

PROCÉDÉ DE RECYCLAGE THERMOMÉCANIQUE DES CAOUTCHOUCS

Rodrigo DIAZ , Gaël COLOMINES, Rémi DETERRE, Edith PEUVREL-DISDIER



SOMMAIRE

1. INTRODUCTION

2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

3. ANALYSE DU PROCÉDÉ

- Approche thermomécanique
- Etat de la matière
- Modèle physique

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

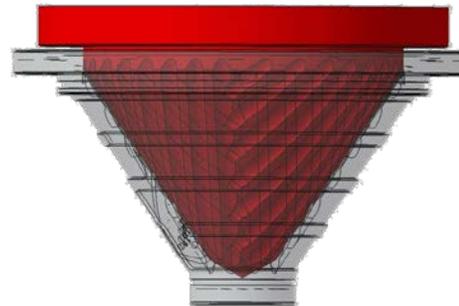
INTRODUCTION

Caoutchoucs
autres que pneumatiques
2,7 Mt/an en Europe (2014) ¹

Caoutchouc traité
réintroduit
dans le process
de production



Déchets de production:
5 à 15 %
soit 0,4 Mt/an



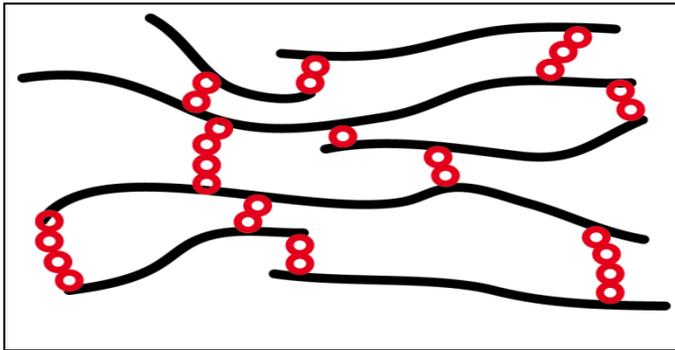
Traitement des déchets
par un procédé
thermomécanique
de dévulcanisation

=

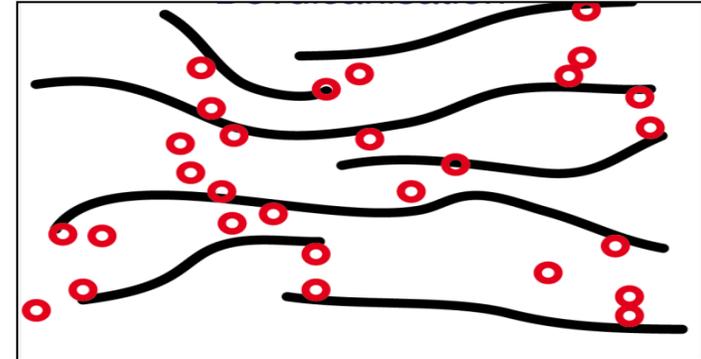
Procédé "vert"
Sans additif chimique

¹ Syndicat national du caoutchouc et des polymères

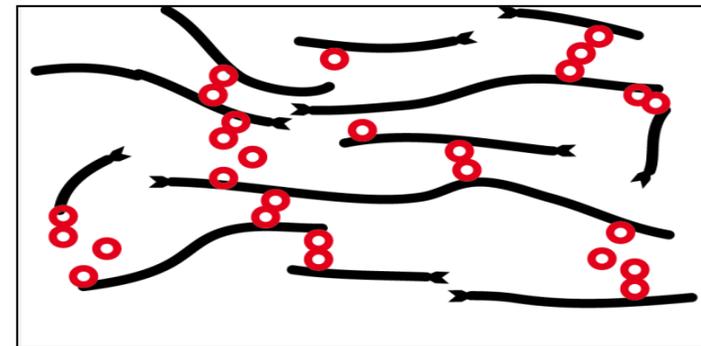
Caoutchouc vulcanisé



Dé vulcanisation =
Rupture des ponts de réticulation



Scission aléatoire des chaînes

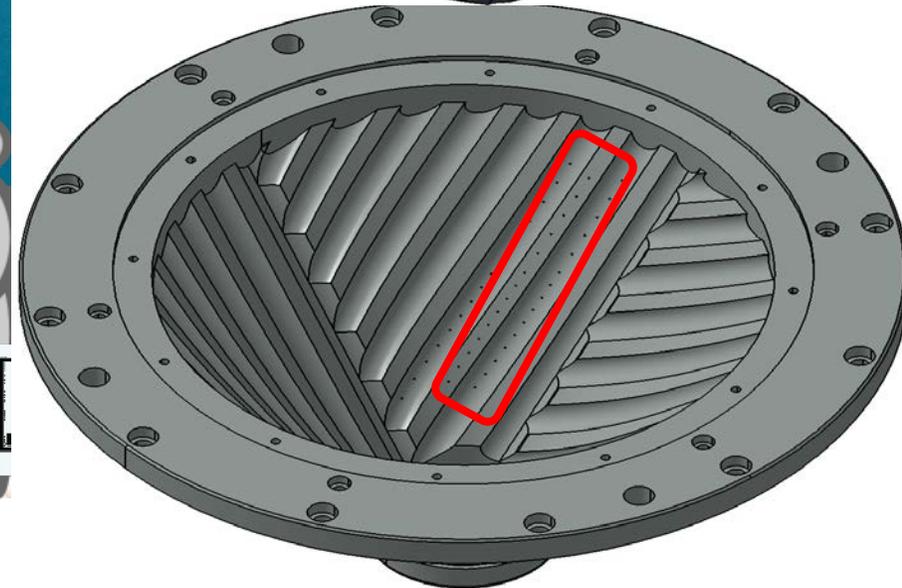
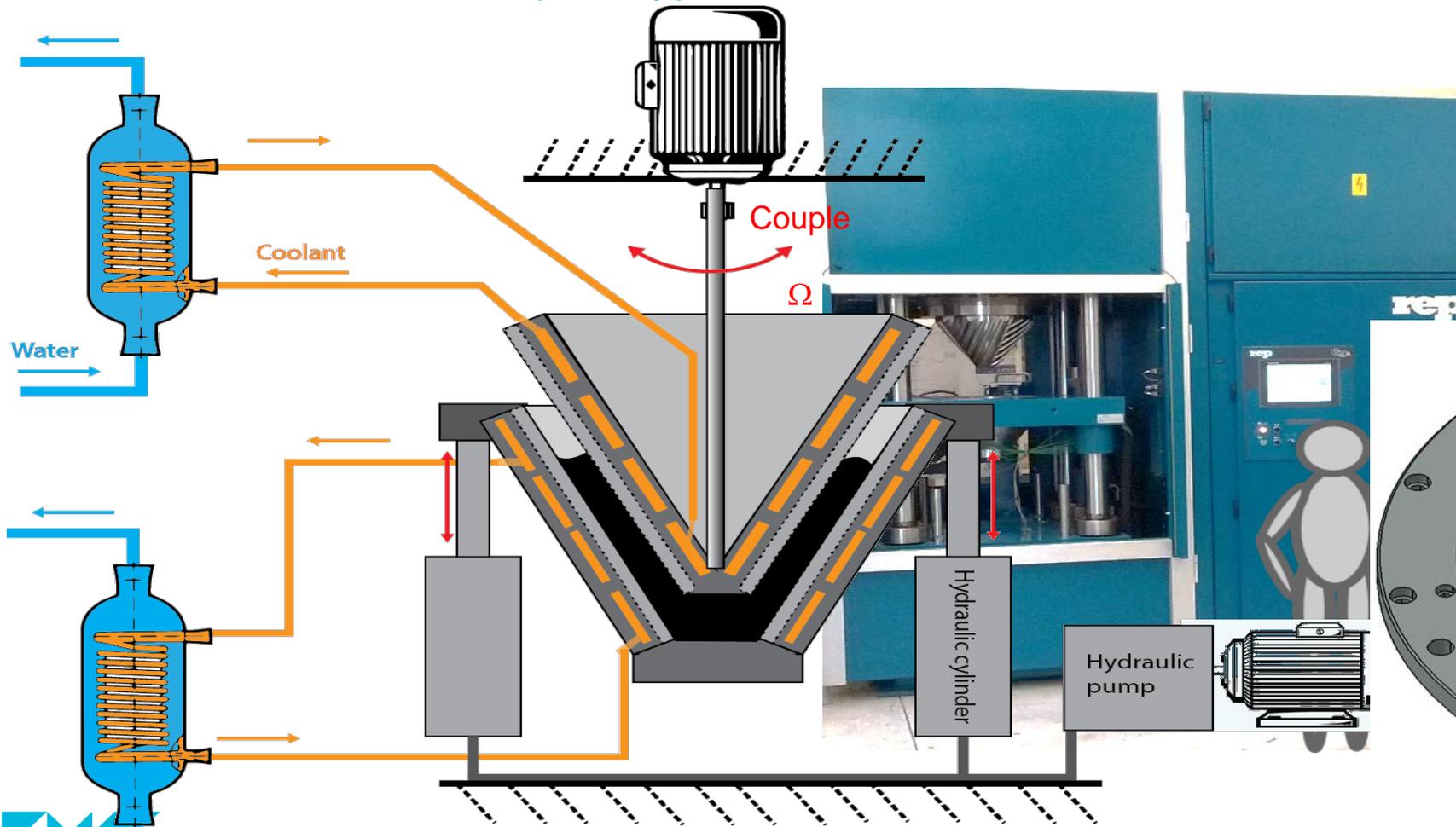


- Mieux comprendre le procédé HSM (High Shear Mixing)
 - Effet des paramètres procédés
- Définir des méthodes pour caractériser la matière après traitement
- Réintroduire la matière traitée et analyser les propriétés des produits reformulés

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Procédé High shear mixing

→ Construction d'un prototype 2L instrumenté



Déchets modèles

■ Formulation EPDM

- Représentative d'EPDM techniques

■ Vulcanisation (Iso $\alpha \approx 1$)

- Moulage par compression
- Moulage par injection + post-cuisson



	Ingrédients	pce (pour cent d'élastomère)
Base	Keltan 5470 (EPDM)	100
	Noir de carbone (N 550)	80
	Huile paraffine	65
	Oxyde de calcium	4
	Oxyde de zinc	5
	Stéarine	1
	Polyéthylène glycol (PEG 4000)	2
Système de vulcanisation	Soufre (80%)	1,2
	Mercaptobenzothiazole (MBT)	1
	Dibenzothiazyl disulfide (MBTS)	0,8
	Benzothiazole sulfenamide (CBS)	1,2
	Dialkyldithiophosphate de zinc (ZDTP)	2
TOTAL		263,2

Techniques de caractérisation de la matière traitée



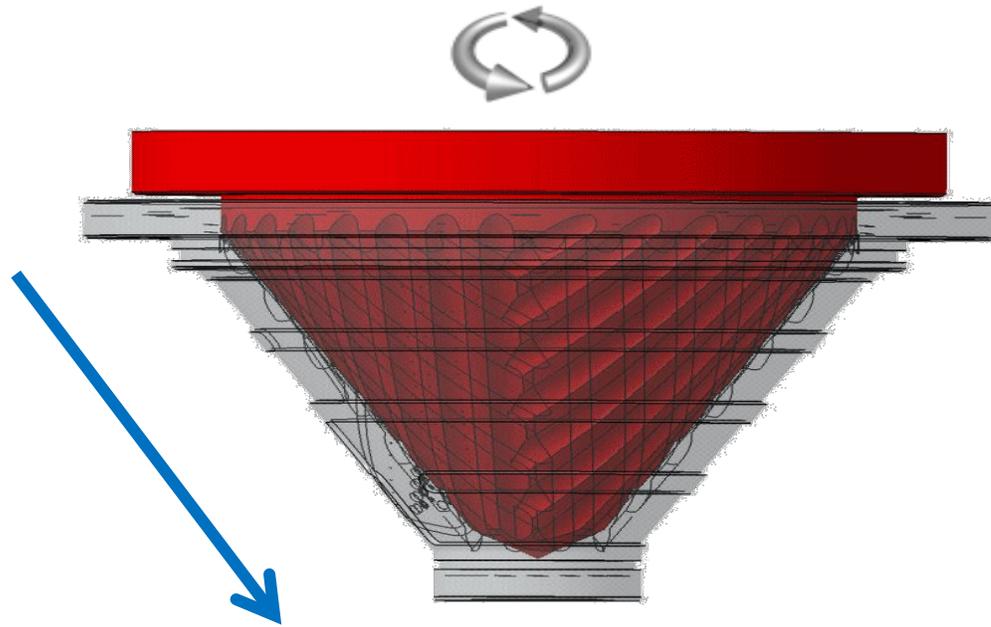
Matière après traitement HSM
=
Hétérogène en granulométrie
100 μm à 10 mm

1. Tamisage \Rightarrow Distribution de taille
2. Gonflement \Rightarrow Densité de réticulation ²⁻³ ν (mol/cm³)
3. Soxhlet extraction \Rightarrow Fraction sol/gel

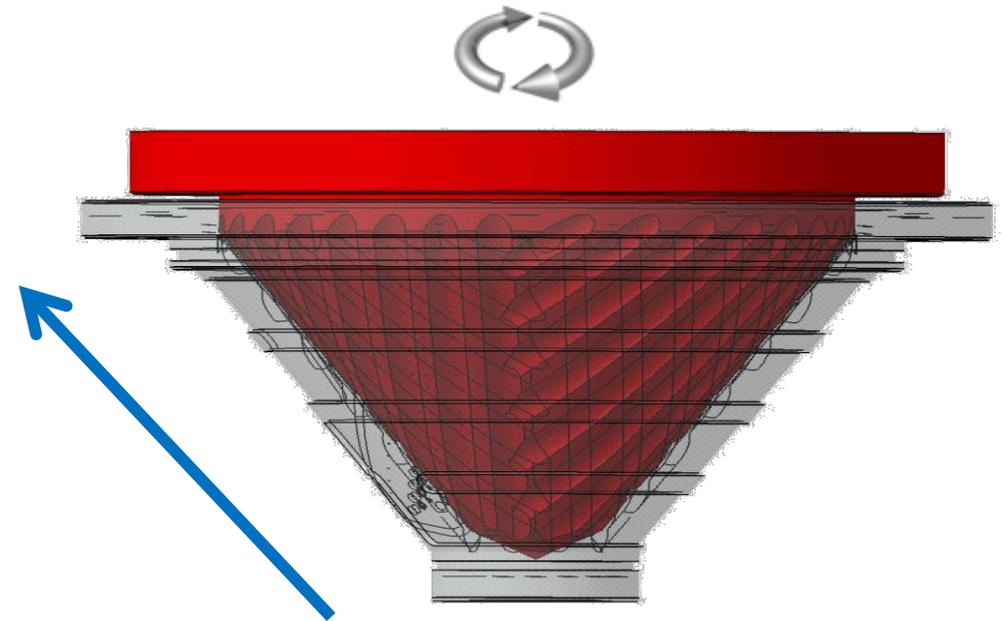
² Flory P.J., 1943. J. Chem. Phys.

³ Kraus G., 1963. J. Appl. Polym. Sci.

ANALYSE DU PROCÉDÉ



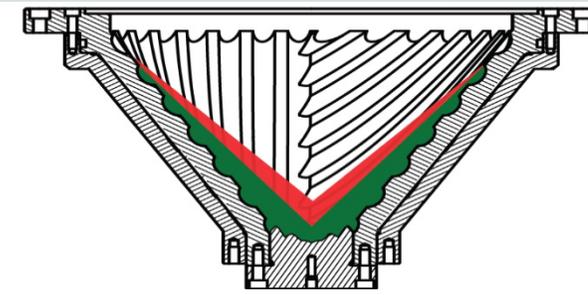
SAH



SH

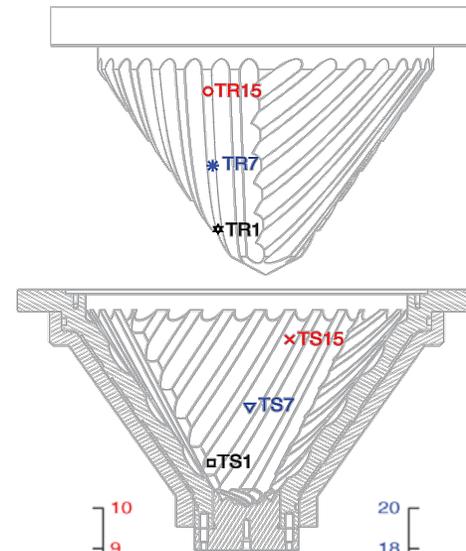
ANALYSE DU PROCÉDE

Effet du sens de rotation

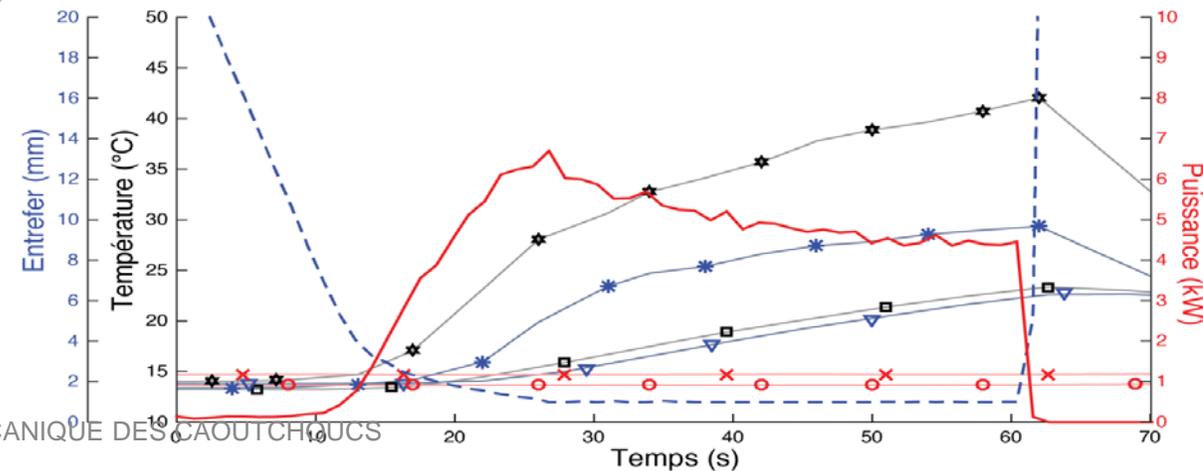
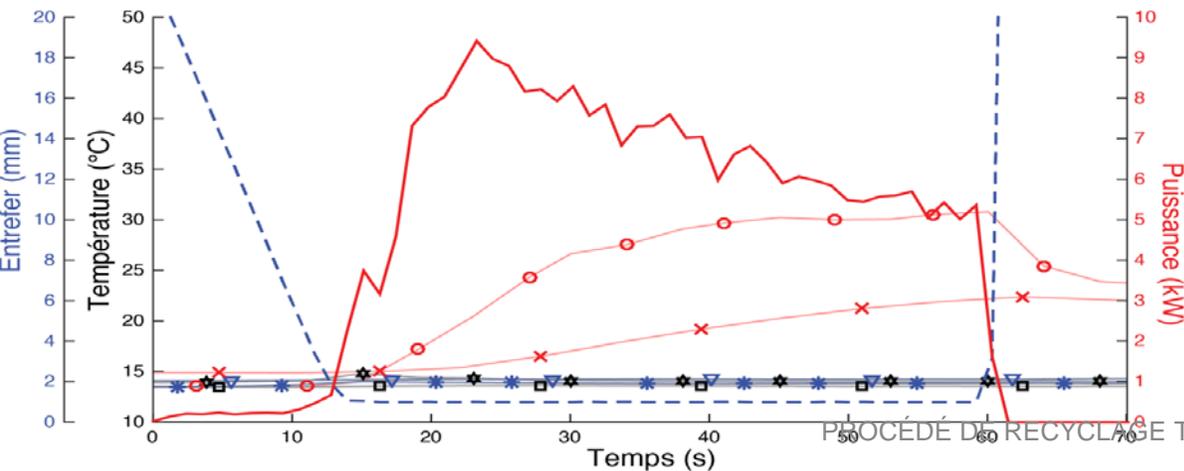
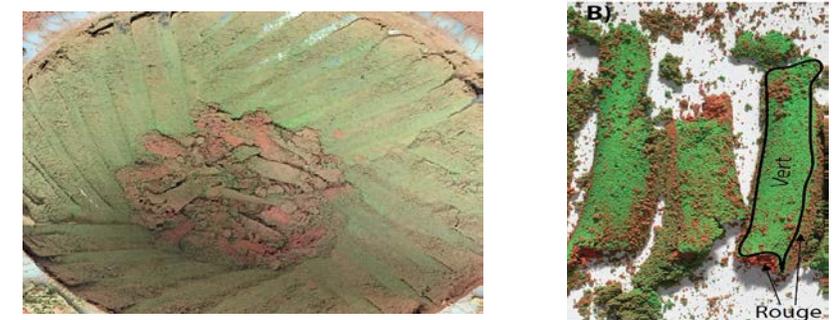


N° pas	Rotation direction	Gap (mm)	Rotation speed (rpm)	Duration (s)
1	SH/SAH	1	20	60

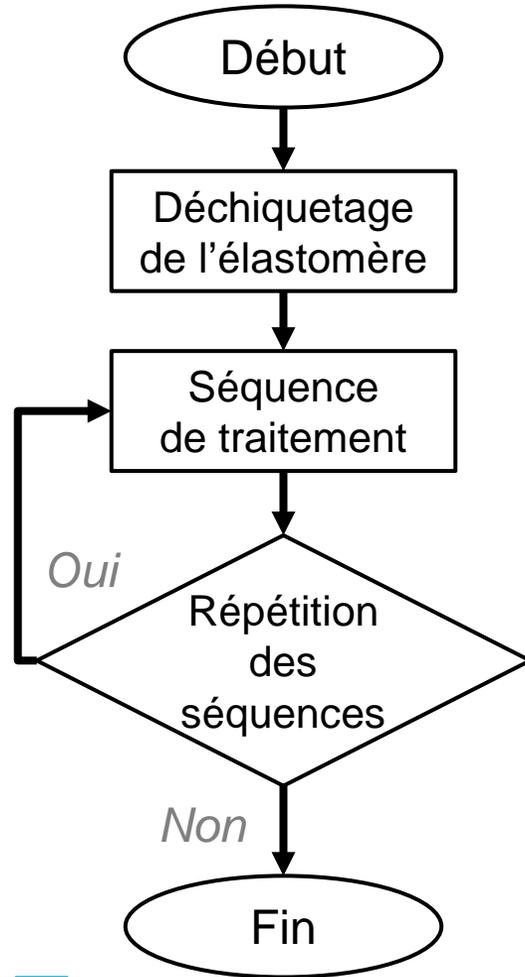
Matériau à la fin du test SH



Matériau à la fin du test SAH



Définition d'un protocole



Déchiquetage de l'élastomère :

N° pas	Sens de rotation	Entrefer (mm)	Vitesse de rotation (tr/min)	Durée (s)
1	SAH	2	20	30

Séquence de traitement :

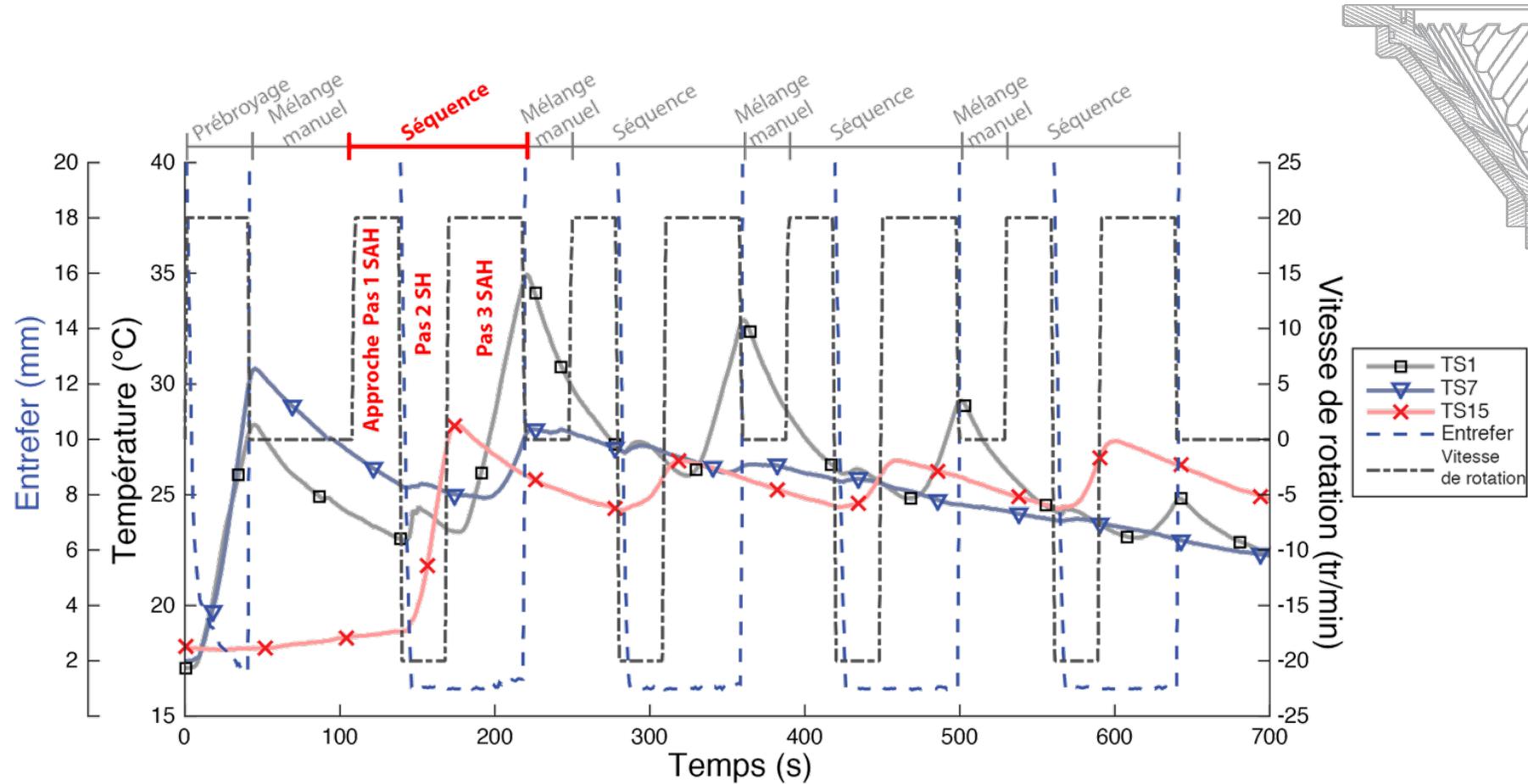
N° pas	Sens de rotation	Entrefer (mm)	Vitesse de rotation (tr/min)	Durée (s)
1	SAH	20	20	30
2	SH	1	20	30
3	SAH	1	20	50

Effet du nombre de séquences : 4, 8, 16 ?

Effet du nombre de séquences

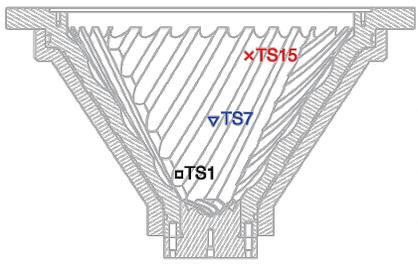
→ 4 séquences

Matière moulée par compression

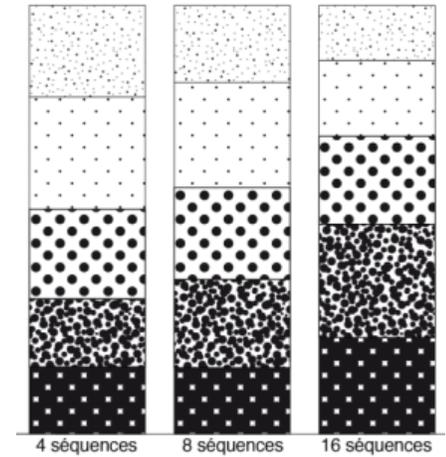
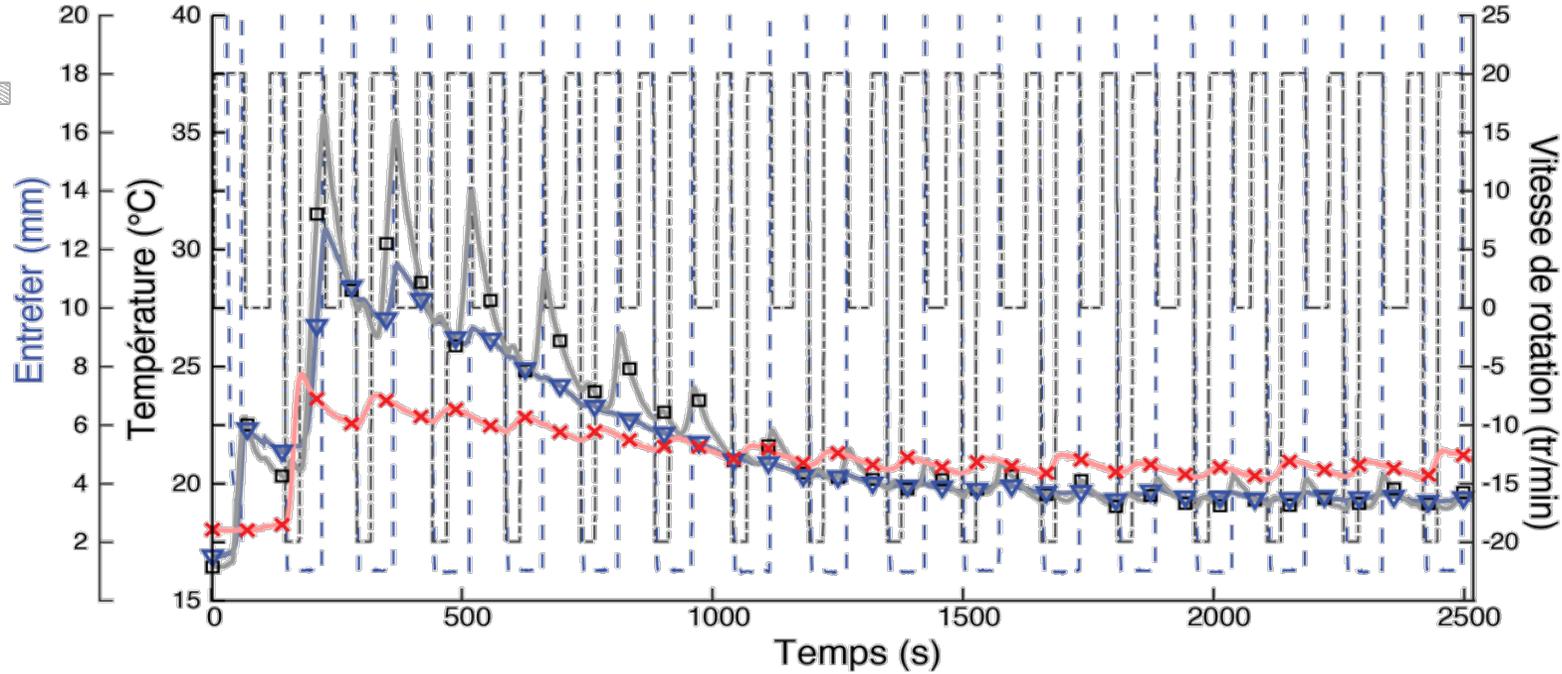


Effet du nombre de séquences

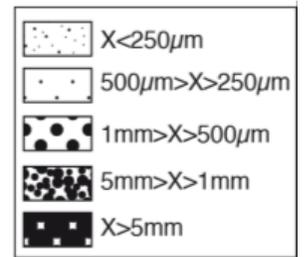
→ 16 séquences



Matière moulée par injection et post-cuite

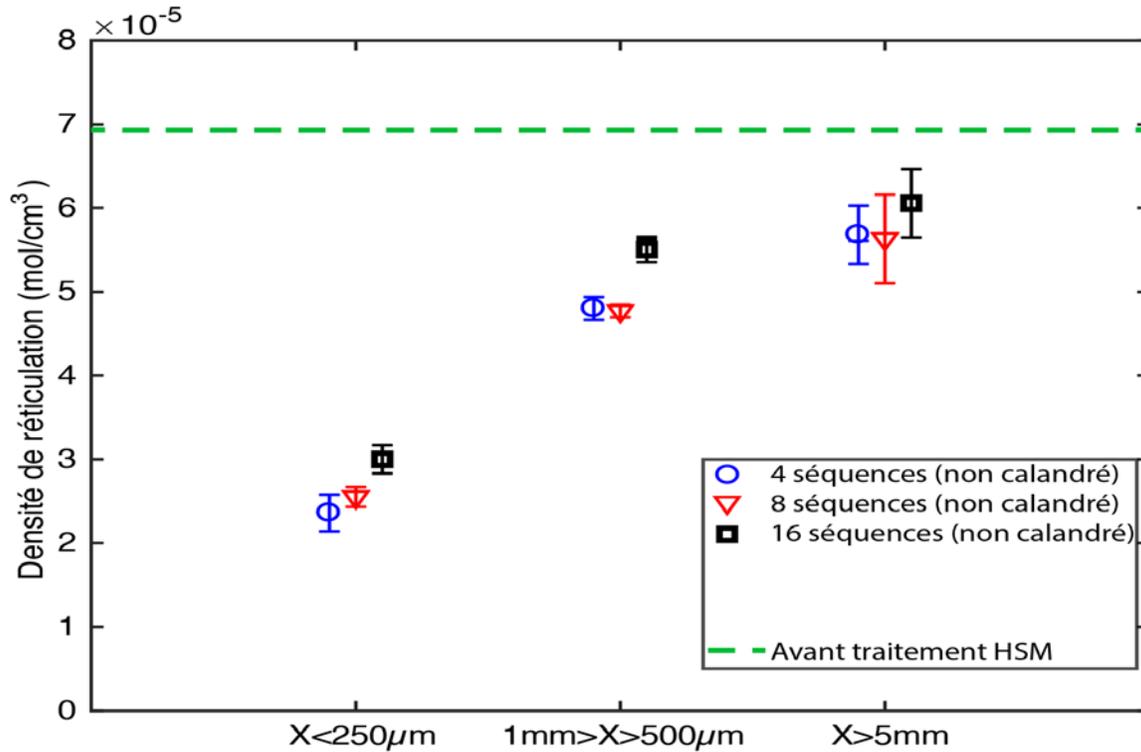


Matière moulée par injection et post-cuit



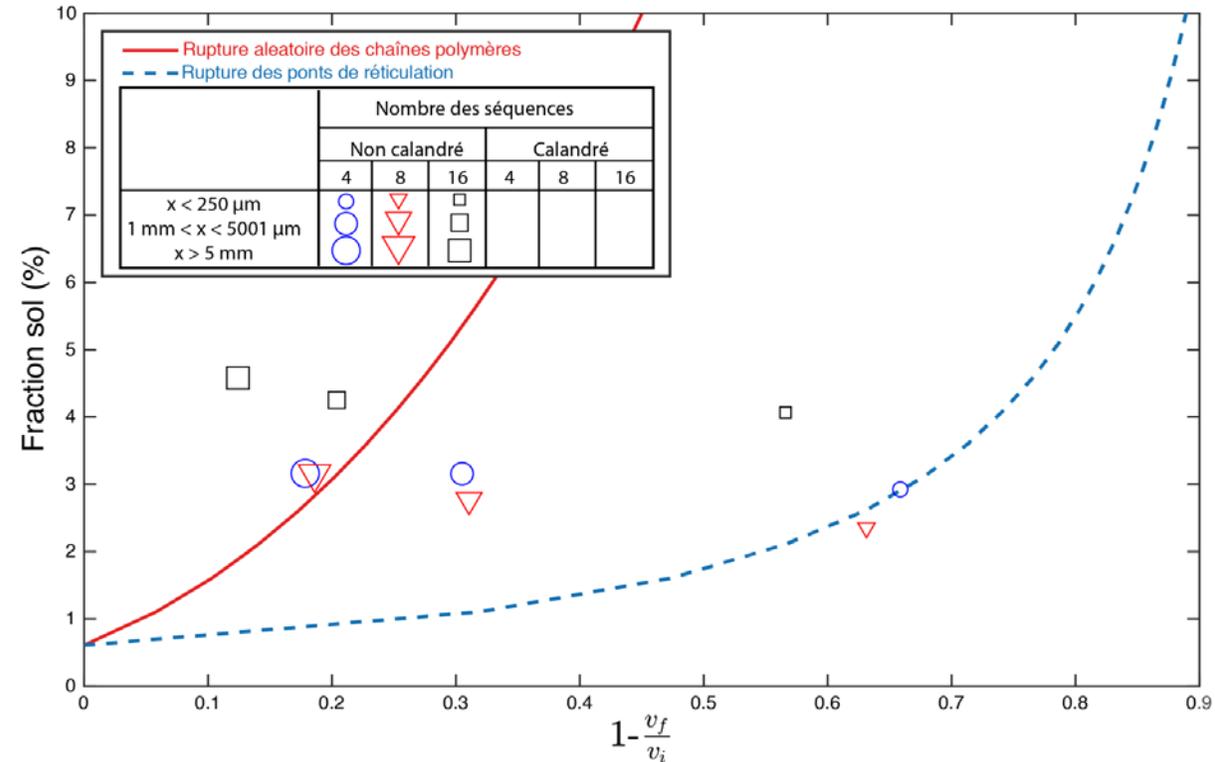
Corrélation procédé / état de la matière

→ Densité de réticulation



→ Analyse d'Horikx⁴⁻⁶

Matière moulée par injection et post-cuite

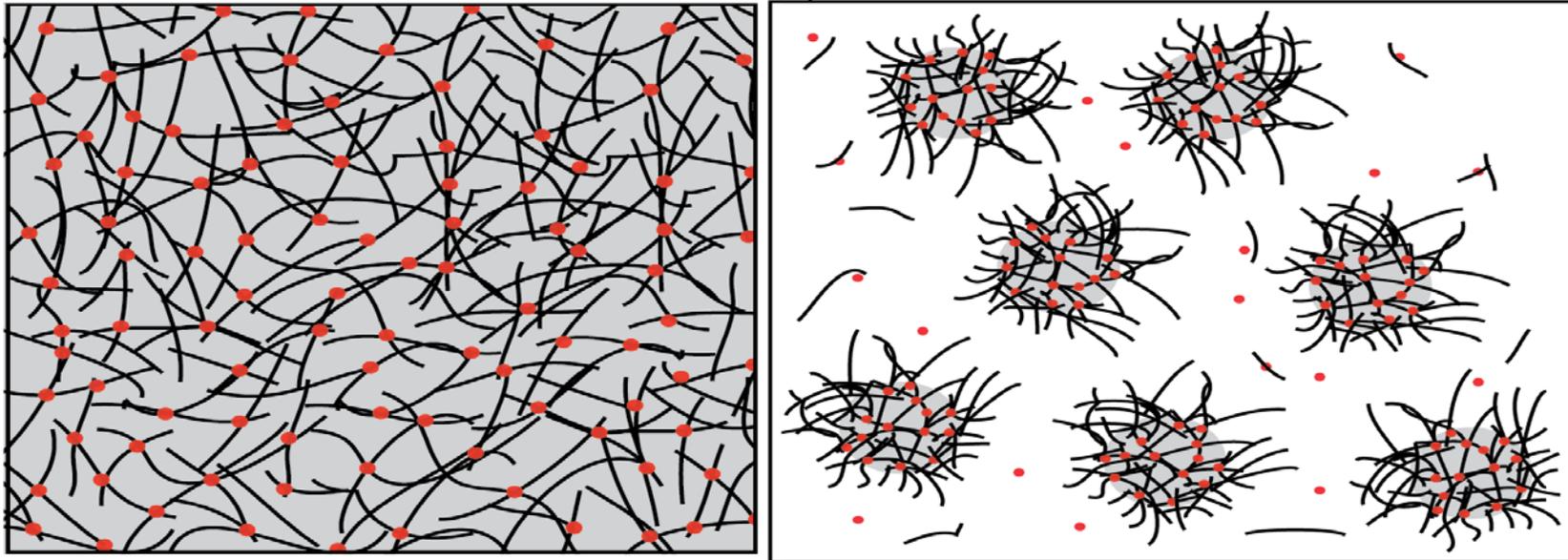


⁴ Verbruggen *et al.*, J. Appl. Polym. Sci. 2008.

⁵ Horikx, J. Polym. Sci. 1956.

⁶ Charlesby, J. Polym. Sci. 1953.

→ Modèle physique



L'état de réticulation initial du réseau polymère est important.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Etude procédé:

- Prototype 2L instrumenté → Bonne compréhension des paramètres procédés
- Mise au point d'un protocole de traitement
- Corrélation entre la structure de la matière traitée et les paramètres procédé
 - Indicateur de l'état de la matière = énergie mécanique spécifique ou la température
- Poudre de taille < 250 microns favorable pour une substitution partielle de matière 1^{ère}
- Structure de la matière ?

R. Diaz *et al.*, *J. of Mat. Proc. Tech.* 2018
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.10.014>

En parallèle de l'étude procédé:

→ Compréhension des processus d'endommagement du caoutchouc en traction

N. Candau *et al.*, *Polymer* 2019, 2020
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.05.017>
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122435>

Un projet toujours d'actualité

- Rodrigo Diaz embauché dans l'entreprise REP
 - Une de ses missions: Développement de l'équipement
 - Intégration de la nouvelle géométrie de cônes et de l'étape de tamisage dans le cycle de traitement
 - Essais sur différentes familles de caoutchouc

- 2021: Conception d'une nouvelle géométrie de cônes vers un procédé continu
 - Produire un matériau traité de taille 200 μm
 - Réintroduction en tant que matière première dans la même formulation

- Recherche en cours: Projet Marie Curie avec Nicolas Candau de l'Université Polytechnique de Catalogne
 - Utilisation du caoutchouc traité comme matériau de renfort dans un thermoplastique

ACKNOWLEDGEMENTS

Projet ECOTHER : INDUSTRIE DU FUTUR

- ▶ Financement → 

Industrial partnership	Academic partnership
     	     

- ▶ Objectifs → Développement durable
 - ▶ Economie d'énergie
 - ▶ Recyclage des déchets

Merci pour votre attention !