

EFFETS DU RECYCLAGE SUR LE POLYPROPYLENE CHARGES

N. Bahlouli, K. Wang, S. Ahzi, Y. Rémond, *Icube, Université de Strasbourg, CNRS, 2 rue Bousingault, F-67000 Strasbourg. Téléphone : 03 68 85 29 54, Télécopie : 03 68 85 29 36, nadia.bahlouli@unistra.fr, said.ahzi@unistra.fr, yves.remond@unistra.fr*

K. Wang, F. Addiego, *Department of Advanced Materials and Structures, Public Research Center Henri Tudor, 66 Rue de Luxembourg, L-4221 Esch-sur-Alzette, Luxembourg. Téléphone : +352 42 59 91 - 4477, Télécopie : (+352) 42 59 91 3399, Adresse(s) électronique(s) : Kui.Wang@tudor.lu, Addiego@tudor.lu*

Mots clés : polypropylène, élastomère, talc, recyclage, comportement mécanique

1. INTRODUCTION

La forte croissance de l'utilisation des polymères dans l'industrie automobile, particulièrement pour les pièces de semi structures ont entraîné une augmentation conséquente des déchets plastiques. Le gouvernement européen s'est donc vu obligé de légiférer afin de réduire ces déchets. Notre étude s'intéresse au recyclage iso fonction de composites particuliers à base de polypropylène majoritairement présent dans les véhicules.

Dans la littérature, on peut trouver plusieurs travaux traitant du retraitement des thermoplastiques. Certains d'entre eux concernent le recyclage du polypropylène seul. Ils signalent que cinq cycles de recyclage sont nécessaires avant d'observer une dégradation non-négligeable des propriétés mécaniques (Luda et al.(2003), Kallel et al.(2003), Othman et al. (2006), Aurrekoetxea et al.(2001), Guerrica et al.(1996)). Ils montrent également que la limite d'élasticité et le module d'Young augmente jusqu'au cinquième cycle de retraitement avant d'atteindre un maximum. Ils attribuent cette amélioration des propriétés au taux de cristallisation, qui augmente également avec le recyclage. Mais les principaux résultats montrent que le retraitement du polypropylène conduit à une dégradation (Guerrica et al. (1996), Luda et al. (2003), Pessey et al.(2008)). La caractérisation de la masse molaire ainsi que des propriétés rhéologiques et mécaniques des polymères recyclés a donné une bonne indication sur le nombre maximal de retraitement possible à réaliser tout en conservant un bon niveau de qualité, requis pour une application spécifique (Bahlouli et al.(2012)). La bibliographie démontre néanmoins que la contrainte à rupture, et l'énergie de rupture ont été considérablement réduits par le processus de recyclage. En accord avec Guerrica et al.(2003), et Aurrekoetxea et al.(2001), l'absence de changements dans la structure chimique et l'augmentation de l'indice de fluidité de la phase PP suggèrent que la scission de chaînes est le principal mécanisme de dégradation de ce type de recyclage. Comme il est classiquement observé, la rupture du PP a lieu dans la zone d'érouissage de la courbe de traction. Avec les coupures de chaînes occasionnées par des niveaux élevés de cisaillement lors du passage successif dans l'extrudeuse, la ductilité du PP est alors réduite. Les effets du recyclage sur les matériaux en polypropylène choc ont été partiellement étudiés (Luda et al.(2002), Kallel et al. (2003), Othman et al.(2006), Aurrekoetxea et al.(2001), Guerrica et al. (1996)). Certaines dégradations induites par le vieillissement et le recyclage des composites à base de polypropylène ont été quantifiées sous chargement quasi statique par Luda et al. De plus, les effets sur la dégradation des caractéristiques rhéologiques et les propriétés mécaniques des mélanges multi-extrudés de PP choc à base de poly (éthylène-co-acétate de vinyle) ont également été étudiés (Bahlouli et al.(2012), Luda et al.(2003) , Da Costa et al. , Helson et al. ont montré que les caractéristiques rhéologiques et les propriétés physiques sont dégradées après le

recyclage. Ils ont observé une augmentation de l'indice de fluidité à chaud (MFI) et du degré de cristallinité (χ_c), avec une réduction continue de la masse molaire, et de la température de fusion (T_m) lorsque le nombre d'extrusion augmente. Au cours de multiples extrusion / procédés de broyage, la chaîne polymère subit de nombreuses scissions qui provoquent la dégradation des propriétés mécaniques. Mais, les effets observés sur le recyclage du polypropylène pur sont probablement différents de ceux observés sur le polypropylène choc ou chargé talc en raison de la présence des particules de caoutchouc et de talc. C'est la raison pour laquelle, cette étude porte sur les effets des charges dans les composites particulaires à base de polypropylène au cours du recyclage thermomécanique.

2. MATERIAUX ET METHODES

Récemment, un nouveau grade de copolymère éthylène alpha-oléfin (copolymère octène ou ECO) a été développé. L'EOC est un copolymère non polaire et tend à remplacer les élastomères conventionnels pour le renforcement de la matrice de polypropylène. Il présente une meilleure compatibilité avec le polypropylène par rapport aux copolymères d'éthylène polaires. Ce nouveau système, le PP/EOC, remplace un matériau à base de polypropylène choc (référéncé chez SABIC®PP sous la dénomination de grade 108MF97) (Pessey et al., Bahlouli et al.). L'EOC a de meilleures propriétés de traitement car sa masse moléculaire est inférieure à celles de l'EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) et de l'EPR (éthylène-propylène-rubber). Ce PP/EOC est caractérisé par des propriétés remarquables en rigidité et en dureté en comparaison avec d'autres thermoplastiques olefins (TPOs) de même concentration en élastomère. Enfin, il doit être mentionné que les composites PP/EOC présentent une excellente résistance aux intempéries et une aptitude à la peinture élevée. Toutes ces raisons impliquent que l'EOC est la prochaine génération de modificateur de TPO. Nous nous proposons donc de caractériser et d'identifier les mécanismes de dégradations thermomécaniques de ce nouveau système PP/EOC au cours de la procédure de recyclage qui consiste en des étapes successives de granulation et d'extrusions multiples, et ceci pour différents taux d'EOC dans le PP. Nous supposons que le recyclage entraîne la cisssion des chaînes macromoléculaires et génère des mécanismes d'oxydation. Les différentes techniques expérimentales pour identifier ces mécanismes sont : la mesure de l'indice de fluidité (MFI), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF). On suppose que les mécanismes de dégradations thermomécaniques modifient les propriétés physiques des matériaux. Pour cela, les analyses suivantes ont été réalisées : de l'analyse calorimétrique différentielle (DSC), de la diffraction aux rayons X aux grands angles (WAXS) et de l'observation au microscope électronique à balayage (MEB). Enfin, l'influence du recyclage sur les propriétés mécaniques des PP/EOC ont été déterminés par analyse mécanique dynamique (DMA), en traction quasistatique et en compression dynamique par barre d'Hopkinson.

Pour préparer des composites, des copolymères d'éthylène et d'octène (formation nodules d'élastomère dans la matrice PP, 0 wt. %, 10 wt. %, and 20 wt. %) et des particules de talc (0 wt. %, 10 wt. %, and 20 wt. %) sont mélangés avec le polypropylène dans un malaxeur BUSS extrudeuse à 200 °C et à 50 tours par minute. L'extrusion a été réalisée avec une mono-vis sous condition atmosphérique. Les filaments fondus obtenus de composites ont été trempés dans un bain d'eau froide. Un granulateur rapide a été utilisé pour couper les filaments réfrigérés. Les granulés obtenus sont séchés dans un four à circulation d'air pendant 60 min pour éliminer l'eau et, par conséquent, pour réduire l'humidité pour l'étape suivante. Pour simuler les procédés de recyclage, le PP pur, PP/EOC, PP/talc et PP/EOC/talc composites ont été soumis à des procédures d'extrusion multiples en utilisant la même extrudeuse et les mêmes conditions de procédé, et ceci 6 fois de suite. Nous notons que 6 étapes de recyclages successifs sont suffisantes pour identifier les mécanismes de dégradation. Enfin, les échantillons de traction pour tous les matériaux sont injectés grâce à une machine de moulage avec une température autour 200 ° C et une vitesse de rotation de vis à 180 tours par minute. Les matériaux obtenus sont exposés figure 1.

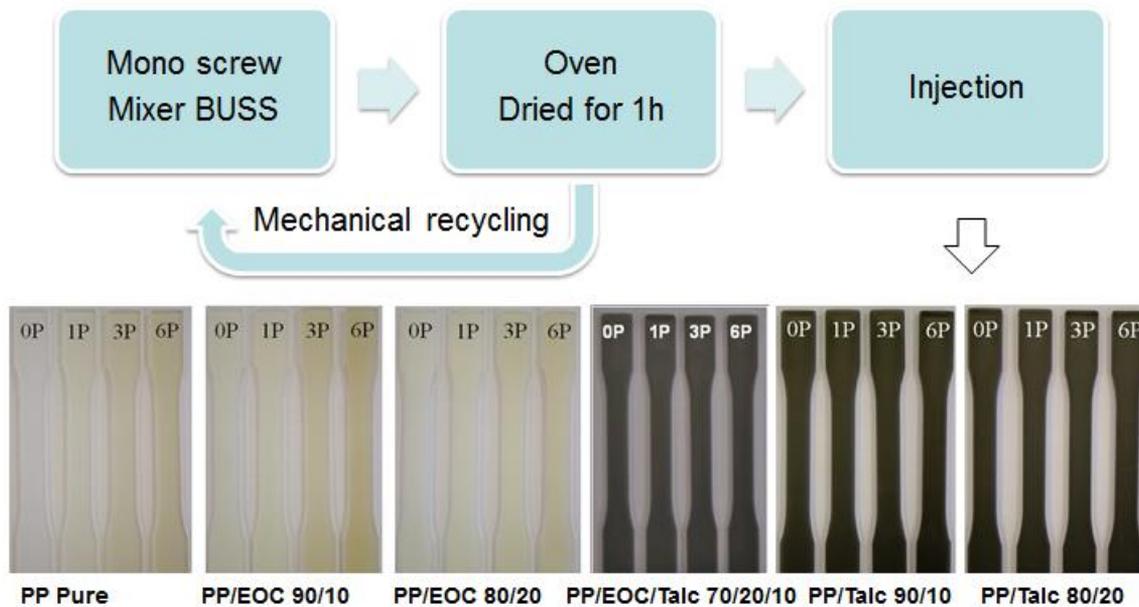


Figure 1 : La procédure de recyclage mécanique.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Comme décrit dans l'introduction, nous avons mené une approche multi-physique pour étudier les propriétés des composites particulaires recyclés à base de PP.

Nous avons trouvé que la masse moléculaire des matériaux recyclés ont légèrement diminuées après six recyclages successifs (tableau 1). La diminution de la masse moléculaire des matériaux peut être attribuée au mécanisme de coupures des chaînes de polymère. Ceci peut être dû aux températures élevées et à l'état de cisaillement intensif subi par les matériaux pendant le processus de recyclage. Cette diminution de masse moléculaire a entraîné une diminution de la viscosité des matériaux. Par conséquent, une augmentation continue de la MFI avec le cycle de recyclage a été mesurée pour toutes les matières. La réduction de la longueur des chaînes du PP peut accroître leur mobilité et donc faciliter leur réarrangement au cours de la cristallisation. Cette augmentation de mobilité des chaînes du PP accrue a entraîné une légère augmentation de la cristallinité avec le nombre de recyclage. Pour les propriétés thermiques, l'addition d'EOC et le talc ont augmenté la température de décomposition du PP. Concernant le recyclage, bien que le processus ait induit la dégradation des matériaux, le changement de la température de décomposition est resté limité. Il est indiqué que les matériaux recyclés peuvent être utilisés dans la même gamme de température que les matériaux non-recyclés. En outre, en raison de la présence de l'antioxydant, aucune oxydation significative n'a été observée.

	M_n	M_w	M_z	PDI
EOC	24700±0	68550±780	144150±210	2.8
PP 0P	44550±1200	214000±5230	653050±34290	4.8
PP 6P	46450±212	192300±2550	542600±2120	4.1
PP/EOC 0P	35300±3540	189550±500	636150±8130	5.4
PP/EOC 6P	28000±1700	157300±420	493900±16260	5.6
PP/talc 0P	44300±1270	206900±3540	637400±5091	4.7
PP/talc 6P	42600±1700	203900±2400	622150±13220	4.8

Tableau 1: Masse moléculaire des matériaux non recyclés (0P) et des matériaux recyclés (6P)

Pour les comportements mécaniques de PP pur et PP/EOC à faible vitesse de déformation, la contrainte seuil et le modules d'Young de PP pur et du PP/EOC composites ont augmenté après un

premier recyclage car le taux de cristallinité a augmenté. Mais les deux comportements (la contrainte seuil et le modules d'Young) ont diminué pour les nombres de recyclage élevés car la dégradation des matériaux était plus importante que l'augmentation de la cristallinité. Nous avons aussi montré que les nodules d'élastomères ont stabilisé l'allongement en traction à la rupture jusqu'à 3 recyclages successifs (figure 2 droite). Ceci est dû à la diminution de leur taille et à une homogénéisation de leur forme (figure 5). Pour les comportements mécaniques du PP/talc à la faible vitesse, les charges de talc ont augmenté le module d'Young mais la contrainte seuil des matériaux n'est pas modifiée (figure 3 gauche) en raison d'une diminution des tailles des particules de talc et une augmentation de leur facteur de forme.

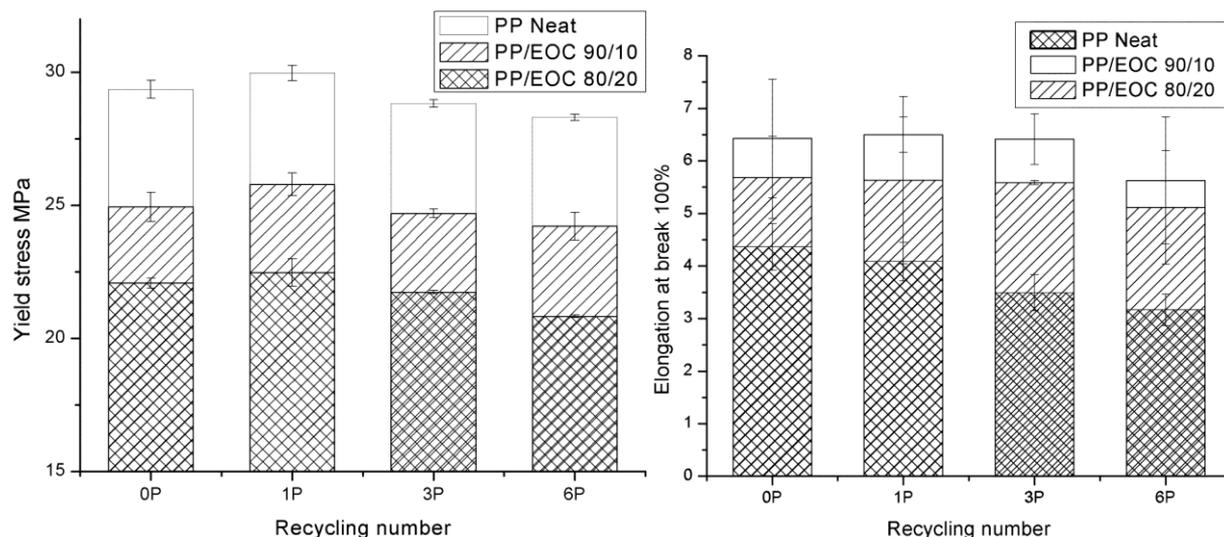


Figure 2: Contrainte seuil et déformation à rupture en traction quasistatique du PP vierge et recyclé et du PP/ECO pour différents taux de recyclage.

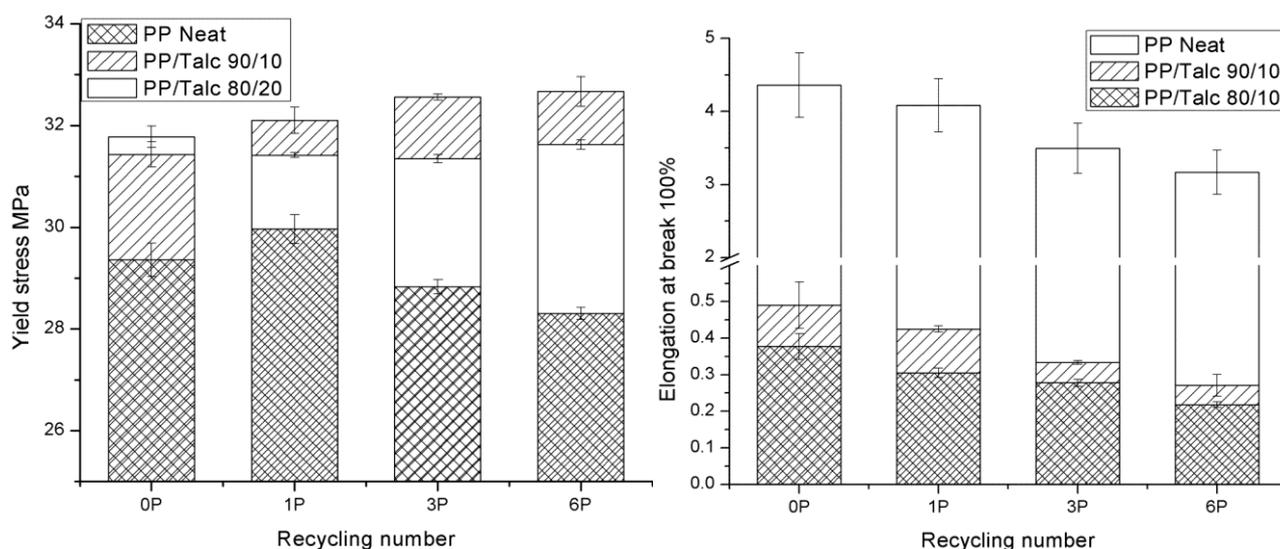


Figure 3: Contrainte seuil et déformation à rupture en traction quasistatique du PP vierge et recyclé et du PP/Talc pour différents taux de recyclage.

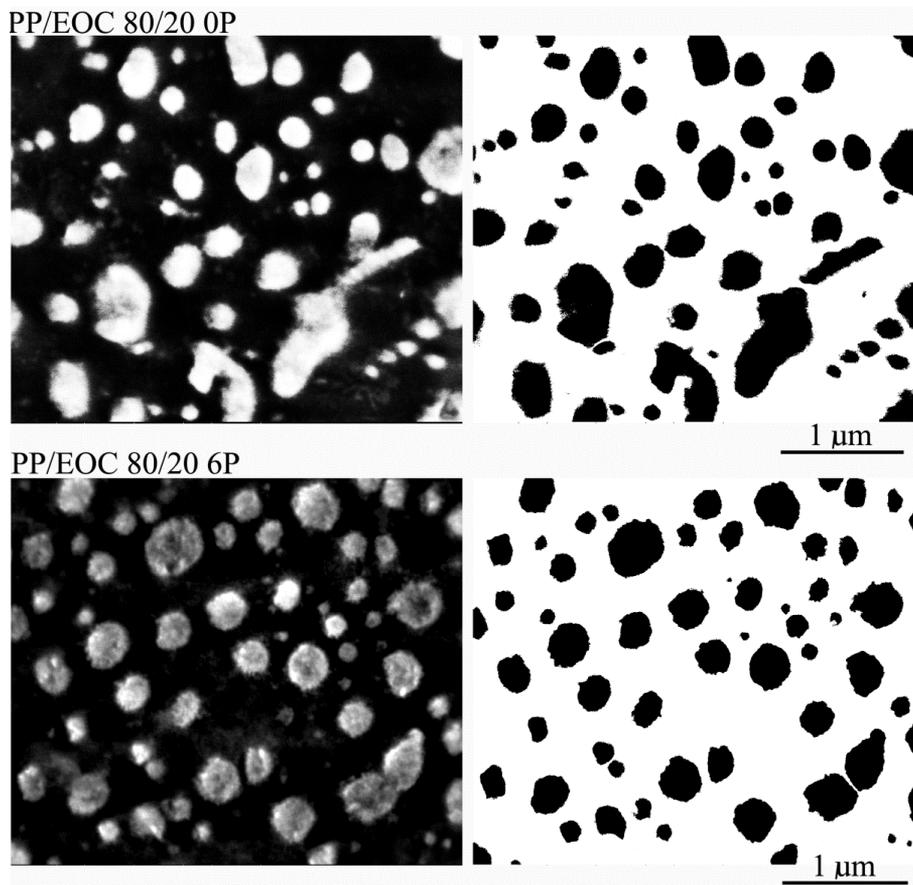


Figure 4: Micrographie au MEB du PP/EOC 80/20 non recyclé (0P) et recyclé (6P) PP/EOC enregistré pour un grossissement important, image initiale (gauche) and image seuillée (droite).

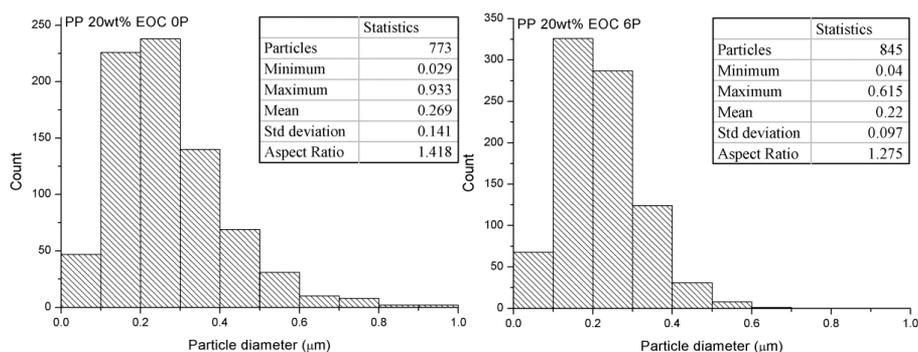


Figure 5: Statistiques concernant la distribution des tailles des inclusions d'EOC dans le cas des non-recyclés (0P) et des recyclés (6P) du PP/EOC 80/20

Ces matériaux à base de PP sont généralement utilisés dans la fabrication de pare-chocs où les taux de chargement sont élevés et sont appliqués sur une large gamme de températures et de vitesses. Dans ce cas, une étude détaillée de la sensibilité des matériaux recyclés à grande vitesse de déformation et à température différente a été réalisée. Dans nos études, on a réalisé des essais dynamiques en compression sur un système de barres d'Hopkinson pour des températures variant de -30°C à 85°C (-30°C , 0°C , 25°C , 50°C et 85°C) et pour des vitesses de déformation allant de 592 s^{-1} à 3346 s^{-1} (592 s^{-1} , 1276 s^{-1} , 2221 s^{-1} et 3346 s^{-1}). Nous avons étudié le nombre de recyclage 0 (non-recyclage), 3 et 6.

Les résultats de comportement dynamique de matériaux ont montré que les composites à base de PP sont sensible à la vitesse de déformation et à la température (figure 6). Le PP pur et le PP/talc

ont un comportement fragile à -30°C et 0°C . Mais le PP/EOC et PP/EOC/talc composites ont montré une meilleure tenue aux chocs aux mêmes températures car la présence des nodules d'EOC augmente la ductilité du matériau. L'addition d'EOC a diminué la contrainte seuil et le module d'élasticité des matériaux tandis que la présence de talc a augmenté le module d'élasticité du PP. Toutefois, la contrainte seuil pour le PP/talc 80/20 (20 wt.% talc) était inférieure à celle du PP/talc 90/10 (10 wt.% talc). En effet, les endommagements observés sont plus importants : par exemple, la décohésion de l'interface matrice/charge dans le PP/talc 80/20 lors du test de traction a été observée par MEB. Avec l'augmentation du nombre de recyclage, les comportements dynamiques du PP pur et PP/EOC composites ont diminué en raison du mécanisme de scission des chaînes. Les réponses dynamiques du PP/talc ont augmenté avec l'augmentation du cycle de recyclage en raison d'un mécanisme d'auto-renforcement plus important probablement due à la diminution des dimensions des particules de talc.

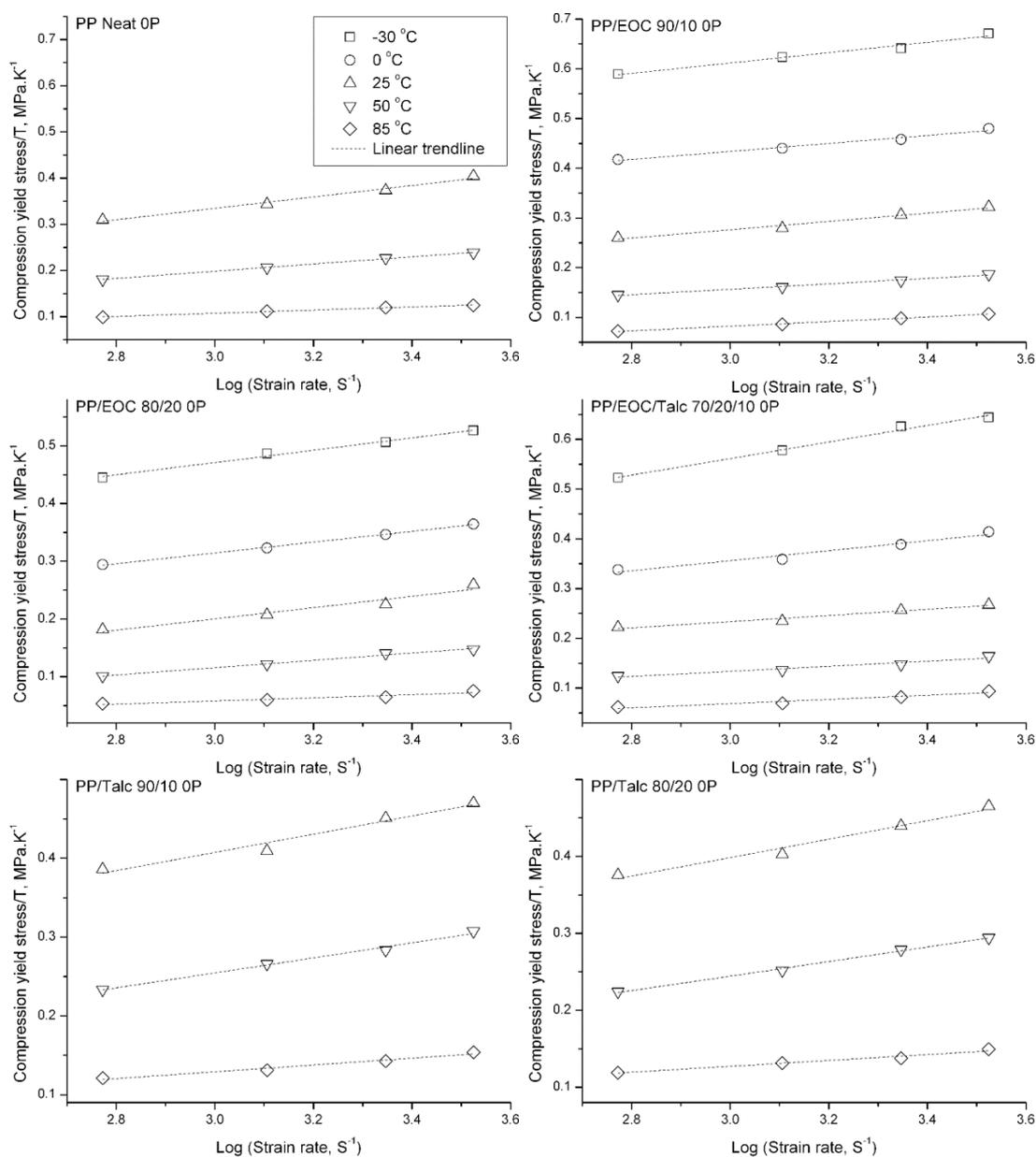


Figure 6 : Contrainte seuil/température des différents systèmes testés en compression dynamique pour différentes températures et vitesses de compression

Tous les essais dynamiques réalisés ont permis d'établir une base de données pour alimenter des codes de calculs. Le but recherché est de tenir compte des effets du recyclage lors des designs des pièces en matière recyclée. C'est la raison pour laquelle nous avons développés des modèles micromécaniques dans lesquels nous avons intégré les paramètres permettant de décrire l'effet du recyclage et du pourcentage de charge sur la contrainte seuil et le module d'élasticité. Les effets de vitesse et de température sont aussi décrits dans ces modèles. Un bon accord entre les prédictions du modèle et les données expérimentales ont été obtenus pour tous les composites à base de PP non-recyclés et recyclés (figure 7).

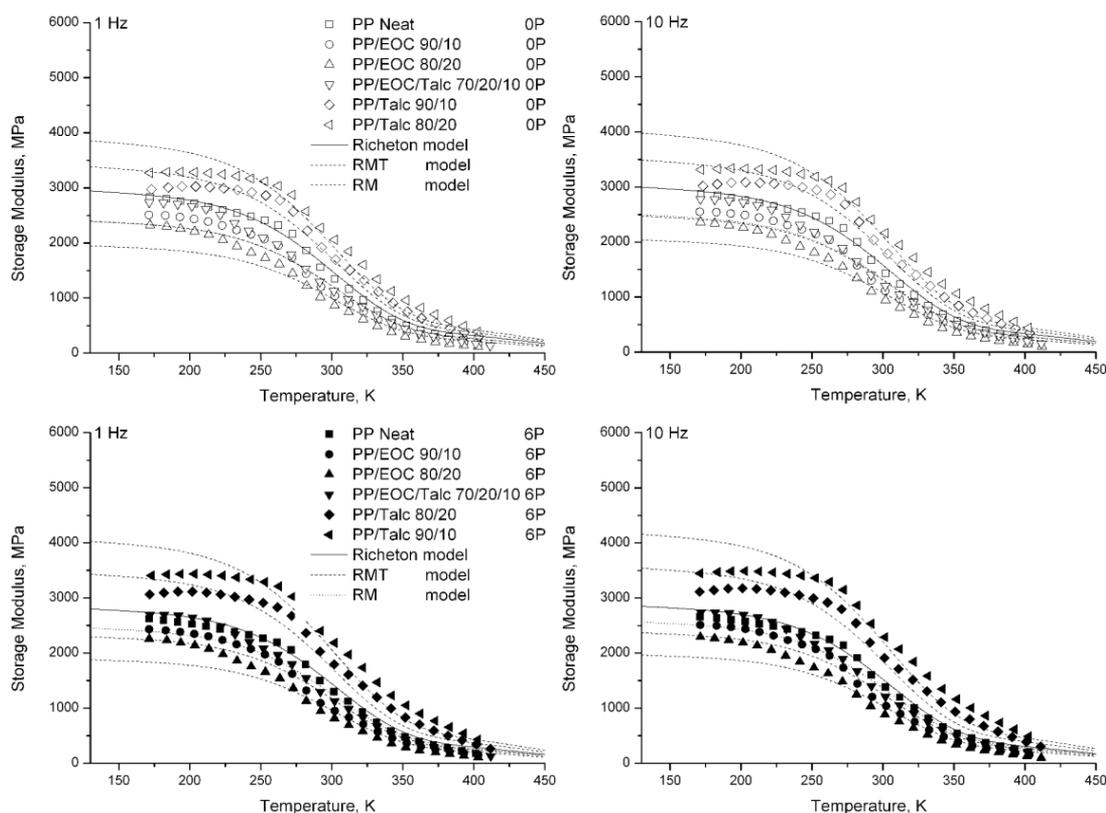


Figure 7: Comparison essai/ modélisation (à partir des mesures de DMA) du module de conservation du non-recyclé (0P) et du recyclé (6P) pour le PP, le PP/EOC, le PP/talc et le PP/EOC/talc.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier la Région Alsace, l'ADEME, ainsi que le Fond National de la Recherche du Luxembourg pour leur soutien financier.

REFERENCES

Aurrekoetxea, J., Sarrionanda, M.A., Urrutibeascoa, I., Maspoch, M. LI., "Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene", Journal of materials science, 36, (2001), pp. 2607-2613.

- Bahlouli N, Pessey D, Raveyre C, Guillet J, Ahzi S, Dahoun A, Hiver JM. "Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites. *Materials and Design*. 33, (2012), pp.451-458.
- Guerrica-Echevarria G, Eguiazabal J I, Nazabal J, 'Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene', *Polymer degradation and stability*, (1996), 53, pp.1-8,
- Kallel T., Massardier-Nageotte V., Jaziri M., Gérard JF., Elleuch B., "Effect of model pollutants on the recycling of PE/PS Plastic blends", *Progress in Rubber, Plastics and Recycling technology*, 19, (2003) n°2,
- Luda M. P, Ragosta G, Musto P, Pollicino A., Caminom G., Recca A. et Nepote V, "Natural ageing of automotive polymer components : characterisation of new and used poly(propylene) based car bumpers", *Macromolecular Materials Engineering*, 287, (2002), pp.404-411.
- Luda, M. P., Ragosta, G., Musto, P, Acierno, D, Di Maio, L., Camino G., Nepote V., "Regenerative recycling of automotive polymer components: poly (propylene) based car bumpers", *Macromolecular Materials Engineering*, (2003), 288, pp.613-411.
- Othman N., Ismail H. Mariatti M., "Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites", *Polymer Degradation and stability*, 91 (2006) 1761-1774.
- Pessey D, Bahlouli N, Ahzi S, Khaleel M. Strain rate effects on the mechanical response of polypropylene-based composites deformed at small strains. *Polymer Science Series A*. 50, (2008), pp.690-697.
- Pessey D, Bahlouli N, Pattofatto S, Ahzi S. "Polymer composites for the automotive industry: Characterisation of the recycling effect on the strain rate sensitivity". *International Journal of Crashworthiness*. 13, (2008), pp.411-424.
- Pessey D, Bahlouli N, Raveyre C, Guillet J, Ahzi S, Hiver J-M, Dahoun A. "Characterization of Contamination Effects for Two Polypropylene-Based Materials". *Polymer Engineering and Science*. 50, (2010); pp.1-9.
- Rogueda-Berriet C, Bahlouli N, Pessey D, Rémond Y. "Mechanical behavior of recycled polypropylene composites under tensile, bending, and creep loading: Experimental and modeling." *Journal of Engineering Materials and Technology*.133, (2011), pp.030907.
- Wang, K., Addiego, F., Bahlouli, N., Ahzi, S., Rémond, Y., Toniazzo, V., Muller, R., "Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends", *Polymer Degradation and Stability* 97 (8) (2012), pp. 1475-1484
- Wang, K., Bahlouli, N., Addiego, F., Ahzi, S., Rémond, Y., Ruch, D., Muller, R., "Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites", *Polymer Degradation and Stability*, 98 (7), 2013, pp. 1275-1286.