

Using TPEs in sport shoe soles : preliminary works on Adidas a3 developments
Roumagnac P., De Zelicourt Y., Rouiller V. and Lucas R.
LRCCP (F) - ADIDAS (D)

Abstract :

Adidas aims to be recognized as the most innovative mark, on the market of sport shoes.

In April 2002, the firm put on the market a shoe range named a3. These high performance shoes were intended for the intensive practice of sport ; they were a very innovative product. The very first models were equipped with soles comprising foam structures. The work which led ADIDAS and the LRCCP to collaborate comes within this strategy. The aim was to replace the foam structures by TPE structures, while preserving or improving the performances of the a3 in terms of comfort and endurance. Starting from the existing soles, a structure having the same rigidity was to be designed.

The new TPE part was to have an identical or lower mass, a good elasticity, a stable behaviour at temperatures ranging from -25°C to 60°C as well as a good fatigue strength. This presentation is subdivided into two parts. The first part is devoted to the choice of suitable materials. A basic specification was built using properties available in the literature and a first selection was carried out on this basis, leading to a list of ten materials in varied grades. A more specific of the application characterization led to select only three grades.

The mechanical tests necessary to the identification of behavior models required for finite element calculations were then carried out on the three materials. This part ends with a validation of the behaviour laws by means of a simple element computation. This validation is made necessary because commercial FEA softwares propose only behaviour models initially designed for vulcanized rubbers and which are not always suitable for TPEs. The second part will relate to the design and the dimensioning of the prototype part. The broad outlines of the development will be described as well as the validation tests performed on the geometry designed. The behavior of the prototype will be compared with that of the foam part which it must replace at various temperatures ranging from -25°C to 60°C. The various steps of this study led to a final shape which was completely satisfactory at the prototype level. The element designed was marketed for the first time in 2003 and can be found on various models like the "a3 ultra ride" or the "a3 hyper ride" (running, tennis). More recently (2005) the "a3 mega ride" and the "a3 Garnett" (basket ball) were equipped with it.

Contact : Patricia ROUMAGNAC
roumagnac@lrccp.com

Fracture properties of elastomers loaded under quasi-static plane stress
Heuillet H., Roumagnac P., Soufflet L. and Meyer P.
LRCCP (F)

Abstract :

In order to insure reliability, the identification process of mechanical behavior models of elastomers requires uni and multi-axial test results. Those characterisations are commonly carried out in a reduced range of deformation which is defined regarding the application. However, extensive analysis of elastomer industrial structures needs the definition of a failure margin but, to date, no general multi-axial quasi-static failure criterion is available.

In the scope of the CRITEL project, a consortium composed of industrial companies and research laboratories, effort has been devoted to the construction of such a criterion. As a starting constraint, this criterion should be applicable to any industrial elastomer (vulcanisates or low stiffness TPE). Relying on former works carried out by Smith, Kawabata et al. , mainly on unfilled materials using unnotched test pieces, a significant experimental protocol was defined and conducted. The experiments consist in uni and biaxial tension tests performed for a selection of industrial applications representative materials. Ultimate properties were measured using specially developed testing devices for this project such as the inflation of elliptic membranes which allows various biaxial strain states. Among astonishment during the analysis of the results, it can be picked out that the biaxial sensibility of the ultimate properties is rather different from a material to another. It is still uncertain to link these statements with any particular feature of the material molecular network. Yet, fracture properties, namely the principal stretch ratios and stresses, were valuable inputs to propose an original fracture criterion for plane stress states and further work is undergoing to generalise this criterion to the plane strain cases.

Contact : Patrick HEUILLET
heuillet@lrccp.com

THERMOOXIDATIVE AGEING OF POLYISOPRENE

Mai LE HUY, LRCCP Laboratoire de Recherches et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques, France

in collaboration with the ENSAM, SNECMA and ASM

Abstract :

The thermooxydative ageing of polyisoprene (IR) was studied at 70°C. The stabilizer (6PPD) content and the nature of the vulcanizing system (semi-efficient or efficient) cause the oxidation induction time to vary. The antioxidizing effect of the sulphuric derivatives of the vulcanizing system, by hydroperoxide decomposition, is shown.

The non stabilized semi-efficient compound was exposed at various temperatures (100°C, 90°C, 80°C, 70°C, 60°C and 50°C). The weight variation kinetics of the compound starts with a rapid weight loss (diffusion and volatilisation of the extractible molecules) and continues with a weight gain (oxygen fixation, lactone and ketone formation). Below 60 % loss of elongation at break, the vulcanizate undergoes oxidative chain or crosslink scissions (increase in the equilibrium swelling rate, increase in the extract rate and decrease in the stress at 50% elongation). The large incorporated oxygen content and the number of elastically active chains are independent of the temperature. The energy of activation of the time to reach the critical values of swelling rate and tension stress, corresponding with the change in the dominant mechanism and the acceleration in the weight gain, is of 85kJ / mol.

Above 60 % loss of elongation at break, the non stabilized compound undergoes oxidative crosslinking characterized by an increase in the stress at 50% elongation, a decrease in the swelling rate and a decrease in the extract rate. The weight gain and the formation of oxidized products tend to stop at saturation of the double bonds.

The ageing of the stabilized semi-efficient compound is characterized by initial post-crosslinking during exposure to 90°C, 70°C, 60°C and 50°C. The stabilizer 6PPD retards the appearance of the oxidized functions (ketone and then lactone). The oxidation induction period (slow weight gain) precedes the weight gain acceleration corresponding with the antioxidant consumption, and which is accompanied by the stiffening start, up to the asymptotic weight variation threshold (stiff and brittle state).

Contact : Mai LE HUY
lehuy@lrccp.com

Association de granulats de pneumatiques usages avec des thermoplastiques incorporés en compound – Impacts sur les propriétés mécaniques, acoustiques et dynamiques.
Philippe DABO (LRCCP) – Catherine CLAUZADE (Aliapur)

Aux termes du décret n° 2002-1563 du 24 décembre 2002 relatif à l'élimination des pneumatiques usagés (ci-après « le Décret »), les producteurs, définis comme « les personnes qui fabriquent, importent ou introduisent en France des pneumatiques, mettent sur le marché des pneumatiques à leur marque, importent ou introduisent des engins équipés de pneumatiques », sont « tenus de collecter ou faire collecter, chaque année, à leurs frais, dans la limite des tonnages qu'ils ont eux-mêmes mis sur le marché national l'année précédente, les pneumatiques usagés que les distributeurs ou détenteurs tiennent à leur disposition ».

« Ces producteurs sont en outre tenus de valoriser ou détruire les pneumatiques usagés ainsi collectés ou ceux utilisés pour leur propre compte ».

En application de l'article 12 du Décret, ALIAPUR a été constituée à l'initiative de producteurs afin d'organiser des filières nécessaires à la collecte, à l'élimination et à la valorisation des pneumatiques usagés de telle sorte qu'elle puisse proposer aux personnes physiques ou morales concernées par le Décret de prendre en charge pour leur compte et moyennant une rémunération l'exécution des obligations mises à leur charge par le Décret.. ALIAPUR s'est notamment fixé comme objectif de consacrer une Partie de ses moyens au soutien des acteurs actuels et à l'émergence de nouvelles voies de valorisation des pneumatiques usagés non réutilisables (PUNR).

Le projet PRATIC (Pneumatiques Recyclés en Association avec des Thermoplastiques Incorporés en Compound) s'inscrit dans cette démarche.

Il consiste à évaluer les performances en terme de propriétés mécaniques, acoustiques et dynamiques ainsi que de processabilité, de compositions variées obtenues à partir de granulats de pneus usagés en association avec des thermoplastiques.

Il consiste dans un premier temps en un **programme d'étude** permettant de valider les voies potentielles d'introduction de granulats de caoutchouc de taille conséquente (jusqu'à 4 mm) dans des matrices thermoplastiques et à en valider l'impact sur l'évolution de certaines propriétés (mécaniques, acoustiques ...).

Les matrices ont été choisies en fonction d'une part des résultats de l'étude bibliographique mais aussi au regard des applications industrielles potentielles.

Les granulats d'origine Véhicule légers et Véhicules poids lourds de taille de 1.5 et 4 mm ont été fournis par la société ALIAPUR à l'origine de la demande d'étude.

Trois moyens de transformation ont été regardés dans cette phase préliminaire.

Cette première phase a permis de montrer qu'une association entre matrice thermoplastique et des granulats de caoutchouc vulcanisés est possible.

Cependant, elle dépend de deux facteurs importants à savoir la compatibilité chimique entre les deux systèmes et le mode de transformation utilisé.

Il est également très important de maîtriser la thermique du moyen de transformation et sa précision.

Les résultats obtenus lors de cette phase exploratoire ont déjà donné des informations pertinentes sur l'aptitude au mélangeage de certaines associations.

Cette première étude a également permis d'obtenir une série d'informations sur les propriétés mécaniques et acoustiques des associations réalisées.

D'un point de vue mécanique, les évolutions des propriétés par rapport à l'origine apportent des informations qualitatives et quantitatives sur la compatibilité chimique entre les différentes matrices polymères et les granulats.

Elle montre bien la nécessité d'introduire une étape de formulation qui vise à améliorer la compatibilité entre granulats et matrice.

D'un point de vue acoustique, les premières mesures sont très encourageantes et vont servir de référence pour la suite de l'étude.

Les industriels consultés montrent déjà un réel intérêt vis-à-vis de cette voie.

Elle fait aussi référence à une première phase de **formulation** visant à améliorer le comportement des compounds par l'introduction d'agents de compatibilisation. La démarche par plan d'expériences nous a enfin permis de réaliser des échantillons de PP et de PA d'une très grande souplesse.

On passe ainsi de matériaux à comportement plastique à des compounds présentant un comportement proche de celui d'un élastomère thermoplastique.

Cette première phase est suivie d'**une démarche applicative** auprès d'industriels intéressés pour des applications dans le domaine de l'automobile.

Les matériaux ainsi mis au point devront, en particulier, répondre à des caractéristiques issues de cahiers des charges, proposés par un certain nombre d'industriels mais aussi permettre d'ouvrir des voies nouvelles de valorisation.

Contact : *Philippe DABO*
dabo@lrccp.com