



Mécanique des matériaux biosourcés

De l'extraction au recyclage,
conséquences sur les propriétés effectives

Colloque National, du 20 au 24 janvier 2014, Aussois.

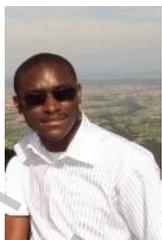
MECAMAT

AMAC

Effets du Recyclage sur les polymères et les polymères chargés

Laboratoire Icube – Département de Mécanique
Equipe MMB (Matériaux Multiéchelle et Biomécanique)
Université de Strasbourg, CNRS

Ph.D Students and Post-doctorate



Kui Wang , Rodrigue Matadi, Daniel Pessey, Chrystelle Benard

Financial support:



ADEME



Help on polymer processing: Ph.D Supervisors and advisors:



René Muller, Badi Triki

Nadia Bahlouli, Saïd Ahzi, Frédéric Addiego, Yves Rémond

Help on polymer characterization:



Carac thermique, M.Régis Vaudemont, M. Benoît Marcolini

Carac FTIR, Dr. Jérôme Bour

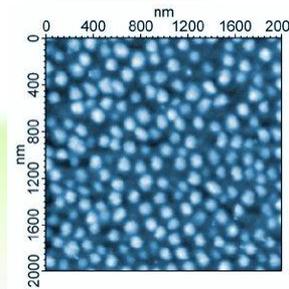
Carac MEB, M.Jean-Luc Biagi et Dr.Claire Arnoult

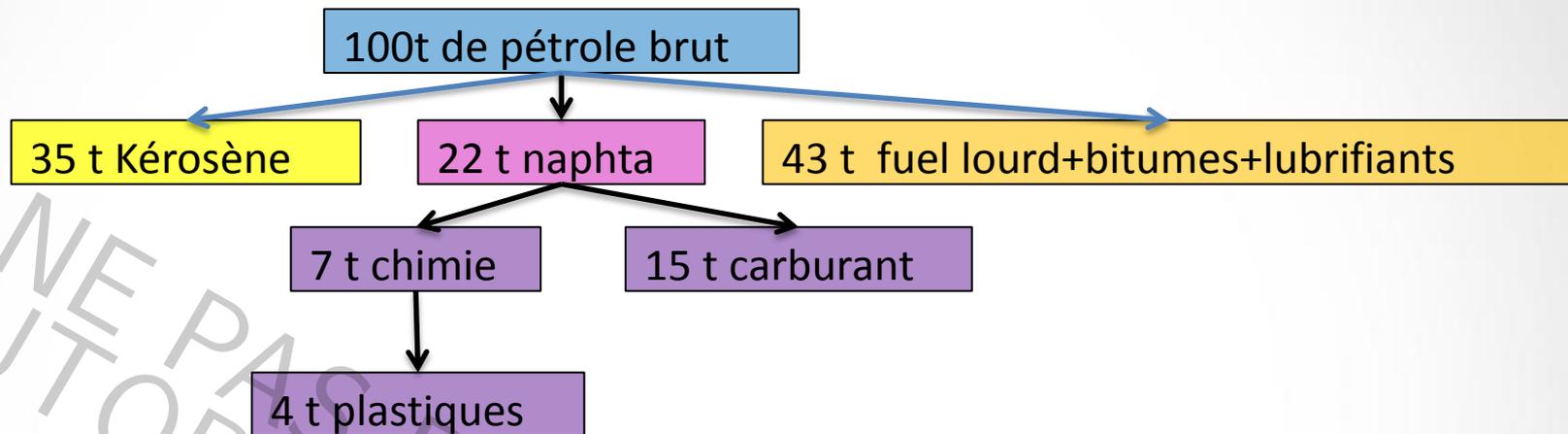




Plan de l'exposé

1. Introduction
2. Matériaux étudiés
3. Expérimentations
4. Conclusions
5. Perspectives



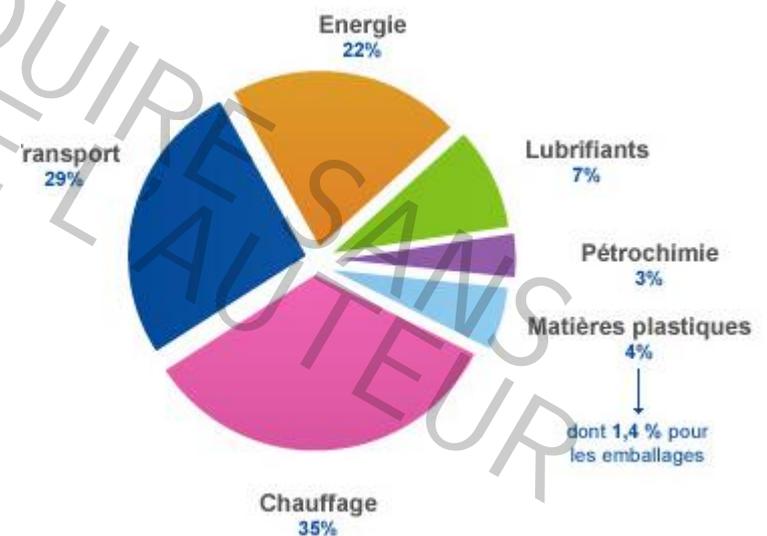
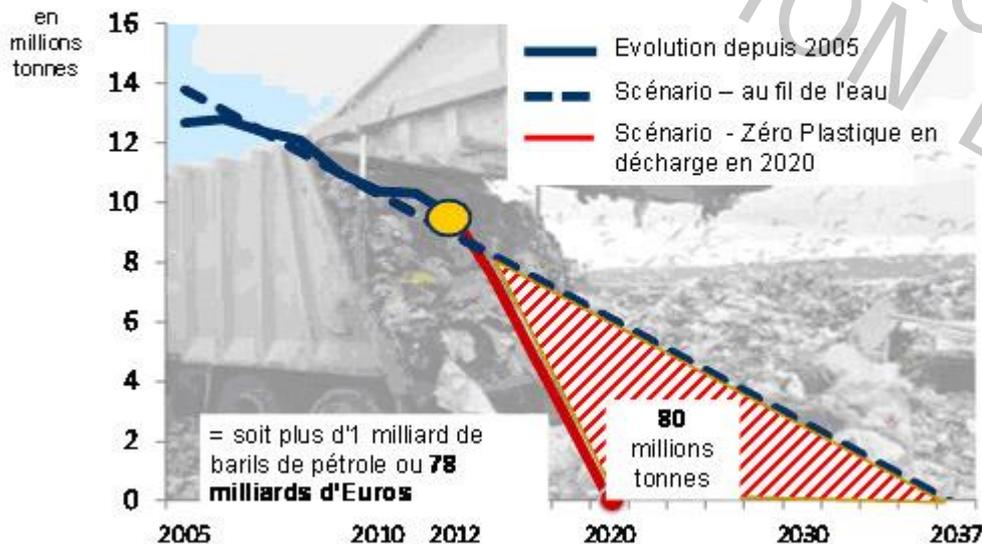


Scénario Zéro déchet plastique en décharge en 2020 – simulation

PlasticsEurope
Association of Plastics Manufacturers

Déchets plastiques post-consommation mis en décharge en Europe

role en Europe (PlasticsEurope 2007)



Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives

Déchets de matières plastiques

Réutilisation

Valorisation

Incinération

Mise en décharge

Recyclage

La transformation des déchets de matières plastiques pour l'utilisation d'origine ou pour d'autres utilisations

Récupération d'énergie

Les matières plastiques sont fabriquées à partir du pétrole. C'est pourquoi leur pouvoir calorifique égale ou surpasse celui du charbon. Cette énergie peut être récupérée par l'incinération.

Recyclage mécanique

Transformation des déchets de matières plastiques en produits de matières plastiques par voie physique.

Recyclage chimique

Transformation des déchets de matières plastiques en produits chimiques de base ou en monomères de matière plastique par voie chimique.

Combustible de remplacement

Grâce à leur pouvoir calorifique important, les matières plastiques peuvent parfaitement remplacer les combustibles fossiles dans, par exemple, les processus qui absorbent beaucoup d'énergie comme la production du ciment.

Ordures ménagères solides

La combustion des déchets de matières plastiques avec d'autres matières dans les ordures ménagères peut fournir de la chaleur et/ou de l'électricité.

Les diverses options pour la gestion des déchets de matières plastiques

Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

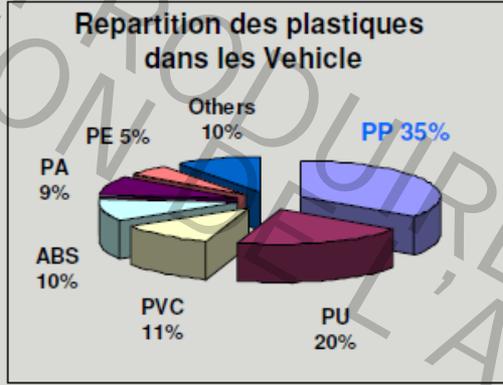
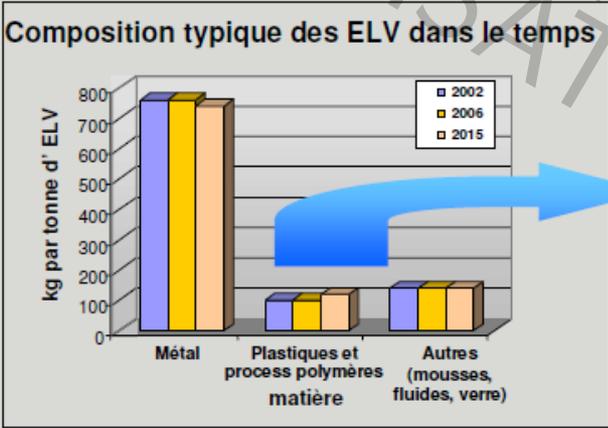
Conclusions

perspectives

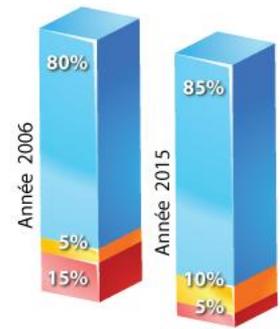
- La part des thermoplastiques augmentent dans l'industrie automobile
 - PP remplace PC, ABS et PVC compounds,
- En raison de son faible poids, bonne résistance au vieillissement et prix intéressant

- Pollution plastique augmente => législation européenne qui impose l'augmentation de la réutilisation des plastiques
- Recyclage mécanique la plus acceptable

Evolution des matières dans les véhicules:



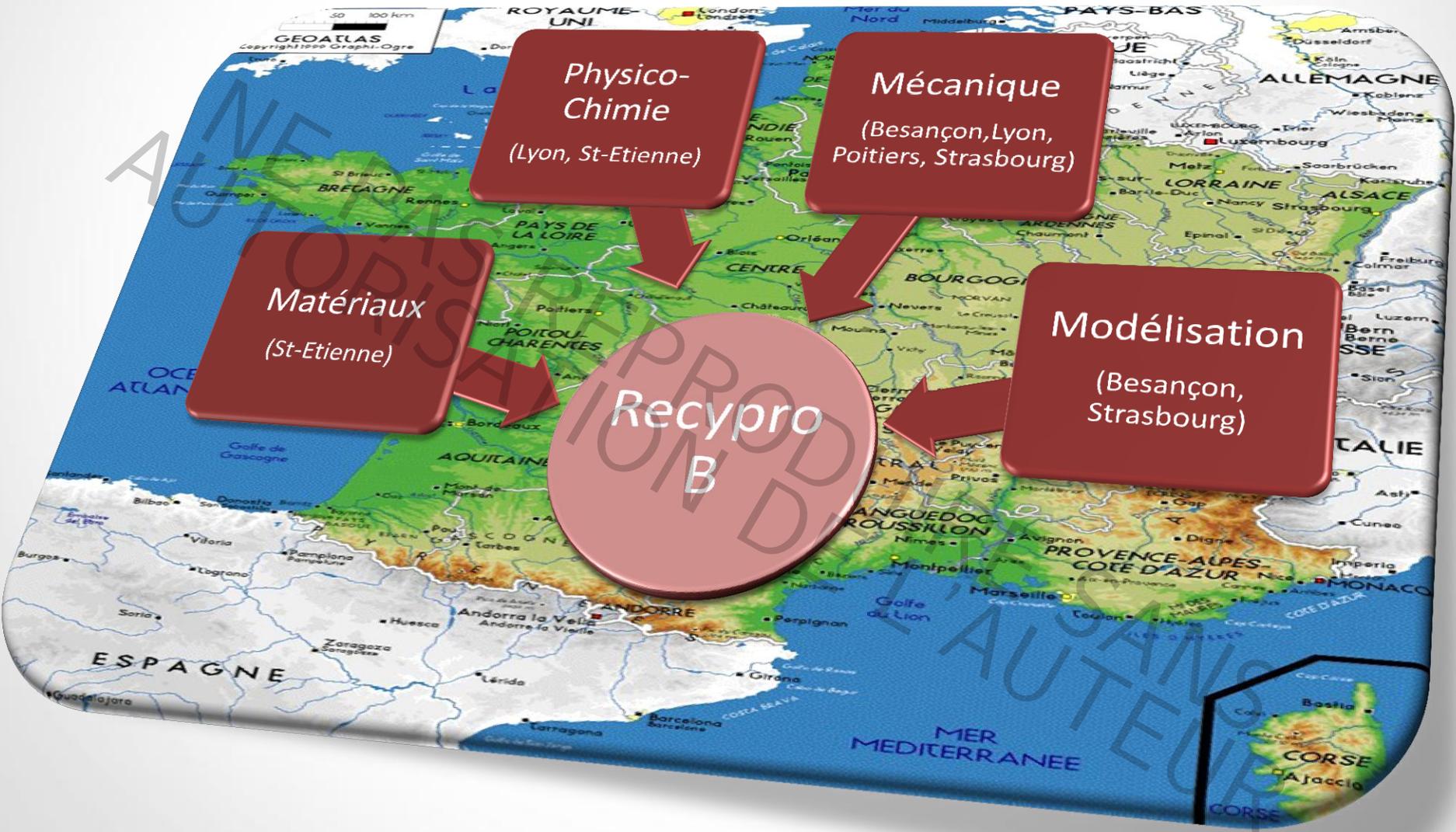
Objectif réglementaire : atteindre les taux de recyclage et de valorisation



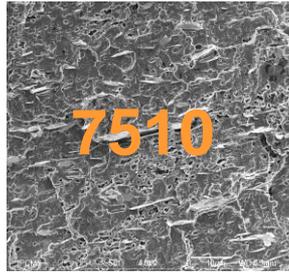
- * réutilisation et recyclage
- * réutilisation et valorisation
- * déchets ultimes

http://www.indra.fr/environnement_reglementaire.html

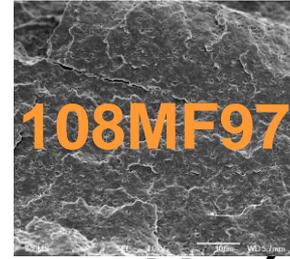
Consortium National



Compound 7510™ (Sabic)



Hi-PP 108MF97™ (Sabic)



Conditions d'extrusion:

- 230 C
- 10kg/h

Matériaux pollués

Matériaux recyclés

n= 0, 1, 3, 6, 9, 12

2%



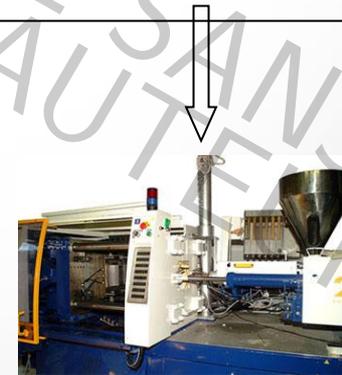
=7510 HM
Ou 108MF97 HM

2%



=7510 EG
Ou 108MF97 HM

||
-HMEG



Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives

Verrous :

- Nombre de recyclage possible?
- Effets du recyclage?
- Effets de la pollution?
- Effets combinés des deux?

Caractérisation expérimentales

- *Propriétés rhéologiques (MFI)*
- *Propriétés thermiques (TGA)*
- *Propriétés chimiques (FTIR)*
- *Propriétés physiques (DSC, and SEM)*
- *Propriétés mécaniques (Tensile, compression, creep, aging ... test)*

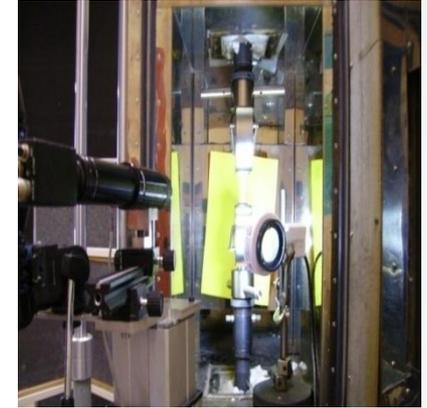
Les outils? Des essais, de la réflexion pour identifier les
Relations microstructures/propriétés mécaniques d'usage

Essais d'impact Charpy Au LRMP, St Etienne

Vieillessement/Traction
LMPPM/Poitiers

Traction INSTRON
extensomètre

Vidéotraction® System
(Pr. G'Sell's Lab)
MTS



Essais de compression dynamique à l' IMFS



Essais fluage, relaxation,
flexion Femto/Besançon
et Mateis/Lyon

Introduction

Matériaux étudiés

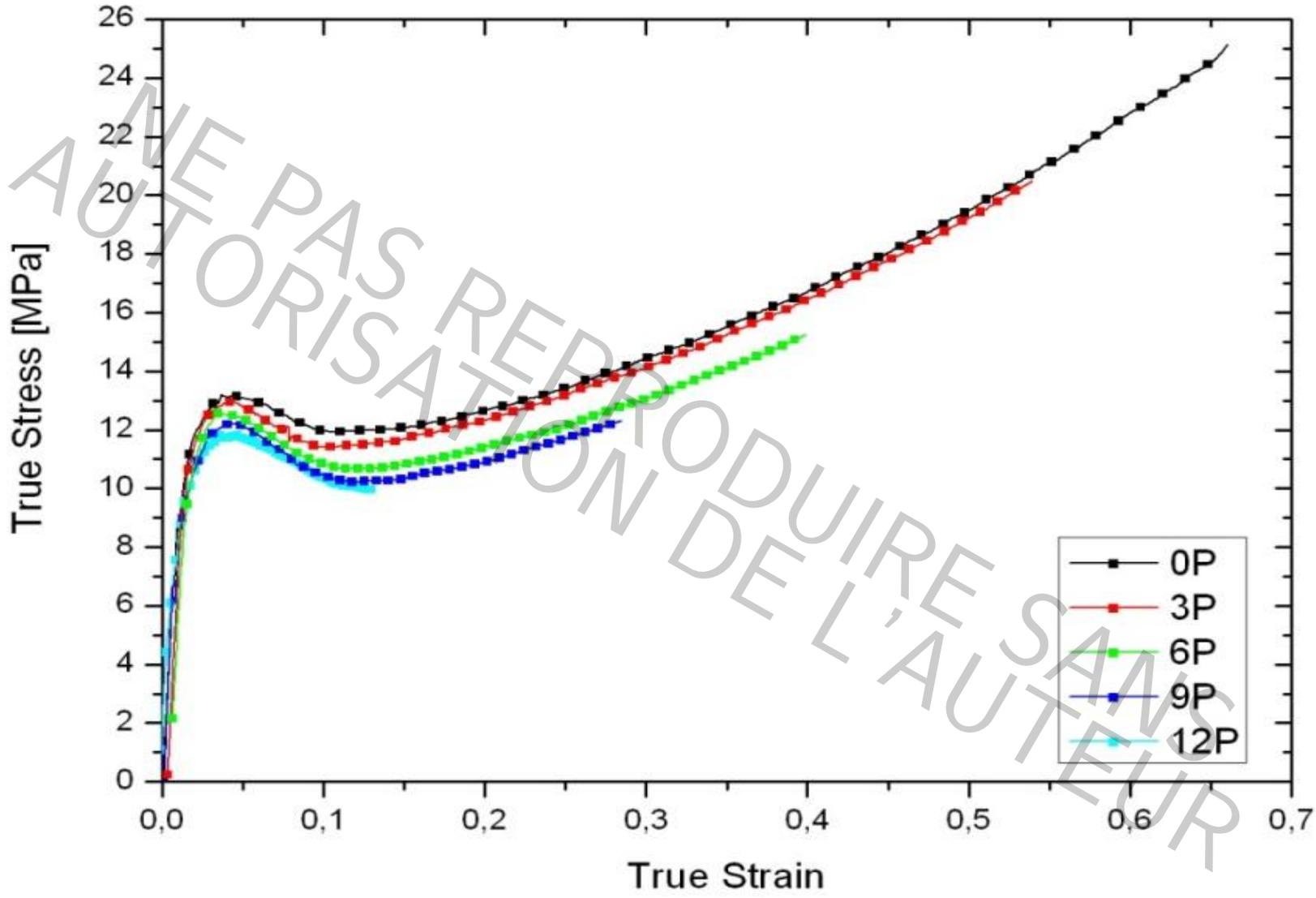
Expérimentations

Modélisation

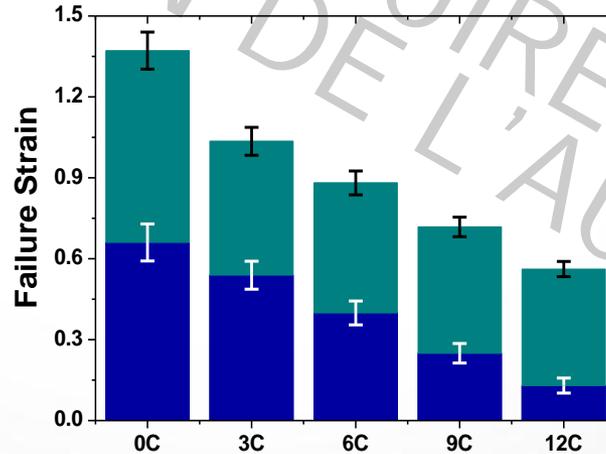
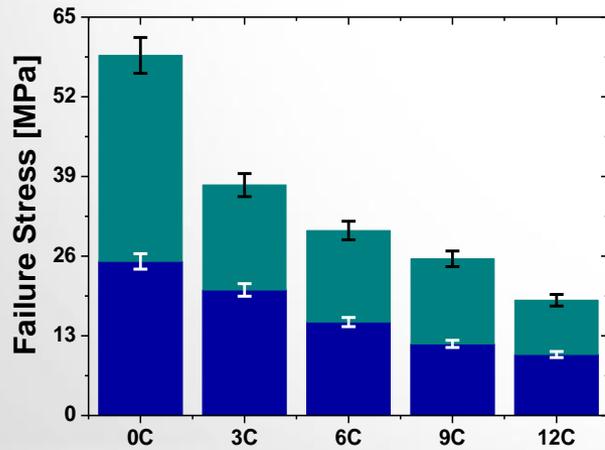
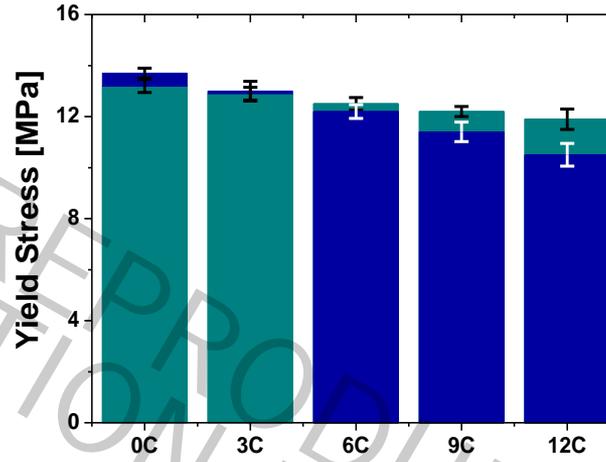
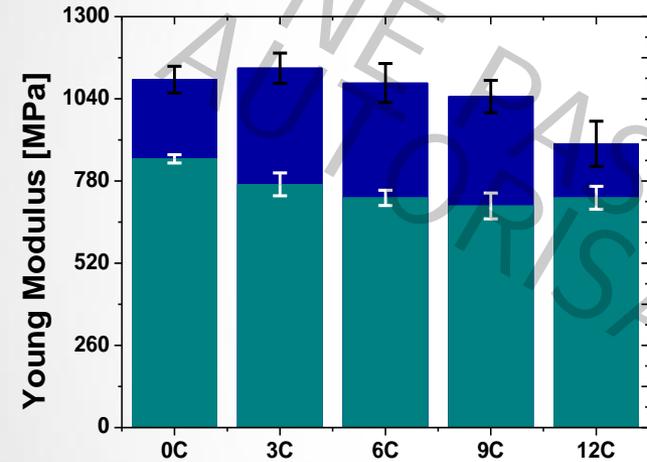
Conclusions

perspectives

Experimental Part > Recycling effects



Mechanical Properties



Introduction

Matériaux étudiés

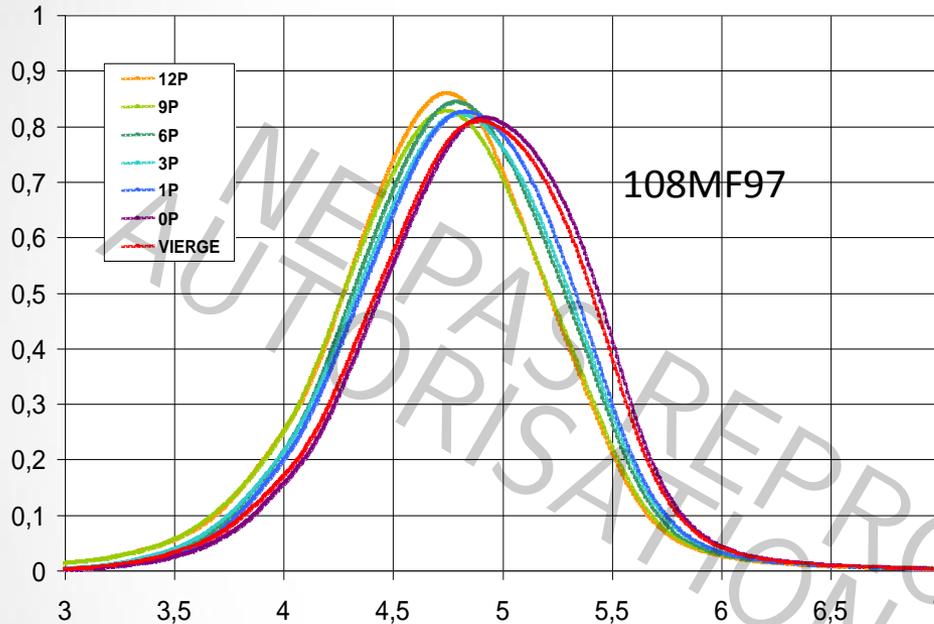
Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives

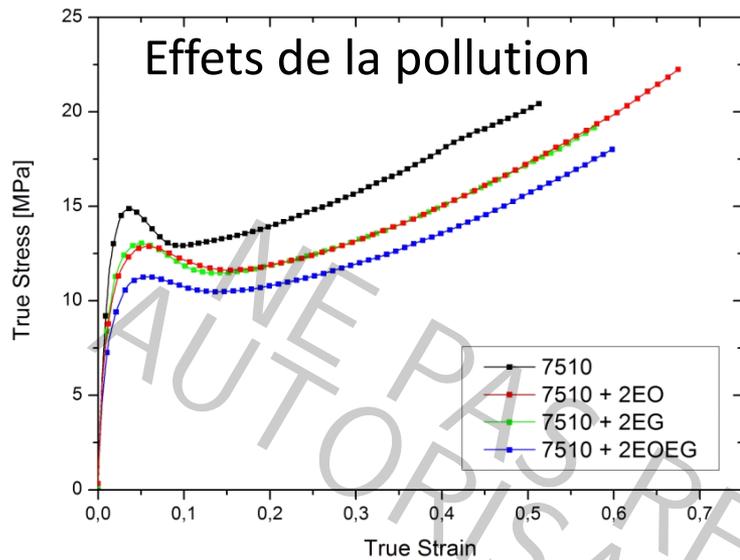
Effets du recyclage sur la masse molaire (LRMP, St Etienne)



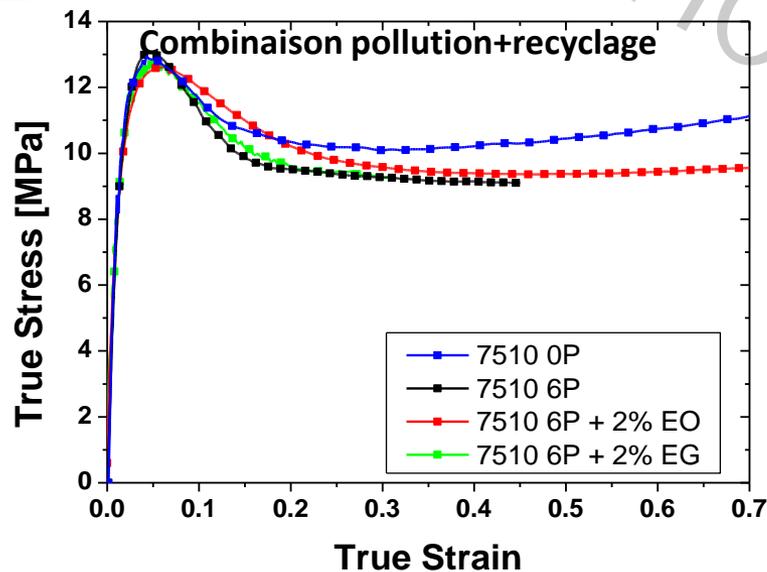
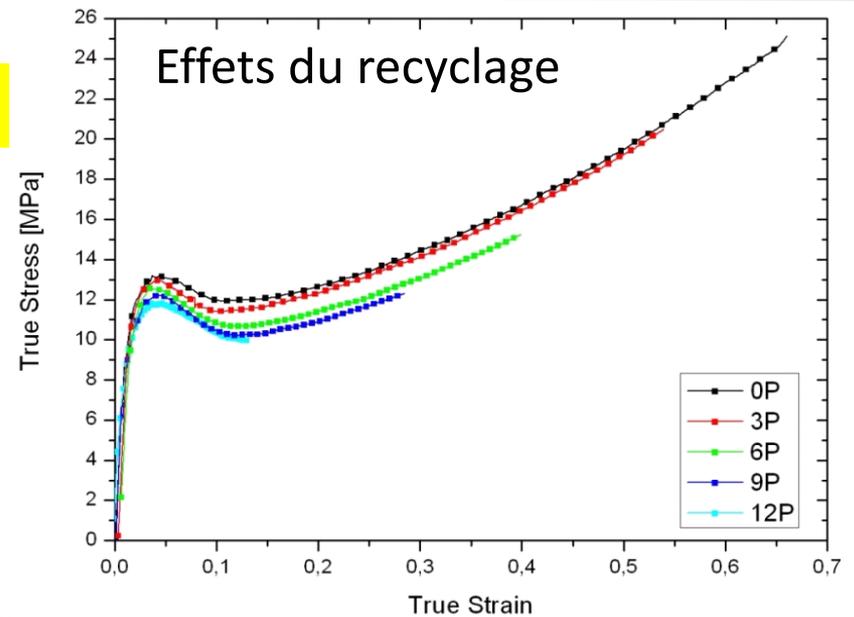
Reference	M_n (g/mol) 10^{-3}	M_w (g/mol) 10^{-3}	IP
108MF97 0P	40	160	4
108MF97 3P	31	130	4.2
108MF97 6P	33	125	3.8
108MF97 9P	31	118	3.8
108MF97 12P	30	117	3.85

Reference	M_n (g/mol) 10^{-3}	M_w (g/mol) 10^{-3}	IP
PP issu du 108MF97 0P	31	166	5,35
EPR issu du 108MF97 0P	24	92	3,8
PP issu de 108MF97 6P	21	69	3,3
EPR issu de 108MF97 6P	24	95	3,95

- ❖ Décroissance de M_n
- ❖ mécanisme de coupure des chaînes de polymères
- ❖ Indice de polydispersité réduit car probabilité de coupure de chaînes plus forte pour des polymères à forte masse molaire
- ❖ Chaînes longues premières coupées.
- ❖ 7510 non testée due à la présence de 12% of talc



PP talc



Coude important avec un important adoucissement mais **presence des polluants** : diminue et élargissement du coude => effet plastifiant

Process d'Extrusion = combinaison de dégradations chimique, thermique et

mécanique

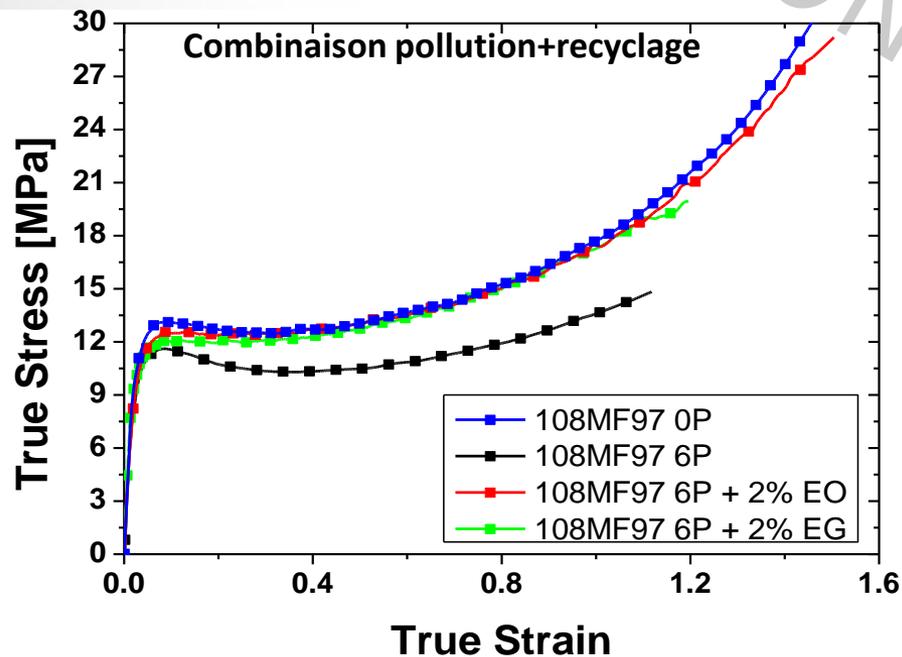
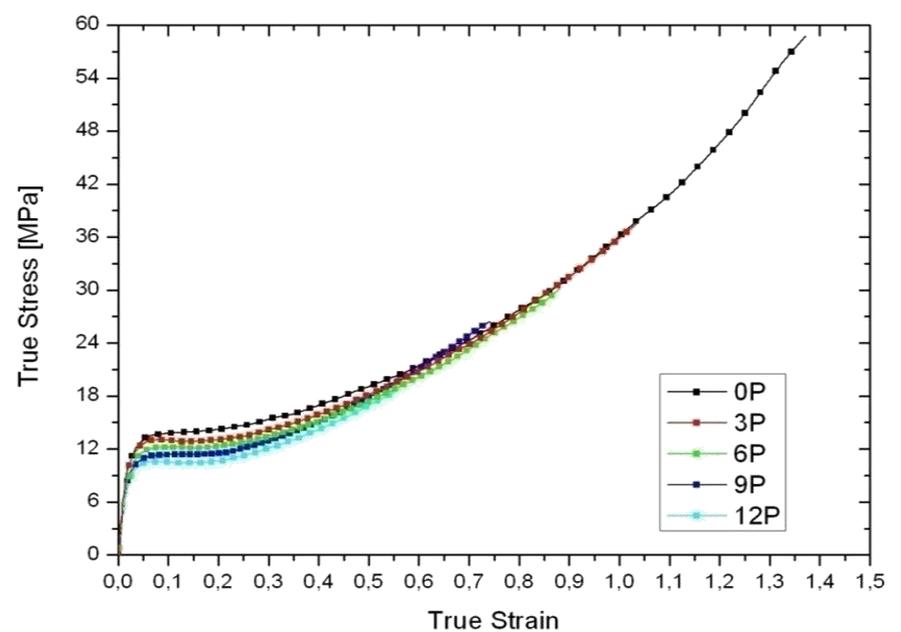
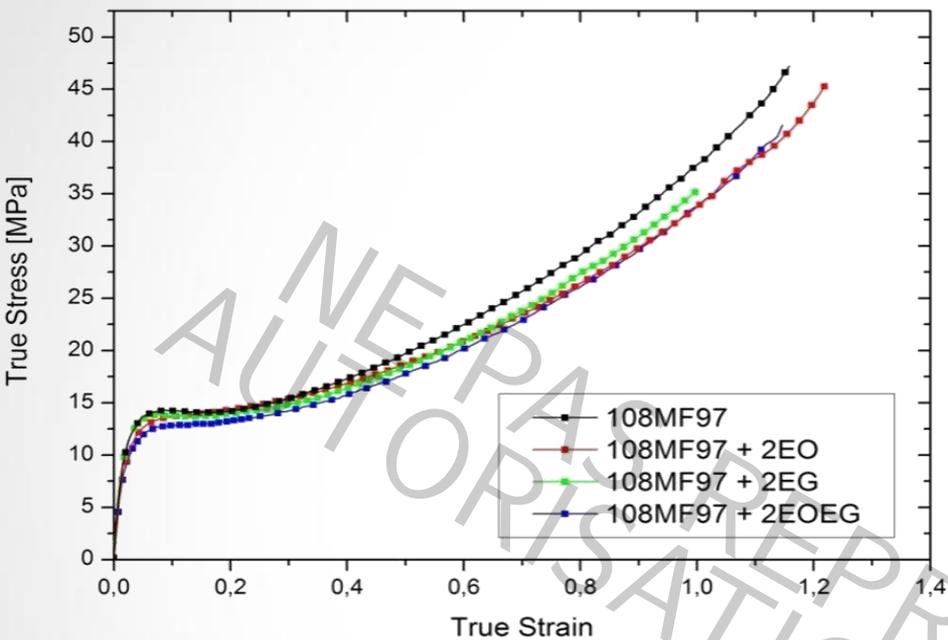
SEC=> coupure de chaîne,

Longues chaînes concernées

=> **phase amorphe dégradée**

= **phase matrice dégradée** (MATEIS et LRMP (Lyon))

Microfissuration de la matrice aussi



❖ plastifiant (augmentation mouvements des chaînes).

⇒ Décroissance module d'élasticité et contrainte seuil.

❖ Domaine plasticité = compétition entre création de vides et cisaillement .

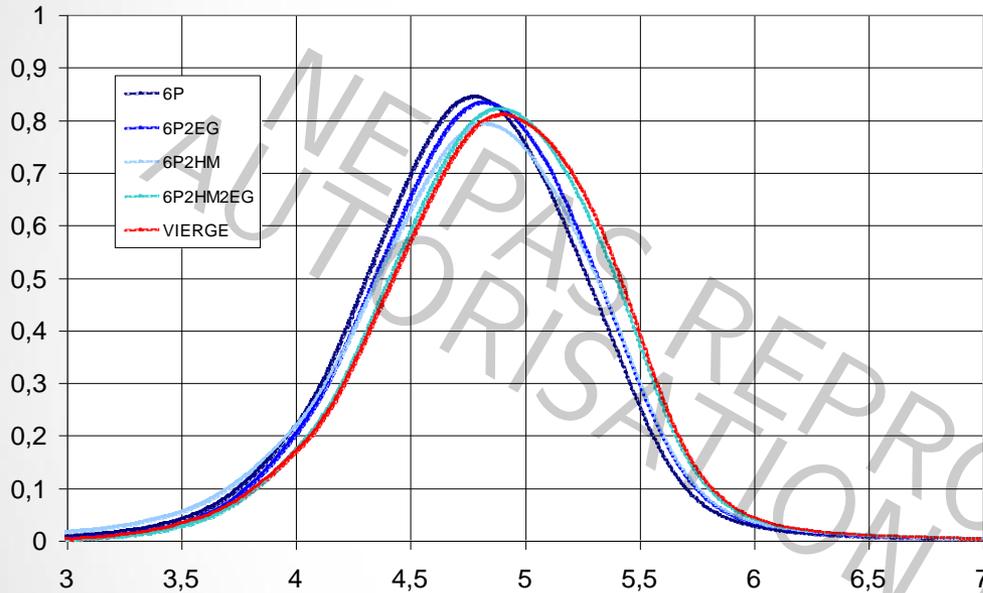
❖ déformation plastique totale décomposée en une partie plastique due aux mouvements des chaînes et d'une déformation volumique due à la cavitation.

❖ Écrouissage augmente légèrement avec les polluants

❖ Plus les chaînes sont orientées dans la direction de chargement, plus il y a écrouissage

Pollution sur le recyclage – Masse molaire (LRMP)

Tests au LRMP, St Etienne



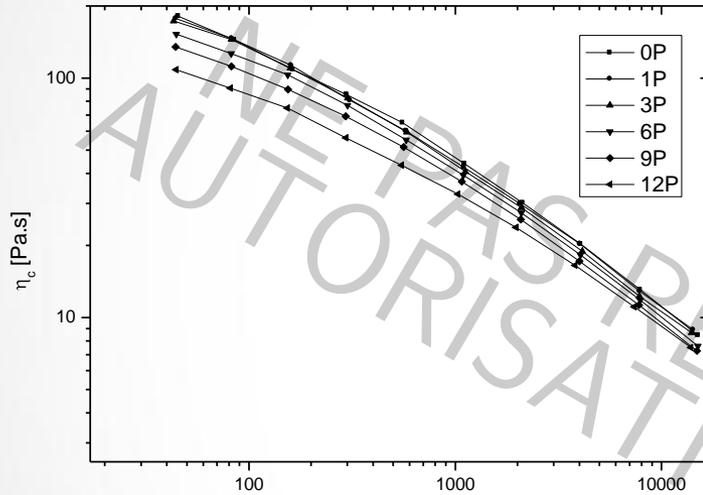
108MF97	Mn	Mw	IP
V	36300	150100	4.1
6P	29000	116000	4
6P2HM	23300	129000	5.5
6P2EG	33100	129000	3.9
6P2EG2HM	37700	151000	4

SEC pour le PP non chargé et ses dérivés pollués et recyclés

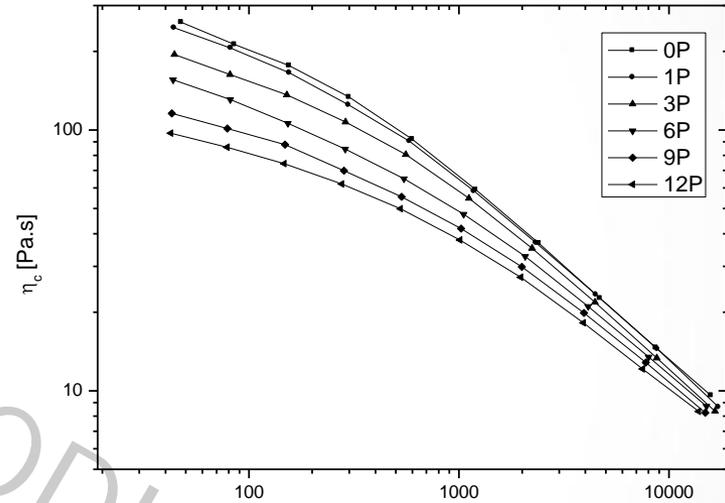
- ❖ Principal résultat : **présence des 2 polluants**=> M_n identique que matériau vierge!!!!
- ❖ Okieimen et al. => effets stabilisant de l'HM sur les dégradations thermiques (réduction des coupures de chaînes)
- ❖ Glissement polymère/polymère ou polymère/outil amélioré donc limite les dommages engendrés par le process d'extrusions

Effets du recyclage sur les propriétés rhéologiques

variations de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement



Flow curves for 7510



Flow curves for 108MF97

Différences détectable particulièrement aux faibles vitesses pour le HiPP, mais faiblement pour le 7510.

Tests au LRMP, St Etienne

Introduction

Matériaux étudiés

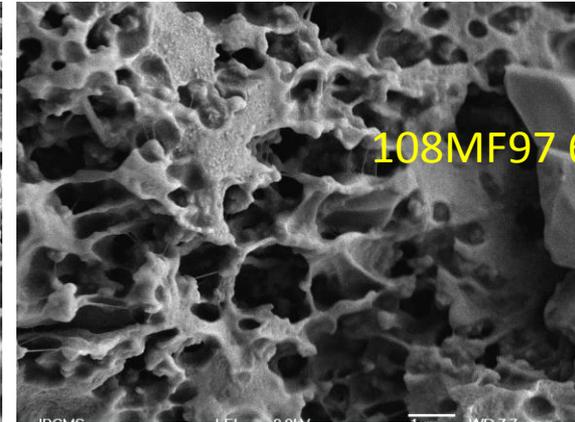
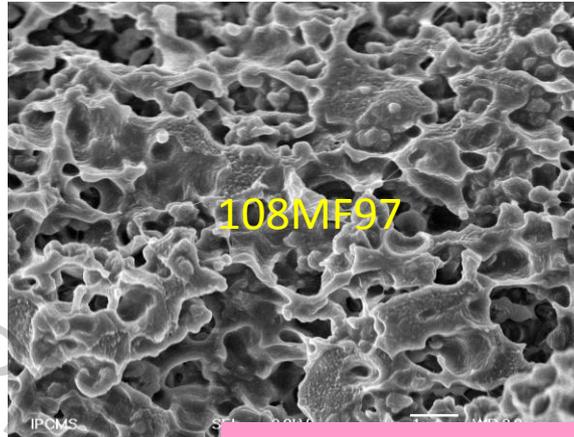
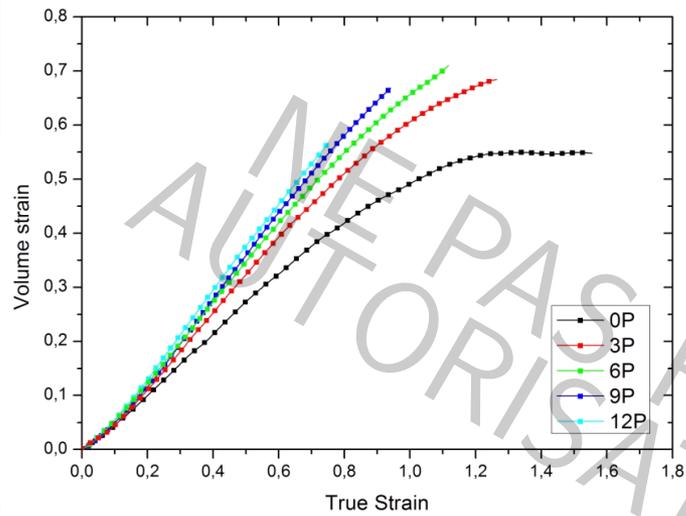
Expérimentations

Modélisation

Conclusions

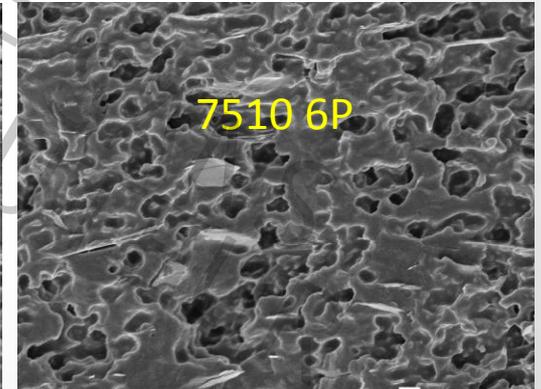
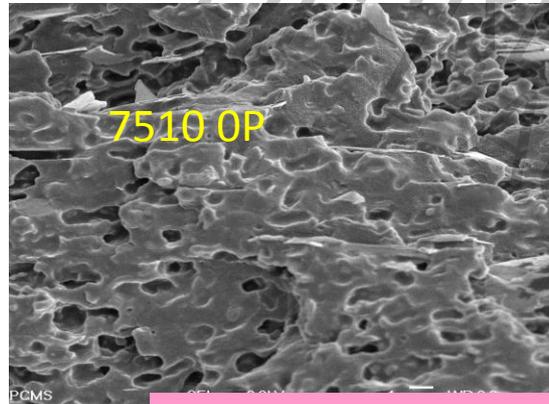
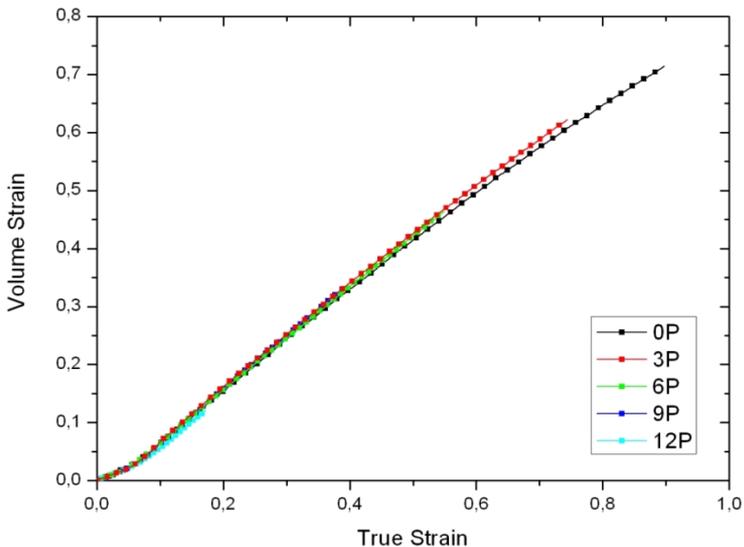
perspectives

Déformation volumique 108MF97 : Effets du recyclage



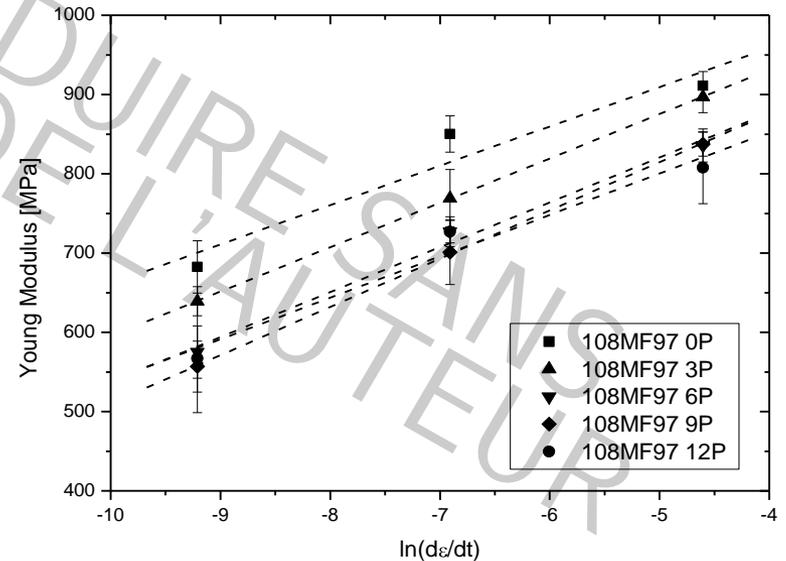
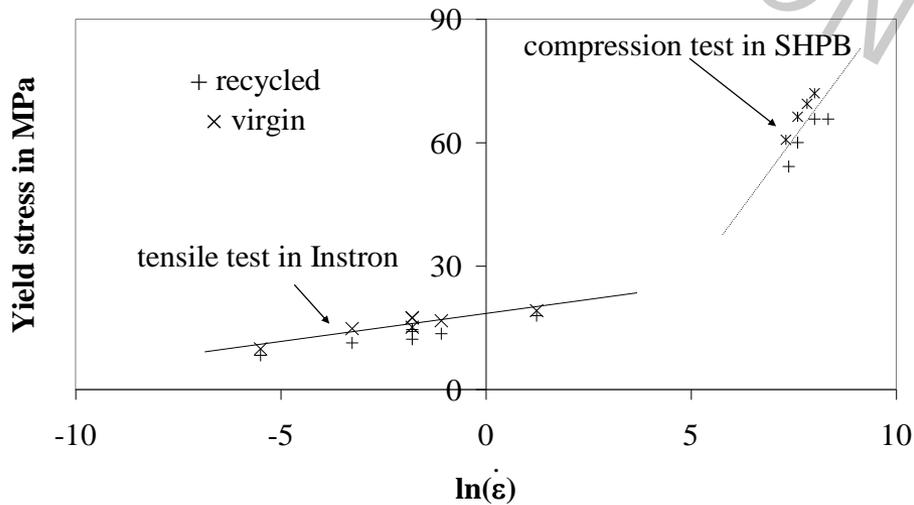
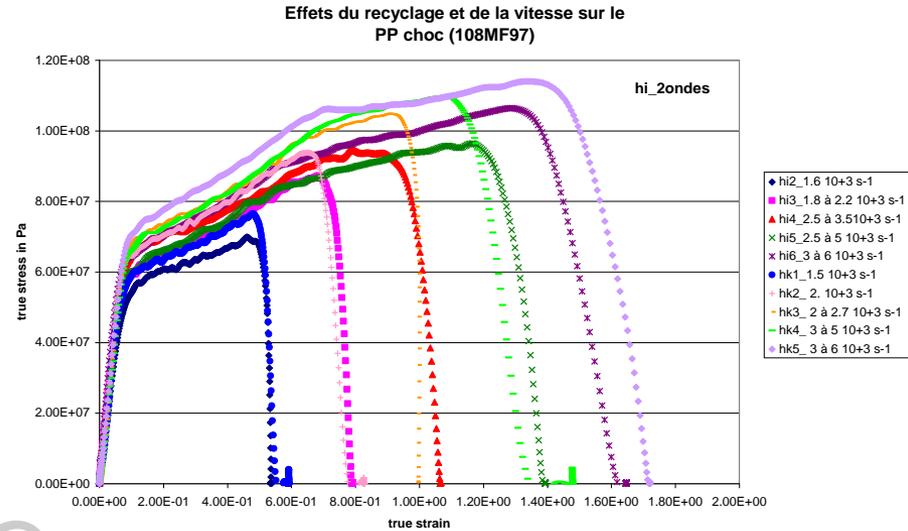
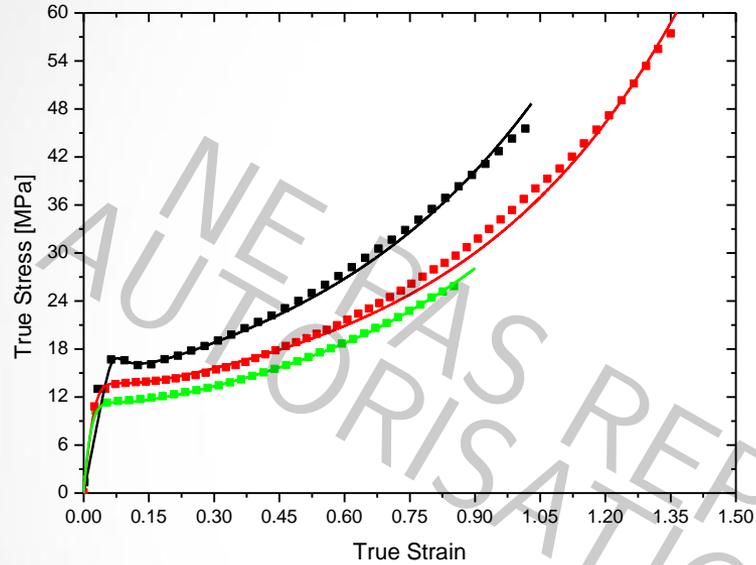
Cavitation

Déformation volumique 7510



Cavitation? décohésion

Sensibilité à la vitesse 108MF97



Conclusions sur l'étude expérimentale

- ❖ **Recyclage thermomécanique => détérioration de la ductilité et de la résilience**
- ❖ **Matrice majoritairement dégradée**
- ❖ **12 extrusions successives possible**
- ❖ **Energie de fusion plus basse pour extruder les recyclés.**

Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives

Verrous restants

- Masse moléculaire pas suffisant pour décrire les pertes de propriétés mécaniques
- Rechercher les causes ailleurs :
 - Effets des particules rigides ou souples sur les effets du recyclage
 - Effets des tailles de particules

Choix des matériaux

Matériaux pour les pare-chocs

- Matrice : **Polypropylène**

MFI=12g/10min, density=0.9g/cm³

(- Rigide, faible résistance à l'impact)



- nodules d'élastomères: **Ethylene alpha-olefin cop**

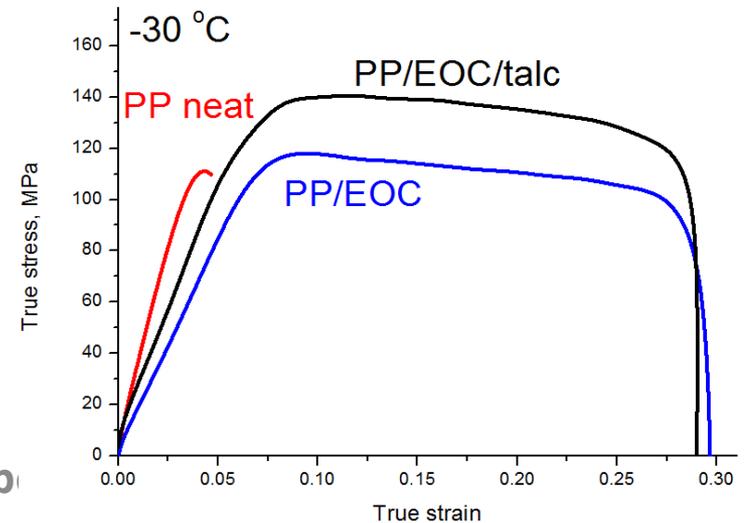
MFI=30g/10min, density=0.882g/cm³, diamètre moyen <0.5 μm

(- meilleure compatibilité avec le PP, processabilité, résistance aux intempéries et aptitude élevée à la peinture)

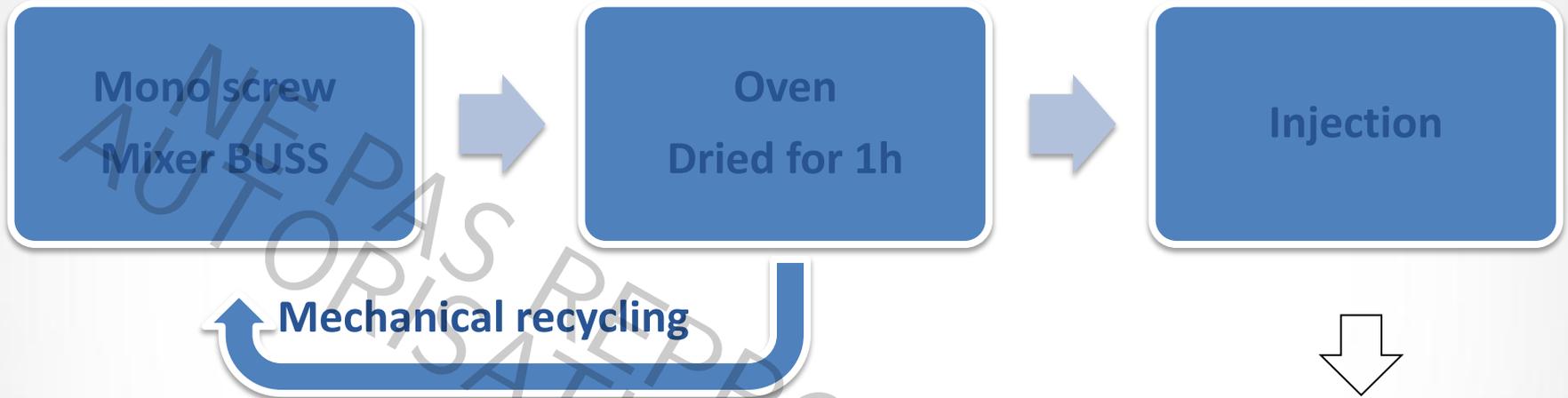
- Charge Rigide: **Talc**

densité=2.78g/cm³, diamètre moyen 4.6μm

(-Equilibre entre résistance et amortissement)



Reprocessing: Recycling by multiple extrusions



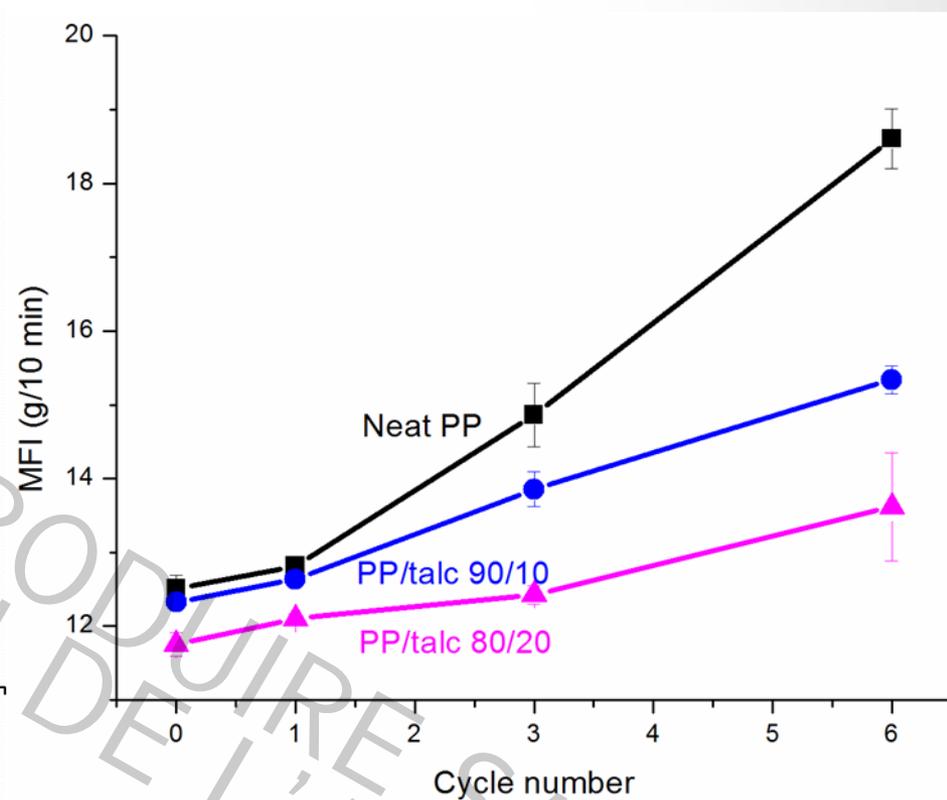
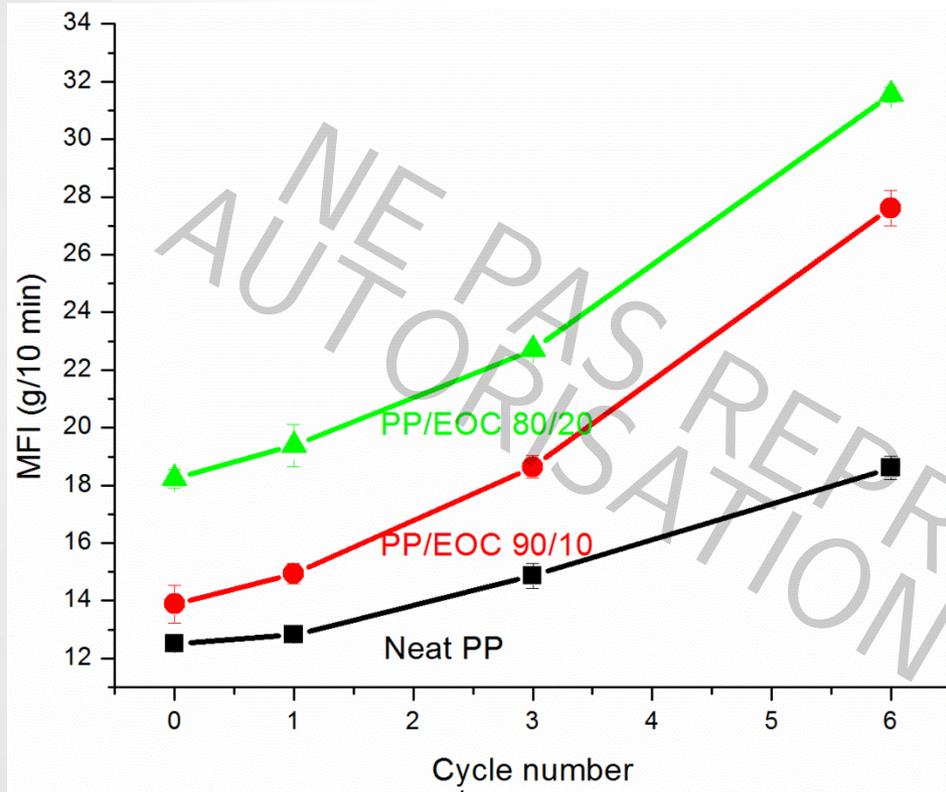
Materials:

Recycling number:

	0P	1P	3P	6P
PP Neat	√	√	√	√
PP/EOC 90/10	√	√	√	√
PP/EOC 80/20	√	√	√	√
PP/EOC/Talc 70/20/10	√	√	√	√
PP/Talc 90/10	√	√	√	√
PP/Talc 80/20	√	√	√	√

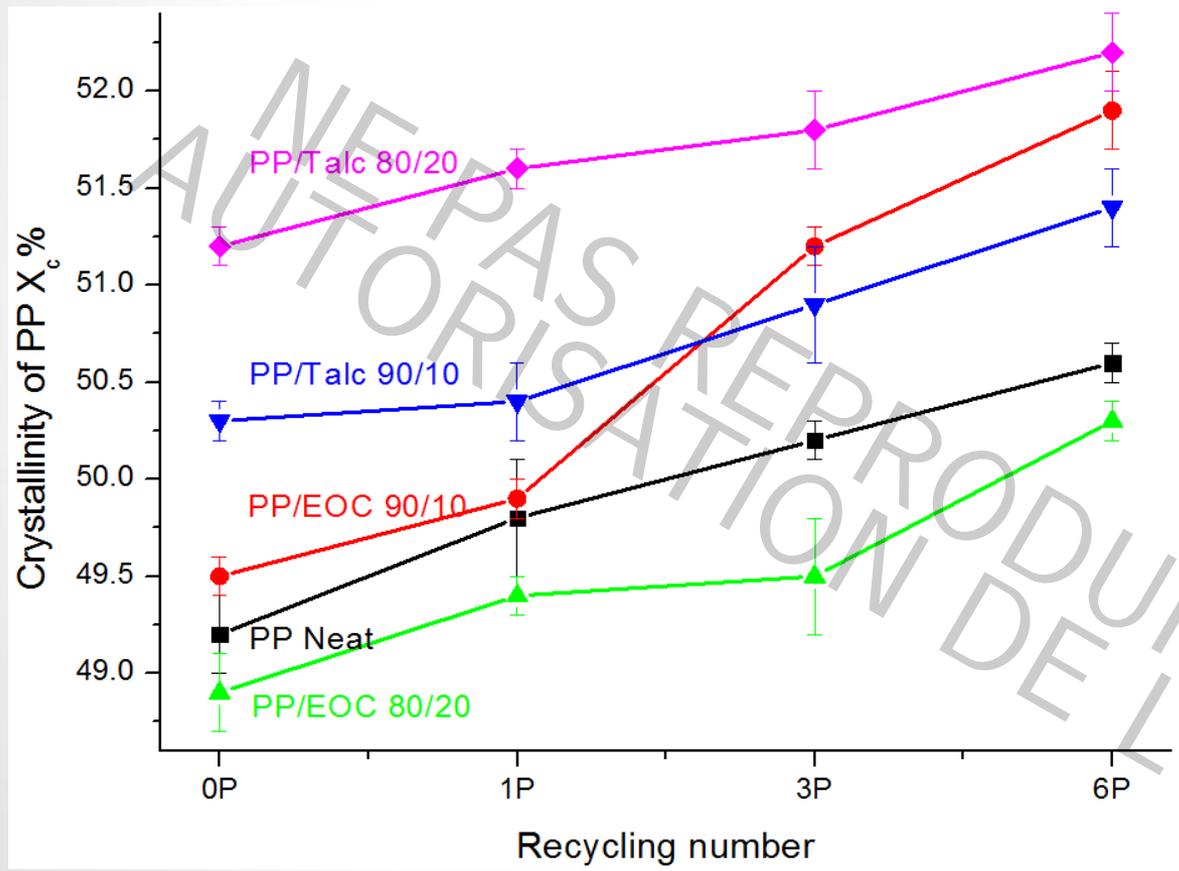


Propriétés Rhéologiques : Indice de fluidité (MFI)



- EOC augmente la fluidité
- Talc augmente la viscosité
- MFI augmente avec le nombre de recyclages N_p , coupure de chaînes (diminution de la masse moléculaire)

Propriétés Physiques: Differential Scanning Calorimetry (DSC)

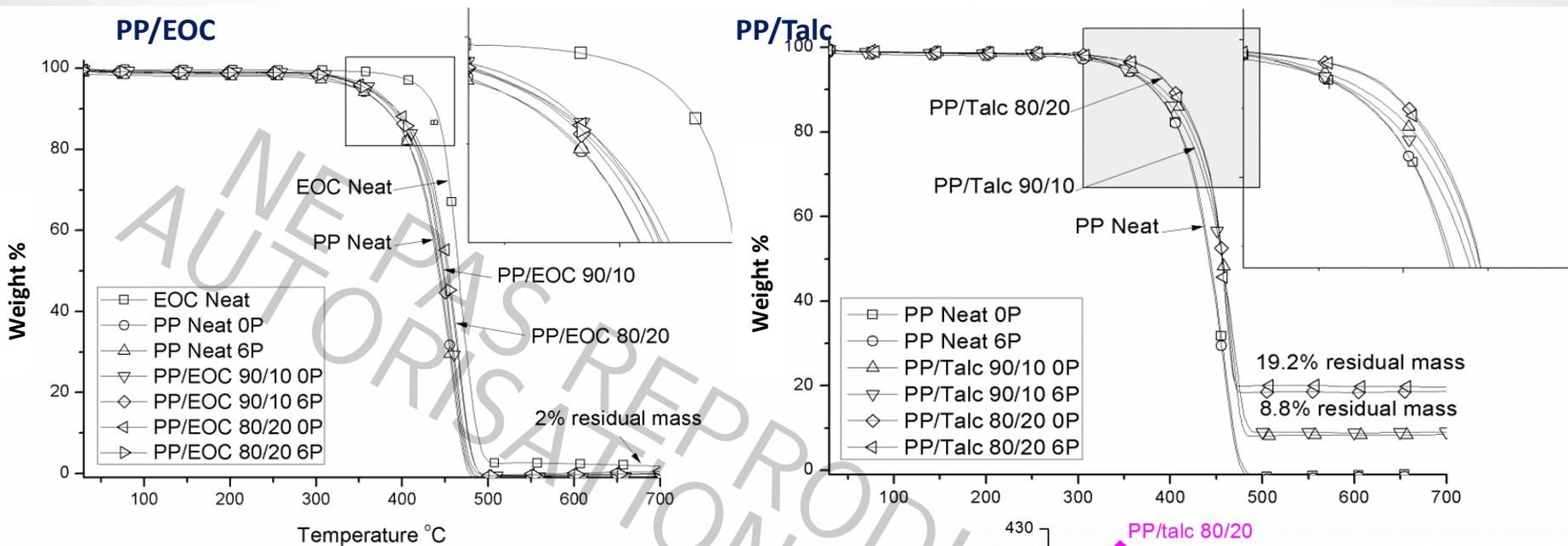


- EOC : pas d'effet significatif sur X_c
- Talc augmente X_c : nucleation agent.
- PP transcristallisation sur la surface du talc
- PP orienté perpendiculairement à la surface du talc (Vérifié par WAXS)

-Faible accroissement de X_c pour toutes les nuances avec le nombre d'extrusion N_p ,
• plus M_w est faible, plus il y a augmentation de la mobilité des chaînes polymères,
• Donc facilité de leur réorganisation pendant la cristallisation



Propriétés thermiques: Analyse Thermogravimétrique (TGA)

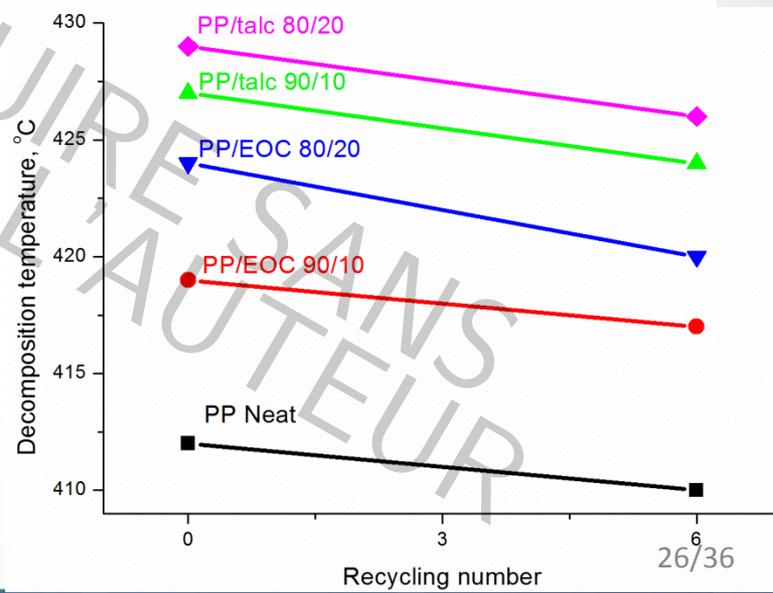


* une seule étape de dégradation: mécanisme de scission
 Radicale des chaînes

* l' addition d' EOC ou de Talc augmente la température de dégradation du PP

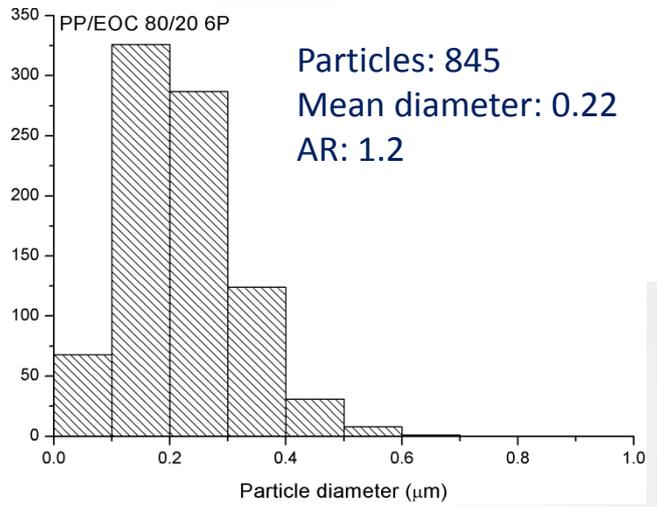
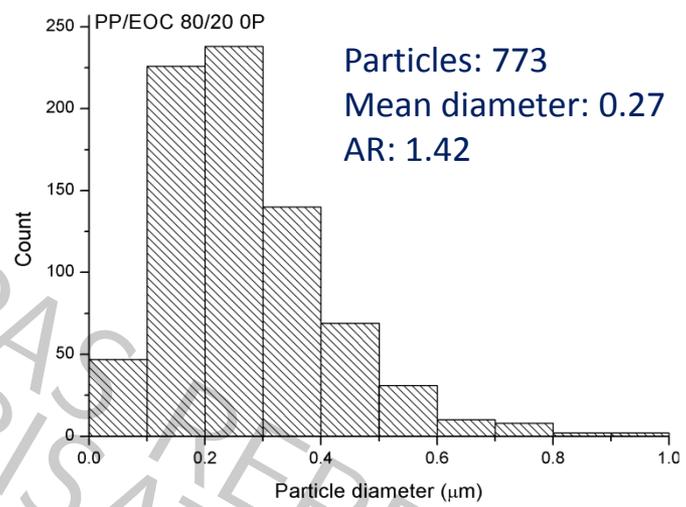
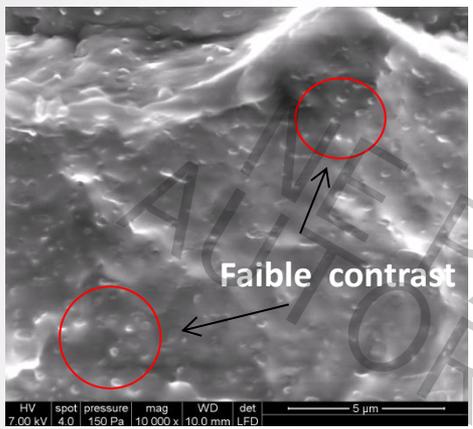
* Légère diminution des températures de dégradations avec le nombre de recyclage

=> On peut donc utiliser les matériaux recyclés sur la même Gamme de température que les matériaux vierges



Propriétés morphologiques : Microscope électronique à balayage (MEB)

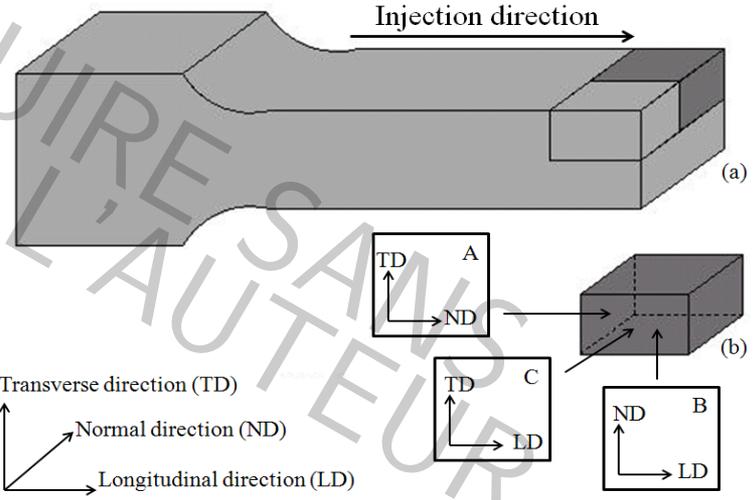
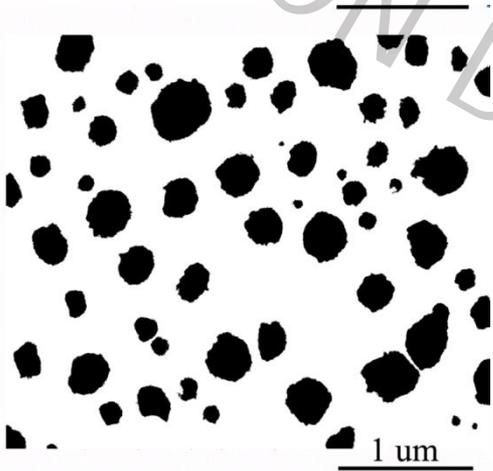
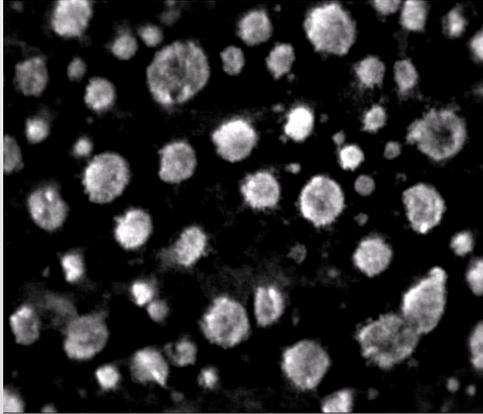
PP/EOC 80/20



Particle number ↑, size ↓, aspect ratio ↓

Staining elastomer by Ruthenium tetroxide

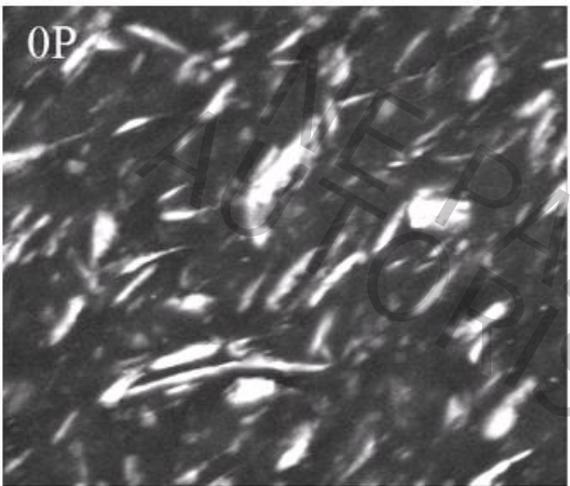
PP/EOC 80/20 6P



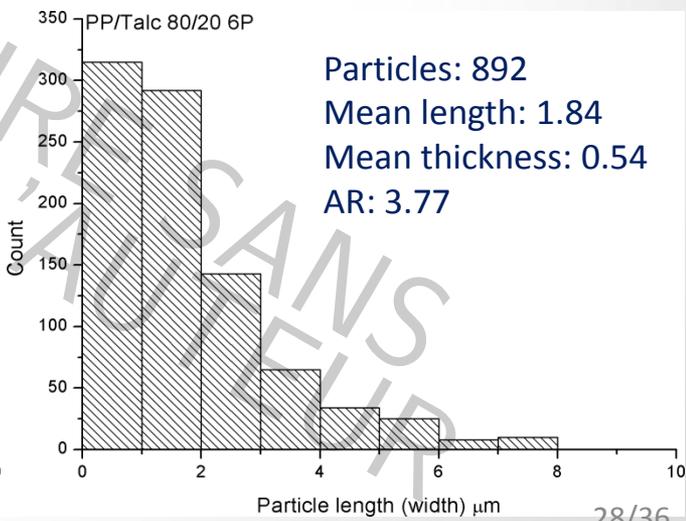
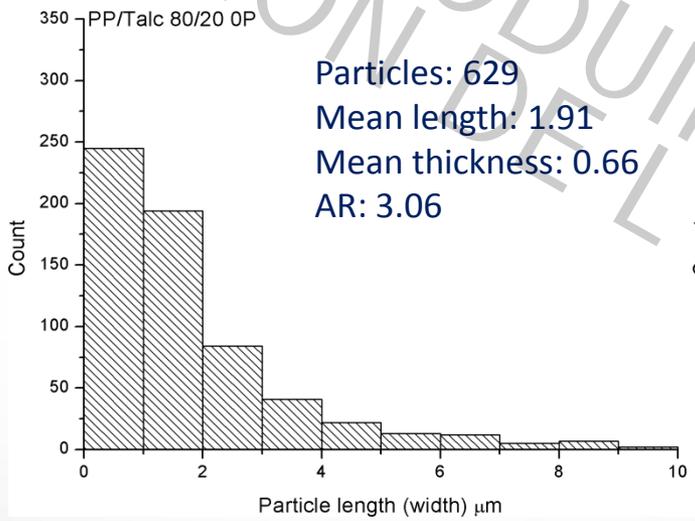
Propriétés morphologiques : Microscope électronique à balayage (MEB)

PP/Talc 80/20

Polish with roughness 1 μm

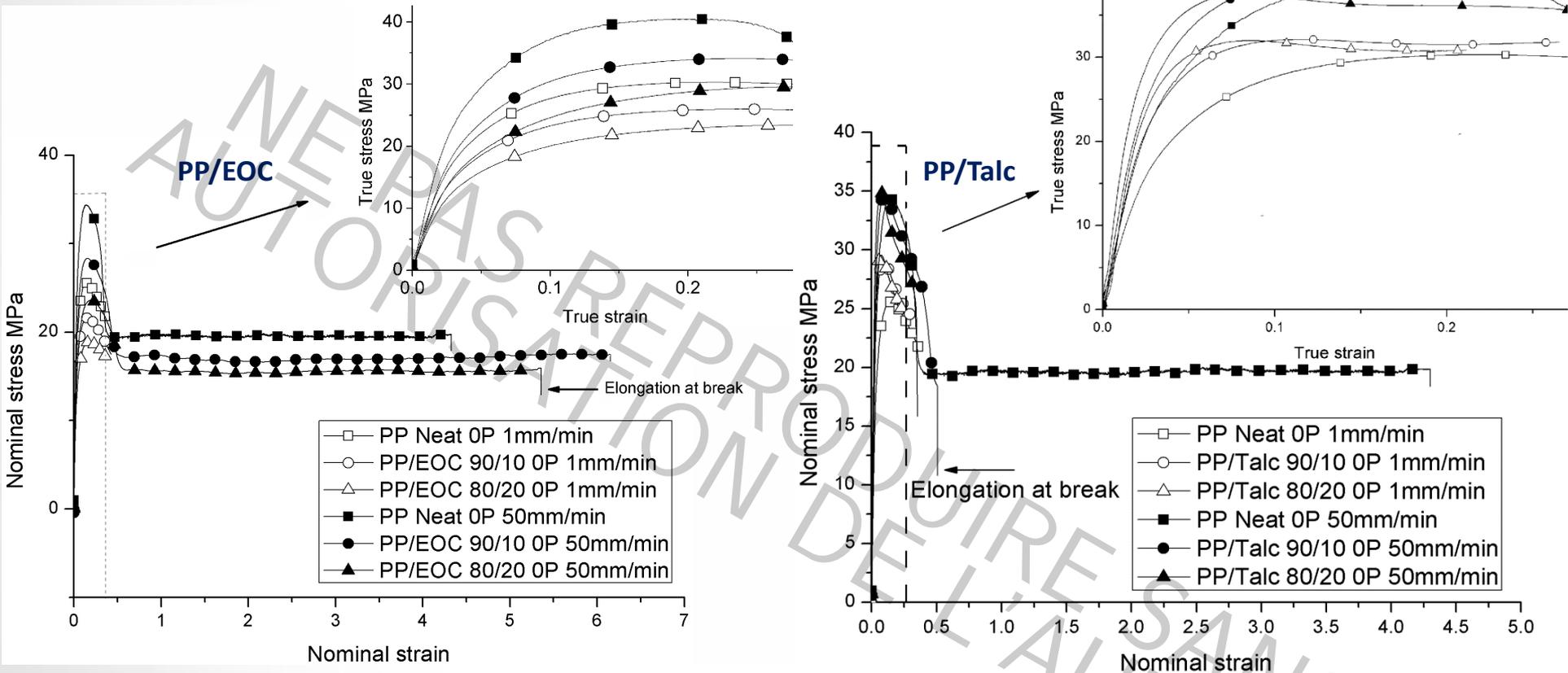


Avec le nombre de recyclage, on a :
Nombre de particules \uparrow
Longueur moyenne \downarrow ,
Épaisseur moyenne \downarrow
Facteur de forme \uparrow



Essais de traction quasi statique:

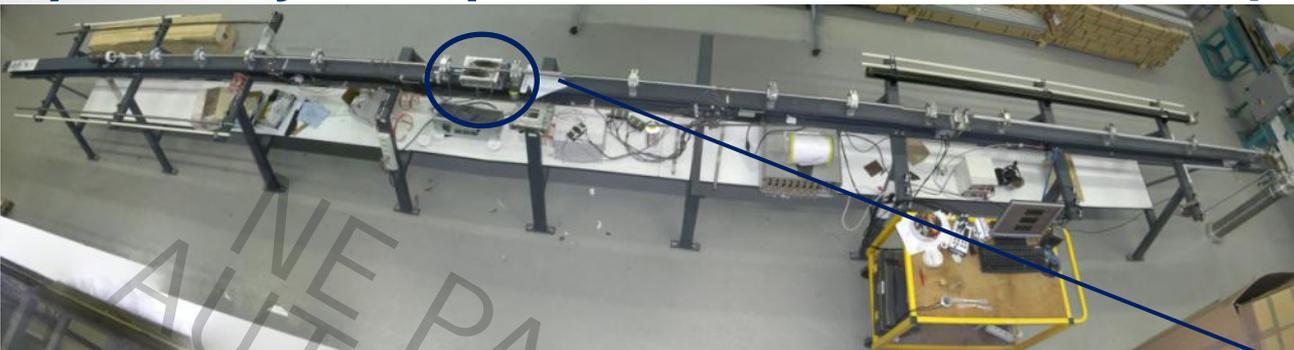
Matériaux non recyclés



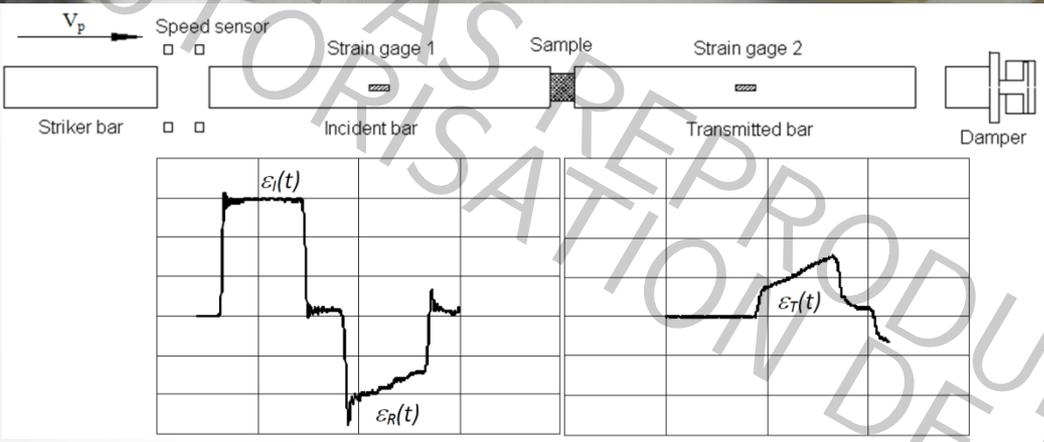
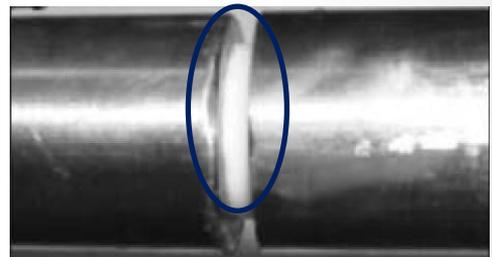
- Procédure standard: ASTM D638-03 Eprouvette de type 1, 23 C, **1 mm/min** and **50mm/min**

- Effets des élastomères : Module d'Young ↓ contrainte seuil ↓ déformation à rupture ↑
- Effets du talc: Module d'Young ↑ contrainte seuil → déformation à rupture ↓

Réponse dynamique : essais aux barres d'Hopkinson



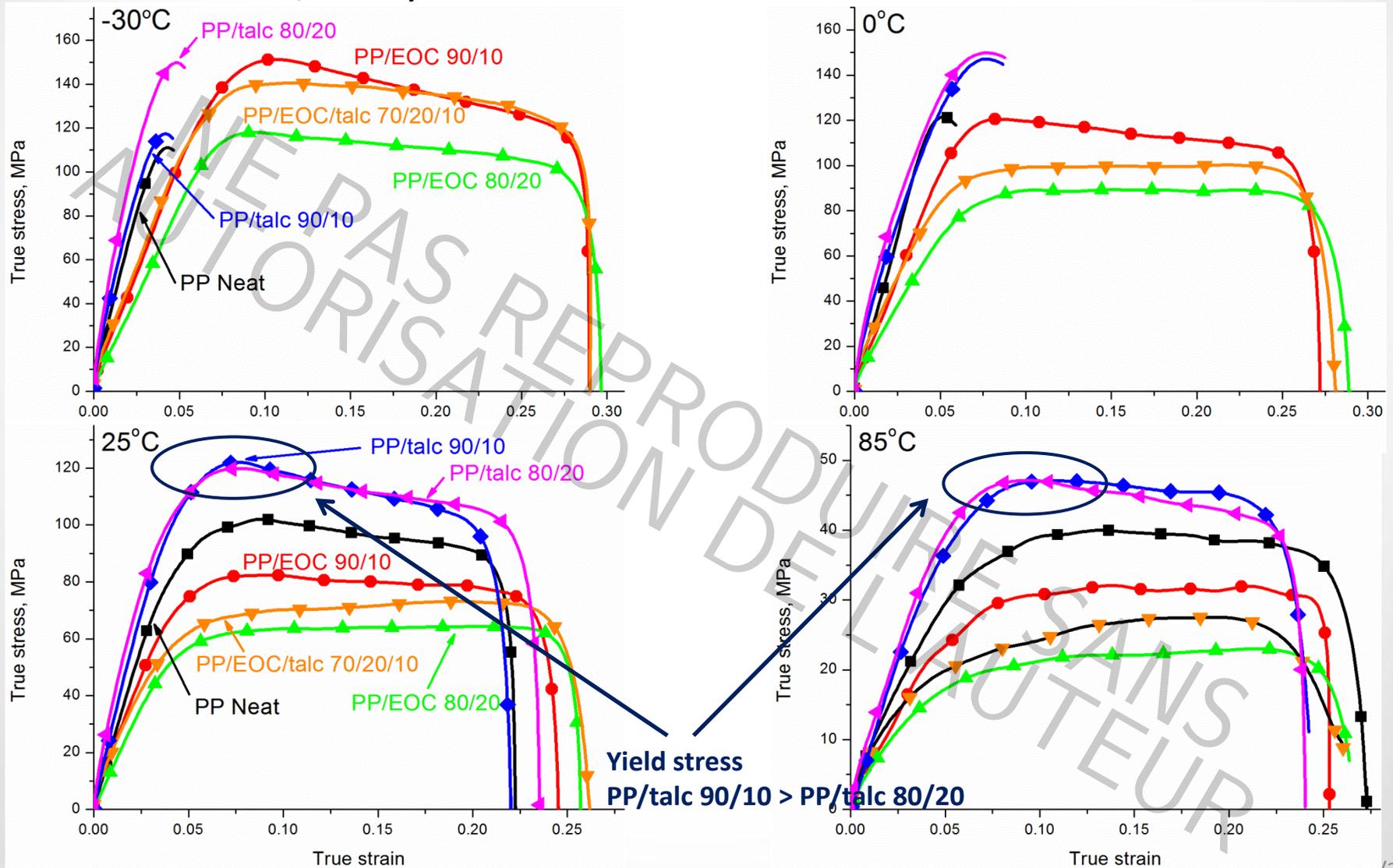
Test sample:
 Diameter: 8 mm
 Thickness: 3 mm



6 Materials	PP neat	PP/EOC 90/10	PP/EOC 80/20	PP/EOC/talc 70/20/10	PP/talc 90/10	PP/talc 80/20
5 Temperatures	-30°C	0°C	25°C	50°C	85°C	
4 Strain rates	592 s ⁻¹	1276 s ⁻¹	2221 s ⁻¹	3346 s ⁻¹		
3 Recycling numbers	0P	3P	6P			

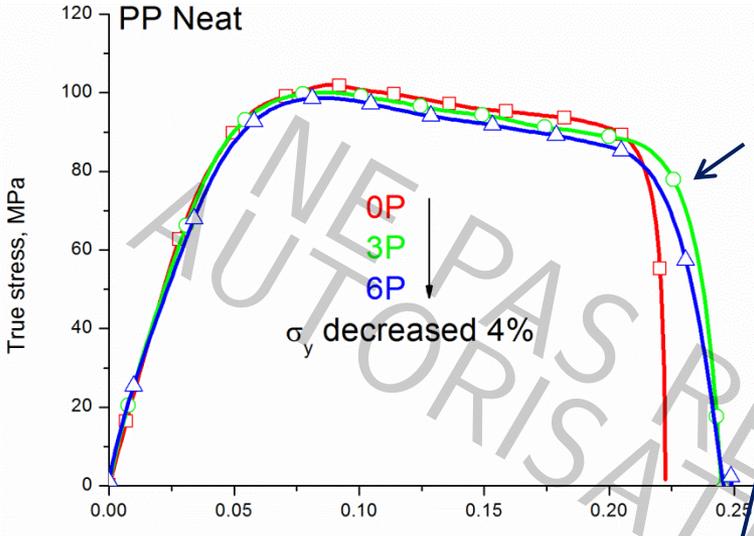
Réponse dynamique : effets des charges à différentes températures

Strain rate 2 = 1276 s⁻¹, non-recycled materials

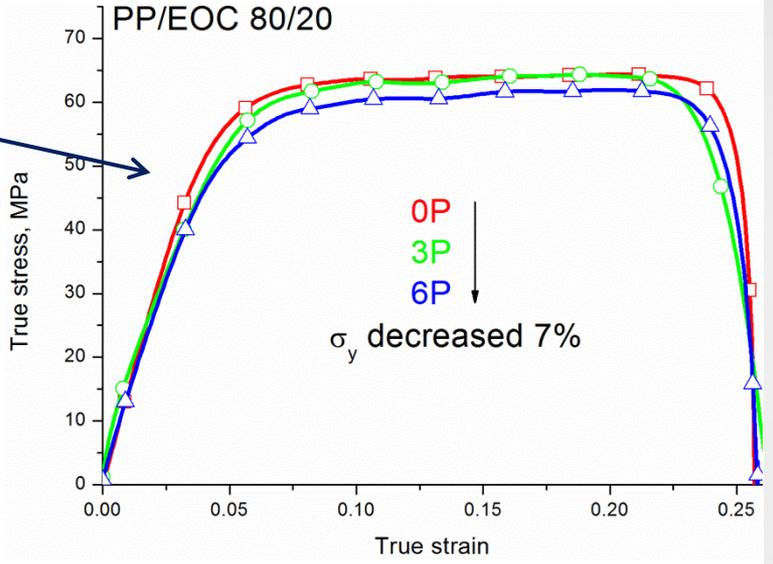


Réponse dynamique : effets du recyclage

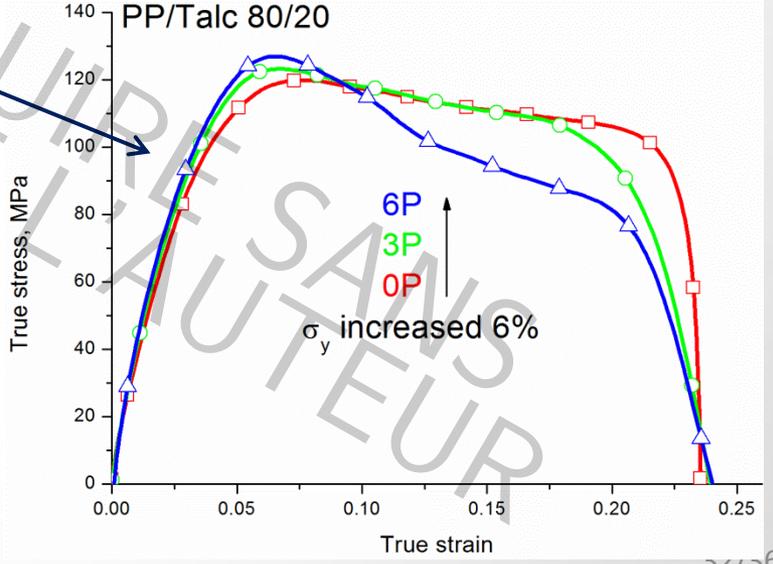
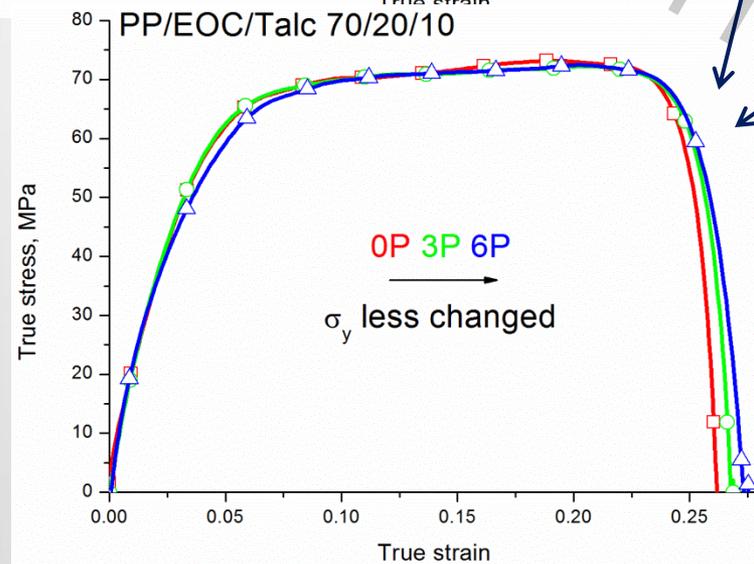
Strain rate 2 = 1276 s⁻¹, Recycled materials, 25 C



Mécanisme de cission Des chaînes



Mécanisme De renforcement



Verrous par rapport aux « vrais » matériaux à recycler

- Carte d'identité des VHU?
- Effets de la peinture?
- Effets des mélanges de matériaux?
- Régénération des VHU?
- Organisation de la filière de récupération des VHU?
-

La part du plastique recyclé dans l'automobile est passée de 5,4 % à 16,2 % en un an entre 2011 et 2012

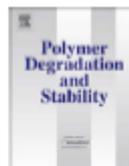
Recyclage de composites biosourcés



Contents lists available at ScienceDirect

Polymer Degradation and Stability

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polydegstab



Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling

Alain Bourmaud*, Christophe Baley

LIMATH, Université de Bretagne Sud, Rue de Saint Maudé, 56321 Lorient Cedex, France



Contents lists available at ScienceDirect

Composites: Part A

journal homepage: www.elsevier.com/locate/compositesa



Effect of recycling on mechanical behaviour of biocompostable flax/poly(L-lactide) composites

Antoine Le Duigou^a, Isabelle Pillin^a, Alain Bourmaud^a, Peter Davies^{b,*}, Christophe Baley^a

^a Université de Bretagne Sud, Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de Bretagne (LIMAT-B), Equipe des Polymères et Composites, Rue de St Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France

^b FREMER Materials and Structures Group, Brest Centre, BP 70, 29280 Plouzané, France

Available online at www.sciencedirect.com



Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 1034–1045

Polymer
Degradation
and
Stability

www.elsevier.com/locate/polydegstab



Investigations on the recycling of hemp and sisal fibre reinforced polypropylene composites

A. Bourmaud*, C. Baley

Laboratoire Polymères, Composites, et Interfaces et Composites, Université de Bretagne Sud, Rue de Saint Maudé, 56321 Lorient Cedex, France



NE PAS REPRODUIRE
AUTORISATION DE
MERCRI



LEAU SAING
EURE