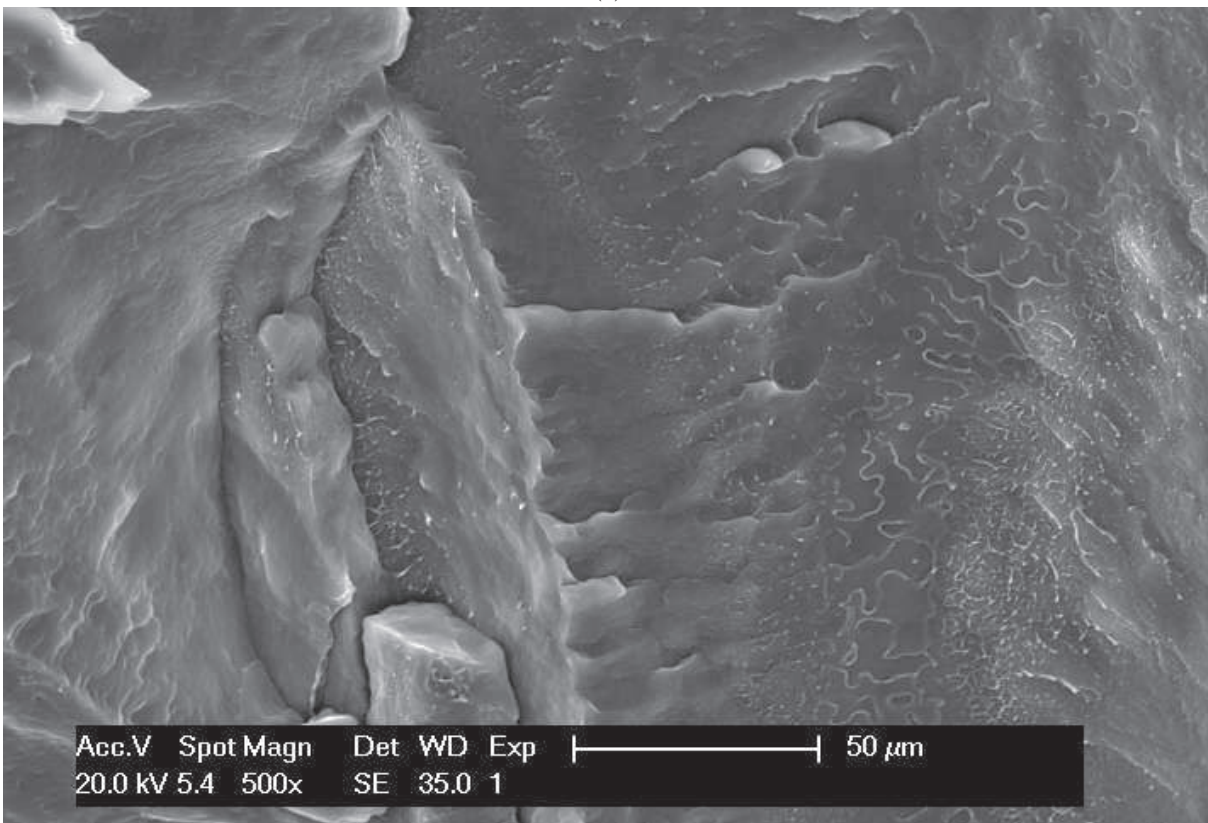


FIGURE A.1: Dessin technique des calepins injectés au CFP





(a)



(b)

FIGURE A.2: Micrographes MEB d'éprouvettes choc PP



## AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande du Directeur de Thèse

Monsieur M. ICHCHOU – Madame M. SALVIA

et les rapports de

Monsieur C. LACABANNE  
Professeur - Université Paul Sabatier - CIRIMAT - Physique des Polymères - 3R1 B2 - 118 route de  
Narbonne - 31062 Toulouse cedex 09

et de

Monsieur M. COLLET  
Chargé de Recherche HDR - FEMTO ST - Université de Franche-Comté - Département de Mécanique  
Appliquée - 24, chemin de l'épitaphe - 25000 Besançon

**Monsieur ROCHE Nicolas**

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

**Ecole doctorale MECANIQUE, ENERGETIQUE, GENIE CIVIL ET ACOUSTIQUE (MEGA)**

Fait à Ecully, le 14 décembre 2010

P/Le Directeur de l'E.C.L.  
La Directrice des Etudes



M-A. GALLAND