

Propriétés rhéologiques et mécaniques des composites à matrice polypropylène pour l'automobile : effets couplés de la pollution et du recyclage

Nadia Bahlouli*— Cécile Rogueda-Berriet**— Jacques Guillet***, Claude Raveyre***

* Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg - Université de Strasbourg, CNRS
2 rue Boussingault
67000 Strasbourg
nadia.bahlouli@unistra.fr

** Institut FEMTO-ST, UMR 6174, Département Mécanique Appliquée, Université de Franche-Comté
32 av. de l'Observatoire
25044 Besançon Cedex

*** Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques (LRMP – Univ de St-Etienne) – UMR n°5223 Ingénierie des Matériaux Polymères
23 rue du docteur Paul Michelon
42023 Saint Etienne

RÉSUMÉ. Notre étude s'intéresse au recyclage de matériaux composites à base de polypropylène majoritairement présent dans les véhicules automobiles. Les matériaux issus des véhicules en fin de vie étant pollués, nous avons choisi d'incorporer des contaminants comme l'huile moteur avant de recycler nos matériaux. Ceci nous permettra d'étudier des composites contaminés et recyclés afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors du retraitement des déchets plastiques issus des véhicules en fin de vie en vue de leur réutilisation comme pièces de structures. Ces effets ont été identifiés non seulement à partir de la mesure du poids moléculaire et des propriétés rhéologiques mais aussi en analysant les résultats obtenus lors de la détermination des caractéristiques mécaniques. Le polluant modèle (l'huile moteur) a été incorporé dans les composites en cours du processus d'extrusion. Le recyclage a été simulé en effectuant plusieurs cycles d'extrusion successifs. Afin de ne pas alourdir les résultats, seuls les échantillons recyclés 6 fois ont été présentés ici.

ABSTRACT. The aim of this work is to study the recycling of material base PP majoritary present in cars. The materials coming from old cars are polluted. Thus, in this paper, we study contaminated and recycled materials in order to highlight the mechanisms which play

an important role during the treatment of recycled materials. The effects of contamination and recycling have been identified by the way of molecular weight, rheological properties, and mechanical properties. The contaminant chosen for this study is motor oil. Recycling has been performed by successive reprocessing of contaminated materials. The results presented here are for the material extruded 6 times.

MOTS-CLÉS: recyclage, extrusion, contamination, pollution, parets chocs, rhéologique, propriétés mécaniques, comportement dynamique

KEYWORDS: recycling, reprocessing, contamination, pollution, car bumpers, rheological, mechanical properties, dynamic behavior

1. Introduction

La forte croissance de l'utilisation des polymères dans l'industrie automobile, particulièrement pour les pièces de semi structures, a entraîné une augmentation conséquente des déchets plastiques. Les dernières directives internationales (Directives) préconisent que la majeure partie devra faire l'objet d'une valorisation. Dans ce cadre, il est souhaitable, pour atteindre une valorisation matière des plastiques économiquement viable, que cette réutilisation se fasse dans les pièces de structure des véhicules de demain. Parmi ces déchets plastiques, une large part est composée de thermoplastiques et plus particulièrement de polypropylènes chargés (PP) et leurs dérivés copolymères qui sont largement majoritaires (environ 15 Kg dans les dernières versions de la Mégane par exemple). C'est dans ce cadre que nous avons formé un consortium entre différents laboratoires de recherches regroupant différentes compétences pour répondre à ces appels.

Après une courte synthèse bibliographique mettant en évidence le manque de résultats sur le comportement mécanique des polymères thermoplastiques pollués et recyclés, nous présenterons les matériaux utilisés dans cette étude. Ensuite nous décrirons les essais mis en œuvre pour caractériser le comportement mécanique et les mécanismes de déformations. Puis nous mettrons en évidence l'intérêt de la pluridisciplinarité des partenaires du projet lors de l'analyse et de l'interprétation de nos résultats pour décrire les mécanismes mis en jeu lors du recyclage et de la pollution des matériaux polymères.

Les métaux sont facilement recyclables. Malheureusement, à propriétés mécaniques équivalentes, ce n'est pas le cas des matériaux à base polymères. Notre étude s'intéresse donc au recyclage iso fonction de composites à base polypropylène majoritairement présents dans les véhicules. Au cours de leur utilisation, les matériaux des véhicules sont mis en présence de divers types de contaminations. Dans notre étude globale, le choix des contaminants s'est porté sur l'huile moteur (appelé HM) et l'éthylène glycol (appelé EG) utilisé par exemple dans la composition du liquide de frein. Ils ont été choisis parce que leur présence a été déterminée dans les pièces de véhicules à la fin de la durée de vie des véhicules (Directives). Les effets des contaminants sur ces deux composites à base de

polymères ont peu été étudiés. En effet, peu de travaux présentant la dégradation due à cette pollution sont présents (Kallel et al.). Certaines études ont indiqué que l'huile ou l'éthylène glycol sont introduits dans des mélanges de polymères et composites comme comptabilisant (Othman et al., Pessey et al. 2010). Dans ce cas, certaines améliorations sont attendues sur les propriétés mécaniques des matériaux pollués. Par exemple, Kallel et al., Alexander et al. et Othman et al. ont montré que l'huile utilisée comme comptabilisant améliore la résistance à la traction du mélange des composites ou des mélanges de polymères tandis que le module d'Young diminue. Des travaux plus complets ont été récemment présentés dans Pessey et al. 2010.

Dans la littérature, il existe plusieurs travaux traitant du retraitement des thermoplastiques purs. 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 (D'Orazio et al., Luda et al.). Ils montrent également que la limite d'élasticité et le module d'Young augmentent 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 d'autres auteurs ont plutôt mis en évidence une dégradation des propriétés mécaniques et rhéologiques du polypropylène lors d'extrusions multiples (Aurrekoetxea et al., Guerrica et al.). La caractérisation de la masse molaire ainsi que des propriétés rhéologiques et mécaniques des polymères recyclés ont donné une bonne indication sur le nombre maximal de retraitements possibles à réaliser tout en conservant un bon niveau de qualité requis pour une application spécifique. La bibliographie démontre néanmoins que la contrainte à la rupture, et l'énergie de rupture ont été considérablement réduits par le processus de recyclage. En accord avec Guerrica et al., et Aurrekoetxea et al., l'absence de changements dans la structure chimique et l'augmentation de l'indice de fluidité de la phase PP suggèrent que la scission des chaînes est le principal mécanisme de dégradation de ce type de recyclage. 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. Notre étude concerne d'avantage des matériaux modèles représentatifs des polypropylènes issus de la filière de recyclage des véhicules en fin d'usage (VHU). La grande majorité de ces matériaux sont des polypropylènes chocs. Or, les effets du recyclage sur les matériaux en polypropylène choc issus d'un pare choc n'ont été que partiellement étudiés (Luda et al.). 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. Plus proche de nos matériaux modèles, 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. Luda et al., Da Costa et al. ont montré que les caractéristiques rhéologiques et les propriétés physiques sont dégradées après le recyclage. Comme pour le PP seul, ils ont observé une augmentation de l'indice de fluidité à chaud (MFI) et du degré de cristallinité (X_c), avec une réduction continue de la masse molaire, et de la température de fusion (T_m) lorsque le nombre

d'extrusions augmente. 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. En présence d'un polluant tel que l'huile moteur, les mécanismes doivent avoir été modifiés. Cet article porte uniquement sur les effets du couplage recyclage/pollution par l'huile moteur des composites à base polypropylène chargés de talc et de particules d'élastomères.

2. Etude des matériaux initiaux non recyclés

2.1. Caractérisation physique et microstructurale des matériaux initiaux

Notre étude porte sur deux types de matériaux fournis par SABIC :

- le PP copolymère bloc (PP greffé EPR) de nom commercial : 108MF97 utilisé pour la peau du pare choc avant.
- le PP compound (PP+EPDM (mélange mécanique)+ talc) de nom commercial :7510 utilisé pour la peau du pare choc arrière.

Des plaques d'épaisseur 3 mm dans lesquelles ont été découpées les éprouvettes de compression dynamique, de flexion et de fluage ainsi que des éprouvettes normalisées de traction ont été injectées. Au cours de l'étude, l'isotropie des plaques a été vérifiée pour diverses directions de chargements.

Une analyse physicochimique a permis d'identifier la composition et les propriétés thermodynamiques de ces deux matériaux (tableau 1).

Matériaux	PP (%)	Elastomère (%)	Talc (%)	Tg (°C)	T _m (°C)	X _c (%)
108MF97	78	22	0,5	-47	167	53
7510	68	20	12	-59	165	55

Tableau 1. Composition et caractéristiques des matériaux étudiés

Les poids moléculaires et la caractérisation rhéologique ont été déterminés comme suit : les granulés de matériaux vierges et pollués ont été dissous à 135 ° C pendant cinq heures dans le tri chlorobenzène stabilisé par de l'IRGANOX 1010. La référence de l'appareil pour la détermination de la répartition de la masse molaire est le dispositif de Waters Alliance 2000. Le polypropylène chargé talc et élastomère n'a pas été analysé en raison de la présence de talc. Ces résultats ne concernent que les granulés avant moulage par injection. Les propriétés rhéologiques ont été mesurées au moyen d'un rhéomètre capillaire Rheoflizer Haake. La longueur et le diamètre du capillaire étaient de 30 et 1 mm (L / D = 30). Les valeurs de viscosité sont ensuite corrigées en utilisant seulement la procédure Rabinowitch. Les mesures ont été effectuées à 230 ° C dans une gamme de taux de cisaillement de 50, 200, 500, 1000 et 3000 s⁻¹.

2.2. Caractérisation mécanique

En raison de l'utilisation de ces matériaux dans des structures de type pare chocs, des essais sur une large gamme de vitesses ont été réalisés. En ce qui concerne la caractérisation pour des essais à faibles vitesses, des essais de traction et de flexion quasi statiques ainsi que des essais de fluage ont été réalisés. Pour caractériser le comportement dynamique, des essais de compression dynamique sur barre d'Hopkinson ont été réalisés.

Les essais de traction uni axiaux en quasi statique à température ambiante ont été réalisés pour caractériser les propriétés mécaniques et les effets de la vitesse de déformation. Ces essais ont été réalisés sur une machine hydraulique INSTRON série 8500. Un extensomètre INSTRON de référence 2360-102 de longueur initiale entre couteaux de 10 mm a été utilisé pour mesurer l'allongement des échantillons en cours d'essai. Trois paramètres ont été évalués avec ces essais : le module élastique (E), la contrainte seuil (σ_y) et la déformation seuil (ϵ_y). Sur aucun de nos échantillons, il n'a été observé de phénomène de striction. La contrainte et la déformation vraie ont été calculées classiquement (Bahlouli et al., Pessey et al.).

Les résultats présentés dans cette partie ont été identifiés sur 5 essais à une vitesse de déformation constante de 10^{-3} s^{-1} et à température ambiante.

Des essais de flexion 3 points ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un montage adapté à une machine de traction électrique INSTRON 6025. Les éprouvettes sont usinées directement dans la plaque injectée avec les matériaux initiaux et ont une forme de barreau de $3 \times 20 \times 120 \text{ mm}^3$. Un capteur LVDT de course maximale 12,5 mm (précision $1 \mu\text{m}$) est placé au centre du dispositif. Il permet l'asservissement par la flèche à une vitesse de $0,2 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. En utilisant l'équivalence classique de la résistance des matériaux et compte tenu des dimensions des éprouvettes, cette vitesse équivaut à une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. D'autres essais ont également été réalisés à une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. On présente ici la courbe maîtresse de 3 essais réalisés pour chaque matériau, représentant la force mesurée en fonction de la flèche à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Les essais de fluage en traction ont également été réalisés à température ambiante et sur des éprouvettes de traction d'aire spécifique $3 \times 10 \times 50 \text{ mm}^3$, usinées à partir des plaques de départ, perpendiculairement au sens d'injection. La contrainte est obtenue à l'aide de poids placés à une extrémité de l'éprouvette, l'autre étant maintenue dans un portique rigide. Les essais ont été réalisés à 2, 4 et 6 MPa. Toutes ces valeurs permettent au comportement visco élastique de rester dans le domaine linéaire. La contrainte de fluage est maintenue pendant 2 jours puis la charge est retirée, permettant la recouvrance de l'échantillon, étudiée durant 3 jours. La déformation axiale est mesurée au cours de l'essai par extensométrie mécanique. La décharge met en évidence la présence d'une déformation résiduelle. On propose ici l'évolution temporelle de la compliance, définie par :

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_0} \quad [1]$$

$J(t)$ est la somme d'une compliance élastique, une viscoélastique et enfin une visco-plastique.

$$J(t) = J_{\text{élastique}} + J_{\text{viscoplastique}}(t) + J_{\text{visco-élastique}}(t) \quad [2]$$

Les essais en compression dynamique ont été réalisés sur une barre d'Hopkinson développée à l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides à Strasbourg (IMFS). Ces essais ont été menés à température ambiante. L'épaisseur des échantillons est de 3 mm et le diamètre est de 16 mm en accord avec les prérogatives décrites dans [Malinowski et al.]. Avant chaque essai, une très fine couche de lubrifiant a été déposée sur chaque éprouvette afin de minimiser les effets du frottement. Le système de barres d'Hopkinson utilisé est composé de deux barres, une barre incidente et une barre réfléchie, en inox de 3 m de long et de 22 mm de diamètre. L'échantillon est positionné entre les deux barres. Un projectile de 22 mm de diamètre et de 1 m de longueur a été utilisé pour générer les ondes incidentes. Le principe est le suivant : quand le spécimen est soumis au choc, une partie de l'onde incidente se trouve transmise dans la barre transmise et l'autre partie se trouve réfléchie dans la barre incidente. Les ondes incidentes, transmises et réfléchies sont mesurées à l'aide de jauges collées sur les deux barres. Ces signaux sont ensuite utilisés pour calculer la contrainte et la déformation nominale dans l'échantillon déformé de façon homogène. Les courbes de contraintes et déformations vraies ont été obtenues selon les calculs décrits dans Pessey et al., 2008.

2.3. Résultats expérimentaux

Les figures 1 et 2 représentent le comportement macroscopique obtenu lors des essais de traction uni axiale quasi statique pour chacun des matériaux. De façon générale, les matériaux présentent la réponse mécanique d'un polymère thermoplastique soumis à un chargement quasi statique. Après une réponse élastique linéaire, une petite zone de viscoélasticité apparaît avant d'atteindre la contrainte seuil. Après ce point, le matériau se déforme plastiquement. La viscoplasticité de ce matériau peut être décomposée en deux phases : un premier domaine d'adoucissement initial plus ou moins prononcé suivi par un écrouissage. D'un autre côté, la zone utile de tous nos échantillons présente un blanchiment qui intervient très tôt dans l'histoire du chargement. Ce blanchiment correspond au phénomène de cavitation qui se déclenche dans les composites chargés de particules d'élastomères (Pessey et al. 2010). Une compétition forte entre cavitation et décohésion matrice/talc pour le matériau chargé talc apparaît. Une différence entre les courbes s'observe au niveau de la contrainte seuil. Le « coude » est plus accentué pour les matériaux chargés de talc. En effet, la littérature à ce sujet montre que les particules de talc ont tendance à augmenter le coude. Mais les différentes phases de nos matériaux n'étant pas identiques, nous ne concluons pas sur cet effet autrement qu'en le comparant aux données de la littérature. En ce qui concerne les effets de

vitesse, le module d'Young et la contrainte seuil augmentent avec la vitesse de chargement comme il est classique de l'observer sur ces polymères (Pessey et al., 2007). Cet effet est du même niveau pour les deux matériaux.

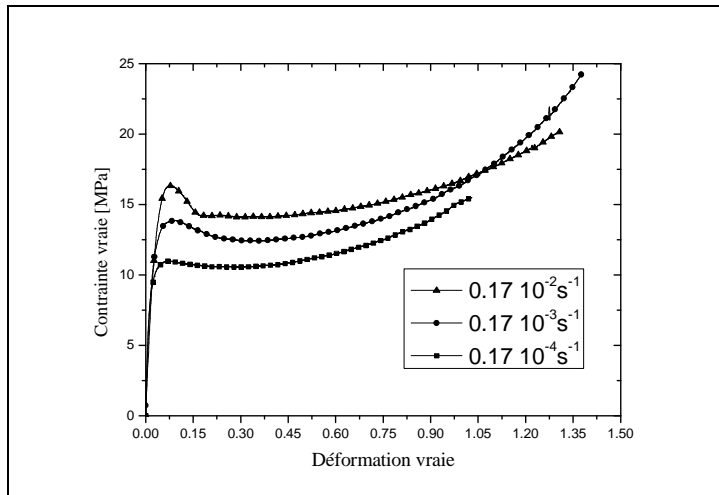


Figure 1. Courbes contrainte-déformation vraies en traction uniaxiale quasi statique à différentes vitesses de déformation du 108MF97.

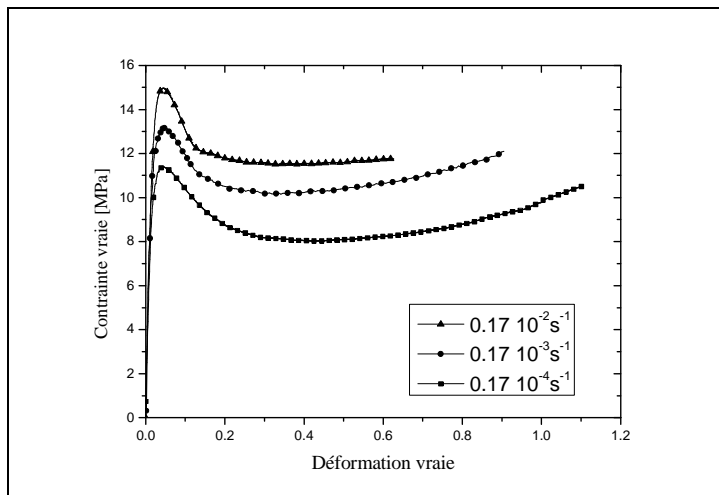


Figure 2. Courbes contrainte-déformation vraies en traction uniaxiale quasi statique à différentes vitesses de déformation du 7510.

En ce qui concerne les essais de flexion (figure 3), les essais mettent en évidence un comportement totalement viscoélastique. La présence de talc dans le 7510 conduit à un comportement beaucoup plus raide et l'aire d'hystérésis est plus importante. Ces résultats sont en adéquation avec la littérature traitant des effets du talc sur du PP (Zhou et al.). Le module de flexion initial présente, à une vitesse de déformation de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, un rapport

$$\frac{E_{f108MF}}{E_{f7510}} = 0.55 \quad [3]$$

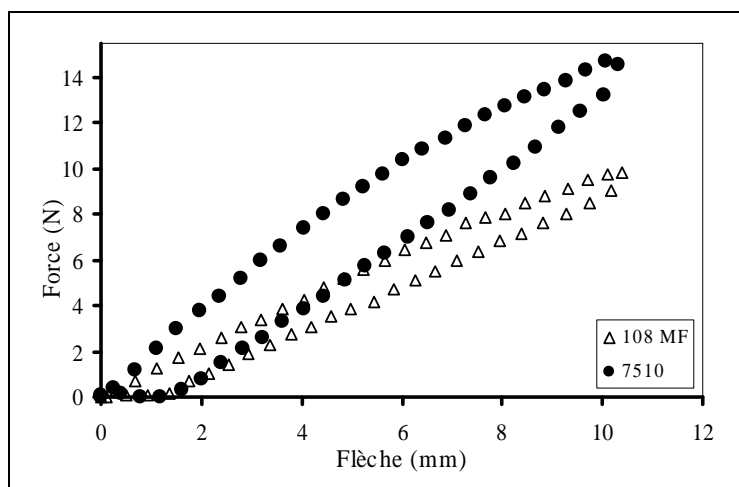


Figure 3. Courbes force-flèche en flexion à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ pour le 108MF97 et le 7510.

Les essais de fluage (figure 4) mettent en évidence un comportement visco élastique linéaire auquel s'ajoute une composante plastique mise en évidence à la décharge (figure 4).

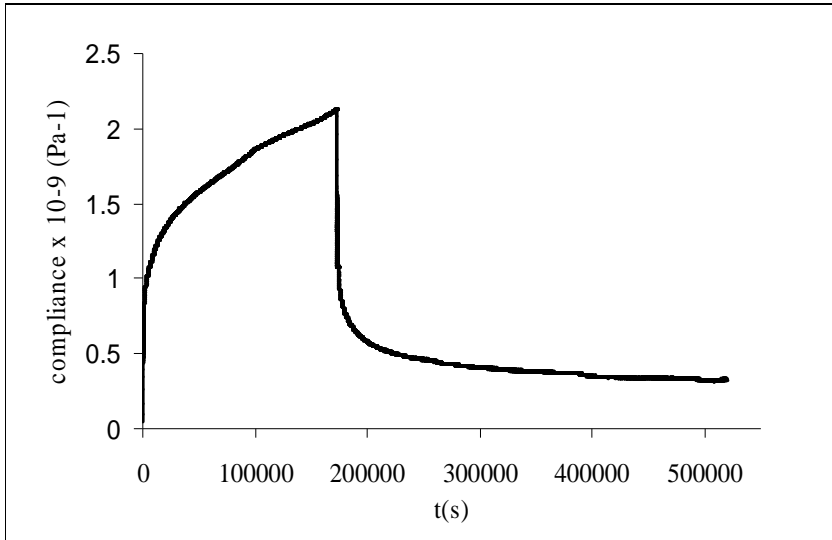


Figure 4. Courbe de compliance en fonction du temps au cours d'un essai de charge décharge pour le 7510.

La présence de talc dans le 7510 lui permet d'avoir une résistance au fluage beaucoup plus importante. Le rapport des modules instantanés E_i est à comparer à celui des modules de flexion :

$$\frac{E_{1108MF}}{E_{17510}} = 0.59 \quad [4]$$

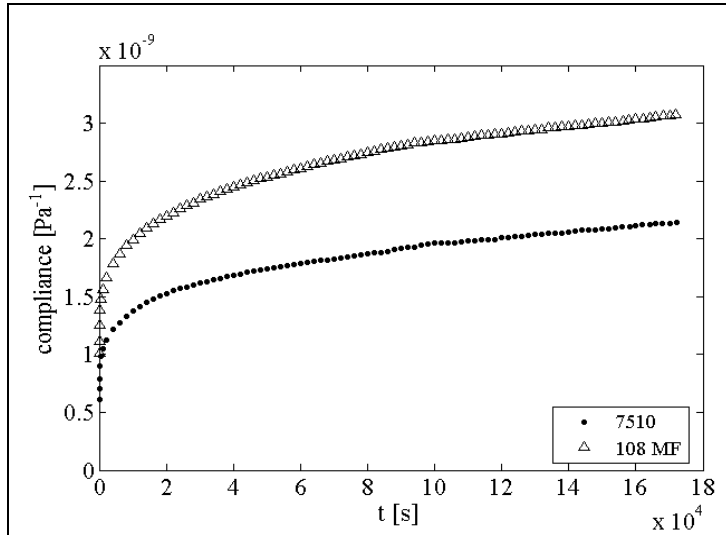


Figure 5. Courbes compliance-temps du fluage pour le 108MF97 et le 7510 à $T=293^\circ\text{C}$.

Pour les essais réalisés sur la barre d'Hopkinson, le comportement dynamique obtenu pour les deux matériaux ne montre pas de contrainte seuil bien marquée (figures 6 et 7). Le comportement est de type élastoplastique linéaire.

En compression le mode de dégradation n'est pas le même, cet essai refermant les cavités. En effet, alors qu'en traction, les matériaux cavitent fortement, en compression, seul le bord des disques montrent une légère cavitation. Des observations de cryofractures au MEB ont mis en évidence de la cavitation localisée sur l'extérieur des disques.

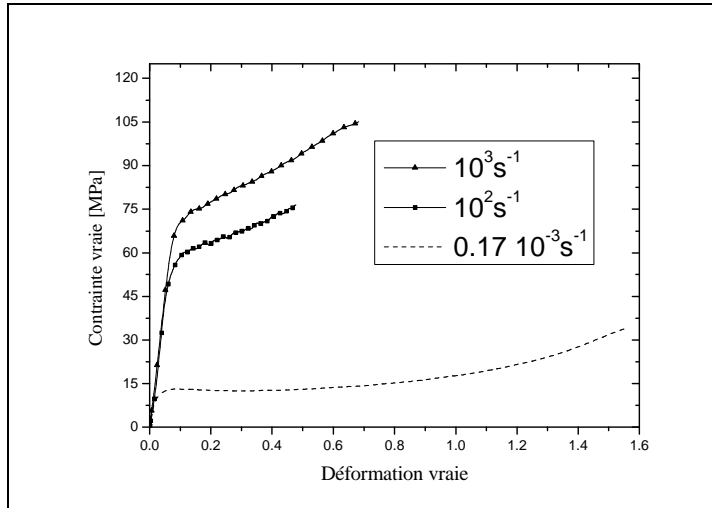


Figure 6. Courbes contrainte-déformation en compression dynamique à 10^{+3} s^{-1} à 10^{+4} s^{-1} pour le 108MF97. La courbe de traction quasi statique à 10^{-3} s^{-1} est insérée à titre comparatif.

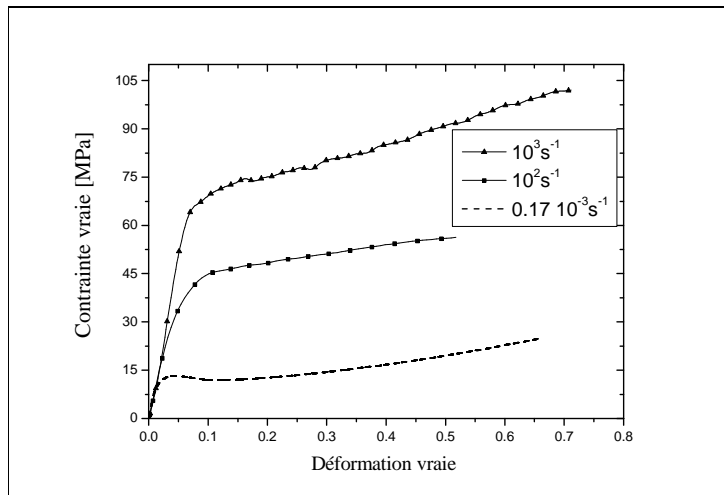


Figure 7. Courbes contrainte-déformation en compression dynamique à 10^{+3} s^{-1} à 10^{+4} s^{-1} pour le 7510. La courbe de traction quasi statique à 10^{-3} s^{-1} est insérée à titre comparatif.

3. Effets du recyclage et de la pollution

3.1. Processus de recyclage et de pollution

Afin de reproduire l'histoire thermomécanique résultant du recyclage mécanique des paires de chocs, les granulés ont été réextrudés plusieurs fois. Nous ne présenterons que les résultats pour le matériau recyclé 6 fois, ce résultat étant le plus représentatif. La nomenclature choisie est décrite dans le tableau 2.

Traitement	7510	108MF97
0 recyclage	7510	108MF97
6 recyclages	7510 6P	108MF97 6P
Pollution à l'huile moteur	7510 2HM	108MF97 2HM
Pollution à l'huile moteur + 6 recyclages	7510 6P 2HM	108MF97 6P 2HM

Tableau 2. Nomenclature des matériaux recyclés et pollués

Les effets de la pollution ont été reproduits par le processus suivant. Le contaminant choisi est de l'huile moteur synthétique (TOTAL ACTIVA 7000 10-40 Essence). Il a été ajouté lors du procédé d'extrusion pour simuler la pollution qui peut se produire durant le cours normal du cycle de vie des matériaux testés [Luda et al.]. Les échantillons pollués à 2% d'huile de moteur seront notés NP2HM. N représente le nombre de recyclage subi par l'échantillon vierge.

Les effets de recyclage et de pollution ont été identifiés et quantifiés sur des essais similaires à ceux utilisés pour caractériser les matériaux d'origine. Afin de ne pas surcharger le lecteur, seuls les résultats significatifs mettant en évidence des effets notables seront présentés et commentés. Parmi les résultats expérimentaux obtenus suite aux différentes campagnes expérimentales, seuls les résultats obtenus en compression dynamique, en flexion quasi statique, en fluage, en résilience, et en GPC sont réellement significatifs. Les résultats obtenus sont décrits dans les paragraphes suivants.

3.2. Effets du recyclage et de la pollution sur la masse molaire et la microstructure

Les dégradations obtenues lors du processus de recyclage mécanique sont principalement dues au processus d'extrusion. En effet, les résultats de l'étude rhéologique (Pessey et al., 2009) montrent que la rupture des chaînes les plus longues par le mécanisme de scission β (masse molaire qui diminue) dégrade de ce fait la phase matrice PP. L'indice de polydispersité IP diminue aussi car la probabilité de coupure des chaînes est plus importante en présence de chaînes longues et donc plus facile pour les polymères à masse molaire élevée. Ces résultats ont été confirmés par la mesure de l'évolution du MFI qui augmente avec le nombre

de recyclage et par les courbes d'écoulement de la viscosité (Pessey et al., 2009). On observe aussi une diminution de la contrainte seuil sur les essais de compression dynamique qui peut aussi être attribuée aux coupures de chaînes. Des analyses plus approfondies effectuées sur chacune des deux phases du 108MF97 met en évidence que seule la phase PP est dégradée.

Référence	M_n (g/mol) 10^{-3}	M_w (g/mol) 10^{-3}	IP = M_w / M_n
108MF97 0P	36	150	4.1
108MF97 6P	29	116	4
108MF97 2HM	34	139	4.
108MF97 6P 2HM	23	129	5.5

Tableau 3. Effets du recyclage et de la pollution sur la masse molaire, la masse moléculaire et l'indice de polydispersité pour les différentes phases du 108MF97

Tous ces résultats sont en adéquation avec une partie de la littérature (Luda et al., Othman et al.).

En ce qui concerne la présence du polluant, différentes conclusions peuvent être proposées. L'huile est reconnue pour avoir un rôle de comptabilisant ce qui améliore les propriétés de l'interface dans les mélanges des composites et des composés polymères (Othman et al., Pessey et al. 2010). En effet, les molécules d'huile pénètrent à l'intérieur de la phase matrice et dans les particules d'élastomères car leur paramètre de miscibilité est proche de celui de la phase matrice et de la phase élastomère. De plus, Othman et al. ont montré le rôle stabilisant de l'huile lors de dégradations thermiques et la limitation de la réaction de coupure de chaîne du polymère dégradé en présence d'huile.

En ce qui concerne les effets couplés du recyclage et de l'huile moteur, les effets positifs de l'huile n'ont pas permis de limiter les dégradations engendrées par le process de recyclage et les chaînes n'ont pas été « protégées » et se sont dégradées.

3.2. Effets de la pollution et du recyclage sur les propriétés mécaniques

Les effets de la pollution et du recyclage sont non négligeables sur les propriétés élastiques et à rupture pour différentes sollicitations quasi statiques et dynamiques.

Afin de ne pas alourdir cet article, parmi tous les résultats, seuls les propriétés significativement affectées par le recyclage et la pollution seront présentées.

Les essais présentés sont donc ceux de compression, fluage et flexion. En compression dynamique, les effets ne sont pas significatifs et ne méritent pas d'attention particulière.

En ce qui concerne les essais de compression dynamique, les matériaux pollués, recyclés et pollués recyclés présentent tous la même forme de courbe de compression. (Figures 8 et 9).

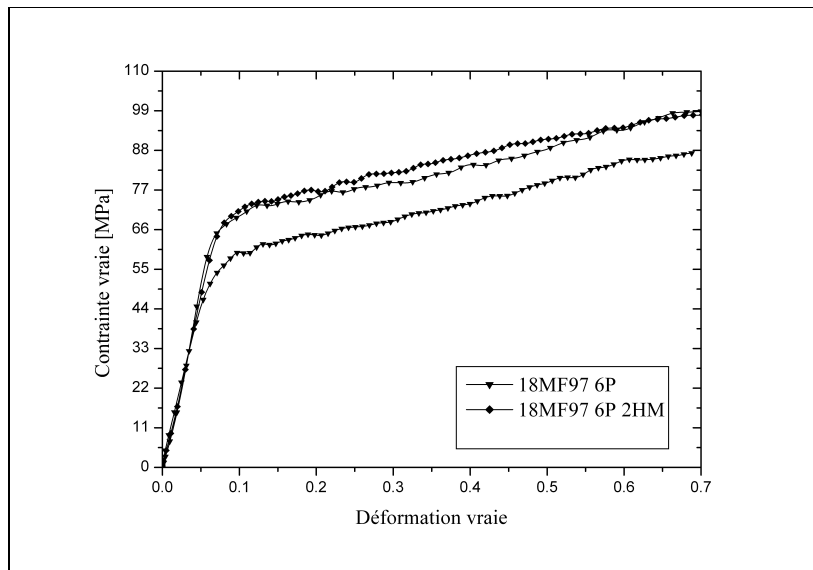


Figure 8. Courbes contrainte-déformation en compression dynamique à 10 s^{-2} pour les matériaux 18MF97 recyclés et pollués

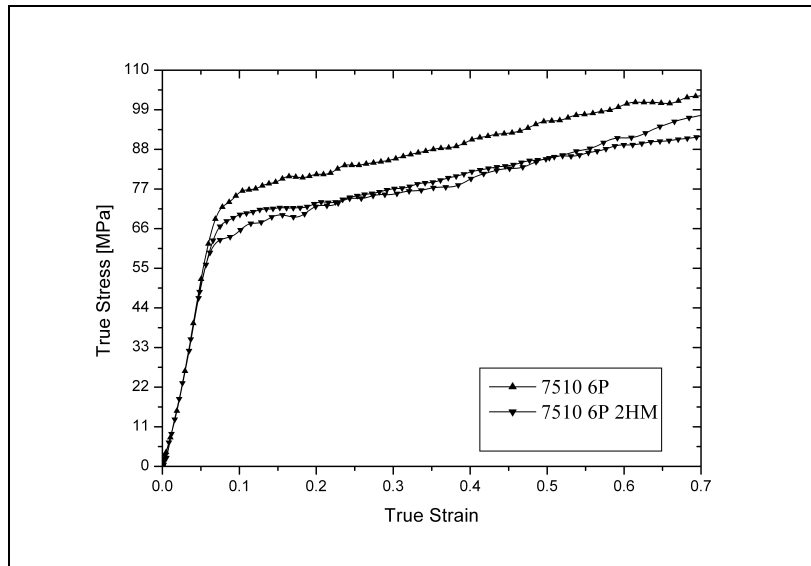


Figure 9. Courbes contrainte-déformation en compression dynamique à 10 s^{-2} pour les matériaux 7510 recyclés et pollués.

En ce qui concerne les effets du recyclage sur les courbes de compression dynamique, les résultats sont en adéquations avec la littérature. Les auteurs cités dans la partie introduction ont tous mis en évidence une diminution des propriétés mécaniques dues à la coupure des chaînes macromoléculaires. Les résultats concernaient des essais de traction et résilience. Les matériaux étudiés étant destinés à des pare chocs, il est extrêmement utile de les tester en chargement dynamique. Les résultats en dynamiques sont en concordance avec ceux trouvés en traction quasistatique. La diminution des propriétés du 108MF97 provient de la diminution de la masse molaire (tableau 3). La vérification n'a pu être menée que sur le 108MF97. En effet, la présence d'un fort taux de talc dans le 7510 ne permet pas de mener l'essai par GPC. Mais il est fortement probable que dans le 7510 la phase PP voit sa masse moléculaire diminuer aussi. Le talc contenu dans le 7510 a pu se fracturer induisant une diminution non négligeable de la taille des particules. Dans la littérature (Guerrica et al., Zhou et al.), les effets de tailles de particules mettent en évidence l'augmentation de la rigidité et la diminution de la résistance à la rupture quand la taille de particule diminue (fragilisation du matériau). Mais l'augmentation du MFI confirme l'hypothèse que la diminution de la masse molaire est la principale cause de diminution des propriétés mécaniques. Pour le 7510, l'huile moteur n'a pas un effet bénéfique probablement du à l'absorption de l'huile par le talc.

En ce qui concerne les essais de flexion, pour le 108MF97, le recyclage semble augmenter légèrement le module. Le recyclage du matériau pollué ne modifie pas son module.

Le recyclage fait diminuer la raideur du 7510 mais l'ajout d'huile moteur sur le matériau vierge est beaucoup plus significatif sur le comportement. Cependant, le recyclage du matériau pollué conduit à un module légèrement plus élevé que le pollué d'origine. Mais la différence n'est pas suffisamment significative pour conclure sur un effet marqué de l'huile moteur sur le process de recyclage.

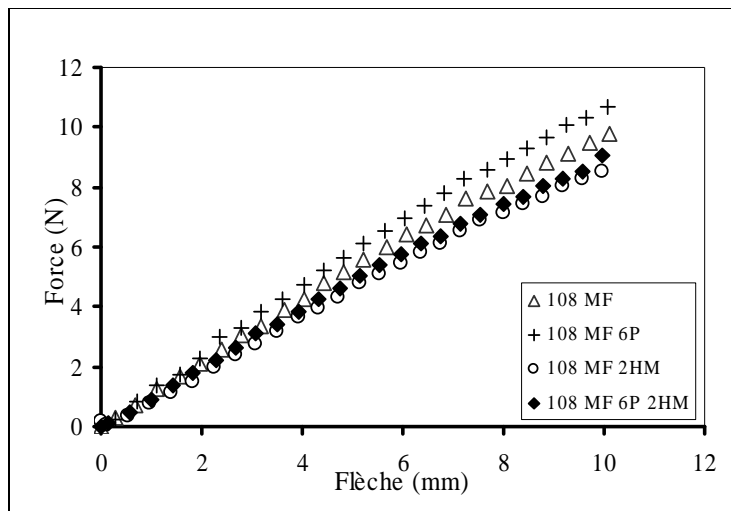


Figure 10. Courbes force en fonction de la flèche en flexion pour le 108MF97 à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: influence du recyclage et de la présence d'huile.

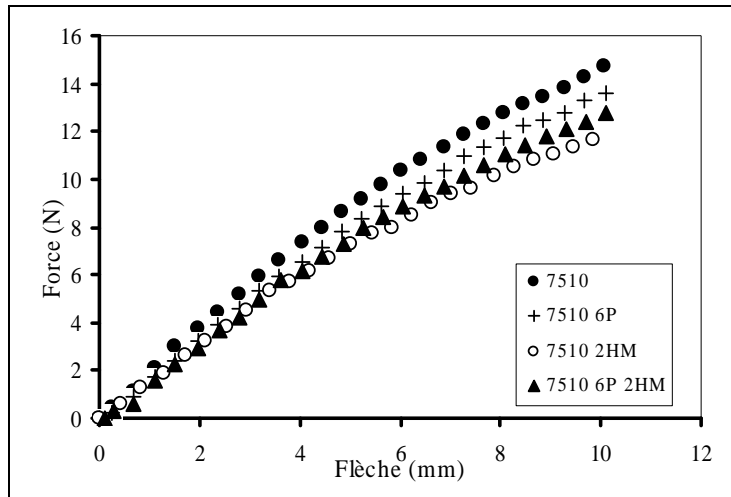


Figure 11. Courbes force en fonction de la flèche en flexion pour le 7510 à $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$: influence du recyclage et de la présence d'huile

Le recyclage et la présence d'huile moteur font fluer beaucoup plus rapidement les deux matériaux. Cependant, les figures suivantes montrent que le recyclage a une influence beaucoup moins importante que la présence d'huile qui, jouant son rôle de plastifiant, augmente considérablement la compliance mesurée.

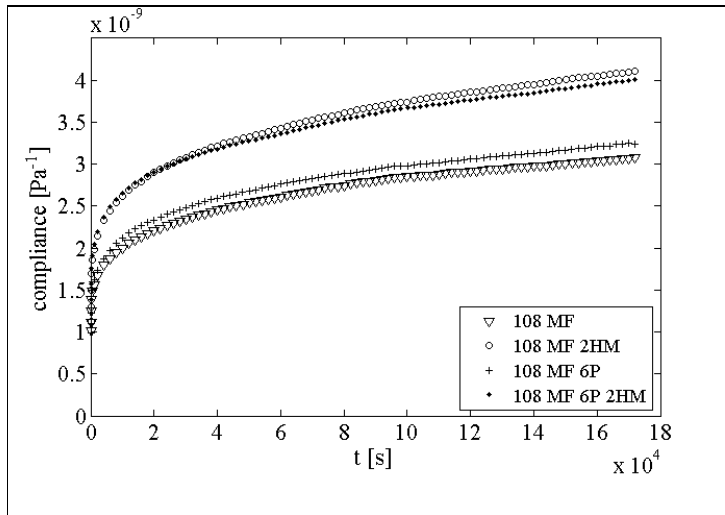


Figure 12. Courbes compliance-temps du fluage pour le 108MF97 : influence du recyclage et de la présence d'huile.

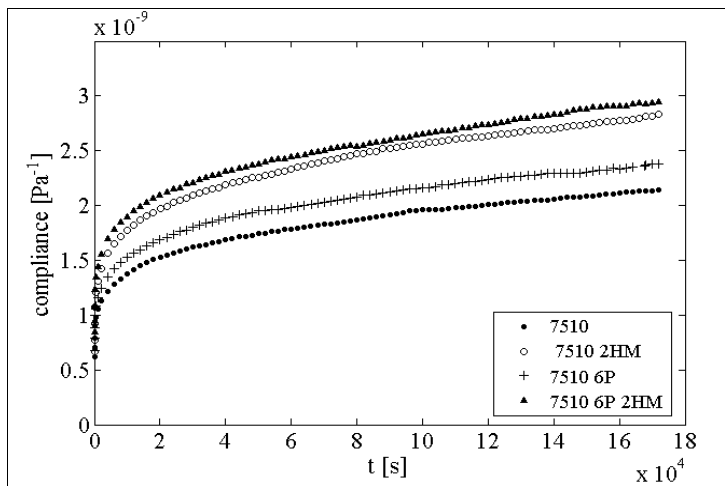


Figure 13. Courbes compliance temps du fluage pour le 7510 : influence du recyclage et de la présence d'huile.

4. Conclusion

Cette étude expérimentale sur des matériaux vierges, pollués et recyclés a permis de mettre en évidence des résultats concernant les effets du recyclage sur des matériaux pollués. L'étude du recyclage thermomécanique conduit principalement à une détérioration des propriétés mécaniques élastiques et de la ductilité, ainsi qu'une augmentation de la cavitation. Tout ceci est principalement attribué à une diminution de la masse molaire de la phase PP générée par une scission des chaînes macromoléculaires au cours des différents cycles successifs d'extrusion.

Mais la présence d'un polluant comme l'huile moteur dans le 108MF97, le matériau sans talc, compense les effets du recyclage en agissant comme plastifiant et en limitant les dégradations occasionnées par les outils et le frottement entre chaînes à l'origine de leur scission. Par contre, la présence de particules de talc semble limiter les effets du polluant en absorbant partiellement l'huile moteur.

5. Remerciements

Les auteurs remercient vivement le "Ministère de la Recherche et de l'Innovation" ainsi que le Ministère de l'Enseignement Supérieur pour le financement de cette étude. Les auteurs remercient chaleureusement aussi Roger Schmitt pour le précieux temps passé à préparer les échantillons, toute l'équipe de RECYPRO B (Daniel Pessey, Olivier de Almeida, Fabienne Touchard, Jean-Marc Pelletier, Catherine Gauthier et Laurence Chocinski,) ainsi que Abdessalam Dahoun et Jean-Marie Hiver pour les riches discussions au cours des 3 années de ce projet.

6. Bibliographie

- Alexander M., Thachil E. T. « A comparative study of cardanol and aromatic oil as plasticizers for carbon- black-filled natural rubber», *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 102, 2006, pp.4835-4841.
- Aurrekoetxea, J., Sarrionanda, M.A., Urrutibeascoa, I., Maspoeh, M. LI., « Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene», *Journal of Materials Science*, vol.36, 2001, pp. 2607-2613.
- Bahlouli N., Gauthier C., Pelletier JM, Pessey D., « Micromechanical approach of the dynamic behavior of a high impact PP and PP compound: recycling and pollution effects», *Journal of Physique IV*, vol.1, 2009, pp.703-708.
- Bahlouli N., Pessey D., Ahzi S., Rémond Y., « Mechanical behaviour of composite based polypropylene : recycling and strain rate effect», *Journal of Physique IV*, France, vol.134, 2009, pp. 1319-1323.
- Da Costa H.M., Ramos V.D., Rocha M.C.G., « Rheological properties of polypropylene during multiple extrusion», *Polymer. Testing*, 2005, vol.24, pp 86-93.

Mis en forme : Anglais (États-Unis)

- Da Costa H.M, Ramos V.D., De Oliveira M. G., « Degradation of polypropylene during multiple extrusions: thermal analysis, mechanical properties and analysis of variance», *Polymer. Testing*, vol. 26, 2007, pp. 676-684.
- Directive 2003/53/CE, du Parlement Européen et du Conseil, Journal officiel de l'Union européenne, 2003.
- D'orazio L., Greco R., Martuscelli E., Ragosta G., « Recycling of a plastic car component having a multilayer structure: Morphological and mechanical analysis », *Polymer. Engineering and Science*, vol. 36, 2001, pp-2607-2613.
- 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*, vol.53, 1996, pp.1-8.
- Kallel T., Massardier-Nageotte V., Jaziri M., Gérard J.F., Elleuch B, « Effect of model pollutants on the recycling of PE/PS Plastic blends», *Progress in Rubber, Plastics and Recycling technology*, vol. 19, n°2, 2003, pp.61-76 .
- Luda M. P, Ragosta G, Musto P, Pollicino A., Caminom G. Recca A, Nepote V, « Natural ageing of automotive polymer components: characterisation of new and used poly(propylene) based car bumpers », *Macromolecular Materials Engineering*, Vol. 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*, vol.288, 2003, pp.613-411.
- Maiti S, Sharma N K K « Studies on polypropylene composites filled with talc particles. Part I: Mechanical properties», *Journal of Materials Science*, vol.27, 1992, pp.4605-4613.
- Malinowski J Z, Klepaczko J R, « Dynamic frictional effects as measured from the split Hopkinson bar», *International Journal of Mechanical Science*, vol. 28, 1986, pp.381-391.
- Othman N., Ismail H., Mariatti M., « Effect of compatibilisers on mechanical and thermal properties of bentonite filled polypropylene composites», *Polymer Degradation and stability*, vol.91, 2006, pp.1761-1774.
- Pessey D., Bahlouli N., Ahzi S., Khaleel M.A., « Strain Rate Effects on the Mechanical Response of Composite Based Polypropylene Deformed at Small Strains», *Polymer Science- Series A*, vol.50, n°6, 2007, pp.690-697.
- Pessey D., Bahlouli N., Pattofato, S. Ahzi, S « Polymer composites for the automotive industry: Characterization of the recycling effect on the strain rate sensitivity», *International Journal of Crashworthiness*, vol.13, n°4, 2008, pp. 411-424.
- Pessey D., Bahlouli N., Raveyre C., Guillet J., Hiver J.M, Dahoun A., Ahzi S., « Characterization of pollution effects for two PPbased materials», *Polymer Engineering and Science*, vol.50, n° 1, 2010, pp.1-9.

Recyclage iso fonction des matériaux à base de PP pour l'automobile21

Zhou Y., Rangari V., Mahfuz H., Jeelani S., Mallick P.K., « Experimental study on thermal and mechanical behavior of polypropylene talc/polypropylene and polypropylene/clay nanocomposites», *Material Science and Engineering*, A402, 2005, pp.109-117.