



HAL
open science

Impact de la variabilité du sourcing des PP recyclés sur les propriétés mécaniques pour des vitesses de chargement : du quasistatique au dynamique

Hamdi Jmal, Nadia Bahlouli, Christiane Wagner-Kocher, Dimitri Leray, Frédéric Ruch, Jean-Nicolas Munsch, Michel Nardin

► To cite this version:

Hamdi Jmal, Nadia Bahlouli, Christiane Wagner-Kocher, Dimitri Leray, Frédéric Ruch, et al.. Impact de la variabilité du sourcing des PP recyclés sur les propriétés mécaniques pour des vitesses de chargement : du quasistatique au dynamique . Journées Nationales sur les Composites, Jun 2017, Champs-sur-Marne, France. hal-01534715

HAL Id: hal-01534715

<https://hal.science/hal-01534715>

Submitted on 8 Jun 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Impact de la variabilité du sourcing des PP recyclés sur les propriétés mécaniques pour des vitesses de chargement : du quasistatique au dynamique

Impact of the sourcing variability on the mechanical properties of recycled PP for loading speeds from quasistatic to dynamic

Hamdi Jmal¹, Nadia Bahlouli¹, Christiane Wagner-Kocher^{2,3}, Dimitri Leray⁴, Frédéric Ruch⁴, Jean-Nicolas Munsch⁵, Michel Nardin⁵

1 : ICube, Université de Strasbourg, CNRS 2-4 rue Boussingault, 67000 Strasbourg

2 : LMGC, Univ. Montpellier, CNRS, Montpellier, France

3 : LPMT, Univ. Haute Alsace, Mulhouse, France

4 : Cetim-Cermat, 21 Rue de Chemnitz, 68200 Mulhouse

5 : Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, 15 Jean Starcky, 68057 Mulhouse

e-mail : jmal@unistra.fr, nadia.bahlouli@unistra.fr, christiane.wagner-kocher@umontpellier.fr.

Résumé

Les matériaux polypropylène PP issus d'un processus de recyclage sont régénérés à l'aide de charges renforçantes. Les matériaux obtenus sont généralement classés selon leur grade qui correspond à l'indice de fluidité « MFI ». En fonction des demandes des clients, les recycleurs introduisent des additifs et/ou des charges afin de contrôler le grade du PP régénéré. Les propriétés du polypropylène recyclé dépendent donc de l'origine des dépôts de déchets et de leurs constituants chimiques.

L'objectif de ce papier est de mieux comprendre l'influence des additifs et/ou des charges sur la sensibilité à la vitesse de déformation sur le comportement et les propriétés mécaniques des polypropylènes régénérés utilisés dans des applications de structures soumises à des chargements allant du quasi-statique au dynamique. Trois polypropylènes avec trois indices de fluidité différents à l'état fondu ont été étudiés. Les constituants chimiques du polypropylène recyclé sont déterminés par analyse physico-chimique. Des essais de traction et de compression à différentes vitesses de déformation pour certains réalisés sur des barres d'Hopkinson permettent d'identifier les sensibilités à la vitesse des propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité, la limite d'élasticité, la contrainte maximale et les mécanismes de défaillance. Les résultats obtenus sont comparés à ceux d'un polypropylène non recyclé (Vierge de retraitement).

Abstract

The regenerated PP is generally classified according to its "grade" which corresponds to the Melt Flow Index "MFI". Depending on customer requirements, recyclers introduce additives and fillers to control the grade of the regenerated PP. Thus, the properties of recycled polypropylene depend on the origin of waste deposits and their chemical constituents.

The aim of this study is to understand the influence of the strain rate on the behavior and the mechanical properties of regenerated polypropylenes for applications in structures subjected to loads ranging from quasi-static to dynamic. Three polypropylenes with three different Melt Flow Index were studied. The chemical constituents of the recycled polypropylene are determined by physico-chemical analysis. Quasi-static tensile test and dynamic compression tests through Hopkinson bar device at different strain rates allow identifying the sensitivities of the mechanical properties such as modulus of elasticity, elastic limit, strain Maximum and failure mechanisms. The results obtained are compared with those of a virgin (non-recycled) polypropylene.

Mots Clés : régénération, polypropylène, grade, effets de vitesses, propriétés mécaniques

Keywords : regenerated polypropylene, grade, strain rate effects, mechanical properties

1. Introduction

Les effets du recyclage sur le comportement des matériaux polymères tel que le polypropylène ont fait l'objet de nombreuses études, en raison de la forte augmentation des gisements de polymères à recycler disponibles [1-9, 10, 11, 12]. Les effets du recyclage des composites à base de polypropylène ont été étudiées et quantifiées dans de nombreux travaux comme ceux Luda et al [4, 5]. D'autres auteurs comme Aurrekoetxea et al.[1], Guerrica-Hechevarria et al. [3], mais aussi Luda et al.[4, 5] ont montré dans leur travaux que les propriétés physiques ainsi que les caractéristiques rhéologiques sont dégradées après un ou plusieurs cycle de recyclage des matériaux. L'indice de fluidité à chaud (MFI) ainsi que le degré de cristallinité (χ_c) augmente avec le recyclage. Parallèlement, la masse molaire et la température de fusion (T_m) diminuent de manière continue avec le nombre d'extrusions successives. En effet, au cours des extrusions et/ou procédés de

broyage, les chaînes de polymère subissent de nombreuses scissions qui sont une des causes des dégradations des propriétés mécaniques [2, 6, 7, 9]. Les différents lots de polypropylène issus d'origines diverses (automobile, flaconnage, chutes industrielles...) sont régénérés par les recycleurs qui les qualifient ensuite par rapport à leur « grade ». Ces « grades » correspondent à l'indice de fluidité (MFI) et permettent de classer les polymères en fonction de leur utilisation. Afin d'obtenir un grade spécifique demandé par le client, des adjuvants et/ou des charges sont introduits par les recycleurs. Mais l'adjonction de certains éléments modifie considérablement les propriétés mécaniques ainsi que les mécanismes de déformation des polymères régénérés. Dans cette étude, nous nous intéressons à 3 grades différents de polypropylènes régénérés : grade 3, grade 10 et grade 50.

La vitesse de chargement d'un matériau plastique est un élément clé sur perception de ses performances mécaniques [6, 11-16]. Pour des vitesses élevées, les mécanismes de déformation se déroulent en courte période et tendent donc à favoriser les propriétés élastiques des matériaux à savoir la rigidité et la contrainte limite élastique [12]. Quant aux faibles vitesses de déformation, les aspects visqueux ou amortisseurs du comportement du matériau sont favorisés [12]. Pour le PP vierge de recyclage, l'augmentation de la vitesse de sollicitation est accompagnée par une augmentation de la résistance ainsi qu'une diminution de la déformabilité [12, 16]. Ce comportement mécanique est bien connu dans la littérature sous le nom « Positive strain rate dependence » [12, 16, 17]. Dans cette étude, nous nous intéressons à l'étude de l'influence de la vitesse de déformation sur le comportement mécanique de trois grades de matériau PP recyclé et régénéré.

2. Matériaux et méthodes

1.1 Matériaux

Trois lots avec trois différents indices de fluidité à chaud (trois grades) ont été fournis par le recycleur « PAPREC GROUP » (Tab. 1). Ces matériaux font l'objet du présent travail. Les indices de fluidité (grades) ont été obtenus suite à l'introduction d'additifs de différentes natures et à différents taux. Ainsi, le taux de charge final de chaque lot (Tab. 1) comporte à la fois les additifs ajoutés par le recycleur ainsi que les charges initiales polluantes dépendantes du gisement de recyclage. Afin d'étudier l'influence de la vitesse de déformation sur les PP régénérés, nous avons fait des tests sur un polypropylène vierge de cycles de recyclage, et sur un homopolymère de grade 12 produit par 'Lyondellbasell' (Frankfurt am Main, Germany) (Tab.1).

Tab. 1 : Matériaux étudiés

Désignation	PP3(R)	PP10(R)	PP54(R)	PP12(V)
Marque	EVERPRO C009 R7	EVERPRO C012 R4	EVERPRO C018 R1	Moplen HP500
Description	PP régénéré	PP régénéré	PP régénéré	PP vierge
T° injection	220	220	220	220
MFI (g/10min)	3	10.3	54.1	12
Densité (g/cm ³)	0.968	0.951	0.923	0.900
Couleur	Gris floral	Noir	Blanc laiteux	Transparent
Analyses Physico-chimiques	Polymères	PP / PE***	PP / PE*	PP
	charges (%)	8.3	4.1	≈ 0
	Types d'additifs	CaCO ₃ 5%	Brome * CaCO ₃ 1.8% Noir de carbone 3% Peroxyde modifié**	Peroxyde modifiée***
*Faible quantité, ** Moyenne quantité, ***Grande quantité (R) désigne un polymère Régénéré, (V) désigne un polymère Vierge				

1.2 Essais

Deux types d'essais ont été menés : des essais de traction quasi-statique et des essais de compression dynamique.

Les essais de traction quasi statique ont été effectués selon la norme ISO 527-2 (2012).

Les conditions expérimentales sont décrites dans le tableau 2. La lettre 'T' désigne l'essai de traction. Trois vitesses de déformations d'essais en traction ont été choisies afin d'étudier leur influence sur les propriétés mécaniques.

Tab. 2 : Conditions expérimentales des essais

Désignation du test (traction)	T1	T2	T3
Vitesse d'essai (traction) (mm/min)	5	50	200
Tolérance sur la vitesse (%)	20	10	10
Vitesse de déformation (s^{-1})	$6.5 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$
Nombre d'échantillon testé	5	5	5
Température ($^{\circ}C$)	23±2	23±2	23±2
Taux d'humidité (%)	50 ±10	50 ±10	50 ±10

Les essais en compression dynamiques ont été réalisés sur un dispositif de barres d'Hopkinson développée spécialement pour les polymères au laboratoire ICube de Strasbourg. Les échantillons testés sont des disques de diamètre 8 mm et d'épaisseur 4 mm. La mise au point de ces essais est décrite dans [6, 11]. Les conditions expérimentales figurent dans le tableau 3. La lettre 'C' désigne l'essai de compression dynamique avec un dispositif de barres d'Hopkinson. Les essais de compression dynamiques ont été réalisés à 0°C, température discriminante préconisée par les constructeurs pour les essais dynamiques sur pièces automobiles.

Tab 1. Conditions expérimentales des essais dynamiques.

Désignation	C1	C2
Vitesse de déformation moyenne (s^{-1})	800	1200

Avant chaque essai, une très fine couche de vaseline a été déposée sur chaque éprouvette afin de minimiser les effets du frottement. Le système de barres d'Hopkinson est composé de deux barres en inox, une barre incidente et une barre réfléchie parfaitement alignées, chacune de 3 m de long et de 22 mm de diamètre. L'échantillon est positionné entre les deux barres incidente et réfléchie. Un projectile de 22 mm de diamètre et de 1m 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 l'autre barre alors que l'autre partie est réfléchie dans la barre incidente. Les ondes incidentes, transmises et réfléchies sont mesurées à l'aide de jauges de déformations collées sur les deux barres. Ces signaux sont ensuite traités afin de calculer la contrainte et la déformation nominale dans l'échantillon déformé de façon homogène.

3. Résultats et discussions

Les courbes contraintes vraies - déformations vraies pour les essais de traction quasi-statique et les essais de compression dynamique sont tracées respectivement sur les Figures 1 et 3.

Les trois références de PP recyclés présentent un comportement élasto-visco-plastique endommageable quelle que soit la vitesse de déformation. Le comportement viscoélastique a été mis en évidence par l'observation de l'évolution de la déflexion après déchargement des éprouvettes testées en flexion (non présenté ici). Lors d'un essai de traction, l'endommagement se traduit par un blanchiment du matériau. Ce phénomène est caractéristique du mécanisme de cavitation observé dans la zone utile et observé sur les éprouvettes testées en traction.

Lors de l'essai de traction T1, le PP12(V) présente un comportement typique d'un polypropylène semi-cristallin (Fig. 1a et 1b). La courbe contrainte vraie - déformation vraie peut être décomposée en trois domaines à savoir le domaine élastique et anélastique, le domaine d'écoulement plastique et le domaine de durcissement structural (Fig. 1a). Dans le premier domaine, la déformation est supposée homogène. L'apparition de fines bandes de cisaillement a été constatée juste avant le crochet associé à la contrainte au seuil d'écoulement. Peu après (à un niveau de déformation de

12% pour le PP12(V), Fig 1a), le phénomène de striction démarre et la déformation devient non-homogène. Le domaine d'écoulement correspond à la propagation de la striction le long de la longueur utile de l'éprouvette. Lorsque la striction s'est propagée sur toute la longueur de l'éprouvette, le durcissement démarre et la déformation redevient homogène. Lors de l'essai T1, nous avons atteint la limite en déplacement de la machine de traction sans avoir atteint la rupture des éprouvettes PP12(V). Cependant pour les essais T2 et T3, la rupture des éprouvettes de PP12(V) a été obtenue juste après le seuil d'écoulement (sans striction) et à des niveaux de déformation faibles entre 13% et 14%. Concernant maintenant les effets de la vitesse de déformation, le PP12 vierge devient moins ductile quand la vitesse de déformation augmente. Plus la vitesse de sollicitation augmente, plus le glissement des chaînes (mode ductile, essai T1) et la fissuration thermomécanique diminuent tandis que l'énergie élastique stockée et la probabilité d'une fracture augmentent (cas d'essai T2 et T3) [18]. Il faut noter que la rupture fragile d'un PP vierge est un phénomène fortement non linéaire et que les modes de rupture peuvent changer rapidement avec la vitesse de déformation [18]. Ceci explique la forte diminution de la ductilité observée alors que le rapport entre l'essai T1 et l'essai T2 n'est que de 10.

Le comportement typique des polypropylènes semi-cristallins a été également observé avec le PP3(R) lors des essais T1, T2 et T3 (Fig. 1c). Cependant, le seuil d'écoulement était moins prononcé que le PP12 vierge lors de l'essai T1. L'impact de la vitesse de déformation sur les propriétés mécaniques à rupture du PP3(R) est similaire à celle de PP12(V) : la rupture du PP3(R) a été obtenue uniquement lors des essais T2 et T3. Cependant, les niveaux de déformation à rupture pour le PP3(R) sont plus importants (57% pour T2 et 40% pour T3) que les niveaux de déformation à rupture obtenu par le PP12(V)). A ces niveaux de déformation, la propagation de la striction est déjà commencée. Lors des essais T1 et T2, la déformation homogène dans le domaine du durcissement structural a donné lieu à une morphologie fibrillaire. Le processus de transformation fibrillaire des lamelles de PP a été décrit dans la littérature [19]. Après le passage de la striction, les fibrilles continuent à se déformer par dépliement de chaînes et glissement inter-blocs des fibrilles. Les macromolécules s'étirent de plus en plus suivant l'axe de traction se traduisant sur la courbe par le durcissement structural.

Un thermomètre infrarouge type 'Temp 440' est utilisé durant les essais de traction afin de détecter une possible variation de la température due aux mécanismes de déformation conduisant à un endommagement. Une augmentation locale de température a été mesurée au voisinage de la zone de rupture lors de T2 et T3 pour le PP3(R) (35°C au voisinage de la zone de rupture contre 23°C sur le reste d'éprouvette).

Contrairement au PP3(R) et PP12(V), lors de l'essai T1, la rupture des éprouvettes PP10(R) a été obtenue juste après le seuil d'écoulement (pas de striction observée) et à des niveaux de déformation proche de 25% (Fig 1d). Le même comportement du PP10(R) a été observé pour les tests T2 et T3 (Fig 1d). Les particules de CaCO₃, de brome et de carbone contenus dans le PP10(R) forment des zones de concentration de contraintes initiant ainsi la fissuration et la rupture des éprouvettes.

En raison d'une grande quantité de Peroxyde introduite lors du processus de recyclage du PP54(R), ce dernier présente une structure comportant des microporosités en volume (ou en surface). Ces microporosités sont à l'origine du comportement le moins ductile du PP54(R) avec une déformation à rupture qui ne dépasse pas 11% (Fig 1e).

La figure 2 montre que l'impact de la vitesse sur les lots de PP régénérés est similaire à celui du PP vierge. L'augmentation de vitesse de déformation implique une diminution de la mobilité des chaînes moléculaires [11] ce qui peut expliquer l'augmentation du module d'élasticité avec la vitesse (Fig. 2a). Quant à la contrainte seuil, un processus secondaire des molécules peut être à l'origine de l'augmentation de la limite élastique avec la vitesse de déformation (Fig. 2b). La figure 2c montre un impact des particules rigides sur la sensibilité des propriétés à rupture. La déformation à rupture des PP10(R) et PP54(R) est moins sensible à la vitesse de déformation que du PP12(V). Cependant nous constatons que la ductilité des PP vierges et régénérés diminue quand la vitesse de déformation augmente.

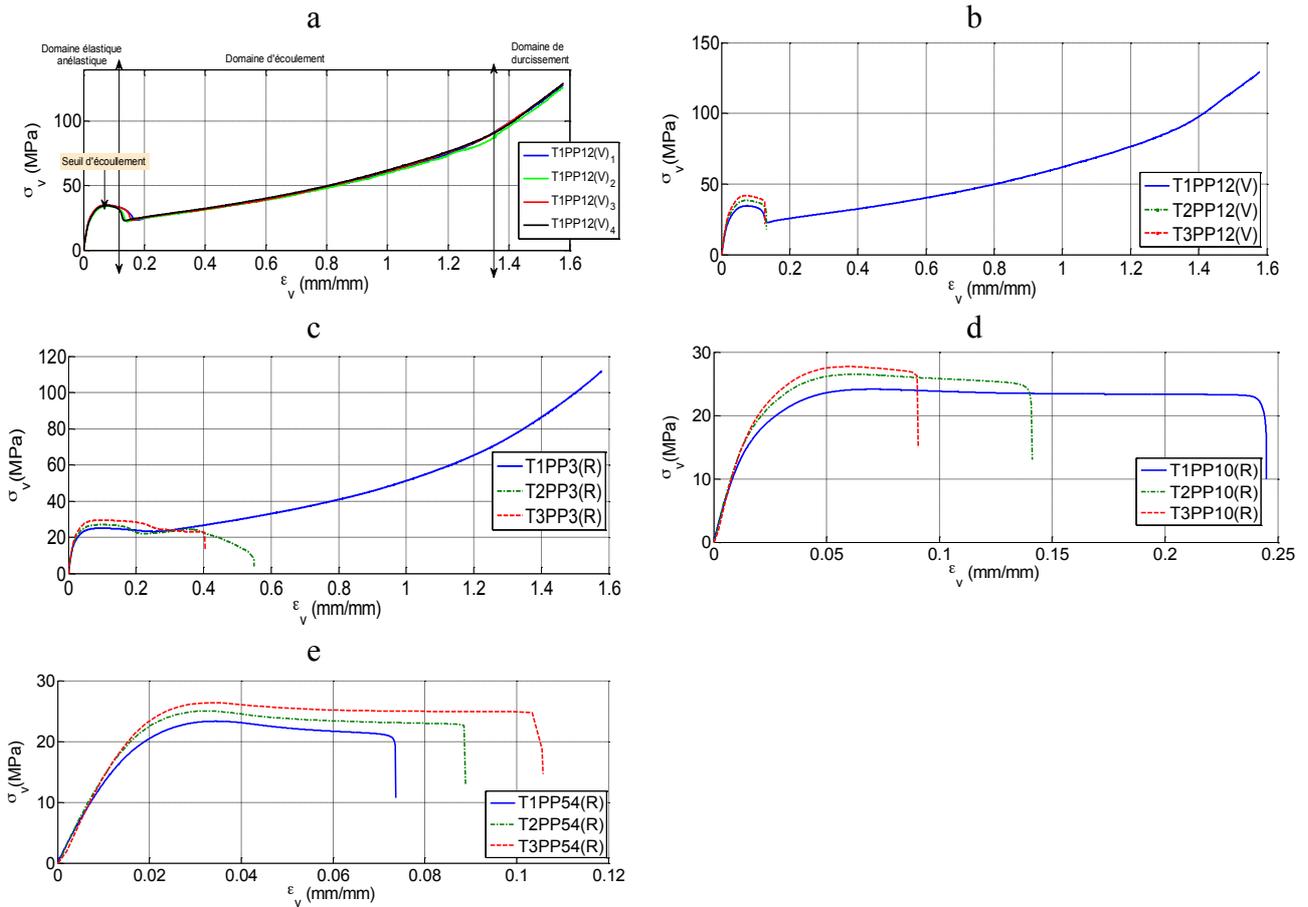


Figure 1. Influence de la vitesse de déformation sur le comportement en traction quasi statique du PP: (a) PP12(V) à la vitesse $T1=6.5 \cdot 10^{-4} s^{-1}$, (b) PP12(R) à différentes vitesses, (c) PP3(R) à différentes vitesses, (d) PP10(R) à différentes vitesses, (e) PP54(R) à différentes vitesses.

Afin d'évaluer l'influence des grandes vitesses de déformation, nous avons complété notre étude quasi-statique par une étude en dynamique basée sur des essais de compression dynamique sur le dispositif des barres d'Hopkinson.

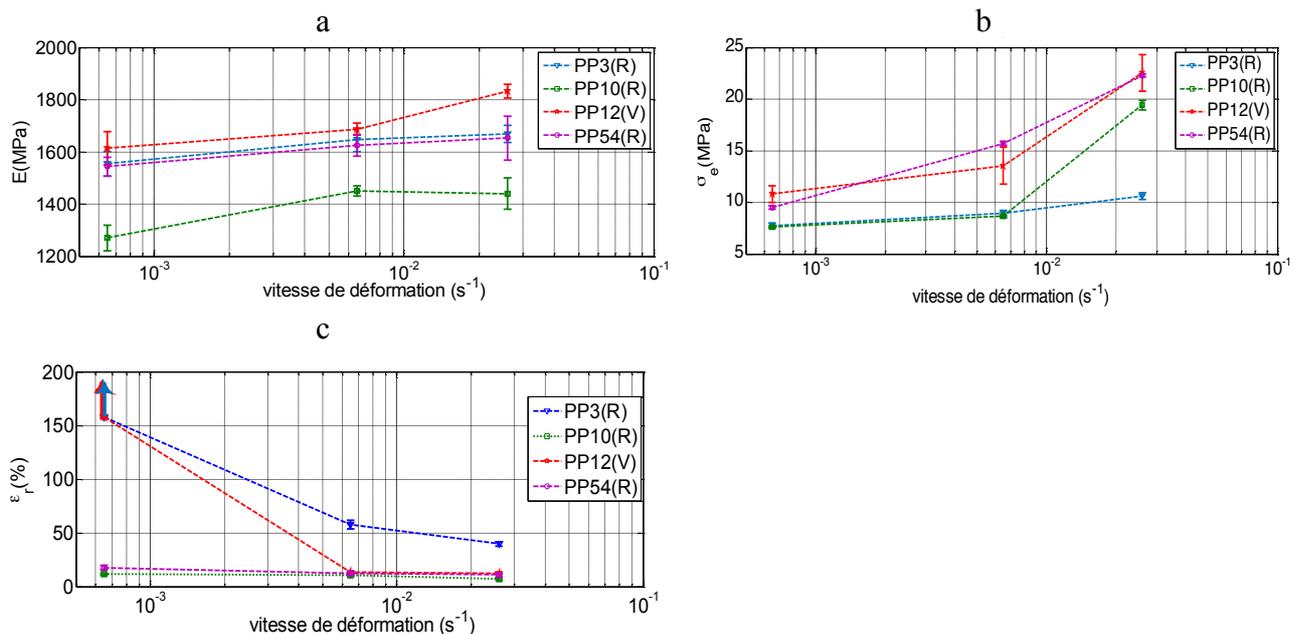


Figure 2. Influence de la vitesse de déformation sur les propriétés élastiques en traction quasi statique, (a) module d'Young, (b) contrainte limite élastique, (c) déformation à rupture

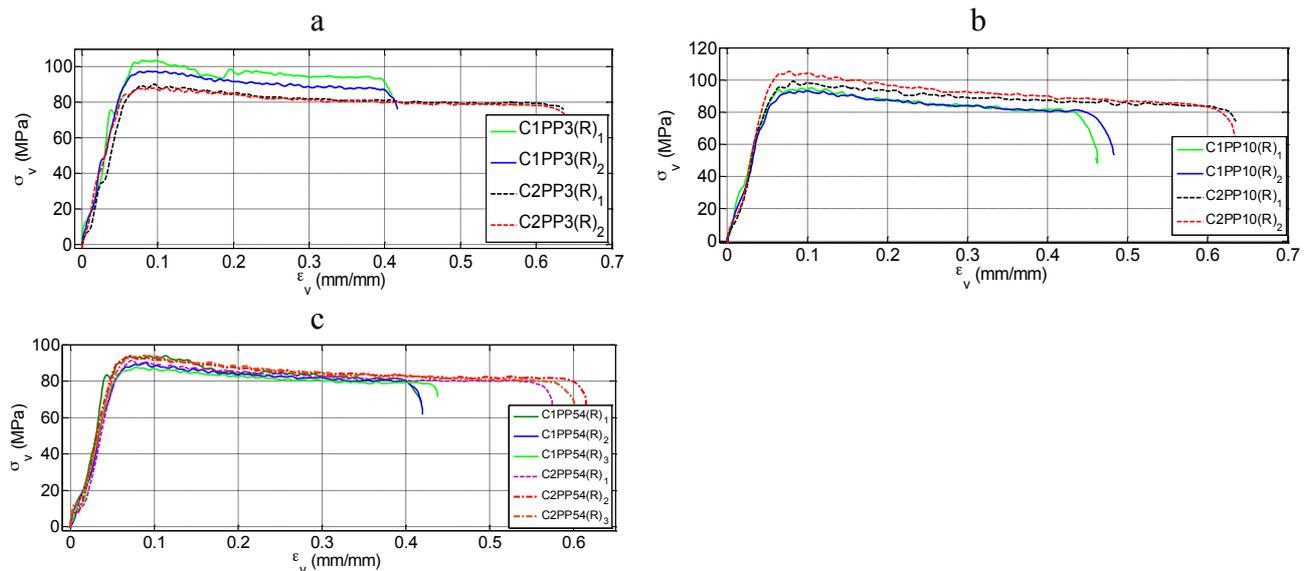


Figure 3. Courbes contraintes vraies - déformations vraies, essai de compression dynamique, C1: 800 s^{-1} , C2: 1200 s^{-1} , température 0°C : (a) PP3(R), (b) PP10(R), (c) PP54(R).

Les propriétés mécaniques dynamiques déterminées grâce aux essais de compression dynamique (Fig 3) sont le module d'élasticité et la contrainte limite élastique.

Les essais de compression dynamique montrent des modules d'élasticité et des contraintes seuils élastiques supérieurs aux valeurs obtenues en quasi-statique. Les essais de compression dynamique montrent que le module d'élasticité augmente avec la vitesse de déformation (Fig 4a). Concernant la contrainte limite élastique en dynamique, elle augmente légèrement pour le PP10 et le PP54. (Fig 4b).

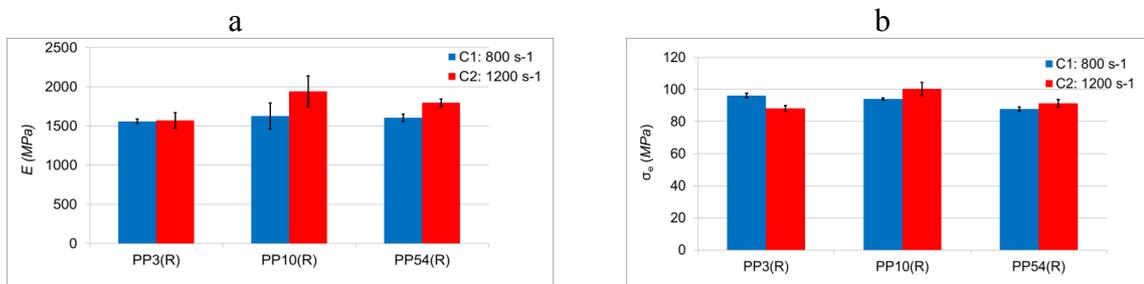


Figure 4. Influence de la vitesse de déformation sur les propriétés élastiques en compression dynamique : (a) module d'Young, (b) contrainte limite élastique.

Conclusions

L'étude de la sensibilité à la vitesse de déformation des matériaux polypropylène PP issus des broyats de recycleurs montre un comportement mécanique et des propriétés mécaniques comparables aux échantillons vierges si on n'ajoute pas de charges. Une bonne reproductibilité des essais a été observée malgré l'origine diverse des échantillons mettant en évidence l'efficacité des tris opérés par les recycleurs. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que les particules rigides de CaCO_3 , de brome ou de carbone présentes dans les PP régénérés entraînent une chute des déformations à rupture et une diminution de la sensibilité des propriétés à rupture à la vitesse de déformation en comparaison du PP vierge. Contrairement aux propriétés à rupture, la présence de charges et d'additifs ne modifie pas la sensibilité des propriétés mécaniques élastiques à la vitesse de déformation.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement la Région Alsace et Euro Métropole (ex CUS) pour le financement de cette étude. Les auteurs remercient chaleureusement toute l'équipe du projet ECOTREVE pour les riches discussions au cours des réunions de projet.

Références

1. Aurrekoetxea, J., et al., *Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene*. Journal of Materials Science, 2001. **36**(11): p. 2607-2613.
2. Bahlouli, N., et al., *Recycling effects on the rheological and thermomechanical properties of polypropylene-based composites*. Materials & Design, 2012. **33**: p. 451-458.
3. Guerrica-Echevarría, G., J.I. Eguiazábal, and J. Nazábal, *Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene*. Polymer Degradation and Stability, 1996. **53**(1): p. 1-8.
4. Luda, M.P., et al., *Regenerative Recycling of Automotive Polymer Components: Poly(propylene) Based Car Bumpers*. Macromolecular Materials and Engineering, 2003. **288**(8): p. 613-620.
5. Luda, M.P., et al., *Natural Ageing of Automotive Polymer Components: Characterisation of New and Used Poly(propylene) based Car Bumpers*. Macromolecular Materials and Engineering, 2002. **287**(6): p. 404-411.
6. Pessey, D., et al., *Polymer composites for the automotive industry: characterisation of the recycling effect on the strain rate sensitivity*. International Journal of Crashworthiness, 2008. **13**(4): p. 411-424.
7. Rogueda-Berriet, C., et al., *Mechanical Behavior of Recycled Polypropylene Composites Under Tensile, Bending, and Creep Loading: Experimental and Modeling*. Journal of Engineering Materials and Technology, 2011. **133**(3): p. 030907-030907.
8. Wang, K., et al., *Impact response of recycled polypropylene-based composites under a wide range of temperature: Effect of filler content and recycling*. Composites Science and Technology, 2014. **95**: p. 89-99.
9. Wang, K., et al., *Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends*. Polymer Degradation and Stability, 2012. **97**(8): p. 1475-1484.
10. Wang, K., et al., *Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites*. Polymer Degradation and Stability, 2013. **98**(7): p. 1275-1286.
11. Richeton, J., et al., *Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress*. International Journal of Solids and Structures, 2006. **43**(7-8): p. 2318-2335.
12. Schossig, M., et al., *Effect of Strain Rate on Mechanical Properties of Reinforced Polyolefins*, in *Fracture of Nano and Engineering Materials and Structures: Proceedings of the 16th European Conference of Fracture, Alexandroupolis, Greece, July 3-7, 2006*, E.E. Gdoutos, Editor. 2006, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 507-508.
13. El-Magd, E., *Mechanical properties at high strain rates*. Journal de Physique IV Colloque, 1994. **04**(C8): p. C8-149-C8-170.
14. Ingram, J., et al., *Effect of strain rate on tensile behavior of polypropylene and carbon nanofiber filled polypropylene*. Materials Science and Engineering: A, 2008. **489**(1-2): p. 99-106.
15. Matadi, R., et al., *High strain rate behaviour of renewable biocomposites based on dimer fatty acid polyamides and cellulose fibres*. Composites Science and Technology, 2011. **71**(5): p. 674-682.
16. Stern, C., *On the performance of polypropylene : between synthesis and end-use properties*. 2005: Enschede. p. 145.
17. Guden, M. and I.W. Hall, *High strain-rate compression testing of a short-fiber reinforced aluminum composite*. Materials Science and Engineering: A, 1997. **232**(1): p. 1-10.
18. Kausch, H.H., *Matériaux Polymères: Propriétés Mécaniques et Physiques*. 2001: Presses polytechniques et universitaires romandes.
19. Peterlin, A., *Drawing and annealing of fibrous material*. Journal of Applied Physics, 1977. **48**(10): p. 4099-4108.