

Modélisation et caractérisation des propriétés viscoélastiques de PP chocs recyclés issus de Véhicules Hors d'Usage

VOEGTLIN Antoine^a, ROGUEDA-BERRIET Cécile^a, BURON Marie-Pierre^b, PLACET Vincent^a,

^aInstitut FEMTO-ST, UMR 6174, dpt Mécanique Appliquée, 24 Rue de l'Épitaphe, 25000 BESANCON

^bFaurecia Modules & Systems, rue de Verdun, 25402 Audincourt Cedex

RESUME :

L'objectif de cette étude est d'établir le lien entre la modification de la microstructure et le comportement viscoélastique de PP chocs recyclés. Nous comparons plusieurs grades de PP chocs issus de rebuts de production ou de véhicules hors d'usage (VHU) à un matériau de référence vierge. Les conséquences de la pollution et du procédé de recyclage ont d'abord été analysés sur les propriétés physiques des matériaux. Les résultats montrent une relaxation principale et une cinétique de cristallisation différente pour les matériaux issus de VHU. Les propriétés viscoélastiques ont été étudiées par analyse mécanique dynamique et par des essais de fluage. Nous montrerons que la scission des chaînes provoquée par le procédé de recyclage contribue à la baisse des propriétés élastiques et que le degré de pollution influence directement la contribution visqueuse de la déformation. Pour finir, une modélisation rhéologique des essais de fluage est proposée.

ABSTRACT

The aim of this study is to find a link between the modification of the microstructure and the viscoelastic behavior of recycled impact polypropylene. Several grades of impact PP from industrial scrap or end of life vehicles are compared to a virgin reference material. In a first time, the effects of the pollution and the recycling process on the physical properties are analyzed. Some differences on the glass transition and kinetic of crystallization are pointed out. In addition, viscoelastic properties are studied by dynamical mechanical analysis and creep tests. The chain scission induced by the recycling process seems to contribute to the drop of elastic properties. The pollution affects the viscous strain. Finally, a rheological model of creep tests is suggested.

MOTS-CLES : *Recyclage, microstructure, Polypropylène, VHU, fluage, DMA*

INTRODUCTION

Les normes européennes qui entreront en vigueur en 2015 n'autoriseront la mise sur le marché qu'aux véhicules constitués à 85% de matériaux recyclables [1,2]. Dans le contexte économique actuel, ces normes visent donc à encourager la mise en place de filières de recyclage. Les thermoplastiques représentent 12% du poids moyen d'un véhicule [3] et sont généralement faciles à démonter, ainsi ils sont considérés naturellement comme des matériaux intéressants à recycler. Parmi ces matériaux, les Polypropylène-Chocs (PP-chocs) utilisés pour les pare-chocs peuvent initier la mise en place de procédures de recyclage techniquement et économiquement viables. Cependant, l'étude des propriétés des PP chocs recyclés tant au niveau de ses propriétés microstructurales que macroscopiques doit être renforcée afin d'en améliorer la valeur ajoutée. C'est pourquoi un projet réunissant différents acteurs potentiels d'une filière technique de recyclage de PP-chocs a été initié.

1. Matériaux

1.1 Constitution des différents lots

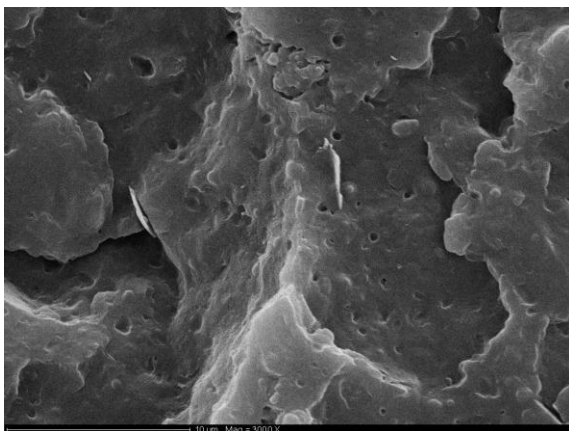
Le matériau de référence est un PP chocs utilisé pour la fabrication des pare-chocs automobiles. Il s'agit d'un copolymère contenant du Polypropylène isotactique (iPP) et une part d'élastomère (EPR) d'environ 20% appelé ici matériau A. Quatre autres matériaux seront étudiés et comparés à ce premier matériau.

Lors du processus de fabrication, à la sortie de la presse ou bien après avoir été peints, certains pare-chocs élaborés à partir du matériau A ne sont pas conformes au cahier des charges. Ce sont des rebuts de production, qui constitueront deux matériaux de l'étude : les matériaux de rebuts peints, noté **AP** et non peints, notés **ANP**.

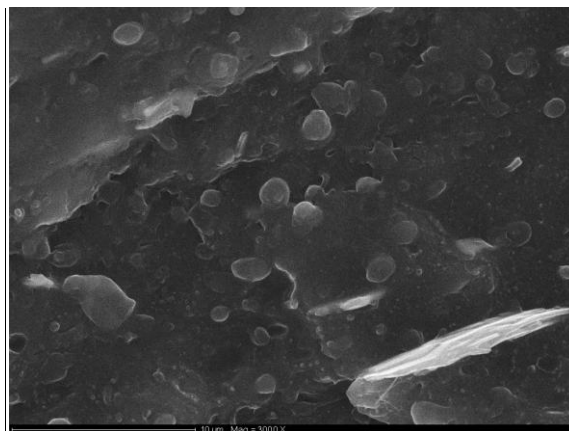
Un déconstructeur automobile a constitué les deux autres matériaux de l'étude. La directive 2000/53/CE a introduit dès 2003 l'obligation du marquage des pièces plastiques. Ainsi le matériau nommé **B** correspond au lot des pièces identifiées par l'intermédiaire du marquage. Le matériau **C** correspond au lot des pièces représentatives du gisement standard d'un démonteur (pièces marquées et non marquées). Les matériaux B et C ont donc subi un cycle de fabrication complet, avec ou sans mise en peinture et ont une histoire thermomécanique complexe. Les deux lots sont exempts de tout insert métallique, lavés et débarrassés de certains polymères indésirables par flottation.

1.2 Morphologie

Des analyses MEB ont révélé un faciès de rupture présentant une phase élastomère sous forme de nodules. On note qu'ils ont une taille assez hétérogène dans les matériaux B et C (entre 0.5 et 3 µm). On constate aussi la présence ponctuelle de talc sous forme lamellaire. Des analyses thermogravimétriques (ATG) réalisées par Faurecia donnent des précisions sur le niveau de pollution des matériaux. Le taux de charge est relativement faible et est compris entre 0.46% (A) et 2.4% (B) en masse. Ces valeurs ne tiennent pas compte du taux de particules de peinture dégradées lors de l'expérience.



FIG– 1 : Micrographie MEB de ANP



FIG– 2 : Micrographie MEB de C

1.3 Propriétés physiques et microstructurales

Des essais DSC (Differential Scanning Calorimetry) nous ont permis d'accéder au taux de cristallinité X_c des matériaux. Celui-ci a été calculé en mesurant l'aire du pic endothermique associé à la fusion du PP.

Nous considérons ici l'enthalpie de fusion $\Delta H_{PP}^{100\%}$ d'un cristal parfait de iPP égal à 149 J/g [4].

$$X_c = \frac{\Delta H_{PP}}{\Delta H_{PP}^{100\%}}$$

Nous négligeons le taux de cristallinité lié au polyéthylène (PE), présent naturellement dans la phase élastomère en faible quantité. En effet, dans le cas d'un copolymère d'éthylène propylène, sa synthèse peut induire la formation d'inclusions de PE semi cristallin au sein des nodules d'élastomères [4].

La taille des lamelles cristalline est obtenue par l'intermédiaire de la formule de Gibbs- Thomson [4] qui relie la température de fusion d'une cristallite à son épaisseur l_c :

$$l_c = \frac{2 * \sigma_e}{\rho_c * \Delta H_{PP}^{100\%}} * \frac{T_f^0}{T_f^0 - T_f}$$

Avec ρ_c : densité des matériaux (valeurs fournies par Faurecia), $\sigma_e = 122 \text{ mJ.m}^{-2}$ et $T_f^0 = 187^\circ\text{C}$ (valeur pour une température de cristallisation comprise entre 115°C et 130°C).

Les matériaux présentent deux pics endothermiques caractéristiques de la fusion du PE et du PP. On note que les enthalpies de fusion du PE sont plus importantes dans les matériaux B et C.

L'unique pic de fusion de PP isotactique relevé entre 165°C et 170°C indique une organisation moléculaire donnant essentiellement naissance à des sphérolites de forme α .

La température de transition vitreuse T_g (ou relaxation β) du PP se trouve vers 0°C pour les matériaux A, ANP et AP. Cette transition est invisible sur les essais de calorimétrie et a donc été déterminée par Analyse Mécanique Dynamique (DMA) en visualisant les pics du module de perte. On note un décalage de l'ordre de 5°C de la T_g des matériaux B et C traduisant une réduction de la mobilité de la phase amorphe.

Une transition secondaire appelée relaxation α est relevée vers 100°C et proviendrait de mouvements locaux dans la phase cristalline. La transition vitreuse de la phase élastomère a lieu aux alentours de -40°C. On constate sur le *tableau 1* que le taux de cristallinité ainsi que l'épaisseur des lamelles des matériaux issus de VHU est moins élevé que ceux provenant de rebuts. La température de cristallisation est également plus faible pour ces matériaux. Au vu de ces éléments, on peut penser que le taux de PE plus important dans les matériaux B et C inhibe la formation de cristaux. Les charges minérales paraissent donc être en quantité trop limitée pour avoir un effet nucléant significatif.

	Xc (%) $\pm 1\%$	Lc ± 1 nm	Tc (°C) $\pm 0.1^\circ\text{C}$	Tf (°C) $\pm 0.1^\circ\text{C}$
A	38	45	133.0	168.0
ANP	40	47	131.4	169.0
AP	39	48	132.3	169.6
B	33	39	125.5	166.1
C	33	39	123.7	166.3

TAB- 1 : Propriétés microstructurales déduites des essais DSC

2. Caractérisation du comportement viscoélastique

2.1 Analyse mécanique dynamique

2.1.1 Conditions expérimentales

Un DMA (modèle Bose Electroforce 3200) implémenté d'une chambre environnementale a permis de réaliser des essais harmoniques en température.

Des échantillons de section 4*2.5 mm² et de longueur utile 80mm ont été prélevés dans des plaques injectées. Ces échantillons ont été soumis à des sollicitations sinusoïdales en traction de -40°C à 105°C par incréments de 5°C et de 10⁻¹ Hz à 100 Hz (deux points par décade). Les deux dernières fréquences de sollicitation ne seront pas traitées car les mesures sont polluées par des phénomènes de résonance [5]. Afin de rester dans le domaine viscoélastique linéaire, l'amplitude dynamique (pic à pic) a été fixée à 0.03mm soit environ 0.05% de déformation.

Les propriétés viscoélastiques (E' , E'' et $\tan \delta$) sont calculées à chaque température et fréquence de sollicitation et intègrent les variations de longueur de l'échantillon dues aux phénomènes de fluage et de dilatation thermique.

2.1.2 Résultats

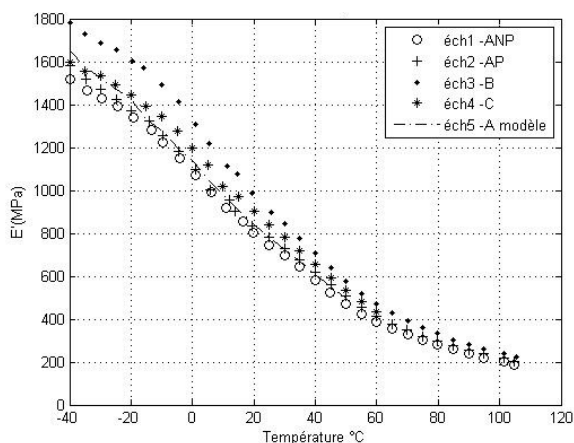


FIG- 3 : Module de stockage à 1Hz

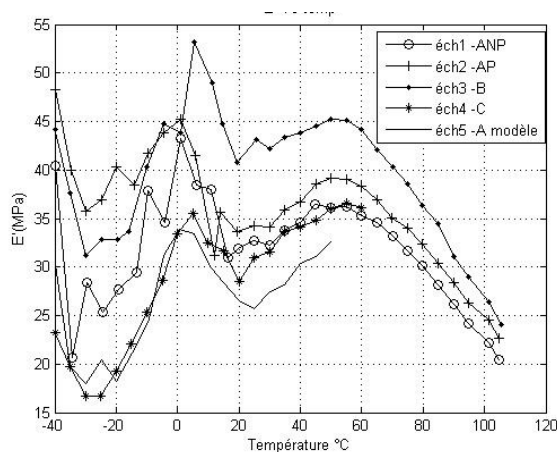


FIG- 4 : Module de perte à 1Hz

On remarque que le module de stockage E' (figure 3) chute d'un facteur moyen 4 entre -40°C et 60°C . Les matériaux issus de rebuts ont clairement des propriétés élastiques plus faibles que les matériaux issus de VHU.

Les courbes des modules de perte (figure 4) attestent des capacités de dissipation d'énergie supérieure pour les matériaux recyclés par rapport au matériau vierge de référence (A). Les effets visqueux plus prononcés pour les matériaux recyclés soulignent donc les rôles conjugués de la scission des chaînes et de la présence de polluants sur les phénomènes dissipatifs.

2.2 Essais de fluage

2.2.1 Conditions expérimentales

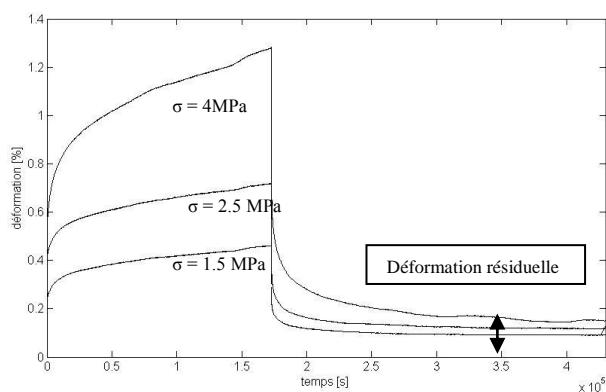
Les essais de fluage en traction ont été réalisés sur une période de 5 jours (2 jours de charge et 3 jours de recouvrance). Des éprouvettes injectées de dimensions conformes à la norme ISO 527-2 ont été utilisées. Les déformations axiales ont été mesurées par des extensomètres et la contrainte appliquée par des masses de 1 à 5 kg.

Les essais ont été menés dans une enceinte climatique afin de réguler la température à $23^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ tout au long de l'expérience.

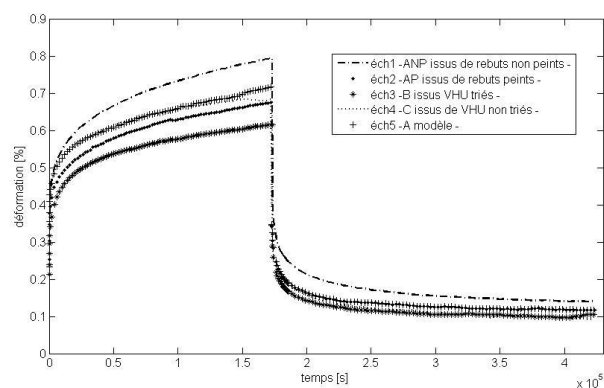
Sur la base des travaux précédents [6] les échantillons ont d'abord été soumis à des contraintes de 2.5, 4 et 5 MPa afin d'identifier le domaine viscoélastique linéaire.

On considère ici qu'un matériau a un comportement dit « linéaire » s'il y a proportionnalité entre la réponse et la sollicitation à un temps donné. Certains travaux rapportent que cette condition est satisfaite pour des déformations inférieures à 1% [7].

2.2.2 Résultats



FIG– 5 : Essais de fluage sur le matériau A



FIG– 6 : Essais de fluage à 2.5 MPa

Nos matériaux ont montré l'impossibilité à récupérer toute la déformation lors de la recouvrance comme illustré figure 5 par. On constate aussi que le comportement devient fortement non linéaire au dessus de 1% de déformation ($\sigma=4\text{Mpa}$).

Sur la figure 6, on représente la charge lors des essais de fluage à 2.5 Mpa. On remarque que le fluage est beaucoup plus important pour le matériau ANP que le matériau AP, les résidus de peinture jouant certainement un rôle inhibant.

L'étape de tri des matériaux issus de VHU semble aussi jouer un rôle prépondérant, puisque B flue moins que C.

L'influence du procédé de recyclage peut être interprétée puisque le matériau A flue moins que le matériau ANP, les chaînes macromoléculaires coupées lors du recyclage favoriseraient donc un fluage plus important, phénomène atténué par les charges et polluants présents dans les autres matériaux.

Le modèle rhéologique présenté à la suite de ce paragraphe nous a permis de séparer les contributions élastiques et visqueuses de la déformation.

3. Modélisation du comportement élasto-viscoplastique

Le modèle initialement choisi est un modèle de Burgers [8] constitué d'un élément de Maxwell en série avec un ou trois éléments de Kelvin-Voigt. On remarque *figure 8* la modélisation est plus satisfaisante en ajoutant en série davantage d'éléments de type Kelvin-Voigt.

L'équation de complaisance est donnée par : $J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0}$

On peut séparer l'expression de complaisance en 3 termes :

$$J(t) = J_e + J_{ve}(t) + J_{vp}(t)$$

$$J_e = \frac{1}{E_1} \text{ avec } E_1 \text{ le module instantané (ressort de l'élément de maxwell).}$$

$$J_{vp}(t) = \frac{t}{\eta_1} \text{ avec } \eta_1 \text{ la viscosité correspondant au régime permanent (amortisseur de l'élément maxwell)}$$

$$J_{ve}(t) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{E_i} \left(1 - e^{-\frac{E_i t}{\eta_i}} \right) \text{ avec } E_i \text{ l'élasticité et } \eta_i \text{ la viscosité de chacun des éléments de Kelvin-Voigt.}$$

Tous ces paramètres sont identifiés sous Matlab. Les paramètres E_1 et η_1 sont déterminés par une méthode directe et E_i et η_i sont calculés à l'aide un algorithme de Gauss Newton. Seule l'évolution des paramètres E_1 et η_1 sont présentés dans cette étude.

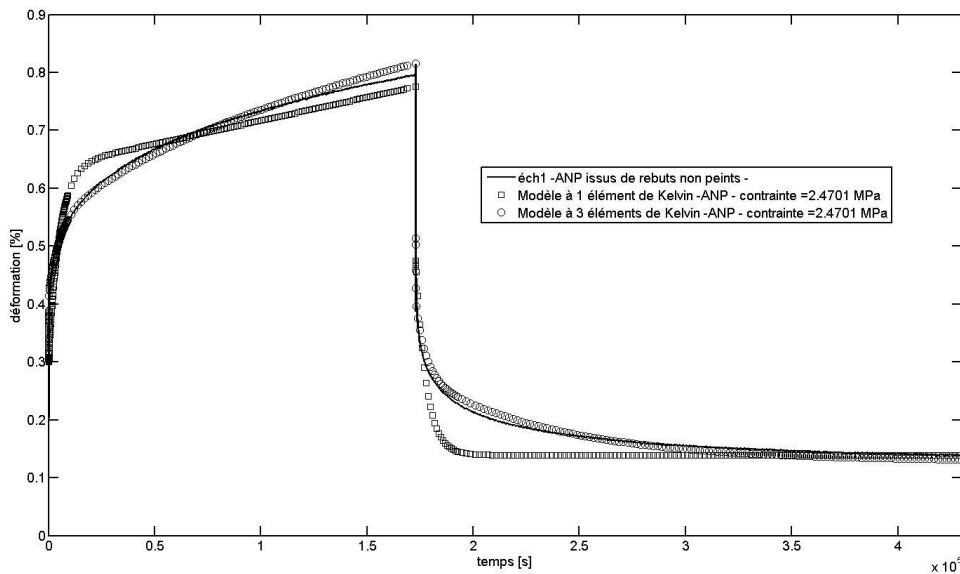


FIG- 8 : confrontation expérience / modèles (Matériau ANP)

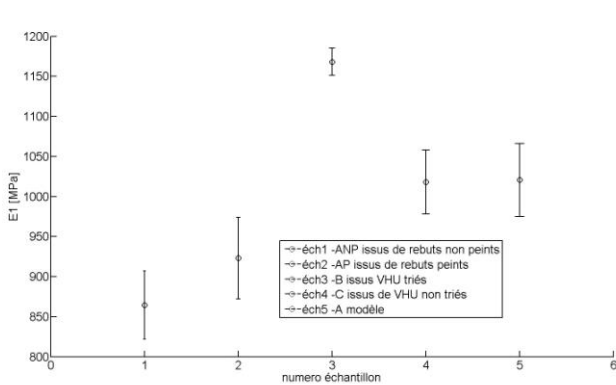


FIG- 9 : évolution du module élastique E_1

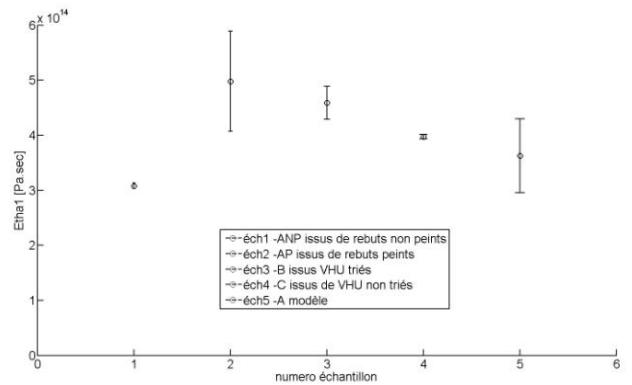


FIG- 10 : évolution de la viscosité η_1

Le paramètre E_1 est reporté figure 9 où l'on constate que l'étape de tri des matériaux issus de VHU permet d'augmenter considérablement ses propriétés élastiques, comme en témoigne l'augmentation du module élastique de B.

Le grade AP a un module E_1 plus élevé que le grade ANP, les résidus de peinture jouant certainement un rôle de renfort particulaire.

La baisse du module entre A et ANP peut quant à elle être associée à la scission des chaînes provoquée par l'étape de recyclage.

En analysant les paramètres η_1 des différents grades, nous remarquons que les matériaux AP, B et C résistent mieux à l'écoulement visqueux lors du fluage, phénomène que l'on peut corrélérer avec le taux de charges plus élevé dans ces matériaux.

CONCLUSION

Les essais présentés mettent en évidence la complexité qu'engendrent recyclage et pollution sur le comportement thermomécanique de ce PP-Choc. D'autre part, le recyclage apporte à priori plus de capacité de dissipation aux matériaux et la mobilité des chaînes plus grande de ces matériaux influe sur les pics de relaxation mesurés en DMA. Les essais de fluage, si ils mettent en évidence une partie de ces premiers résultats, montrent que le temps et les effets dissipatifs sont très influents. C'est pourquoi des essais complémentaires sont envisagés. Dans le cadre du projet global BOREVE, d'autres essais sont réalisés parmi lesquels les essais de chocs. Ces derniers apparaissent comme beaucoup plus discriminants sur le choix des matériaux par rapport à la fonction de la pièce que ceux présentés ici. Cependant les essais de fluage et DMA complètent la caractérisation de ces matériaux. Il conviendra ensuite de déterminer la part que doivent prendre ces PP-chocs recyclés issus des VHU dans la fabrication des boucliers de demain.

Les auteurs remercient l'ADEME qui rend possible, à travers son financement, le déroulement du projet BOREVE (BOucliers REcyclés de VEHicules, 2009/2011) et la région Franche comté pour le financement d'une bourse de thèse.

Références

- [1] Directive 2000/53/CE, du Parlement Européen et du Conseil, J.O. de l'Union Européenne, 2000
- [2] Directive 2005/64/CE, du Parlement Européen et du Conseil, J.O. de l'Union Européenne, 2005
- [3] GHK, In association with Bio Intelligence Service, A study to examine the benefits of the end of life vehicles directives and the costs and benefits of a revision of the 2015 target for recycling, re-use and recovery under the elv directives, Final report to DG environment, 2006
- [4] De Almeida Olivier, Etude des mécanismes de déformation de polypropylènes-chocs par analyse des champs tridimensionnels, thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2007
- [5] V. Placet, E. Foltête, Is Dynamical Mechanical Analysis a non resonance technique? EPJ Web of Conferences 6, 41004, 2010
- [6] Cécile Rogueda-Berriet, Nadia Bahlouli, Daniel Pessey, Mechanical behavior of recycled PP composites under tensile, bending and creep loading: experimental and modeling, Journal of Engineering Materials and Technology, 2010
- [7] Brusselle Nadège, comportement viscoelastoplastique d'un polymère semi-cristallin avant la striction : caractérisation expérimentale et modélisation phénoménologique, thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 2000
- [8] J. L. Yang et al., On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part II: Modeling and prediction of long-term performance, Polymer 47, 2006