

Valorisation des déchets élastomères : du déchet pneumatique au polymère fonctionnel

Ali Mouawia, Arnaud Nourry, Annie-Claude Gaumont, Jean-François Pilard et Isabelle Dez

Résumé Les pneus usagés sont une source de pollution importante appelée « pollution noire ». Au regard de la production de pneumatiques dans les pays industrialisés, les méthodes de valorisation des déchets pneumatiques restent limitées et font l'objet d'un grand nombre de recherches. Ce projet s'inscrit dans cette démarche et propose de dégrader des poudrettes de caoutchouc issues de pneumatiques usagés par un procédé organométallique sélectif faisant appel à la réaction de métathèse des oléfines. Les réactions de dégradation contrôlée des polydiènes sont conduites en milieu liquide ionique et permettent d'obtenir en une étape des oligomères téléchéliques de taille contrôlée.

Mots-clés Déchets pneumatiques, métathèse croisée, liquide ionique, oligomère téléchélique.

Abstract **Valuation of elastomers waste: from tyres waste to functional polymers**
Used tyres are a significant source of pollution called "black pollution". Compared to the tyres production in the industrialized countries, the valuation methods of waste tyres is limited. This is why the development of methods to recover these wastes is the subject of a large number of researches. In this context, the goal of this project purposes is to degrade crumb rubber from waste tyres by a selective organometallic method using the olefin metathesis reaction. Degradation reactions of polydienes are conducted in ionic liquid medium and allow to obtain telechelic oligomers in one-step.

Keywords Waste tyre, cross-metathesis, ionic liquid, telechelic oligomer.

La quantité croissante de déchets pneumatiques, dont l'accumulation est de plus de 20 millions de tonnes par an [1], est liée à l'augmentation rapide du nombre de véhicules motorisés. En France, l'élimination des pneumatiques usagés est régie par le décret n° 2002-1563 du 24 décembre 2002 qui a conduit les principaux producteurs de pneumatiques à s'organiser en confiant la collecte et la valorisation de leurs produits à un organisme tiers.

Les plus grandes voies de valorisation, aussi bien pour les déchets de pneumatiques que les déchets de caoutchoucs industriels, sont la valorisation énergétique et la valorisation de matière. Néanmoins, la première génère des mâchefers et des cendres qui concentrent des métaux lourds et toxiques, et la seconde ne permet pas de résoudre le problème de la pollution dans l'immédiat.

La valorisation par voie chimique, notamment par dégradation chimique contrôlée du caoutchouc naturel, peut constituer une alternative. Ce procédé consiste à rompre une ou plusieurs liaisons à l'intérieur d'une macromolécule, de façon à convertir le polymère de haute masse molaire en plusieurs unités de plus petite masse appelées oligomères.

Dans ce contexte, la réaction catalytique de métathèse des oléfines est une réaction chimique particulièrement bien adaptée pour ce type de transformation. Récemment, Pilard *et coll.* [2] ont montré la possibilité de dégrader du cis-1,4-polyisoprène (\overline{M}_n (polyisoprène) = $330 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) par métathèse croisée.

La réaction de dégradation du polymère est effectuée dans le dichlorométhane à température ambiante en utilisant

le catalyseur de Grubbs de seconde génération, catalyseur présentant l'avantage d'être tolérant vis-à-vis d'une grande variété de groupements fonctionnels (esters, amides, cétones, aldéhydes, alcools). De façon à valoriser les produits issus de la dégradation, la réaction de métathèse est effectuée en présence du cis-but-2-ène-1,4-diacétate utilisé comme agent de transfert de chaîne (CTA) et conduit à l'obtention d'oligomères téléchéliques. Cette méthode, qui ne nécessite qu'une seule étape, a permis l'accès à des polyisoprènes acétoxy-téléchéliques. La masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) désirée peut être ciblée dans une gamme allant de 5 000 à 30 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; l'indice de polydispersité (PDI) est d'environ 2,5. Il a été démontré que ces oligomères peuvent être ensuite utilisés pour la préparation de revêtements à potentialités biocides ou pour la synthèse de copolymères à blocs à propriétés adhésives.

Néanmoins, ce procédé de dégradation très prometteur souffre de certaines limitations : utilisation d'un solvant chloré toxique et difficile à recycler ; forte charge catalytique due à la décomposition rapide du catalyseur ; prix élevé du catalyseur ; contamination des produits polymères par le ruthénium (métal très toxique car bioactif), ce qui limite son utilisation dans certains domaines (médicaux ou biologiques entre autres), mais aussi son exploitation à grande échelle.

C'est pourquoi nous avons développé un procédé de dégradation du caoutchouc naturel (NR) en milieu liquide ionique (LI), qui permet d'une part la séparation aisée du catalyseur et des produits, et d'autre part de réutiliser pour une autre réaction de dégradation ce milieu liquide ionique

contenant le catalyseur. L'intérêt des LI pour ce type d'applications est dû à leurs différentes propriétés physico-chimiques et chimiques qui en font des milieux réactionnels de choix. Ce sont des sels, avec un point de fusion inférieur à 100 °C, dont l'emploi a émergé au début des années 2000 en tant que solvants alternatifs aux « classiques » solvants volatils. Possédant un cation organique et un anion organique ou inorganique, ils ont des propriétés remarquables : ininflammabilité, tension de vapeur quasi nulle (ils ne sont pas volatils), stabilité thermique et chimique, solubilisation des espèces organiques, organométalliques mais aussi inorganiques [3]. Il a été montré dans la littérature pour diverses réactions catalytiques que ces nouveaux milieux permettent de stabiliser le catalyseur et de limiter la fuite du métal, ce qui réduit la contamination des produits [4].

Des essais de dégradation ont ainsi été conduits sur du caoutchouc naturel de haute masse molaire \overline{M}_n (polyisoprène) > 462 000 g·mol⁻¹ ($PDI = 2,37$), en présence de cis-but-2-ène-1,4-diacétate comme CTA et d'un catalyseur de Ru (Grubbs II ou Hoveyda Grubbs). Des LI de type imidazolium ou phosphonium ont été testés (figure 1).

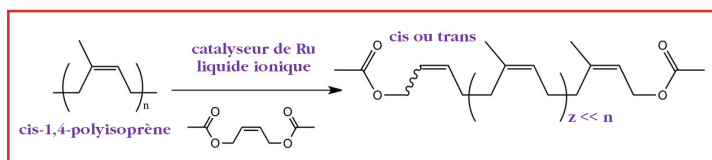


Figure 1 - Schéma de la dégradation du polyisoprène en présence du catalyseur de Ru et du CTA en milieu liquide ionique.

Dans ces conditions, la masse molaire moyenne en nombre du produit polyisoprénique obtenu peut être ciblée dans une gamme allant de 20 000 à 50 000 g·mol⁻¹ avec un indice de polydispersité bas d'environ 1,8, et les polymères présentent des extrémités acétate qui pourront être modifiées facilement pour de futures applications [5]. Par cette approche, la réaction de dégradation peut être contrôlée par la quantité de liquide ionique utilisée, le temps de réaction et la température. L'analyse des produits obtenus a montré l'effet favorable du LI sur leur contamination par le Ru : le taux de Ru est de 3 ppm dans les produits issus du procédé LI, alors qu'il est de plus de 100 ppm si la dégradation est conduite en solvant organique.

Cette nouvelle méthode permet, de plus, de récupérer et de réutiliser la phase liquide ionique contenant le catalyseur de Ru selon le procédé décrit dans la figure 2.

La réutilisation de la phase liquide ionique contenant le catalyseur de métathèse a été conduite sur différentes réactions de dégradation. Le mélange LI/catalyseur peut ainsi être réutilisé plus de sept fois pour conduire à des polymères télchéliques dont les masses molaires moyennes en nombre varient de 40 000 jusqu'à 70 000 g·mol⁻¹. Enfin, ce procédé de dégradation par métathèse en milieu LI a été étendu avec succès sur des déchets élastomères comme des poudrettes de déchets pneumatiques.

Ce procédé de dégradation par voie chimique des déchets pneumatiques est donc une alternative concrète aux techniques de valorisation traditionnelle. Il permet d'obtenir de façon efficace des polymères télchéliques à

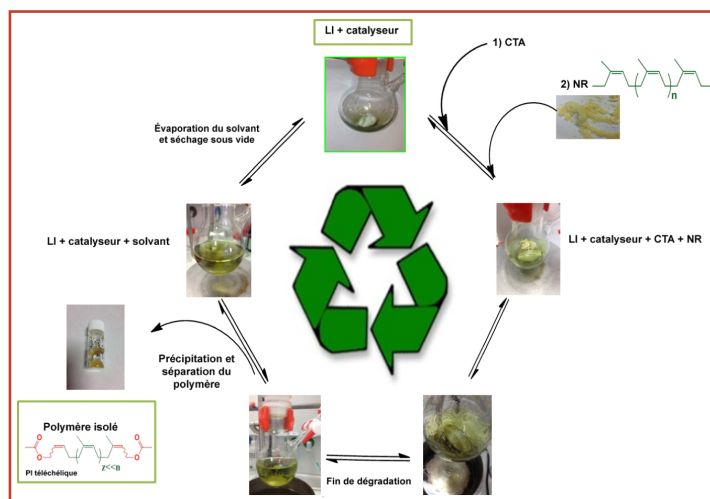


Figure 2 - Illustration du schéma de réutilisation de la phase LI/catalyseur.

partir de ces déchets, tout en permettant le recyclage de la phase LI/catalyseur. Nous espérons valoriser ainsi ces polymères pour la synthèse de copolymères à blocs présentant un bloc élastomère.

Références

- [1] a) United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), *Municipal Solid Waste in the United States: 2011 Facts and Figures Full Report ; 2011 MSW Characterization Reports* ; U.S. EPA, Washington D.C., 2013 ; b) European Commission Eurostat, *Generation of Waste*, <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/eurostat/home> (consulté le 20/12/2013).
- [2] Solanky S.S., Campistron I., Laguerre A., Pilard J.-F., Metathetic selective degradation of polyisoprene: low-molecular-weight telechelic oligomer obtained from both synthetic and natural rubber, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, p. 1057.
- [3] Chiappe C., Pomelli C.S., Point-functionalization of ionic liquids: an overview of synthesis and applications, *Eur. J. Org. Chem.*, **2014**, 28, p. 6120.
- [4] Seldz P., Mauduit M., Grella K., Olefin metathesis in ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, p. 2433.
- [5] Mouawia A., Nourry A., Gaumont A.C., Pilard J.F., Dez I., *Procédé de fabrication d'oligomères télchéliques fonctionnalisés*, Brevet FR 13 61980, 03/12/2013.



A. Mouawia

Ali Mouawia est doctorant, **Annie-Claude Gaumont**, professeur, et **Isabelle Dez**, maître de conférences, au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT), ENSICAEN*.

Arnaud Nourry est maître de conférences et **Jean-François Pilard**, professeur, à l'Institut des Molécules et de Matériaux du Mans**.

Ali Mouawia a reçu le **prix UNAFIC pour sa communication par affiche** présentée lors du Colloque Recherche de la Fédération Gay-Lussac (Paris, 4-6 décembre 2013).

* Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT), UMR CNRS 6507, INC3M, FR 3038, ENSICAEN, Université de Caen, 6 boulevard du Maréchal Juin, F-14050 Caen.

Courriel : ali.mouawia@ensicaen.fr

** Institut des Molécules et de Matériaux du Mans (IMMM), UMR CNRS 6283, Université du Maine, Avenue Olivier Messiaen, F-72085 Le Mans Cedex 9.