

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE
M'HAMED BOUGARA
DE BOUMERDES



FACULTE DES
SCIENCES DE
L'INGENIEUR

DEPARTEMENT GENIE DES PROCEDES INDUSTRIELS

MEMOIRE

Présenté par

Mme CHERFA NASSIMA

Pour l'obtention du

MAGISTER

Spécialité : POLYMERES ET COMPOSITES

THEME

Résistance à l'impact d'un polypropylène recyclé

Soutenu le 14 Février 2007

devant le jury composé de :

Mr. MABROUK BOUABDALLAH
Mr. MOHAMED NABIEV
Mr. SEGHIR MAAMIR
Mme AICHA SERIER

Professeur ENP
Professeur UMBB
Maître de conférence UMBB
Professeur UMBB

Président
Examineur
Examineur
Rapporteur

--Boumerdes 2007--

SOMMAIRE

	page
RESUME.....	1
GLOSSAIRES ET LISTE D'ABREVIATION.....	2
LISTES DES TABLEAUX.....	4
LISTES DES FIGURES.....	5
INTRODUCTION GENERALE.....	8

Chapitre I : BIBLIOGRAPHIE

1.1. INTRODUCTION.....	10
1.2. RECYCLAGE DES POLYMERES.....	10
1.2.1. Introduction.....	10
1.2.2. Quelques données statistiques.....	10
1.2.3. Définition du recyclage.....	11
1.2.4. Le recyclage des matières plastiques.....	11
1.2.5. Sources des déchets.....	12
1.2.6. Les méthodes de recyclage	12
1.2.6.1. Réutilisation.....	12
1.2.6.2. Recyclage primaire.....	12
1.2.6.3. Recyclage secondaire.....	13
1.2.6.4. Recyclage tertiaire.....	13
1.2.6.5. Recyclage quaternaire.....	13
1.2.6.6. Recyclage sous forme de mélanges de déchets de polymères.....	14
1.2.6.7. Elimination des déchets.....	15
1.2.7. Les avantages du recyclage.....	15
1.2.8. Recyclage du polypropylène	15
1.2.9. Conclusion.....	16
1.3. LE POLYPROPYLENE.....	16
1.3.1. Introduction.....	16
1.3.2. Présentation du polypropylène.....	17

1.3.3. Stéréochimie du polypropylène.....	18
1.3.3.1. Polypropylène isotactique.....	18
1.3.3.2. Polypropylène syndiotactique.....	18
1.3.3.3. Polypropylène atactique.....	19
1.3.4. Stéréochimie et cristallinité.....	19
1.3.5. Caractéristiques du polypropylène.....	22
1.3.6. Conclusion.....	25
1.4. DEGRADATION DES POLYMERES.....	25
1.4.1. Introduction.....	25
1.4.2. Dégradation des polymères.....	25
1.4.2.1. Dépolymérisation des polymeres.....	26
1.4.2.2. Dépolymérisation du polypropylène	29
1.4.2.3. Dégradation thermique des polymères	29
1.4.2.4. Dégradation thermique du polypropylène	31
1.4.2.5. Dégradation oxydante des polymères	31
1.4.2.6. Oxydation thermique du polypropylène.....	32
1.4.2.7. Dégradation mécanique.....	35
1.4.2.7.1. Processus de dégradation mécanique.....	35
1.4.2.7.2. Dégradation durant l'extrusion.....	37
1.4.3. Conséquences de la dégradation des polymères.....	38
1.4.3.1. Effet sur la masse molaire.....	38
1.4.3.2. Effet sur les propriétés mécaniques.....	40
1.4.3.2.1. La température de transition vitreuse.....	40
1.4.3.2.2. Contrainte à la rupture.....	41
1.4.3.2.3. Résilience à la fracture.....	41
1.4.4. Conclusion.....	41
Chapitre II : METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	
2.1.INTRODUCTION.....	43
2.2. ELABORATION DES RECYCLATS ET MELANGES DE RECYCLATS / PP	
VIERGE.....	43
2.2.1. Caractéristiques techniques du polypropylène	43
2.2.2. L'extrusion.....	45
2.2.2.1. Principe mécanique.....	45

2.2.2.2. Principe thermique.....	46
2.2.2.3. Caractéristiques de l'extrudeuse.....	47
2.2.2.4. Paramètres d'extrusion retenus.....	47
2.2.3. Granulation.....	48
2.2.4. Moulage.....	48
2.2.4.1. Moule.....	48
2.2.5. Elaboration des recyclats	49
2.2.6. Elaboration des mélanges de recyclats/polypropylène vierge.....	50
2.3. METHODES D'ANALYSE DES PROPRIETES DES RECYCLATS ET DES MELANGES DE RECYCLAS.....	50
2.3.1. Spectroscopie à infrarouge.....	50
2.3.1.1. Principe.....	50
2.3.1.2. Méthodes expérimentales.....	51
2.3.1.3. Analyse par réflexion totale atténuée.....	51
2.3.1.4. Caractéristiques spectroscopique du polypropylène.....	53
2.3.1.5. Spectromètre à infrarouge.....	56
2.3.2. Analyse de l'écoulement et analyse mécanique des recyclats et des mélanges de recyclats.....	57
3.3.2.1. Introduction	57
2.3.2.2. L'indice d'écoulement.....	57
2.3.2.3. Essai de traction.....	58
2.3.2.4. Essai de l'impact.....	61
Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION DES RESULTATS	
3.1. INTRODUCTION.....	63
3.2. ANALYSE SPECTRALE.....	64
3.2.1. Introduction.....	64
3.2.2. Effet du nombre de cycles.....	64
3.2.3. Effet de mélange des recyclats et polypropylène vierge.....	66
3.2.3.1. Mélanges du recyclat R1	66
3.2.3.1. Mélanges du recyclat R2.....	68
3.2.3.1. Mélanges du recyclat R3.....	70
3.2.3.1. Mélanges du recyclat R4.....	71

3.2.3.1. Mélanges du recyclat R5.....	73
3.2.4. Effets sur la cristallinité.....	75
3.2.5. Conclusion.....	77
3.2. PROPRIETES D'ÉCOULEMENT ET PROPRIETES MECANIQUES.....	78
3.3.1. Introduction.....	78
3.3.2. Propriétés d'écoulement.....	78
3.3.2.1. Effet du nombre de cycles.....	78
3.3.2.2. Effet du mélange avec le polypropylène vierge.....	80
3.3.3. Propriétés mécanique.....	81
3.3.3.1. Test de traction.....	81
3.3.3.1.1. Contrainte au seuil d'élasticité.....	81
3.3.3.1.1.1. Effet du nombre de cycles.....	81
3.3.3.1.1.2. Effet des mélanges avec le polypropylène vierge.....	82
3.3.3.1.2. Contrainte à la rupture.....	83
3.3.3.1.2.1. Effet du nombre de cycles	83
3.3.3.1.2.2. Effet des mélanges avec le polypropylène vierge.....	84
3.3.3.1.3. Le module de Young.....	85
3.3.3.1.3.1. Effet du nombre de cycles.....	85
3.3.3.1.3.2. Effet des mélanges avec le polypropylène vierge.....	86
3.3.3.1.4. L'allongement à la rupture.....	87
3.3.3.1.4.1. Effet du nombre de cycles.....	88
3.3.3.1.4.2. Effet des mélanges avec le polypropylène vierge.....	89
3.3.3.2. Test de l'impact.....	90
3.3.3.2.1. Effet du nombre de cycles.....	90
3.3.3.2.2. Effet des mélanges avec le polypropylène vierge	91
3.3.4. Conclusion.....	92
 CONCLUSION GENERALE.....	 94
ANNEXES.....	96
BIBLIOGRAPHIE.....	112

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire des revêtements, matériaux et environnement de l'Université de Boumerdes UMBB.

Tout d'abord, mes sincères remerciements sont adressés à Madame SERRIER AICHA, Professeur à l'université de Boumerdes et directrice du laboratoire des revêtements, matériaux et environnement, qui a proposé et dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour s'être montrée disponible et présente durant ces trois années. Sa rigueur ainsi que son intérêt pour ce travail ont été réels et particulièrement appréciables.

Je tiens à remercier monsieur Mebrouk BOUABDALLAH, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de soutenance de ce mémoire.

Je suis reconnaissante à messieurs : Mohamed NABIEV professeur à la faculté des hydrocarbures et de la chimie de l'UMBB et Seghir MAAMIR, maître de conférence à la faculté des sciences de l'ingénieur de l'UMBB d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être examinateurs.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur BENLEFKI, Maître assistant à la FSI de l'université de Boumerdes, à Mademoiselle MANSOUR Salima, Directrice technique à la SAEI de Oued Essemar, et à Monsieur Abderrahmane, technicien à la SAEI, pour leur collaboration et aide à la réalisation des éprouvettes.

Je tiens à remercier Monsieur AMEZIANE et ses collaborateurs, pour leur chaleureux accueil au niveau du CNTC de Boumerdes et mise en ma disposition des appareils de découpe et de traction.

Je remercie Mademoiselle KOBBI, Chef de département des polymères et composites de l'université de Sétif, ainsi qu'aux techniciens du laboratoire de m'avoir fait confiance et permis d'utiliser l'extrudeuse et le granulateur.

Je tiens aussi à remercier Monsieur DEBOUCHA Saïd et Madame Menasria Naima pour leur bon accueil au sein de l'ENPC d'El Harrach.

Je remercie tous les membres et personnel du laboratoire pour leurs soutien, sympathie et l'atmosphère cordiale qu'ils ont su faire régner durant ces trois années. Une pensée toute particulière est adressée à Mademoiselle BECHARI Samira pour avoir toujours été présente et disponible.

Enfin, je dédie ce mémoire à mes soutiens de tous les instants : mes parents, à mon mari, Boudissa noureddine, qui est bien plus qu'un soutien incomparable et à mes filles : Naila, Amira et Nouara.

Nassima

RESUME

Les effets du recyclage du polypropylène sur ses propriétés mécaniques et écoulement sont étudiés dans le présent mémoire. Les propriétés mécaniques (choc et tension) et l'écoulement du polypropylène recyclé sont évalués et comparés à ceux du polypropylène vierge. L'objectif principal de cette étude est d'explorer la possibilité d'utiliser le polypropylène recyclé pour le recouvrement de ses propriétés d'avant le recyclage pour en faire un produit ayant des propriétés qui soient acceptables et cela en incorporant différent taux de polypropylène vierge. La spectroscopie à infrarouge a montré une dégradation par rupture de chaînes et apparition de groupement carbonyle après chaque cycle de recyclage. Cela peut expliquer l'augmentation de l'indice d'écoulement et la détérioration des propriétés mécaniques des recyclas. L'introduction du polypropylène vierge dans les recyclas améliore les propriétés mécaniques et augmente l'indice d'écoulement des mélanges.

Basé sur ces résultats, il est conclu que le polypropylène peut prétendre à d'autres utilisations après recyclage en lui incorporant du polypropylène vierge.

I.2. GLOSSAIRE & LISTE D'ABREVIATION :

A. Glossaire

Amorphe :	Les polymères sont amorphes s'il n'existe aucun arrangement régulier parmi leurs chaînes.
Compatibilité :	Aptitude à constituer un mélange homogène, comme l'alcool et l'eau ; l'eau et l'huile, en revanche, sont incompatibles.
Contrainte (stress) :	Action extérieure sur un matériau (traction, compression), c'est le rapport F/S , force appliquée par unité de surface exprimé en MPa (MN/mm ²)
Cristallin :	Les polymères sont cristallins si leurs chaînes sont alignées comme des crayons neufs dans une boîte. Elles sont aussi solidement liées par des interactions intermoléculaire.
Déformation (strain) :	Différence de forme du matériau avant et après l'application d'une contrainte, adimensionné ($\Delta l/l$: allongement/longueur).
Déformation élastique (elastic strain) :	Déformation réversible du matériau. Quand les forces sont appliquées sur l'objet, celui-ci change de forme, mais retrouve sa forme initiale quand les forces extérieures sont retirées (ex : caoutchouc).
Déformation plastique (plastic strain) :	Déformation irréversible du matériau (ex : pâte à modeler).
Ductile (ductile) :	Se dit d'un matériau qui peut être étiré sans se rompre.
Extrudeuse	Appareil de mise en œuvre des matières polymériques . Le principe est une vis qui tourne dans un cylindre et pousse le polymère vers une filière donnant des profilés.
Extrusion :	Processus consistant à faire passer du plastique fondu par une extrudeuse
Fragile (brittle) :	Se dit d'un matériau qui se casse facilement (cas du verre). S'oppose à ductile. Le matériau fragile ne présentant pas de domaine plastique , la rupture se produit

	alors que les déformations sont <u>élastiques</u> .
Limite d'élasticité (elastic limit) :	Contrainte à partir de laquelle un matériau rentre dans la zone plastique.
Mélange /mélanger :	Produit/ procédé consistant à associer des produits ensemble.
Module d'Young E (young modulus):	Facteur de proportionnalité entre la contrainte et la déformation : σ (contrainte) = E * ε (déformation).
Moule /moulage :	Cavité préformée dans laquelle les pièces en plastiques sont formées. Après refroidissement, le moulage garde la forme du moule.
Polymère :	Matériau organique composé d'une masse moléculaire importante dans laquelle un motif, le monomère, est répété un grand nombre de fois. Dans la plupart des plastiques, la chaîne principale est faite d'atome de carbone. Les polymères sont presque toujours mélangés avec des additifs avant utilisation. Plastique = polymère + additifs.
Recyclage	Toute méthode extraction de valeur en forme d'énergie ou matière à partir de déchets à n'importe quel moment du cycle de vie d'un produit peut être incluse dans la définition du recyclage
Recyclat	Un recyclat est matériau qui subit un recyclage (remis en œuvre)
Rhéologie :	Branche de la physique qui étudie la viscosité, la plasticité, l'élasticité et l'écoulement de la matière.
Température de transition vitreuse :	Température à laquelle les chaînes des polymères passent d'un état figé à un état vibrationnel.
Thermoplastique :	Polymère qui se ramollit à l'exposition de la chaleur (la température de ramollissement dépend du plastique) et reprend sa forme normale lorsqu'il est refroidi à la température ambiante.

B. Liste d'abréviation

Symbole	Désignation
Mn	Masse molaire moyenne en nombre
Mw	Masse molaire moyenne en masse
Mz	Masse molaire moyenne en viscosité
MWD	Distribution de la masse molaire
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PE	Polyéthylène
PET	Polyéthylène téréphtalique
PP	polypropylène
PS	Polystyrène
PVC	Polyvinyle chloré
R•	Radical libre
RF	Renforcé par des Fibres
σ	Contrainte de déformation

Listes des tableaux

Tableau 1 : Évolution de la production mondiale de matériaux.....	11
Tableau 2 : Le PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) des polymers les plus courants et d'autres matériaux.....	14
Tableau 3 : Influence de l'indice de fluidité sur les propriétés en traction.....	23
Tableau 4 : Propriétés au choc en fonction de l'indice de fluidité.....	24
Tableau 5 : Les principales propriétés et le coût relatif de quelques polymers commercialisés.....	24
Tableau 6: Grandeurs caractéristiques de la dégradation thermique du polypropylène.....	30
Tableau 7 : Caractéristiques du polypropylène utilisé.	44
Tableau 8 : Les pics correspondant aux phases cristalline et moyenne du polypropylène isotactique avec références	54
Tableau 9 : Configuration du spectromètre utilisée.....	56
Tableau 10. Désignation de recyclats.....	96
Tableau 11 : Formulations des mélanges du recycla R1.....	96
Tableau 12 : Formulations des mélanges du recycla R2.....	97
Tableau 13 : Formulations des mélanges du recycla R3.....	97
Tableau 14 : Formulations des mélanges du recycla R4.....	98
Tableau 15 : Formulations des mélanges du recycla R5.....	98
Tableau 16 : L'indice d'écoulement du polypropylène vierge, des recyclas R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.....	102
Tableau 17 : La contrainte de Young du polypropylène vierge, des recyclas R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.....	103
Tableau 18 : La contrainte à la rupture du polypropylène vierge, des recyclas R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.....	104
Tableau 19 : L'allongement à la rupture du polypropylène vierge, des recyclas R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.....	105
Tableau 20 : Le module de Young du polypropylène vierge, des recyclas R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.....	106
Tableau 21: La résilience au choc du polypropylène vierge, des recyclas R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.....	107
Tableau 23 : Dimensions normées des gradeurs.....	110

Listes des figures

Fig 1 : Schéma de la configuration isotactique du polypropylène.....	18
Fig.2 : Schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène.....	19
Fig.3 : Schéma de la configuration atactique du polypropylène.....	19
Fig.4 :Illustration schématique de l'organisation des chaînes dans la sphérolite du polypropylène.....	21
Fig.5 : Les trois majeurs types de cristallinité des polymers.....	21
Fig.6 : Les agents affectant la dégradation.....	26
Fig.7 : Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statique.....	27
Fig. 8: La formation radicalaire du polypropylène.....	30
Fig.9 : Les réactions après traitement thermique du polypropylène.....	31
Fig.10 : Distribution des charges sur les différentes chaînes au cours de l'étirement.....	36
Fig.11 : Modèle de Zurkov pour la formation de zones de rupture submicroscopique.....	36
Fig.12 : Les facteurs affectant la dégradation thermo mécanique.....	38
Fig. 13 : Allure des variations de masse lors de la thermo-oxydation du PP	40
Fig14. La géométrie de la vis d'extrudeuse.....	45
Fig15 . Le schéma d'une extrudeuse monovis.....	46
Fig.16 : La fusion du polymère dans le canal de la vis.....	47
Fig. 17 : Moule utilisé pour la préparation des plaques.....	48
Fig.18: Schéma des cycles préparation des échantillons.....	49
Fig. 19 : Elément de réflexion interne dispositif ATR.....	52
Fig.20 : Le spectre à infrarouge du polypropylène vierge	53
Fig. 21 : Shéma représentant un gradeur.....	57
Fig. 22 : schéma de l'échantillon pour l'essai de traction	59
Fig. 23 : Propriétés mécaniques issues de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte.....	60
Fig .24 : Schéma de l'échantillon pour l'essai de choc	62
Fig. 25 : Spectre infrarouge ATR du polypropylène vierge et des recyclas R1, R2, R3, R4, et R5 dans la région de transmission 2700-3000cm-1.....	65
Fig. 26 : Spectre infrarouge ATR du polypropylène vierge et des recyclas R1,	

R2, R3, R4, et R5 dans la région de transmission 1600-1800 cm-1.	66
Fig. 27 : Spectre infrarouge ATR du recycla R1 et ses mélanges BR1 25, BR1 50 et BR1 75 dans la région de transmission 2700-3000cm-1.....	67
Fig. 28 : Spectre infrarouge ATR du recycla R1 et ses mélanges BR1 25, BR1 50 et BR1 75 dans la région de transmission 1600-1800cm-1.....	68
Fig. 29 : Spectre infrarouge ATR du recycla R2 et ses mélanges BR2 25, BR2 50 et BR2 75 dans la région de transmission 2700-3000cm-1.....	69
Fig. 30 : Spectre infrarouge ATR du recycla R2 et ses mélanges BR2 25, BR2 50 et BR2 75 dans la région de transmission 1600-1800cm-1.....	70
Fig. 31 : Spectre infrarouge ATR du recycla R3 et ses mélanges BR3 25, BR3 50 et BR3 75 dans la région de transmission 2700-3000cm-1.....	71
Fig. 32 : Spectre infrarouge ATR du recycla R3 et ses mélanges BR3 25, BR3 50 et BR3 75 dans la région de transmission 1600-1800cm-1.....	71
Fig. 33 : Spectre infrarouge ATR du recycla R4 et ses mélanges BR4 25, BR4 50 et BR4 75 dans la région de transmission 2700-3000cm-1.....	72
Fig. 34 : Spectre infrarouge ATR du recycla R4 et ses mélanges BR4 25, BR4 50 et BR4 75 dans la région de transmission 1600-1800cm-1.....	73
Fig. 35 : Spectre infrarouge ATR du recycla R5 et ses mélanges BR5 25, BR5 50 et BR5 75 dans la région de transmission 2700-3000cm-1.....	74
Fig. 36 : Spectre infrarouge ATR du recycla R5 et ses mélanges BR5 25, BR5 50 et BR5 75 dans la région de transmission 1600-1800cm-1.....	75
Fig. 37 : Spectre infrarouge ATR du polypropylène vierge montrant les pics à 998 et 973 cm-1.....	76
Fig. 38 : Rapport Ac/Amoy du polypropylène vierge, de ses recyclats et mélanges (recyclas + polypropylène vierge)	77
Fig. 39 : L'indice d'écoulement du polypropylène vierge et de ses recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5.....	79
Fig. 40 : L'indice d'écoulement du polypropylène vierge, des recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vierge.....	80
Fig. 41 : La contrainte de Young du polypropylène vierge et des recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5	82
Fig. 42. La contrainte de Young des recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vierge.....	83

Fig. 43 : La contrainte à la rupture du polypropylène vierge et des recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5	84
Fig. 44. La contrainte à la rupture des recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vierge.....	85
Fig. 45 : Le module de Young du polypropylène vierge et des recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5	86
Fig. 46 : Le module de Young du polypropylène vierge , des recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vierge.....	87
Fig. 47 : La contrainte de Young du polypropylène vierge et des recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5	88
Fig.48 :L'allongement à la rupture du polypropylène vierge , des recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vierge.	89
Fig. 49 : La résilience au choc du polypropylène vierge et des recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5	91
Fig. 50 : La résilience au choc des recyclas : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vierge.....	92
Fig. 51 : Spectre infrarouge ATR du polypropylène vierge et des recyclas R1, R2, R3, R4, et R5 dans la région de transmission 600-4000cm-1.....	99
Fig. 52 : Spectre infrarouge ATR du recycla R1 et ses mélanges BR1 25, BR1 50 et BR1 75 dans la région de transmission 600-4000cm-1.....	99
Fig. 53 : Spectre infrarouge ATR du recycla R2 et ses mélanges BR2 25, BR2 50 et BR2 75 dans la région de transmission 600-4000cm-1.....	100
Fig. 54 : Spectre infrarouge ATR du recycla R3 et ses mélanges BR3 25, BR3 50 et BR3 75 dans la région de transmission 600-4000cm-1.....	100
Fig.55 : Spectre infrarouge ATR du recycla R4 et ses mélanges BR4 25, BR4 50 et BR4 75 dans la région de transmission 600-4000cm-1.....	101
Fig. 56 : Spectre infrarouge ATR du recycla R5 et ses mélanges BR5 25, BR5 50 et BR5 75 dans la région de transmission 600-4000cm-1.....	101
Fig.57 : Schéma d'une vis d'extrudeuse.....	108
Fig. 58 : Image des grains obtenus après granulation des recyclas.....	108
Fig. 59 : La presse de moulage utilisée.....	109
Fig. 60 : Schéma de l'appareil de mesure de l'indice d'écoulement	109
Fig. 61 : L'appareil du test de l'impact(choc charpy)	110

INTRODUCTION GENERALE

Les matières plastiques sont considérées comme des matériaux candidats extrêmement importants au recyclage pour deux raisons principales :

- premièrement, la demande d'utiliser de la matière plastique de plus en plus importante dans la vie courante. Cette demande ne cesse d'augmenter, le recyclage des plastiques devient nécessaire.
- deuxièmement, les procédés de récupération des plastiques répondent aux mesures prescrites pour promouvoir la réduction des déchets à la source et le recyclage des produits manufacturés.

La possibilité d'utiliser les matériaux recyclés et leur injection dans la chaîne de fabrication de produits relativement de bonne qualité dépend du comportement mécanique et rhéologique du polymère recyclé. L'objectif de cette étude consiste à cerner les modifications subies par le matériau recyclé durant son recyclage.

Le plan de travail comporte trois chapitres, les annexes et les références bibliographiques.

Le premier chapitre est consacré aux généralités : le glossaire, abréviations ainsi que l'objectif principal et le plan de travail du mémoire.

Le deuxième chapitre relate une synthèse bibliographique. Nous avons présenté quelques notions sur le recyclage, quelques aspects de la morphologie du polypropylène isotactique ainsi que la dégradation des polymères en général et celle du polypropylène en particulier.

Le troisième chapitre est consacré à l'élaboration des recyclas, de leurs mélanges avec le polypropylène vierge et aux différentes techniques utilisées pour la caractérisation physico-chimique et l'évaluation des propriétés mécaniques.

Le quatrième chapitre illustre les résultats expérimentaux et la discussion de ces résultats.

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel de cette étude et des recommandations.

1.1. INTRODUCTION :

Les matières plastiques occupent une partie importante de la vie moderne. Voitures, ordinateurs, biberons, téléphones, vêtements, emballages; aucun aspect de nos sociétés n'a été épargné par les plastiques. Leurs versatilités en termes de propriétés physiques et formabilité unique, qui rend le mot plastique tellement approprié, les ont rendues ubiquitaires. Avec la diversification de leurs utilisations et la baisse de leurs prix, les matières plastiques deviennent le symbole de la disponibilité dans le consumérisme et donc l'objet inévitable de la conscience publique de l'issue environnementale. Les plastiques ou les polymères organiques sont aujourd'hui la troisième composante de la science des matériaux avec les métaux et les céramiques. Leurs productions ne cessent d'augmenter. L'une des plus attractives propriétés de plusieurs structures polymériques est leurs caractéristiques mécaniques spécifiques.

Les matériaux synthétiques représentent, une partie de la chimie dans leur synthèse, une partie de la physique dans leur caractérisation et propriétés et une partie de l'ingénierie dans leur mise en œuvre (processing) et leur production.

1.2. RECYCLAGE DES POLYMERES

1.2.1. Introduction

Les matières plastiques ont un effet sur l'environnement durant toute les étapes de leurs vies, comme matière première de mise en œuvre, comme produit manufacturé, comme produit recyclé ou remanufacturé et majoritairement comme déchets [1].

Certaines mesures réglementaires sont actuellement prises pour encourager et d'autres pour imposer le recyclage en vue de conserver les ressources naturelles pour les générations futures dans des perspectives de développement durable. D'où la nécessité de trouver des techniques non polluantes de recyclage de ces matériaux polymères. Dans ce chapitre, un résumé des enjeux concernant le recyclage et la valorisation des déchets est proposé, ainsi que les solutions préconisées pour sa réalisation pratique [2].

1.2.2. Quelques données statistiques

Du maillot de bain aux pare-chocs automobiles en passant par l'emballage, l'agriculture, l'électroménager, la construction, les objets de loisirs, le plastique est

partout. Le plastique est le matériau phare de la génération 2000 et, plus encore, de celle qui va suivre. Le plastique a pratiquement gagné toutes les batailles et s'apprête à en gagner de nouvelles.

Le plastique a connu un développement foudroyant, sans comparaison avec celui des autres matériaux.

Matériau	1980	1985	1990	1995	1997
Acier	716	721	770	752	794
Aluminium	16	17	19	20	21
Plastique	48	68	92	122	134

Tableau1 : Évolution de la production mondiale de matériaux en millions de tonnes.

La production mondiale des matières plastiques ne cesse de croître. Mais leur *seul problème, c'est leur image*". Cette image est liée à leur élimination. Car, léger, le plastique s'envole au premier coup de vent, jonche les fonds marins tuant la faune et la flore marine et les bords des routes. A titre d'illustration, 100 millions de tonnes de plastique permettraient d'emballer la terre dans un film de 1 µm d'épaisseur [3] Un sac plastique, un gobelet ou une assiette a une durée de vie de plusieurs centaines d'années. Quand il n'est pas récupéré, le plastique est un désastre. Quand il l'est, le plastique est, dans la très grande majorité des cas, mis en décharge ou brûlé. La mise en décharge étant prohibée, et l'incinération rendue plus difficile car très toxique.

1.2.3. Définition du recyclage

Le recyclage peut être défini comme recouvrement ou réutilisation des matériaux ou articles. En d'autre mots toute méthode extraction de valeur en forme d'énergie ou matière à partir de déchets à n'importe quel moment du cycle de vie d'un produit peut être incluse dans la définition. C'est la **VALORISATION** des déchets.

1.2.4. Le recyclage des matières plastiques

Bien que certains matériaux que nous utilisons depuis des centaines années soient

recyclés, les plastiques n'ont été commercialisés en grandes quantités que depuis la deuxième guerre mondiale, c'est la principale raison pour laquelle la technologie du recyclage des plastiques n'en est qu'aux premiers stades de son développement.

Bien entendu, l'intérêt porté au recyclage des matières plastiques peut être lié à la diminution des ressources mondiales en matières premières et l'augmentation de leur prix liés à la flambée des prix du pétrole d'une part et d'autre part à la législation concernant la protection de l'environnement.

1.2.5. Sources des déchets plastiques :

Il existe deux principales sources de déchets plastiques :

- Les déchets issus de sous produits industriels qui sont souvent des résidus de leur mis en œuvre. Leur composition est connue du fabricant donc facile à collecter car les stocks sont homogènes, non pollués et facilement identifiables. Ces déchets peuvent être directement recyclés par le producteur.
- Les déchets de post consommation. Ils sont principalement collectés dans les ordures ménagères et industrielles non plasturgistes. Ces matériaux sont généralement pollués mélangés et incompatibles entre eux, ce qui rend difficile leur simple mélange ou compactage pour en faire de nouveaux produits. Ce problème trouvera certainement sa solution dans les nouvelles techniques d'identification des déchets par soit les symboles frappés sur produits ou par code barre collés ou imprimés sur produits.

1.2.6. Les différentes méthodes de recyclage

Les méthodes de recyclage ou valorisation des déchets plastiques peuvent être divisées en quatre catégories:

1.2.6.1. Réutilisation :

Le produit sera utilisé tel quel dans la même ou différente application.

1.2.6.2. Recyclage primaire ou le recyclage mécanique :

Il désigne la mise en œuvre du matériau dans la même forme et de même valeur industrielle. Cela concerne les déchets d'usine lors de la fabrication des produits et

aussi un autre recyclage primaire dit " recyclage en cercle fermé" dans lequel un même produit est collecté et recyclé dans le même produit [4] tel quel ou après modification chimique [5], c'est l'exemple des caisses de batterie en polypropylène très utilisé ces dernières décennies [4]. Le recyclage primaire apparaît de loin comme la meilleure solution pour le traitement des déchets solides puisqu'il n'est pas de nature destructive [6 –8] .

1.2.6.3 Recyclage secondaire :

Il désigne la réutilisation (reprocessing) du matériau d'un produit de moindre valeur industrielle. Les deux exemples les plus connus étant la fabrication des sacs poubelles et des poubelles à base de matériaux recyclés.

1.2.6.4 Recyclage tertiaire :

Ce recyclage est aussi appelé valorisation énergétique. Il consiste en la décomposition chimique vers les éléments basiques (son monomère, oligomère ou combustible), réutilisables dans les raffineries, la pétrochimie et la chimie. Cela peut aboutir à de nouvelles matières plastiques ou du combustible. [9-10]

On distingue quatre méthodes [11] :

- **La pyrolyse :** la décomposition des molécules par chauffage sous vide. Ce procédé conduit à des hydrocarbures liquides ou gazeux utilisables ultérieurement dans les raffineries.
- **L'hydrogénation :** c'est le traitement par l'hydrogène et la chaleur des macromolécules qui sont craquées en huiles carbonées utilisables dans les raffineries et les usines de produits chimiques.
- **La gazéification :** les plastiques sont chauffés en présence d'air ou d'oxygène. Le gaz de synthèse résultant est constitué de monoxyde de carbone et d'hydrogène qui peut être utilisable dans la production de méthanol, d'ammoniac ou comme agent réducteur dans la production d'acier.

1.2.6.5 Recyclage quaternaire :

Appelé aussi la valorisation énergétique, ce procédé de recyclage des déchets plastiques désigne l'incinération (combustion totale) des matériaux pour la

production de chaleur ou électricité ou sans récupération d'énergie. Les déchets plastiques constituent un apport calorifique non négligeable qui peut être valorisé par récupération de la chaleur produite utilisable sous forme d'énergie électrique.

Le tableau 2 représente le PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) des polymères les plus courants ainsi que celui d'autres matériaux et matières en comparaison :

MATERIAU – MATIERE	PCI Matériau pur (en MJ/Kg)	PCI Déchets (en MJ/Kg)
PP	44	24
PE	43	22
PS	40	22
PET	22	12
PVC	17	9
Fioul domestique	44	
Aluminium fin	31	25
Houille	29	
Papier carton	16	8
Bois	16	

Tableau 2 : Le PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) des polymères les plus courants et d'autres matériaux [12].

Cependant, la dégradation de la plupart des matériaux plastiques peut dégager des composés toxiques (acides chlorhydrique, acide nitrique, acide sulfurique...) de part la structure du polymère de base (polychlorure de vinyle, polyamide, caoutchoucs...) ou d'autre part de la structure de ses adjuvants.

1.2.6.6. Recyclage sous forme de mélanges de déchets de polymères :

Il peut s'avérer pratiquement (séparation délicate) ou économiquement (diminution du coût de recyclage en évitant l'étape de tri) intéressant de recycler les déchets plastiques sous forme de mélanges contenant deux polymères ou plus. Leur problème consiste en fait que les polymères sont généralement incompatibles [2]. Les

propriétés des mélanges sont souvent de fait peu ou pas intéressantes car elles sont beaucoup plus faibles que celles des polymères qui les composent.

Les applications classiques de ces mélanges sont généralement pour la fabrication des pièces ne nécessitant pas des propriétés élevées ou pour des pièces massives [13].

1.2.6.7. Elimination des déchets :

Elle désigne l'élimination des déchets sans recouvrement d'aucune valeur intrinsèque. Ceci est bien sûr le plus mauvais choix pour la sauvegarde de l'environnement sachant que les plastiques ne sont pas biodégradables, donc ils occuperont pour très longtemps un volume de plus en plus grandissant dans les décharges publiques. Pour ne citer que cet effroyable exemple de sacs plastiques qui par leur légèreté voyagent jusqu'au rivages puis occupent les fonds des mers asphyxiant la faune marine.

1.2.7. Les avantages du recyclage

Les experts ont identifié deux avantages majeurs attribués au recyclage [13] :

1. la réduction de l'espace de décharge
2. diminution des émissions des gaz des décharges et des incinérateurs

1.2.8. Recyclage du polypropylène

Le succès du polypropylène est dû à la versatilité de ses propriétés qui entraîne une diversité d'utilisation. D'ailleurs le polypropylène est utilisé pour les moulages industriels et automobiles, les tuyaux, les grands et petits conteneurs comme les emballages des produits chimiques qu'ils soient domestiques ou autres, les caisses de batterie d'automobiles, etc. Il peut être noté ici que pour ces utilisations la réutilisation dans le même produit ne représente aucun problème sanitaire [14].

L'effet des recyclages multiples sur les propriétés du polypropylène est dû aux contraintes thermomécaniques subies lors de leur mise en forme, les polymères ont tendance à se dégrader. Le polypropylène subit principalement des coupures de chaînes. Cette dégradation entraîne une modification des propriétés mécaniques et rhéologiques du recyclât [15].

Le problème du recyclage du polypropylène est la réduction de son MFI (Indice d'écoulement) qui le rend d'un grade inférieur. Son application doit donc être

modifiée . Pour pallier à cela différentes approches peuvent être suivies :

- application alternative : changer de destination d'utilisation. Par exemple d'un polypropylène destiné à l'extrusion à un polypropylène recyclé destiné à l'injection ou la compression.
- Mélange : mélanger le polypropylène recyclé à d'autres polymères. Mais ces mélanges sont en général destinés à des applications ne tenant pas compte de la défaillance mécanique due à une possible incompatibilité [2].
- Mélange avec le polypropylène vierge: des études similaires ont été élaborées pour le polyéthylène [16].

1.2.9. Conclusion

Le polypropylène est un polymère dont la consommation mondiale est très importante. De ce fait , il fait partie des composants majoritaires des déchets plastiques et peut être retenu comme matériau 'type' pour développer des méthodes de recyclage conduisant à des produits d'intérêt économique.

Le recyclage mécanique de ce matériau, procédé non destructif, apparaît comme meilleure solution pour le traitement de ses déchets. Ses avantages sont pluriels, aussi bien sur le plan écologique (réduction des diverses pollutions) qu'économique (récupération d'une part des matériaux achetés en devises)

1.3. LE POLYPROPYLENE

1.3.1. Introduction

Les polypropylènes ont été produits avant 1950 dans la forme d'une huile visqueuse. Les propriétés de cette huile à température ambiante n'exhibaient pas de propriétés intéressantes pour des applications industrielles. Les intérêts industriels ont commencé avec la production d'un polypropylène isotactique cristallin avec une masse moléculaire élevée, qui a été polymérisée en 1954 par Natta et al. [17] en utilisant des catalyseurs organométalliques basés sur le titane et aluminium mis au point par le professeur Ziegler. On les appelle depuis catalyseurs Ziegler-Natta, ils sont capables d'ordonner suivant une structure isotactique chaque molécule durant la polymérisation. Le développement de catalyseurs plus efficaces et sophistiqués a permis la production de toute une gamme d'homopolymères et de copolymères

blocks avec des distributions de masses molaires différentes.

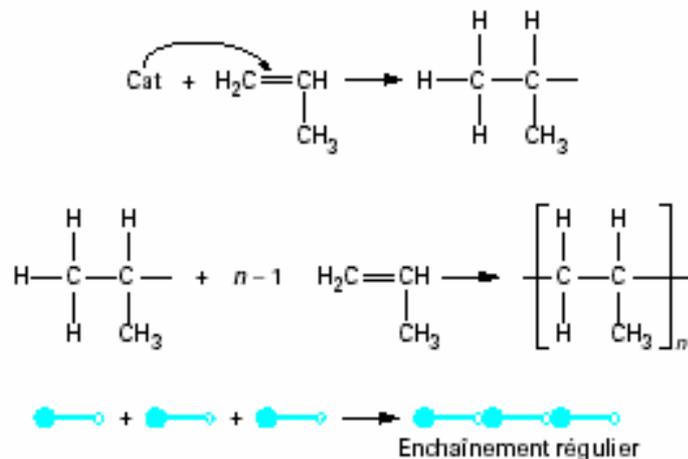
Le grand accroissement de la production du polypropylène, en comparaison à d'autres thermoplastiques, a été encouragé par les progrès significatifs dans le développement des catalyseurs et des procédés et par la combinaison attractive des propriétés qui caractérisent ce polymère comme :

- la faible densité,
- la température de distorsion au dessus de 100°C,
- la versatilité extraordinaire en termes de propriétés et applications en addition à un bas prix. [18]

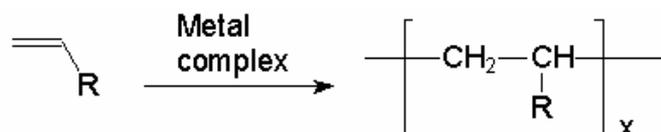
Le polypropylène est l'un des matériaux les plus utilisés pour l'emballage. Sa robustesse et sa durabilité l'ont rendu populaire dans plusieurs domaines d'applications. Il peut être moulé, injecté, drainé en fibre pour l'industrie du textile, extrudé en câble ou en plusieurs applications dans l'industrie de l'automobile.etc. [19]

1.3.2. Présentation du polypropylène

Le polypropylène est un polymère vinyle obtenu à l'aide de catalyseurs organométalliques de Zeigler-Natta et à partir de propylène (CH₂=CH-CH₃) à travers la réaction de polymérisation par addition [B].



Plusieurs molécules monomères propylènes s'additionnent à travers une réaction entre groupe à fonction métallique et la liaison insaturée du monomère propylène.



Une longue chaîne linéaire d'atomes de carbone est formée avec des groupes méthyle attachés alternativement à un carbone sur deux [20]. Les catalyseurs utilisés sont essentiels à la détermination de la structure, propriétés et futures utilisations du polypropylène résultant [21].

Suivant l'organisation des groupements méthyles latéraux $-CH_3$ le long de la chaîne polymérique, trois configurations stéréochimiques peuvent être distinguées par leur tacticité.

1.3.3. La stéréochimie du polypropylène

La stéréochimie du polypropylène est contrôlée par le degré de branchement, de régiorégularité et de la stéréorégularité [22]. Suivant l'arrangement stéréochimique du monomère ajouté à la chaîne en développement, le propylène peut polymériser en différentes formes : isotactique, syndiotactique ou atactique .

1.3.3.1 Polypropylène isotactique

Le polypropylène isotactique est un polypropylène dont les groupements méthyles se situent du même côté de la chaîne de carbone, comme le montre la figure 1. Dans ce cas les chaînes du polymère sont régulières, par conséquent, elles peuvent s'entasser en s'empilant facilement dans une structure cristalline. Cela fait du polypropylène isotactique le polypropylène le plus utilisé industriellement comparé à ses stéréo-isomères.

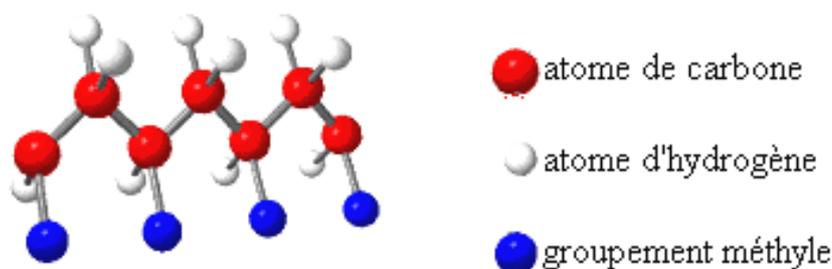


Figure 1 : schéma de la configuration isotactique du polypropylène

1.3.3.2. Polypropylène syndiotactique

Le polypropylène syndiotactique est un polypropylène dont les groupements

méthyles se situent alternativement d'un côté puis de l'autre côté de la chaîne de carbones, comme le montre la figure 2. Cette configuration donne un polypropylène très flexible. Comparé à son stéréo-isomère isotactique, il montre une meilleure résistance au choc et une meilleure adhésion aux surfaces organiques et au charge en verre[23].

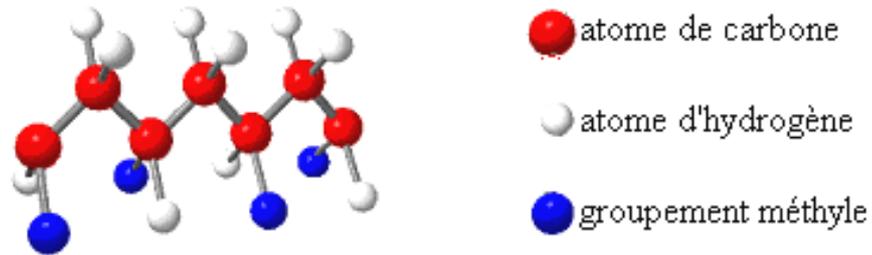
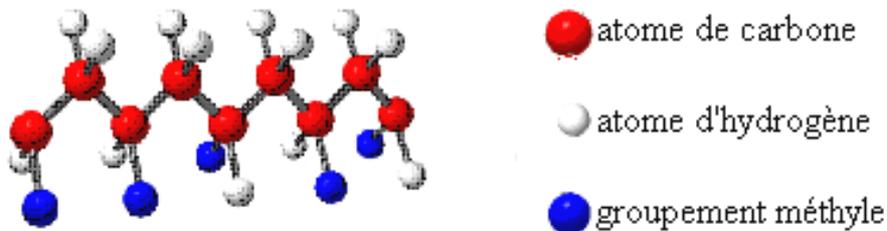


Figure.2 : schéma de la configuration syndiotactique du polypropylène.

1.3.3.3. Polypropylène atactique

Dans ce cas il n'y a aucune régularité dans le positionnement des groupes méthyles.



Fgiure.3 : Schéma de la configuration atactique du polypropylène.

Les plus anciens procédés de polymérisation conduisaient à la formation d'un pourcentage non négligeable de polymère atactique qui devait être extrait avant commercialisation. En effet, les propriétés de l'atactique sont celles d'une cire et sont très éloignées des propriétés du polymère isotactique ; un débouché important est cependant celui des colles thermofusibles.

1.3.4. La stéréochimie et la cristallinité

Un chauffage progressif provoque la fusion du polymère ou sa transformation en un fluide visqueux qu'il est possible d'injecter dans un moule, ou bien de faire passer à travers une filière ou encore entre les cylindres d'une calandre. Après refroidissement, le polymère, à la forme voulue, retrouve son état solide initial, soit amorphe (PVC, PS, etc.), soit partiellement cristallin, la cristallinité étant liée à la régularité de la structure ordonnée et aussi à la mobilité des groupes d'atomes constituant les chaînes macromoléculaires.[A]

Tous les polymères ne se prêtent pas à la cristallisation : seules les chaînes caractérisées par une structure conformationnelle et symétrique régulière comme le polypropylène isotactique ou celles porteuses de groupes capables d'interactions moléculaires fortes. Les chaînes macromoléculaires s'assemblent dans des zones cristallines selon le principe de l'encombrement minimal et de l'état énergétique le plus stable.

Le processus de cristallisation implique, en réalité, trois niveaux d'organisations :

- la maille cristalline, reflet de la conformation de la chaîne et de sa position par rapport aux chaînes voisines ;
- la lamelle cristalline, correspondant à l'état d'association supérieur, formée de chaînes repliées en forme d'accordéon. L'épaisseur de ces cristallites est de l'ordre de 10 à 20 nm ;
- des structures à symétrie circulaire telles que les sphérolites, issues de l'association de cristallites, dont la taille est de l'ordre du millimètre. [24]

A l'état fondu, le polypropylène est complètement amorphe et la cristallisation n'appartient que lors du refroidissement. Quand le refroidissement est lent, les chaînes macromoléculaires ont assez de temps pour s'arranger dans des fibrilles lamellaires. Ces structures s'accroissent d'un noyau central dans les trois dimensions à une organisation d'une symétrie sphérique. L'ensemble est appelé sphérolite illustré dans la figure 4 .

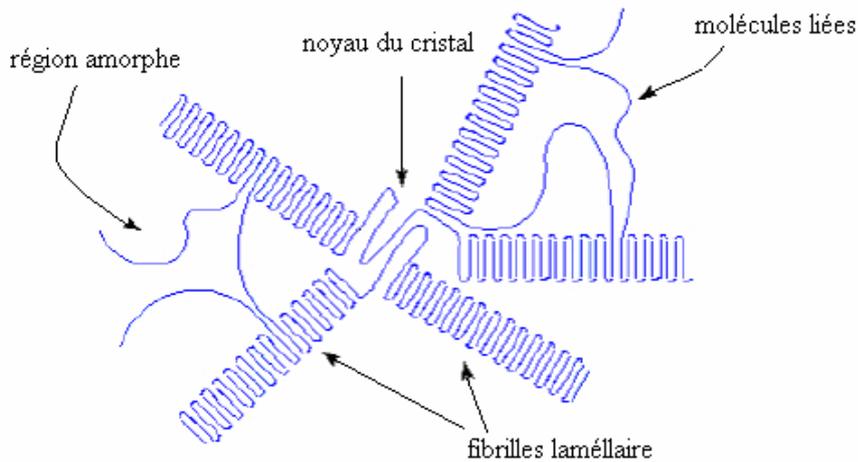


Figure 4: Illustration schématique de l'organisation des chaînes dans la sphérolite du polypropylène[A]

Il est possible donc de distinguer: la sphérolite à grande échelle, la structure lamellaire au niveau intermédiaire et la structure de noyau de cristal à la plus petite échelle [A].

Le polypropylène est polymorphe. Ses cristaux peuvent être arrangés en différentes formes :

1. monoclinique a
2. hexagonale
3. triclinique
4. smectique

La formation de l'une de ces formes dépendra des conditions de cristallisation [25].

Les polymères, en général, peuvent être cristallins, partiellement cristallins ou amorphes. La figure 4 représente les trois majeurs degrés de cristallinité :

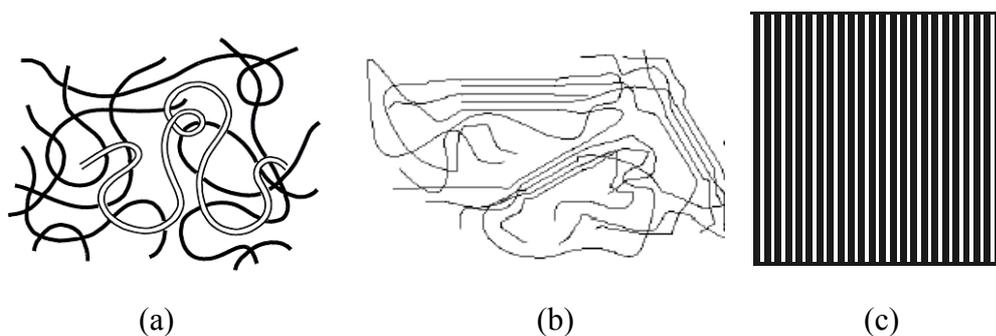


Fig.5 : Les trois majeurs types de cristallinité des polymères.

(a) polymère amorphe : aucun ordre

(b) polymère semi-cristallin : cohabitation de régions cristallines avec des régions amorphes

(c) polymère cristallin : ordre entier

Le degré de cristallinité est dicté en premier par la tacticité de la chaîne du polymère. Le niveau de tacticité peut varier dans le PP isotactique et syndiotactique. Une cristallinité élevée exige une tacticité élevée, ce qui implique la présence de séquences ininterrompues le long de la chaîne [22]. Par conséquent, le PP atactique ne peut être cristallin alors que les PP isotactique et syndiotactique sont semi-cristallins, ils ont deux phases: l'une est amorphe l'autre est cristalline.

1.3.5. Caractéristiques du polypropylène

Le polypropylène est un polymère très versatile, donc une description exhaustive de toutes ses propriétés serait trop vaste. Ici, ne seront relatées que les propriétés liées à cette étude.

➤ Propriétés physiques

Masse volumique

La masse volumique du polypropylène $\rho = 904 \text{ kg/m}^3$, c'est le polymère industriel le moins dense. La masse volumique varie légèrement avec le taux de cristallinité qui dépend du taux d'isotacticité et des conditions de mise en œuvre.

Indice de fluidité

Pour les applications pratiques, on considère l'indice de fluidité à chaud (IF), mesuré à 230 °C sous une charge de 2,16 ou de 5 kg. Une valeur élevée de IF correspond à une faible viscosité à l'état fondu et à une faible masse molaire.

Les températures de fusion des homopolymères sont d'environ 165 °C. Ces températures permettent de comprendre que les corps creux soient aptes au remplissage à chaud et que les objets soient stérilisables. Les zones amorphes du polymère ont un comportement qui dépend de la température et en particulier de la température de la transition vitreuse T_g . Quelques degrés en dessous de T_g , le matériau devient fragile et cassant. [26]

➤ **Propriétés mécaniques**

Plus la masse molaire moyenne d'un homopolymère est élevée c'est-à-dire plus son indice de fluidité est faible, plus sa résistance à la rupture augmente comme le montre le tableau 3. Lors d'un essai de traction sur une éprouvette haltère, on constate d'abord un allongement qui correspond à une déformation des sphérolites, puis un blanchiment au cœur de l'éprouvette signe d'une diffusion de la lumière provoquée par une microfissuration intersphérolitique.[26]

Propriété	Unité	Valeurs	
Indice de fluidité 230°C sous 5Kg	g/10 mn	1	170
Résistance à la rupture	MPa	41	30
Allongement à la rupture	%	800	400

Tableau3 : Influence de l'indice de fluidité sur les propriétés en traction[26]

Les propriétés mécaniques, comme la rigidité et la ductilité sont affectés par le degré de cristallinité. Ce dernier ne dépend pas seulement de la tacticité mais aussi de son parcours thermique. Ainsi un refroidissement rapide induit une plus grande partie à figer dans un arrangement amorphe, de plus les cristaux seraient petits. Un tel matériau serait moins dur qu'un autre ayant subi un long refroidissement. Pour cela, quand les propriétés du polypropylène sont énumérées, il faut préciser les différents grades ou parler plus de valeurs moyennes.[27]

Pour le polypropylène presque totalement isotactique, les chiffres les plus marquants sont [28] :

- température de fusion : 174° C
- température de transition vitreuse : -17° C
- densité de la phase amorphe à 25°C : 0.85 g/cm³
- densité de la phase cristalline à 25°C : 0.95 g/cm³
- contrainte de Young moyenne : 30.7 MPa
- module de Young moyen : 1.9 GPa
- température de service : jusqu'à 120°C

La résistance au choc du PP homopolymère dépend du taux d'isotacticité, de la masse molaire et de la taille des sphérolites (donc des conditions de mise en œuvre et des agents nucléants). Elle est très variable en fonction de la température. En dessous de 5 °C, seuls les copolymères à blocs ou les PP modifiés par un élastomère peuvent être utilisés comme le montre le tableau 4.

Type de polymères	Type de transformation	IF (g/10 mn) 230°C 2.16 Kg	Choc Izod (entaillé) à 23°C KJ/m ²	Choc Izod (entaillé) à -20°C KJ/m ²
Homopolymère	Extrusion films et feuilles	1.9 à 12	4à6	-
Homopolymère	Injection et fibres textiles	3.5 à 55	2.5 à 4	-
Copolymère « choc »	Extrusion	0.8 à 1.3	> 50	6 à 9
Copolymère « choc »	Injection	1.3 à 100	3.5 à > 40	2.5 à 6
Copolymère	Extrusion	1.7 à 1.8	7.5 à 16	-
Copolymère	Injection	1.8 à 40	5 à 16	-

Tableau 4 : Propriétés au choc en fonction de l'indice de fluidité pour différents polypropylènes

En général, Le polypropylène peut être considéré comme inerte chimiquement une structure très stable, sauf avec les hydrocarbures aromatiques et à des températures élevées. Il peut résister à la plupart des acides inorganiques, sauf les acides nitrique et sulfurique et les solutions salines organiques. Par contre, il n'est pas indiqué pour une utilisation avec la plupart des solvants organiques, cela est dû à son gonflement.

Toutes ces propriétés ajoutées à sa résistance à l'eau, sa basse densité et son rapport qualité/prix donnent au polypropylène son grand intérêt industriel. Le tableau5 compare le polypropylène à quelques autres polymères en termes de propriétés mécaniques et coûts relatifs.

Matériau	Contrainte de	Module de	Densité	Coût relatif
Polypropylène	35	1.5	900	1.0
PVC	55	3.5	1400	1.0
Polyéthylène	12	0.2	900	0.7
PTFE	21	1.0	2100	20.0
Polyester RF	100	7.0	1500	2.0
Epoxy RF	250	14.0	1800	3.3

Tableau5 : Les principales propriétés et le coût relatif de quelques polymères commercialisés [27]. (RF : renforcé par des fibres)

Malgré sa fragilité à basse température et ses faiblesses, le tableau 5 montre son grand avantage : son bas prix et sa faible densité. Par conséquent, de grands efforts sont déployés pour améliorer les propriétés du polypropylène pour l'utiliser au lieu d'aller vers beaucoup d'autres polymères plus chers.

1.3.6. Conclusion

Le polypropylène est l'un des polymères les plus privilégiés pour l'industrie de l'emballage et des profilés pour une très large gamme d'utilisation. Par conséquent, il est retrouvé en grande quantité dans les décharges. Cela en fait un très bon candidat pour le recyclage.

1.4. DEGRADATION DES POLYMERES

2.4.1. Introduction

La dégradation des polymères est indissociable de leur préparation, de leur transformation et de leur utilisation. La dégradation intervient particulièrement au niveau de l'altération des propriétés des matériaux par modification de leur structure et la possibilité de migration de molécules de petite taille hors du polymère.

Cette partie se propose d'analyser les phénomènes communs: scissions primaires, dépolymérisation, à la plupart des dégradations et d'étudier l'influence des paramètres internes (structure) et externes (température, manufacture, etc.) sur les dégradations.

1.4.2. Dégradation des polymères

La durabilité des matériaux ou la constance de performance durant leur cycle de vie dépend de leur structure chimique et de leur application spécifique. Cela implique que le domaine d'existence durable de chaque polymère doit être défini. Un domaine où la température, les contraintes mécaniques et les agents physicochimiques comme l'oxygène et radiations jouent un rôle central et très complexe (fig.5) [28-32].

Quels que soient les facteurs de dégradation et l'évolution ultérieure du matériau, la dégradation d'un polymère commence toujours par une rupture de liaison (scission primaire). L'énergie nécessaire à cette coupure peut être d'origine thermique, lumineuse, mécanique, chimique, etc..

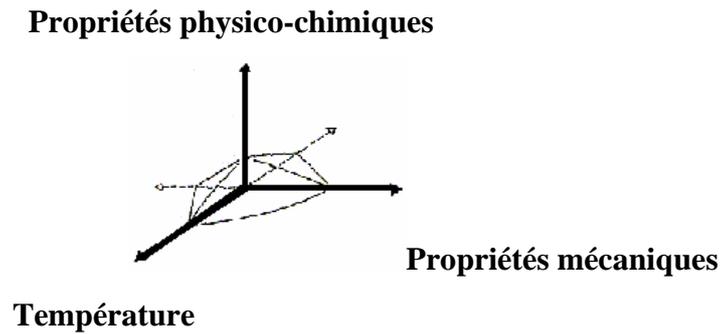


Fig.6 : Les agents affectant la dégradation [31]

1.4.2.1. Dépolymérisation

La dépolymérisation intervient de façon plus au moins importante dans les divers types de dégradation. Les phénomènes mis en jeu et les relations qui les régissent présentent une très grande analogie avec ceux relatifs aux polymérisations mais comme l'indique son nom la dépolymérisation est l'inverse de la polymérisation. Ses réactions font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère:

- à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple extrémité de chaîne) avec un rendement en gaz très élevé puisque chaque acte chimique de dépolymérisation conduit au dégagement d'une molécule de monomère gazeux

ou

- résultant d'une coupure statique comme représenté dans la figure 7 , avec la variation de la masse molaire plus importante
 - de M_0 à $M_0/2$ dans le cas des coupures statiques
 - de M_0 à $M_0(1 - 1/DP_n)$ pour la dépolymérisation en extrémités de chaîne [32]

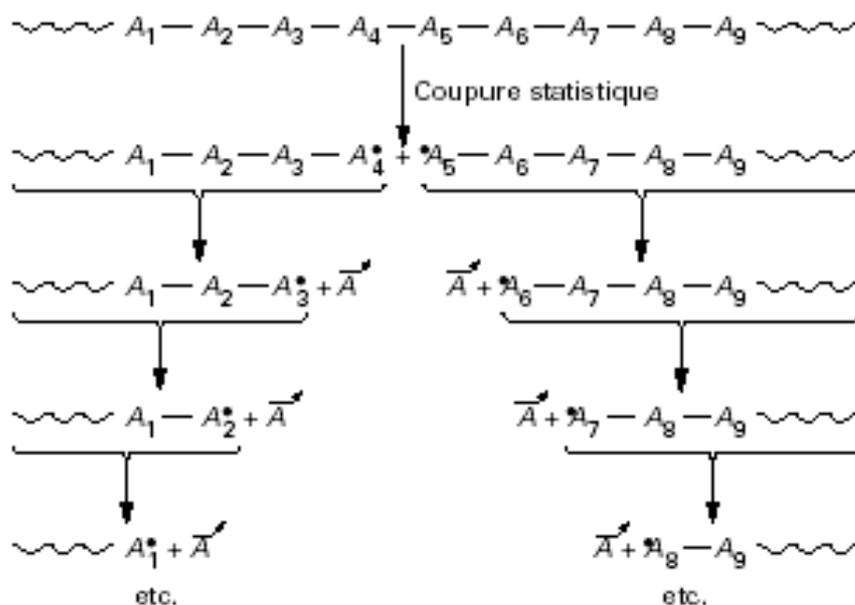
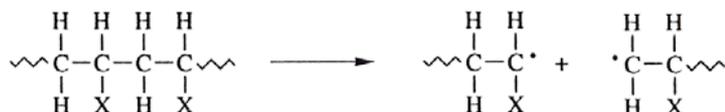


Figure 7 – Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique
 (Les indices 1, 2, ..., 9 permettent de repérer la position relative des motifs monomères A sur la chaîne macromoléculaire)[32]

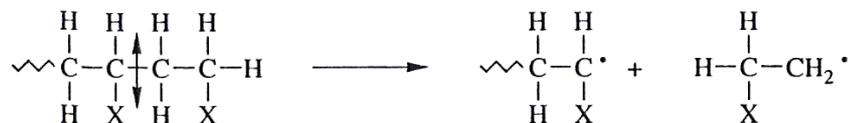
Amorçage

La majorité des scissions primaires sont d'origine thermique ou photochimique.

Elles se produisent à un endroit quelconque de la chaîne :



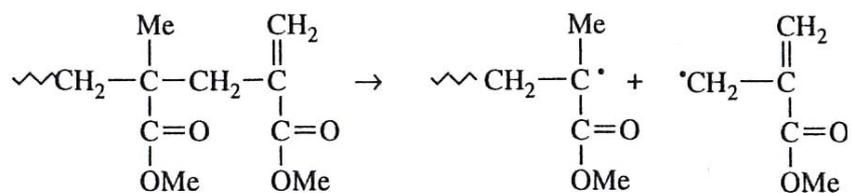
ou à une extrémité :



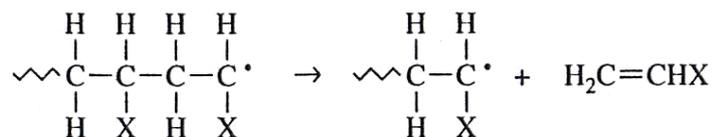
Les ruptures initiales dépendent de divers facteurs [28] :

- présence de restes catalytiques
- incorporation d'oxygène dans la chaîne ou dans les groupes latéraux
- existence de liaisons faibles, particulièrement aux extrémités des chaînes

Ainsi, l'existence d'une liaison double terminale, due à une terminaison par dismutation, favorise une coupure en bout de chaîne :



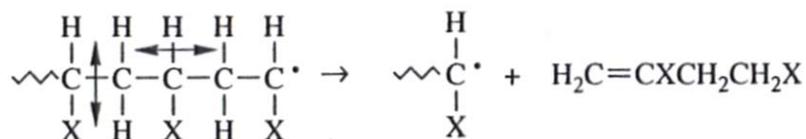
Dépropagation



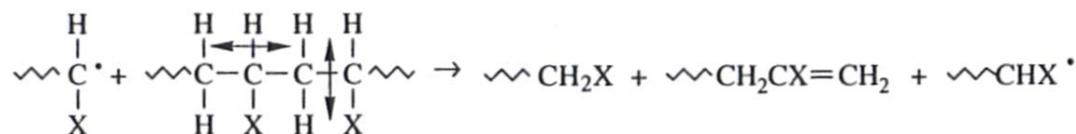
Transfert

Comme en polymérisation, il y a transfert quand une chaîne en cours de dépropagation perd son activité au profit d'une autre entité. Le transfert au polymère, le plus fréquent, peut être intra- ou intermoléculaire :

transfert intramoléculaire :



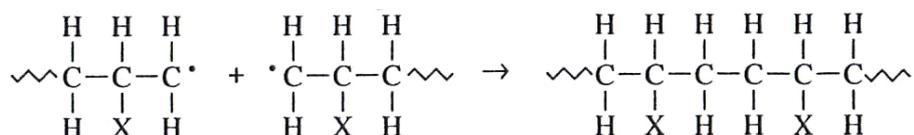
transfert intermoléculaire :



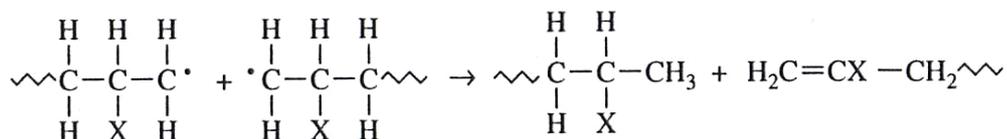
Terminaison

Comme en polymérisation, les modes de terminaison les plus courants sont bimoléculaires et font intervenir deux types de réaction :

1-combinaison



2-dismutation ou disproportionnement



1.4.2.2. Dépolymérisation du polypropylène

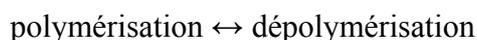
Le groupement méthyle du polypropylène contribue à la stabilisation du radical formé lors de l'amorçage et crée un encombrement stérique qui gêne l'approche du site de transfert par le radical, de plus les hydrogènes tertiaires sont des sites très actifs. Par conséquent, plus les radicaux formés sont stables, plus la contribution du transfert à la dépolymérisation du polypropylène est faible et plus la contribution de la dépropagation est forte avec une importante quantité de monomères formée.

1.4.2.3. Dégradation thermique

La dégradation thermique a lieu quand le polymère est exposé à de hautes températures. Le taux de dégradation dépend de la stabilité thermique du polymère. En général, la dégradation purement thermique est rare alors que la dégradation thermochimique est plus fréquente.

Trois températures caractérisent la dégradation thermique :

- la température plafond Tc correspond à l'équilibre :



pour des chaînes porteuses d'au moins une extrémité active.

- la température de décomposition Td, la température à laquelle la vitesse de décomposition du polymère dans le vide est de $1\% \text{min}^{-1}$. A cette température, il y a formation d'extrémités actives radicalaires par scission.
- la température de demi-vie ($T_{1/2}$), qui est la température à laquelle il faut chauffer un échantillon pour que la moitié en soit décomposée après 30 minutes de chauffage. Elle est donnée par la relation empirique suivante :

$$T_{1/2} = 1.6 E + 140$$

Où E est la valeur de l'énergie de rupture, en KJ.mol^{-1} , pour la scission primaire.

Monomère	Volatilisation	Td	T _{1/2}
(a)	(b)	(c)	(d)
0.2 – 2	0.069	380	387

Tableau 6 : Grandeurs caractéristiques de la dégradation thermique du polypropylène [27]

a) pourcentage en masse de monomère formé lors d'une dépolymérisation thermique à 300-350°C dans le vide

b) vitesse de volatilisation du polymère à 350°C ($\% \text{min}^{-1}$)

c) température de décomposition dans le vide

d) température de demi-vie (le polymère perd 50% de son poids en 30mn)

Le polypropylène est généralement manufacturé à l'état fondu, à une température au dessus de la température de fusion mais bien sûr bien au dessous de la température de décomposition présentées dans le tableau 6. Cela n'empêche pas que quelques dégradations peuvent s'opérer via la formation de radicaux libres initiateurs de réactions en chaîne (figure. 8).

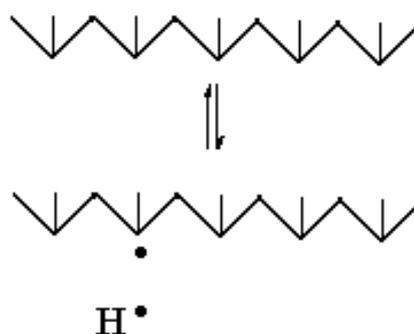


Fig. 8: La formation radicalaire du polypropylène [27]

1.4.2.4. Dégradation thermique du polypropylène

Le polypropylène isotactique subit d'une façon prédominante une dégradation par rupture de chaîne. Cela est dû à un carbone tertiaire très réactif [33,35] comme le montre la figure 9, ainsi que d'autres réactions, comme la formation de liaisons doubles, que peut subir le polymère [37,39]

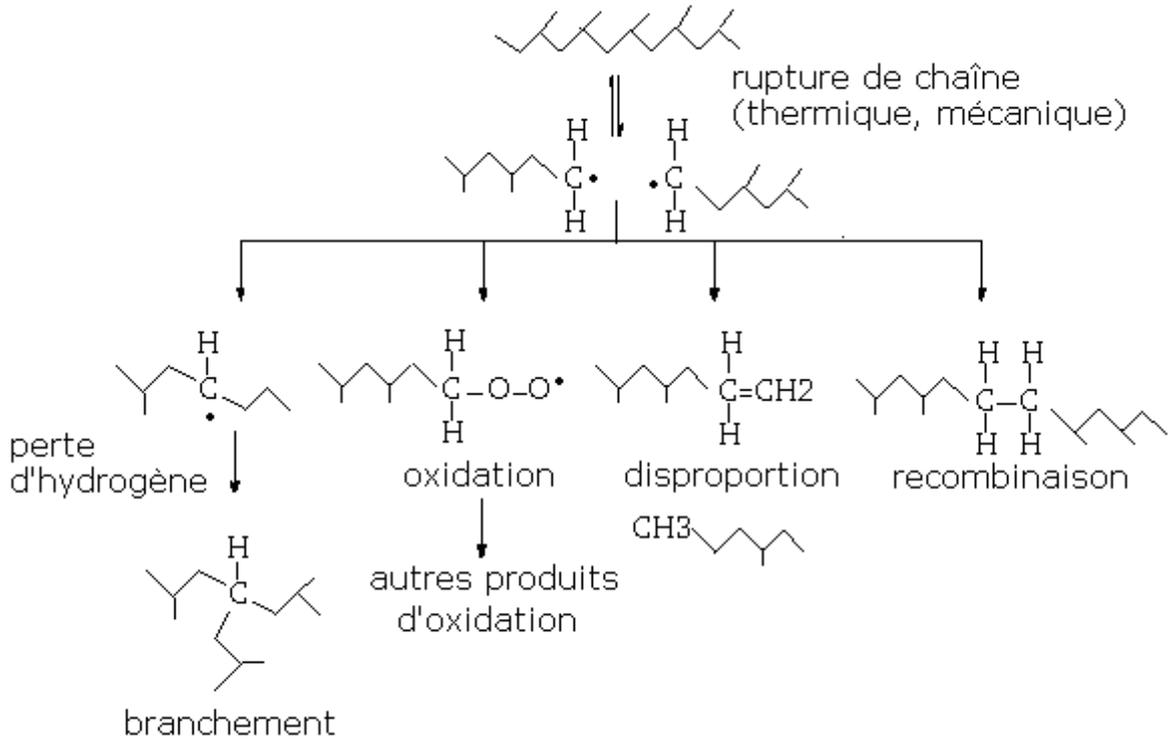
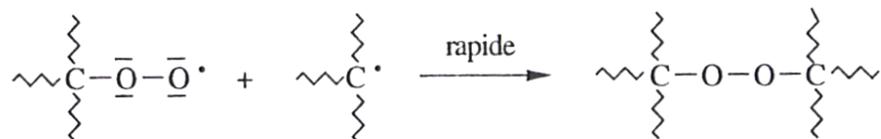


Fig.9 : Les réactions après traitement thermique du polypropylène [35]

1.4.2.5. Dégradation oxydante

L'oxygène entrant en réaction est pratiquement toujours situé dans les zones amorphes. La vitesse de la dernière réaction « R » varie avec la nature de l'hydrogène arraché, ainsi $R_{tert.} > R_{sec.} > R_{pri}$ [28].

Le radical peroxy peut intervenir dans d'autres réactions :



celles des polypropylènes atactique et isotactique.

Cette différence de stabilité à la dégradation oxydo-thermique des deux polypropylènes isotactique et syndiotactique est due aux deux raisons suivantes [32] :

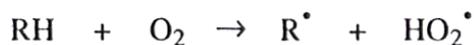
- La différence de l'énergie de dissociation de la chaîne principale.
- La scission de la chaîne principale peut difficilement être entamée dans le polypropylène syndiotactique car l'atome d'hydrogène tertiaire est situé du côté opposé de l'atome d'hydrogène adjacent

L'oxydation thermique des polyoléfines et principalement celle du polypropylène est particulièrement importante et complexe vu le rôle très important que peuvent jouer les résidus du catalyseur de polymérisation .

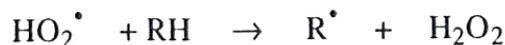
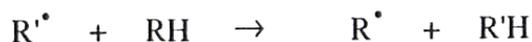
L'évidence que l'oxydation thermique du polypropylène peut être catalysé par les résidus du catalyseur utilisé lors de sa polymérisation a été faite par des études de dégradation de films de polypropylène obtenus par compression en utilisant la microscopie UV. Il en est apparu que l'influence des résidus de catalyseurs dépend de la température. Comme une possible explication , il a été admis que des changements s'opèrent dans le mécanisme de la décomposition de l'hydroperoxyde . Il a été suggéré que cette décomposition survient thermiquement à de très hautes températures alors qu'en présence des résidus de catalyseur , elle survient à de plus faibles températures. [40]

L'oxydation directe par l'oxygène est un processus radicalaire en chaînes :

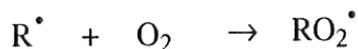
- Amorçage



- Amorceur $2fR'$

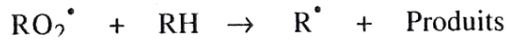
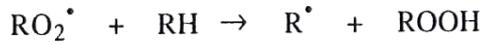


- Conversion des radicaux :

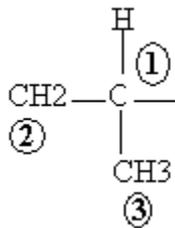


La transformation des radicaux primaires en radicaux peroxyde est extrêmement rapide.

➤ Propagation :

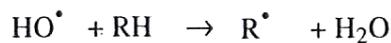
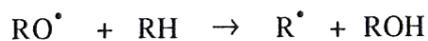


Cette étape gouverne la vitesse de propagation du processus, il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur le polymère. Ce sont les énergies de dissociation des liaisons C-H les plus faibles qui déterminent le site d'attaque préférentiel de l'oxydation.



La grande majorité des actes chimiques impliqueront l'hydrogène du carbone tertiaire **①** plutôt que celui du groupement méthylène **②**, et pratiquement aucun arrachement d'hydrogène ne sera observé sur le groupement méthyle **③**. [32]

➤ Décomposition des Hyperpéroxydes et ramification des chaînes :



➤ Terminaison



En plus de ces étapes classiques [28], d'autres étapes sont propres aux polyoléfines donc au polypropylène. Il s'agit de l'étape de conversion radicalaire consommatrice d'oxygène et correspondant à une stabilisation et étape de branchement.

Les mécanismes de terminaison de la dégradation oxydante sont encore très mal connus. Dans les milieux à très haute viscosité (polymère solide), elle est presque monomoléculaire.

1.4.2.7. Dégradation mécanique

Les transformations chimiques mises en jeu dans un polymère par une contrainte mécanique couvrent un domaine très large. Principalement [28] :

- La mécano-chimie : où les coupures de chaîne par action d'une contrainte mécanique sont réalisées volontairement dans le but de produire de nouvelles structures ; ainsi, par malaxage d'un mélange de polymères en extrudeuse, on forme des polymères greffés et séquencés.
- La dégradation mécanique regroupe des phénomènes qui ont des causes mal définies ou inconnues. Elles sont très nombreuses : déformation irréversibles, microfissurations, fracture, fatigue sous contrainte dynamique ou statique, et se produisent lors de la mise en œuvre ou de l'utilisation si celles-ci imposent des contraintes mécaniques proprement dites et des contraintes chimiques ou d'environnement.

La dégradation mécanique est souvent accompagnée d'échauffement et il peut être difficile de séparer les dégradations thermiques et mécaniques ; l'analyse des produits de dégradation peut fournir des informations utiles[19].

1.4.2.7.1. Processus de dégradation mécanique

Comme pour les autres types de dégradation, la coupure primaire des chaînes constitue le fait essentiel ; elle est cependant précédée par des modifications physicochimiques spécifiques de la dégradation mécanique : rupture ou établissement de liaisons secondaires, changement de conformation des chaînes, modification de leur enchevêtrement. Peterlin a proposé [39] un modèle de distribution des contraintes dans un polymère en extension ; il est reproduit sur la figure 10 :

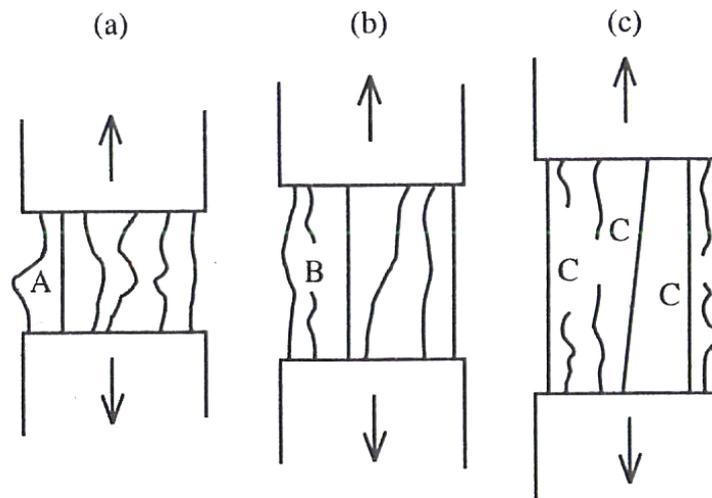


Fig.10 : Distribution des charges sur les différentes chaînes au cours de l'étirement.

Dans l'étape (a), on remarque bien que la chaîne A porte toute seule toute la charge. Dans l'étape (b), A rompue et deux autres chaînes B portent à leur tour la charge et en fin dans la dernière étape (c), les chaînes B ont rompu et d'autres molécules C portent la charge.

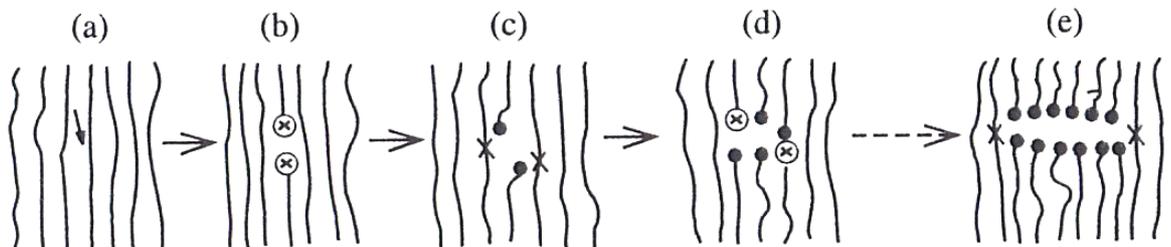


Fig.11 : Modèle de Zurkov pour la formation de zones de rupture submicroscopique [28].

- (a) : rupture d'une chaîne.
- (b) : scission d'une chaîne avec formation de radicaux terminaux X.
- (c) : capture d'hydrogène avec formation de groupes terminaux stables et de radicaux intrachânes X ;
- (d) : scission des chaînes porteuses des radicaux transférés en (c)
- (e) : formation d'une zone de rupture submicroscopique.

La figure 11 illustre parfaitement la distribution des contraintes d'après le modèle de Zurkov [28]. Ce dernier a proposé un modèle qui admet qu'une réaction mécano-chimique induit à un endroit déterminé du matériau une rupture de chaîne. Celle-ci se traduit par la formation de deux radicaux qui, par transfert, entraînent la rupture d'autres chaînes adjacentes. Le nombre de radicaux libres présents dans la zone de microfissuration à un instant donné reste égal à deux ; alors que le nombre d'extrémités de chaînes s'accroît de façon importante.

1.4.2.7.2. Dégradation durant l'extrusion

Il est très connu que l'extrusion est un procédé des plus sévères que peut supporter un polymère [41], les forces de cisaillement et les températures élevées provoquent une scission mécanique et thermique de la chaîne polymérique, résultant en la formation de fin de chaîne radicalaire(amorçage de phénomène de propagation)

Les polymères sont généralement manufacturés à l'état fondu, à une température au dessus de la température de fusion mais évidemment bien au-dessous de la température de décomposition. Cela n'empêche que des dégradations thermiques et mécaniques prévalent durant la courte période de mise en oeuvre (processing) :

- thermiques : l'important cisaillement par friction peut localement faire augmenter la température au-delà de la température nominale de mise en oeuvre (processing) et des liaisons chimiques peuvent être thermiquement tendues jusqu'à ce qu'elles rompent.
- mécaniques : quand la vitesse de déformation des liaisons chimiques est beaucoup plus grande que la vitesse de relaxation des macromolécules, l'énergie d'activation de la fracture des liaisons et par conséquent le temps induit de la dégradation (t_i), sont réduits à l'intensité des contraintes appliquées.

La conséquence d'une telle dégradation est la réduction de la masse molaire de $1/2$, $1/4$ ou $1/8$ de la masse molaire initiale. [42]

La dégradation thermomécanique durant le mise en oeuvre est enchevêtrée comme le montre la figure12 :

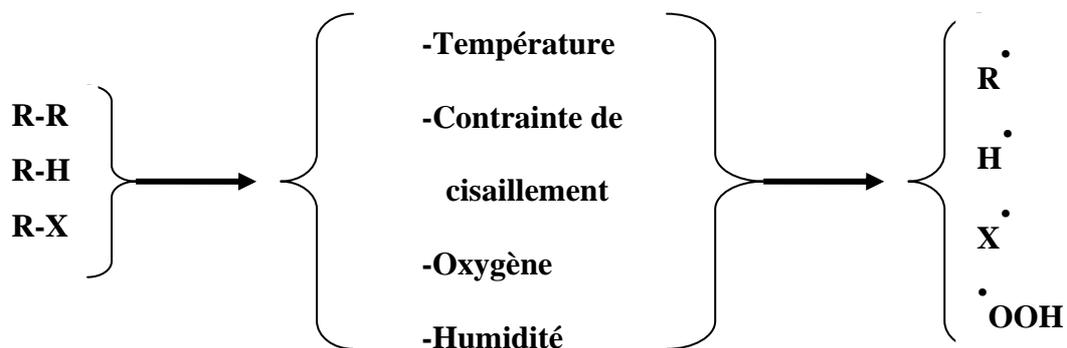


Fig.12 : Les facteurs affectant la dégradation thermo mécanique

1.4.3. Conséquences de la dégradation des polymères

1.4.3.1. Effet sur la masse molaire

Contrairement aux molécules simples, les polymères ne peuvent pas être définis par une masse molaire exacte mais seulement par une *valeur moyenne*. La diversité de taille qui caractérise tout échantillon de polymère tient au caractère aléatoire du processus de polymérisation. Qu'il s'agisse des polymérisations en chaîne ou par polycondensation, il s'offre en effet à l'espèce réactive, une multitude de possibilités de réactions d'où résulte la polymolécularité (souvent appelée *polydispersité*).

La distribution des masses molaires au sein d'un échantillon peut être décrite à l'aide d'une variété de valeurs moyennes, dont les principales sont la masse molaire moyenne en nombre \overline{Mn} et la masse molaire moyenne en poids \overline{Mw} . Le degré de polymérisation (DP) représente le nombre d'unités monomères constitutives d'une chaîne polymère. Il se déduit donc aisément de la masse molaire par la relation dans laquelle m est la masse molaire de l'unité monomère et M celle du polymère. Il se déduit aussi des masses molaires moyennes le degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{DPn} = \overline{Mn}/m$ et $\overline{DPw} = \overline{Mw}/m$ le degré de polymérisation moyen en poids[43]. Le rapport $\overline{Mn} / \overline{Mw}$ représente la distribution de la masse molaire **MWD**.

Masse molaire moy en nombre	Masse molaire moy en masse	Masse molaire moy en viscosité
$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i \frac{w_i}{M_i}}$	$M_v = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i}$	$M_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$

où

N_i est fraction molaire des molécules dans la « $i^{\text{ème}}$ » fraction

M_i est la masse molaire de la « $i^{\text{ème}}$ » fraction

W_i est la masse de la « $i^{\text{ème}}$ » fraction = $N_i M_i$

La masse molaire des polymères joue un rôle significatif en vue de la durabilité. Il a été généralement reconnu que le polymère devient plus stable quand sa masse molaire augmente ou quand la fraction des masses faibles diminue. Des chaînes plus courtes donnent un plus grand nombre de fin de chaînes. Ces extrémités fournissent des éléments très sensibles au vieillissement et à la dégradation en général. Elles sont même capables de catalyser localement des réactions de dégradation.

Une masse molaire élevée induit les propriétés suivantes :

- une augmentation du taux d'enchevêtrement (nœuds) qui servent à contrer la propagation des craquelures dans le matériau
- une chute dans la perméabilité au gaz et donc une baisse dans la progression des éléments réactifs à travers le matériau. [44]

Cette masse molaire est limitée par d'autres propriétés très importantes pour la mise en œuvre, comme la viscosité du polymère fondu qui augmente avec la masse molaire.

La variation de masse a été étudiée dans le cas de la thermo-oxydation du polypropylène non stabilisé et la courbe de variation de masse a le caractère non monotone schématisé dans la figure 13 .[45]

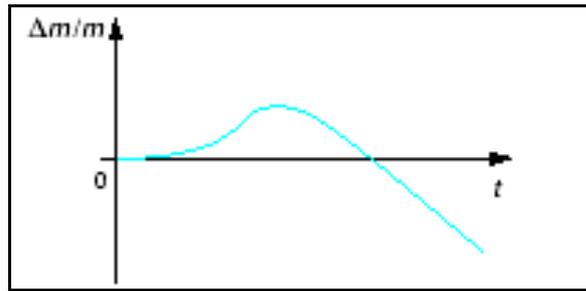


Figure13 : Allure des variations de masse lors de la thermo-oxydation du PP. [45]

1.4.3.2. Effet sur les propriétés mécaniques

On sait que la continuité des liaisons covalentes sur de grandes longueurs de chaîne confère aux polymères le statut de matériaux industriels. La rupture de cette continuité due aux différents modes de dégradation va se traduire par une baisse de la masse molaire, qui induit une détérioration des propriétés mécaniques.

1.4.3.2.1. Température de transition vitreuse

Dans le cas des polymères linéaires comme le polypropylène, qui vérifient la loi de Fox-Flory : [32]

$$T_v = T_{v_\infty} - \frac{B}{\overline{M_n}}$$

Avec $\overline{M_n}$ masse molaire moyenne en nombre

T_{v_∞} et B constantes

Si T_{v_0} et T_{v_t} désignent les valeurs de T_v avant et après un temps de vieillissement donc de dégradation, la relation précédente conduit à :

$$T_{v_0} - T_{v_t} = B \left(\frac{1}{\overline{M_{nt}}} - \frac{1}{\overline{M_{no}}} \right) = B n_t$$

On note que la température de transition vitreuse devrait diminuer proportionnellement à l'avancement de la réaction de coupure de chaîne provoquant une baisse de la masse molaire.[32]

1.4.3.2.2. Contrainte à la rupture

On dispose d'une loi de Flory identique à celle établie pour Tv :

$$\sigma_R = \sigma_{R\infty} - \frac{C}{Mn}$$

avec C constante dépendant du type de polymère

$\sigma_{R\infty}$ contrainte à la rupture d'un échantillon hypothétique de masse moléculaire infinie.

Ce qui conduit à :

$$\sigma_{Rt} = \sigma_{R0} - Cnt$$

La contrainte à la rupture diminue au cours du temps. Cette loi n'est cependant applicable que dans un nombre restreint de cas.[32]

1.4.3.2.3. Résilience à la fracture

La résilience ne varie pas comme la contrainte à la rupture d'une façon monotone avec la masse molaire . Cela est du à un facteur déterminant pour la résilience qui est l'enchevêtrement des chaînes, inexistant lorsque la masse molaire est inférieure à une valeur critique Mc . La résilience peut varier d'un facteur supérieur à 10 au voisinage de Mc . [32]

1.4.4. Conclusion

L'exigence de plus en plus grande des utilisateurs quant à la qualité et à la fiabilité des matériaux organiques, particulièrement quand les performances élevées sont demandées , donne à la dégradation une place de plus en plus importante. Elle doit être prise en considération à tous les niveaux : synthèse, mise en forme et utilisation. La conséquence majeure de la dégradation est la rupture de chaînes moléculaires induisant une baisse de la masse moléculaire [46,47]. Cette dernière est une donnée essentielle dans le processus de mise en œuvre des polymères et conduit à une révision des formulations de production. Le mélange avec de la matière vierge avec ou sans modifiants peut améliorer les propriétés du polymère. Cela est la solution à la dégradation du polypropylène recyclé proposée dans la présente étude.

2.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est d'étudier les conséquences de multiples extrusions sur les propriétés structurales et mécaniques et plus précisément le choc du polypropylène. Au préalable, il faut faire subir au polypropylène le scénario de multiple manufacture induisant à un possible recyclage. Par la suite, il est proposé d'incorporer du polypropylène vierge au recyclats à différentes compositions et étudier un possible recouvrement des propriétés perdues lors des cycles d'extrusion.

Après leur élaboration, les mélanges préparés sont étudiés d'un point de vue des propriétés structurales (spectroscopie à infrarouge), propriétés d'écoulement (indice d'écoulement), et propriétés mécaniques en traction et en choc.

Les résultats obtenus sont ensuite interprétés en terme de modification des propriétés en fonction des différents mélanges élaborés. Il a été cherché à établir la relation dégradation –propriétés et appréhender les améliorations apportées par les mélanges dans la perspective d'une éventuelle revalorisation des recyclats.

2.2. ELABORATION DES RECYCLATS ET DES MELANGES DE RECYCLATS

La méthode utilisée pour la préparation des recyclats et des mélanges de recyclats avec le polypropylène vierge est présentée ici, mais au préalable, des données concernant le polypropylène utilisé sont citées ci-dessous.

2.2.1. Caractéristiques techniques du polypropylène

Le polypropylène utilisé est un polypropylène d'ATOFINA TOTAL PETROCHEMICALS, de référence : PPH 4060. Ce polypropylène est un homopolymère d'indice d'écoulement de 3 g/10 min. Il est spécialement recommandé pour l'extrusion et l'extrusion thermoformage et peut être généralement utilisé pour la réalisation des pièces techniques.

Les différentes caractéristiques techniques de cet homopolymère PPH sont données dans le tableau 7 :

Les propriétés rhéologiques

Propriété	Méthode	Unité	Valeur
Indice d'écoulement (MFI) 230°C/2.16 Kg	ISO 1133	g/10 min	3

Les propriétés mécaniques

Propriété	Méthode	Unité	Valeur
Contrainte de Young	ISO 527-2	MPa	33
Elongation de Young	ISO 527-2	%	10
Module de traction	ISO 527-2	MPa	1450
Moule de flexion	ISO 178	MPa	1350
Energie de choc izod (entaillé) à 23°C	ISO180	KJ/m ²	5
Energie de choc Charpy (entaillé) à 23°C	ISO 179	KJ/m ²	6
Dureté Rockwell	ISO 2039-2	Echelle-R	90

Les propriétés thermiques

Propriété	Méthode	Unité	Valeur
Point de fusion	ISO 3146	°C	165

Autres propriétés

Propriétés	Méthode	Unité	Valeur
Densité	ISO1183	g/cm ³	0.905

Tableau 7 : Caractéristiques techniques du polypropylène utilisé.

2.2.2. L'extrusion

Les appareils développés pour l'industrie des polymères sont nombreux. Certains ont la seule fonction de mélangeage (calandres, mélangeurs internes, statiques et dynamiques), d'autres sont conçus pour mettre en œuvre des polymères (presse, thermoformage) alors que d'autres sont les deux à la fois : mélangeage et mise en œuvre) comme les machines d'extrusion [B]. L'extrusion monovis étant le plus utilisée industriellement. La plupart des polymères passent au moins deux fois par l'extrudeuse dans leur vie, la première à travers une filière à grains après la sortie du réacteur puis pour la mise en œuvre [48].

2.2.2.1. Le principe mécanique

Les méthodes d'extrusion sont utilisées dans la fabrication d'un grand nombre de produits, comme les fils gainés, les films soufflés, les feuilles extrudées, les tubes extrudés et les profilés. Une ligne d'extrusion comprend généralement une extrudeuse (moteur, réducteur et vis), une filière d'extrusion, un fluide de refroidissement, des unités d'étalonnage, un dispositif de tirage, une cisaille ou un autre dispositif de coupe, et finalement des appareils de traitement pour la finition du produit.

La mécanique basique de l'extrusion est simple : une vis qui tourne dans un cylindre et pousse le plastique vers l'avant (vers la filière). Le corps de la vis est un plan incliné favorisant le convoyage, Le filetage est variant suivant la zone pour favoriser le convoyage et le malaxage (Figure 14) [B].

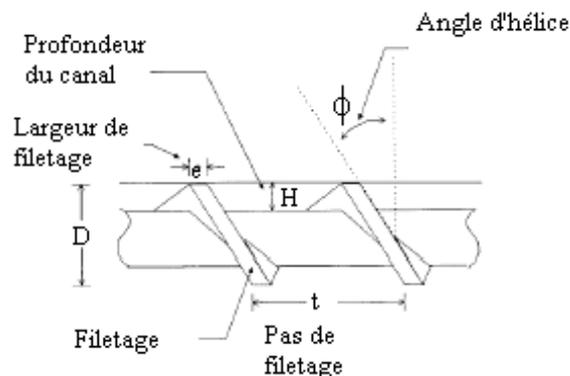


Fig14. La géométrie de la vis d'extrudeuse [49].

Dans l'extrudeuse, la matière est ajoutée dans la trémie sous forme de poudre ou de granules. La trémie alimente en continu le cylindre chauffé contenant une vis rotative. La vis assure à la fois le malaxage, la mise en pression et le dosage du polymère qui

est refoulé sous pression dans la tête d'extrusion. La profondeur du vide entre la vis et le cylindre varie du large vers l'étroit dans le sens de l'écoulement pour compenser le changement de densité de celle du polymère solide vers le fondu. Lors de l'écoulement d'un polymère fondu, une partie de l'énergie de la matière est stockée sous forme élastique et une partie est dissipée sous forme de chaleur. Ainsi, une hausse de la température provoque une baisse de la viscosité du polymère. Le phénomène se localise surtout dans la proximité de l'interface polymère/paroi [50].

La tête contient une filière qui donne la forme approximative de la pièce dont le polymère est ensuite refroidi à l'eau ou à l'air pour prendre sa forme finale. Les dispositifs de tirage entraînent le polymère qui se refroidit, soit pour l'enrouler en bobine, soit pour permettre de le couper à la longueur.

2.2.2.2. Le principe thermique

Il existe trois zones de chauffage dans le cylindre comme le montre la figure 15 :

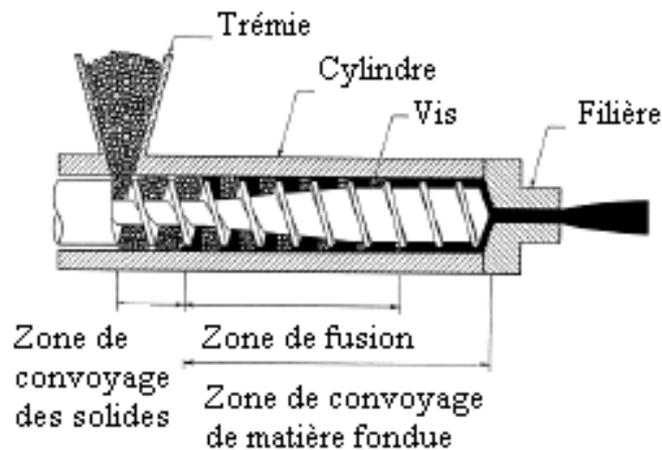


Figure 15 : Le schéma d'une extrudeuse monovis

1. la zone de remplissage (ou zone de convoyage de solide) : est la zone où les particules solide du polymère sont compactées dans le canal formé par le vide entre le cylindre et la vis par l'action rotative de cette dernière.

2. La zone de malaxage (ou zone de plastification ou fusion) : au contact du cylindre chaud le polymère fond et forme un lit soumis à d'intense tension. La figure 16 illustre le processus [51]

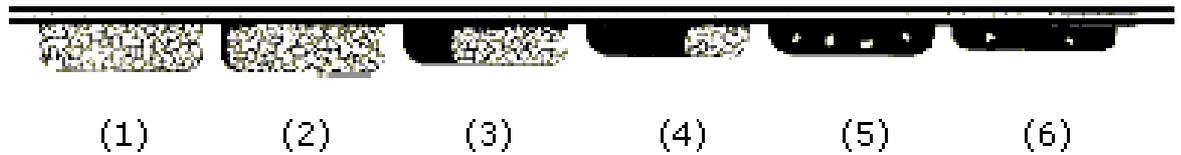


Figure.16 : La fusion du polymère dans le canal de la vis.

3. La zone de filière : dans cette zone le polymère est stabilisé dans fin canal est poussé vers la filière qui le libère vers l'extérieur.

2.2.2.3. Caractéristiques de l'extrudeuse

L'extrudeuse utilisée est une extrudeuse de Controlab 08 FE.

Caractéristiques :

L'extrudeuse a une vis de diamètre 25mm, ayant un rapport L/D de 20 et un taux de compression de 3. Le profil de la vis est standard et sans refroidissement. Concernant le cylindre, le corps a un chauffage par résistances électriques calorifugées.

Refroidissement :

Une chambre de refroidissement par circulation d'eau est prévue à la base du corps dont le raccordement est prévu par l'intermédiaire de deux ajustages.

Moteur

Le moteur de courant continu,

Variation de vitesse puissance 1.6 KW

Vitesse de rotation de la vis est de 0 à 100 tr/min

Trémie d'alimentation en granulés avec voyant de niveau.

2.2.2.4. Paramètres d'extrusion retenus

Profil de température :

Le cylindre est chauffé comme suit :

- Zone 1 (de remplissage) : 200°C
- Zone 2 (de malaxage) : 240° C
- Zone 3 (de filière) : 240°C

Vitesse de rotation de la vis :

La gamme de vitesses accessibles de l'extrudeuse est comprise entre 0 et 100 tr/min. Les forts gradients de cisaillement facilitent l'homogénéisation des mélanges, mais pour les composants de faible viscosité il y a risque de dégradation par autoéchauffement du polymère. De ce fait, une vitesse de rotation intermédiaire 50tr/min a été choisie pour optimiser l'homogénéisation et la dispersion de la phase minoritaire dans les mélanges à venir de telle façon que les conditions d'extrusion soient les mêmes pour toutes les formulations.

2.2.3. Granulation

Le granulateur utilisé est de type BRABENDER . Des grains de près de $3 \times 3 \times 3 \text{mm}^3$ sont obtenus. (figure 58 de l'annexe V)

2.2.4. Moulage

La presse utilisée est une presse hydraulique :

- Le chauffage est électrique grâce à des thermocouples.
- Le système d'ouverture et de fermeture est hydraulique.
- Température des plateaux 210°C
- Pression de fermeture est de 200 psi

2.2.4.1. Moule

Le moule utilisé est formé de deux plaques carrées de dimension de $30 \times 30 \text{cm}^2$ et un cadre d'épaisseur de 1mm. Par conséquent, les plaques obtenues sont de dimensions $300 \times 300 \times 1 \text{mm}^3$ (figure 17). Les grains sont mis au centre de la plaque inférieure en amas pour éviter d'éventuels vides, vu que la presse ne possède pas de système de dégazage. Après la fermeture de la presse et une minute de chauffage, une ouverture de 5 secondes est permise pour simuler un dégazage. Toute la durée de moulage est de 5mn sous l'effet d'une pression de 200Psi.



Figure 17 : moule utilisé pour la préparation des plaques.

2.2.5. Elaboration des recyclats

Le polypropylène est passé une première fois dans l'extrudeuse, l'extrudât obtenu est refroidit et passé dans le granulateur. Une partie est gardée pour être testée alors que le reste est repassé dans l'extrudeuse pour un deuxième passage, et ainsi de suite jusqu'au cinquième passage suivant le schéma illustré dans la figure 18:

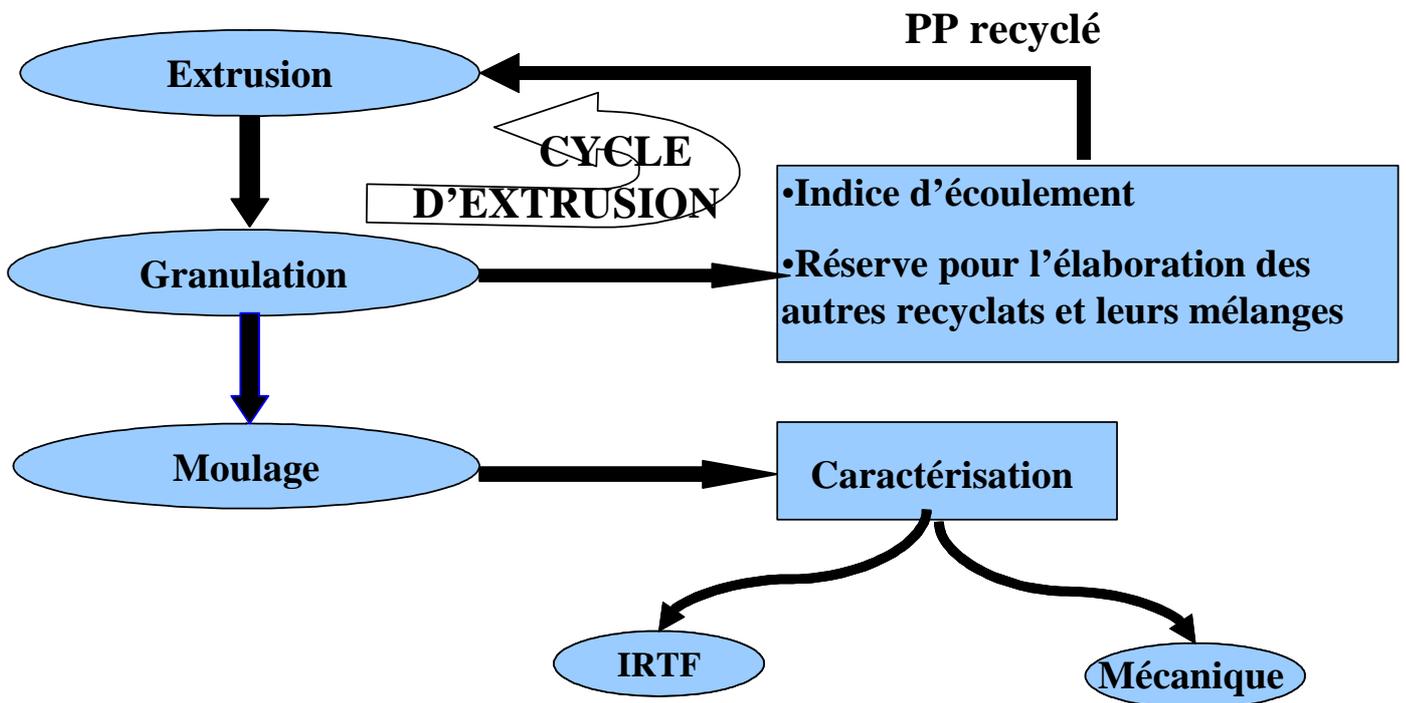


Fig.18: Schéma des cycles de préparation des échantillons

Au Troisième passage par l'extrudeuse, des éclatement se produisent à l'intérieur de l'extrudeuse et du gaz accompagne l'extrudât à la sortie de la filière, dénotant une formation de gaz. Ce dernier peut être du monomère : propylène et cela peut être dû à la réaction de dépolymérisation ou de la vapeur d'eau dû à l'humidité fixée sur les grains du polypropylène avant extrusion. Ce dernier argument peut être écarté car malgré qu'elles soient stockées dans les mêmes conditions, le polypropylène vierge et le premier recyclat ne sont pas concernés par ce phénomène.

Après le Sixième passage, l'extrudât est devenu trop fluide, ne formant plus de bâton mais plutôt des gouttes séparées de couleur jaunâtre par des éclatements dû au sortie de gaz, cette couleur montre que le polypropylène est dans un état de dégradation avancé. Par conséquent, le passage en extrudeuse est arrêté au cinquième.

2.2.6. Elaboration des mélanges : recyclats +PP vierge

Chacun des recyclats du polypropylène extrudé et granulé a été mélangé avec du polypropylène vierge à différents taux : 25/75 , 50/50 et 75/25, suivant les désignations et quantités présentées en annexe I dans le tableau 1. Le mélange est effectué manuellement en mélangeant les grains dans les proportions voulues. Puis le mélange est versé dans la trémie. L'extrudât est récolté après 3 minutes du commencement de l'écoulement.

2.3. METHODES D'ANALYSE DES PROPRIETES DES RECYCLATS ET DES MELANGES DE RECYCLATS

2.3.1. La spectroscopie à infrarouge

L'analyse spectroscopique à infrarouge du matériau et des différentes formulations donne une indication sur les dégradations subies. L'identification des régions d'absorbance des produits de dégradations cités dans le chapitre concernant la dégradation confortera les hypothèses émises.

2.3.1.1. Principe

La radiation infrarouge est utilisée pour exciter les modes vibrationnels dans les molécules dans la phase gazeuse ou adsorbée sur la surface. Le spectre des IR transmis ou réfléchis peut être principalement analysé sur un spectromètre. Les bandes d'absorbance montrent des inflexions dans le spectre [52]. Un progrès énorme de la sensibilité a été réalisé par l'utilisation de la méthode de la transformée de Fourier. La technique utilisée dans la présente étude est « la réflexion totale atténuée » (ATR-FTIR : Attenuated Total Reflection) avec un cristal (Germanium) d'un indice réfractif élevé pouvant être utilisé pour accroître la sensibilité de la surface (domaine évanescent).

Profondeur typique d'investigation : ~1-3 μm

Information primaire :

- les liaisons moléculaires
- identification moléculaire

Information secondaire :

- réaction chimique à la surface
- branchement
- orientation des molécules absorbées

La spectroscopie infrarouge permet ainsi d'obtenir des informations détaillées sur :

- des défauts de structures, des impuretés.

la structure chimique des macromolécules et la composition du polymères : identification de l'unité de base, des ramifications, analyse des extrémités de chaîne, détermination de la nature et de la concentration des additifs.

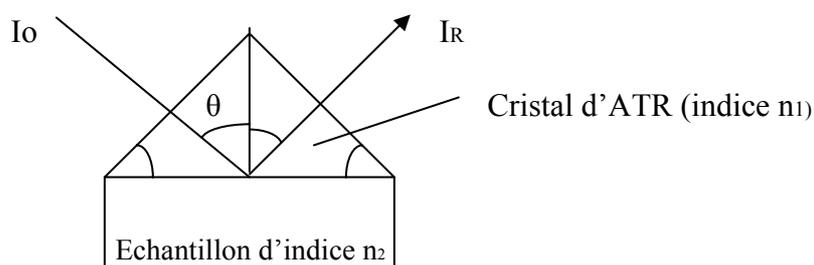
2.3.1.2. Méthodes expérimentale

Il est admis que tous les matériaux organiques peuvent être analysés par spectrométrie infrarouge, mais il subsistait toutefois la difficulté essentielle liée à la mise en forme des échantillons et leur opacité afin d'obtenir des spectres exploitables. Pour un certain nombre de cas, il n'est pas possible de réaliser une analyse par transmission, pour des raisons liées à l'opacité du polymère ou à des difficultés de mise en forme d'un échantillon. On doit alors avoir recours à d'autres techniques d'analyse, qui sont essentiellement basées sur des mesures de réflexion : l'exemple type étant la technique la FTIR-ATR [53].

2.3.1.2.1. Analyse par Réflexion Totale atténuée (ATR)

L'ATR (Attenuated Total Reflection) est une technique facile à mettre en œuvre qui permet d'obtenir rapidement le spectre infrarouge de matériaux trop absorbants ou trop épais pour pouvoir être analysés par transmission.

En spectrométrie ATR, l'échantillon à analyser est maintenu contre la base d'un cristal à fort indice de réflexion n_1 (figure.19).



avec I_0 : faisceau incident

I_R : faisceau réfléchi

Figure. 19 : Elément de réflexion interne dispositif ATR.

Si n_2 est l'indice de réflexion de l'échantillon, on observe une réflexion totale du rayon incident. Si l'angle θ entre l'interface échantillon-cristal et les faces du cristal est supérieur à l'angle θ_0 donné par la relation :

$$\sin \theta_0 = n_2 / n_1 = n_{21}$$

Une certaine pénétration du faisceau infrarouge se produit à la surface de l'échantillon entraînant une diminution de l'intensité du faisceau réfléchi, dans les domaines de fréquences où l'échantillon présente une absorbance.

La profondeur de pénétration ρ peut être définie comme la distance depuis l'interface cristal-échantillon correspondant à une diminution du composant champ électrique (onde évanescente) d'un facteur θ ; Elle est donnée par la relation :

$$\rho = \lambda / (2\pi n_1 (\sin^2 \theta n_{21}^2)^{1/2})$$

avec

λ : la longueur d'onde de la radiation,

n_1 : indice de réfraction du cristal

θ : angle d'incidence,

n_{21} : rapport de l'indice de réfraction de l'échantillon à l'indice de réfraction du cristal.

Selon la nature du cristal et l'angle d'incidence choisi, on peut faire varier sensiblement l'épaisseur de la couche analysée. Le cristal d'ATR utilisé dans cette étude est de Ge, son indice de réfraction est de 4. Son angle d'incidence est de 45° . Le

trajet optique total est fonction du nombre de réflexions internes, qui dépend lui-même de la géométrie du cristal : longueur, épaisseur et angle d'incidence.

2.3.1.3. Caractéristiques spectrométriques du polypropylène

La spectroscopie infrarouge est un outil efficace pour étudier les modifications de structure des polymères résultant de traitements chimiques, de dégradations ou de vieillissement de diverses origines [54].

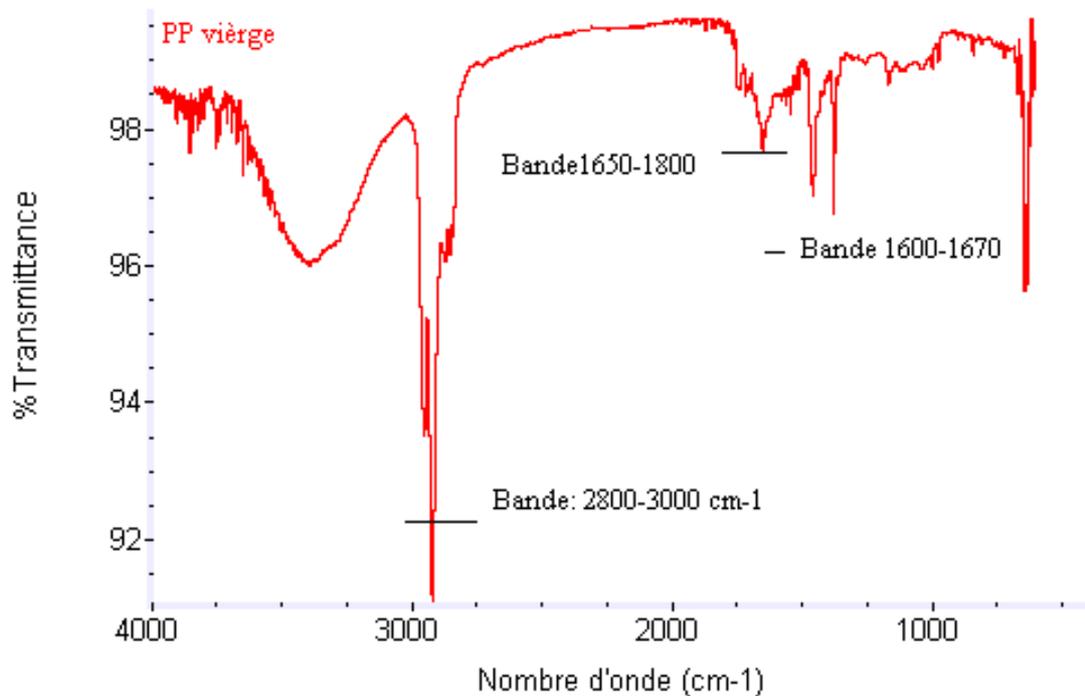


Figure.20 : Spectre infrarouge du polypropylène vierge

La spectroscopie infrarouge peut permettre la confirmation de la structure du polymère, mais indique aussi la présence de groupe fonctionnel via les additionnels pics dans les régions d'absorbance par comparaison de spectres superposés [55].

La spectroscopie infrarouge utilisée pour une molécule simple est différente de celle utilisée pour un polymère. Sachant qu'un polymère est une succession de milliers de monomères, le nombre d'états vibrationnels est en milliers de milliers. Il est impossible d'identifier toutes les vibrations, pour cela, dans l'analyse d'un polymère, on considère les vibrations des groupements du polymère mis en contribution. Cette

méthode est appelée « contribution de groupe » qui se focalise sur les bandes d'absorbance importante qui servent d'empreinte du polymère.

D'après la littérature les bandes correspondant aux groupements carbonyles des premières familles des produits de la dégradation sont entre 1680 et 1780 cm^{-1} , et doivent être examinées [56]. Les autres bandes d'absorbance étant celles du groupement méthyle dont l'accroissement est un indicateur de réaction de scission, et le groupement C=C dont l'accroissement est un indicateur de réaction de transfert intermoléculaire (rupture de la chaîne du polymère) ont respectivement des bandes de fréquences vibrationnelles de 2800-3000 et 1600-1670 cm^{-1} comme montré dans la figure 20.

La cristallinité étudiée par la spectroscopie infrarouge est une méthode semi-quantitative. Il a été trouvé que dans le spectre infrarouge du polypropylène isotactique, il existe différents pics correspondants à la phase cristalline et d'autres pics correspondent à la phase moyenne où cette dernière représente tout l'ensemble « cristallin + amorphe »[57]. Quelques unes de ces bandes sont données dans le tableau 8

Pic (cm^{-1})	Phase	Références
1256	Moyenne	1,2,3,4,5,6,7
1220	Cristalline	1,2,3,7
1045	Cristalline	3,4,5
998	Cristalline	3,4,5,8,9
973	Moyenne	3,4,8,9
898	Cristalline	1,2,6
840	Moyenne	1,2,6
809	Cristalline	1,2,6

Tableau 8 : Les pics correspondant aux phases cristalline et moyenne du polypropylène isotactique références listées dans [57]

1-X. Wu, *Master Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Ga., 1987*

2-D. C. Postethwait, *Master Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Ga., 1984*

3-R. J. Samuels, *Die Makromol. Chem. Suppl. 4, 241, 1981*

4-B. Jasse, J. L. Koenig, *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem. C 17(1), 61, 1979*

- 5-S. Krimm, *Fortschr. Hochpolymer-Forsch.*, 2, 51, 1960
 6-J. E. Huber, *Master Thesis, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Ga.*, 1981
 7-R. J. Samuels, *J. Polymer Sci.*, A3, 1741, 1965
 8-K. Abe, K. Kanagisawa, *Journal of Polymer Science*, 36 (130), 536, 1959
 9-J. P. Loungo, *Journal of Applied Polymer Science*, 3 (9), 302, 1960

Il a été trouvé que le rapport l'absorbance de la bande cristalline et la bande moyenne a une relation linéaire avec la densité. La densité est aussi linéairement reliée à la cristallinité du polypropylène isotactique, donc le rapport des bandes d'absorbance peut être utilisé pour calculer la cristallinité. Cette méthode est basée sur le principe de la loi de Beer-Lambert :

$$A = \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = t \varepsilon V d$$

Où :

A est l'absorbance

I_0 est l'intensité incidente de la fréquence de l'absorbance de la phase.

I est l'intensité transmise de la fréquence de l'absorbance de la phase.

t est l'épaisseur de l'échantillon.

ε est l'absorbance de la phase unique du matériau.

V est la fraction volume de la phase.

et d est la densité de la phase.

Le rapport des absorbances de la phase cristalline et moyenne peut être écrit comme suit:

$$\frac{A_c}{A_{moy}} = \frac{\varepsilon_c d_c}{\varepsilon_{moy} d_{moy}} \quad V_c = \frac{\varepsilon_c d_c V_c}{\varepsilon_{moy} [V_c d_c + (1-V_c) d_{nc}]} = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{moy}} \frac{d_c V_c}{(d_c - d_{nc}) V_c + d_{nc}}$$

Avec

A_c et A_{moy} les absorbances respectivement de la bande cristalline et la bande moyenne.

ε_c et ε_{moy} les densités respectivement de la bande cristalline et la bande moyenne.

V_c la fraction volume de la phase cristalline

Les densités des phases cristalline et non-cristalline du polypropylène isotactique sont respectivement 0,936 et 0,857 g/cm³. L'équation peut être écrite comme suit :

$$\frac{A_c}{A_{moy}} = \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{moy}} \frac{0.936 V_c}{[0.079 V_c + 0.857]} \approx \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{moy}} \frac{0.936 V_c}{0.857} = 1.09 \frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_{moy}} V_c$$

Par conséquent, le rapport entre la phase cristalline et moyenne a une relation linéaire à la cristallinité.

Cette méthode est généralement utilisée à but comparatif car elle est semi-quantitative. La relation entre le rapport d'absorbance et la cristallinité dépend des pics choisis. Cela n'empêche qu'elle donne un aperçu qui s'est révélé valide dans des études comparatives [58,59]

Dans notre travail, cette méthode est utilisée pour estimer la variation de cristallinité du polypropylène à travers le recyclage et les mélanges de recyclats et le polypropylène vierge.

2.3.1.4. Le spectromètre infrarouge

L'appareil utilisé est un spectromètre NEXUS et l'appareillage utilisé est « la réflexion totale atténuée » (ATR-FTIR : Atenuated Total Reflection) plus adapté à nos échantillons. La configuration commune à tous les tests est présentée dans le tableau 9 :

Informations d'acquisition	Valeur
Nombre de balayages échantillon	64
Temps acquisition	77,03sec
Résolution	4,000
Interpolation	0
Nombre de points acquis	8480
Nombre de points transformés	8192
Fréquence laser	15798,3cm-1
Position du pic central	4096
Apodisation	Happ-Genzel
Correction de phase	Mertz
Nombre de balayages background	64
Gain Background	1,0

Tableau9 : Configuration du spectromètre utilisée

2.3.2. Analyse de l'écoulement et analyse mécanique des recyclats et des mélanges de recyclats

2.3.2.1. Introduction

Les mesures des propriétés mécaniques ou physiques du matériau donnent une indication sur les dégradations subites et son comportement en masse. Les techniques utilisées dans ce chapitre sont la traction et le choc

2.3.2.2. L'indice d'écoulement

La caractérisation rhéologique aide à une plus grande compréhension de la processabilité de la résine et si les rhéomètres capillaires sont des appareils courants d'analyse du comportement rhéologique, le « gradeur » reste l'outil le plus répandu dans l'industrie. Cet appareil figure (21) représente une version très simplifiée du rhéomètre capillaire et permet une mesure normalisée. Cette mesure consiste en un relevé du débit massique de polymère sous une contrainte constante à travers une filière normalisée dans des conditions de température et de force appliquée définies pour chaque polymère [60].

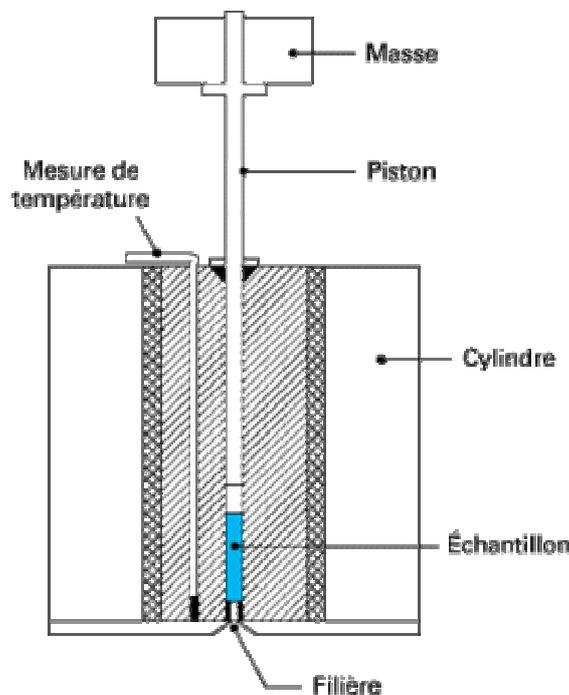


Figure 21 : schéma représentant un gradeur [60]

L'indice d'écoulement ou «Melt Flow Index » ou « Melt Flow Rate » représenté en général par « MFI » est le taux de matière fondue coulant dans des conditions spécifiques pour chaque polymère. Il est exprimé en grammes par minute. Cet indice est une donnée primordiale à toute mise en œuvre. L'indice d'écoulement pour un moulage par soufflage doit être plus grand que pour un moulage par injection et celui d'un moulage par injection doit être plus grand que pour une extrusion.

Les mesures standard de l'indice d'écoulement ont été effectuées pour relater la rhéologie des formulations préparées. Le calcul de l'indice d'écoulement est une variation de l'expérience rhéomètre capillaire avec un diamètre standard de 2.095mm et une longueur de 8.00 mm de la filière capillaire. La quantité du polymère forcé à travers la filière mesurée en gramme par 10 mn d'écoulement est l'indice d'écoulement et un indice d'écoulement élevé indique une faible viscosité [61].

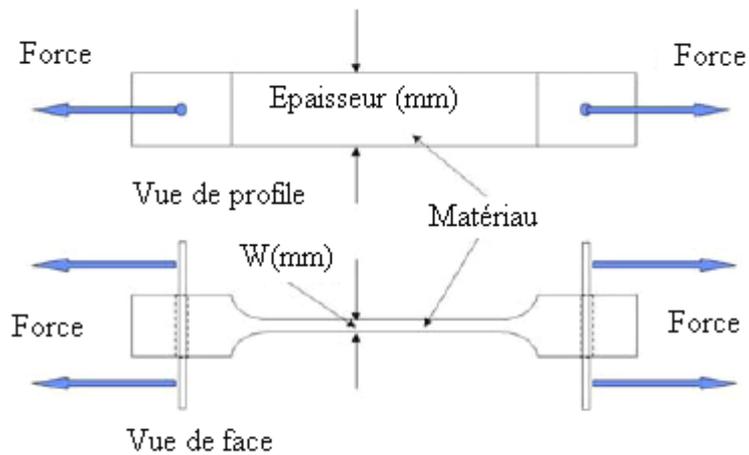
L'essai a été effectué sur une machine de modèle Brabender à 230°C, avec un poids constant de 2.16 kg et suivant la norme ISO 1133 et ASTM 1238 (annexe V). Les échantillons d'extrudât ont été coupés après 10 mn d'écoulement pour les échantillons riches en PP vierges. Pour les autres, ils ont été coupés après 1 mn d'écoulement vu la quantité importante de matière écoulee. Les résultats ont été convertis pour un écoulement de 10 mn. Pour les formulations R4, R5, BR4 25, BR5 25 et BR5 50 ayant un indice d'écoulement très important un écoulement de 30 sec a été effectué vu leurs très faibles viscosités. Enfin, tous les résultats ont été convertis en quantités extrudées pour 10 mn d'écoulement.

2.3.2.3. Essai de traction

Les essais de traction permettent de déterminer qualitativement si un matériau est fragile ou ductile, rigide ou souple. Ils permettent aussi de quantifier des propriétés mécaniques telles que le module d'élasticité, la résistance maximale ou la contrainte et l'allongement à la rupture en traction.

Le test de traction a été effectué sur une machine de modèle Dynamomètre ADAMEL-LHOMARGY DY 22 avec une cellule de 500 daN, avec une vitesse de traction de 50 mm par mn et à température ambiante.

Les essais de traction ont été réalisés sur de éprouvettes haltère *ISO1798-1983 (F)* (Figure 22).



avec les dimensions

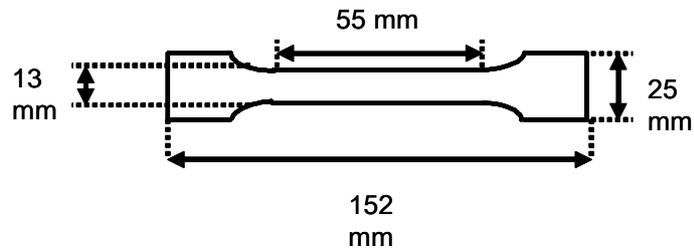


Figure. 22 : schéma de l'échantillon haltère pour l'essai de traction :
plan de face et de profil ISO1798-1983 (F)

Les résultats des tests de traction sont exprimé en terme de :

- le module de Young (fig.23)
- contrainte d'élasticité (fig.23)
- contrainte à la rupture (fig.23)
- l'allongement à la rupture (fig.23)

Les propriétés mécaniques d'un polymère semi-cristallin sont couramment déterminées à partir d'un essai de traction (uniaxiale) dont la courbe schématique est représenté dans la figure 23 .

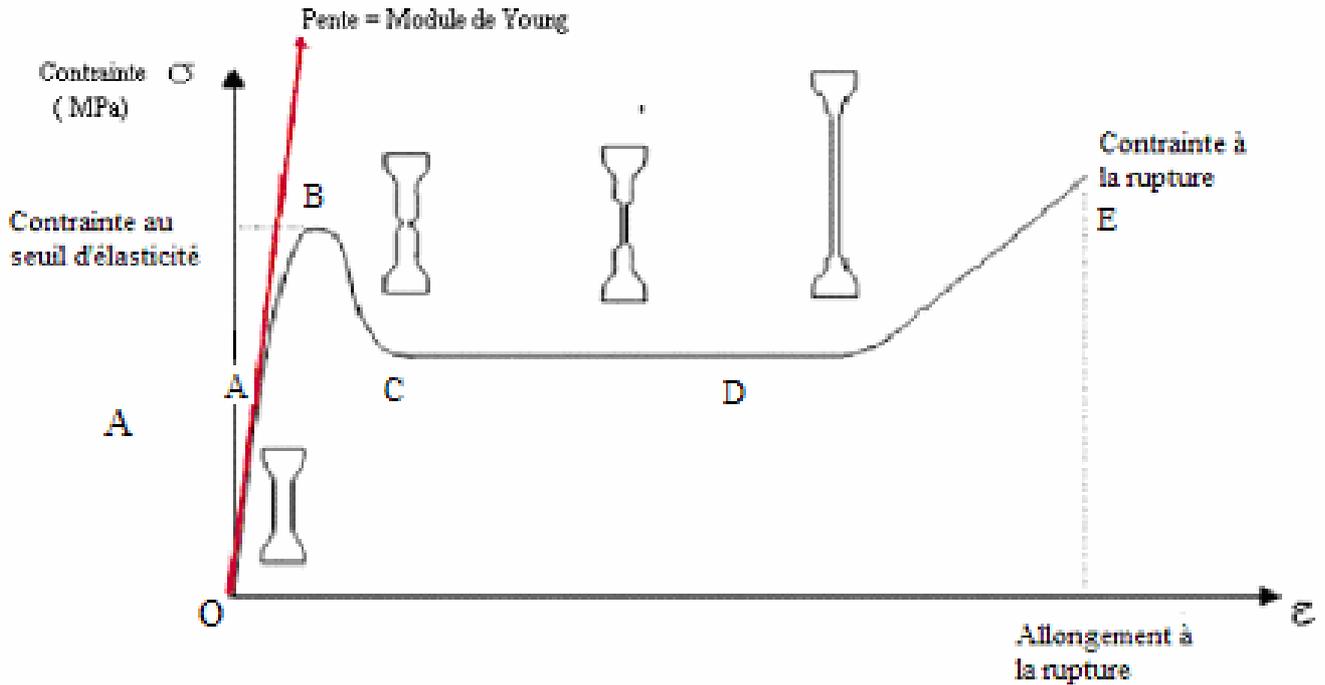


Figure. 23 : Propriétés mécaniques issues de la déformation d'un matériau soumis à une contrainte

Cette courbe cinq grands domaines :

1. Zone OA : zone de déformation viscoélastique homogène, la déformation ne dépasse pas alors quelques pourcentss et est réversible. La phase amorphe est mise sous tension, ce qui explique le caractère réversible du comportement à ce stade de déformation
2. Zone AB : seuil d'élasticité où le processus interlammellaire prédominant. Le passage par un maximum sur la courbe s'accompagne d'une déformation plastique qui n'est plus réversible et se manifeste par l'apparition d'une striction.
3. Zone BC : la zone strictionnée cesse de diminuer de section et s'étend progressivement à tout l'échantillon (Zone CD)
4. Zone DE : la force augmente en fonction de l'allongement jusqu'à rupture de l'éprouvette.

Tous les résultats sont donnés en valeurs apparentes (nominales) :

➤ $\text{Contrainte} = F/S_0$

avec F =force

et

S_0 = surface initiale

➤ Allongement = $\Delta L/L_0$

avec ΔL = variation de longueur

et

L_0 longueur initiale

Ces résultats sont présentés dans les tableaux 17, 18, 19 et 20 de l'annexe IV. . Les valeurs correspondent à une moyenne sur dix essais effectués pour chaque formulation.

2.3.2.4. Essai de l'impact ou choc charpy

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse (plusieurs mètres par seconde) et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde (de l'ordre de 1/100 de seconde). Il permet de juger, dans des conditions expérimentales données, de la fragilité d'un ensemble matériau-éprouvette. La résistance au choc caractérise l'énergie absorbée au cours de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé, sous l'action d'un percuteur doté d'une énergie cinétique suffisante. L'impact est généré par une masse à mouvement pendulaire. L'angle de remontée du pendule après le choc permet de calculer l'énergie de rupture. L'appareil utilisé porte le nom de mouton-pendule, il est constitué d'un bâti rigide et massif, d'un support d'éprouvette, d'une masse oscillante comportant un percuteur et d'un dispositif de repérage de l'énergie absorbée (figure 61 de l'annexe V) [62]

La résistance au choc des différentes formulations : polypropylène vierge, recyclats et mélanges des recyclats et polypropylène vierge, a été étudiée grâce à des essais au mouton-pendule charpy à température ambiante sur des éprouvettes découpées à partir des plaques moulées. La résistance au choc est l'énergie absorbée pour sa rupture par l'éprouvette rapportée à sa section, exprimée en KJ/m².

L'essai de choc par chute libre a été effectué sur une machine de modèle ZWICK avec le poids 7.5j. Les éprouvettes sont de forme parallélépipède de dimensions :

- Epaisseur : $e=1\text{ mm}$
- Longueur : $L=100\text{ mm}$
- Largeur : $l=15\text{ mm}$



Figure.24 : Schéma de l'échantillon pour l'essai de choc

Les résultats des essais sont résumés dans le tableau 22 de l'annexe IV. Les valeurs correspondent à une moyenne sur dix essais effectués pour chaque formulation. Il est à noter que pour le polypropylène vierge six des échantillons n'ont pas rompu donc le résultat reporté est la moyenne des quatre autres essais.

3.1. INTRODUCTION

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre (processabilité). Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

Ce chapitre a pour objet une recherche d'éventuelles variations des structures du polymère, le polypropylène, après le recyclage et ses mélanges avec de la matière vierge par spectroscopie à infrarouge pour essayer d'expliquer les comportements mécanique et rhéologique qui en découlent.

3.2. ANALYSE SPECTRALE

3.2.1. Introduction

La spectroscopie infrarouge est un moyen rapide et une technique fiable pour détecter la dégradation des polymères durant leur mise en œuvre et leur vie de service [56]. Elle permet de distinguer les bandes d'absorption caractéristiques des principales fonctions chimiques présentes dans le matériau. Le polypropylène recyclé souffre de dégradation thermique, mécanique et oxydante complexe comme ça été préalablement présenté dans le chapitre I de la bibliographie

Le polypropylène vierge extrudé et ses cinq recyclats ainsi que les mélanges (recyclats+ polypropylène vierge) ont été analysés par l'ATR en raison de l'opacité des échantillons. Deux régions spectrales de 2700-3000 cm^{-1} et de 1600-1800 cm^{-1} , sont les plus intéressantes pour observer les effets de la dégradation et les deux pics de 988 et 973 cm^{-1} sont les plus intéressants pour estimer la variation de la cristallinité.

La désignation utilisée pour les différentes formulations est donnée dans le tableau 1 de l'annexe 1

3.2.2 Effet du nombre de cycles

Les spectres infrarouge dans la région 2700-3000 cm^{-1} , représentant la transmittance en fonction du nombre d'onde du PP vierge et de ses cinq recyclats, sont montrés dans la figure 25. On remarque les bandes caractéristiques du PP qui s'accroissent après chaque cycle de recyclage, les spectres des recyclats illustrent le développement d'une absorption de plus en plus importante dans la région 2800-3000 cm^{-1} attribuée à la liaison C(sp³)-H indiquant la formation grandissante de groupement méthyles [61]. Cela implique que le nombre de chaînes de polymères a augmenté, alimenté par les ruptures de chaînes dues à la dégradation thermique et mécanique (réactions de scissions ou de dépolymérisation). Dans leurs travaux, Dantula et al [63] trouvent qu'après les passages par l'extrudeuse les polymères subissent des ruptures de chaînes dues aux contraintes de cisaillement développées dans la région entre la vis et le

cylindre (cylindre fixe alors que la vis tourne). Au premier cycle, le polypropylène ne présente visiblement aucune différence avec le polypropylène vierge, alors que l'écart se creuse de plus en plus avec le deuxième et le quatrième cycle dénotant une dépolymérisation grandissante.

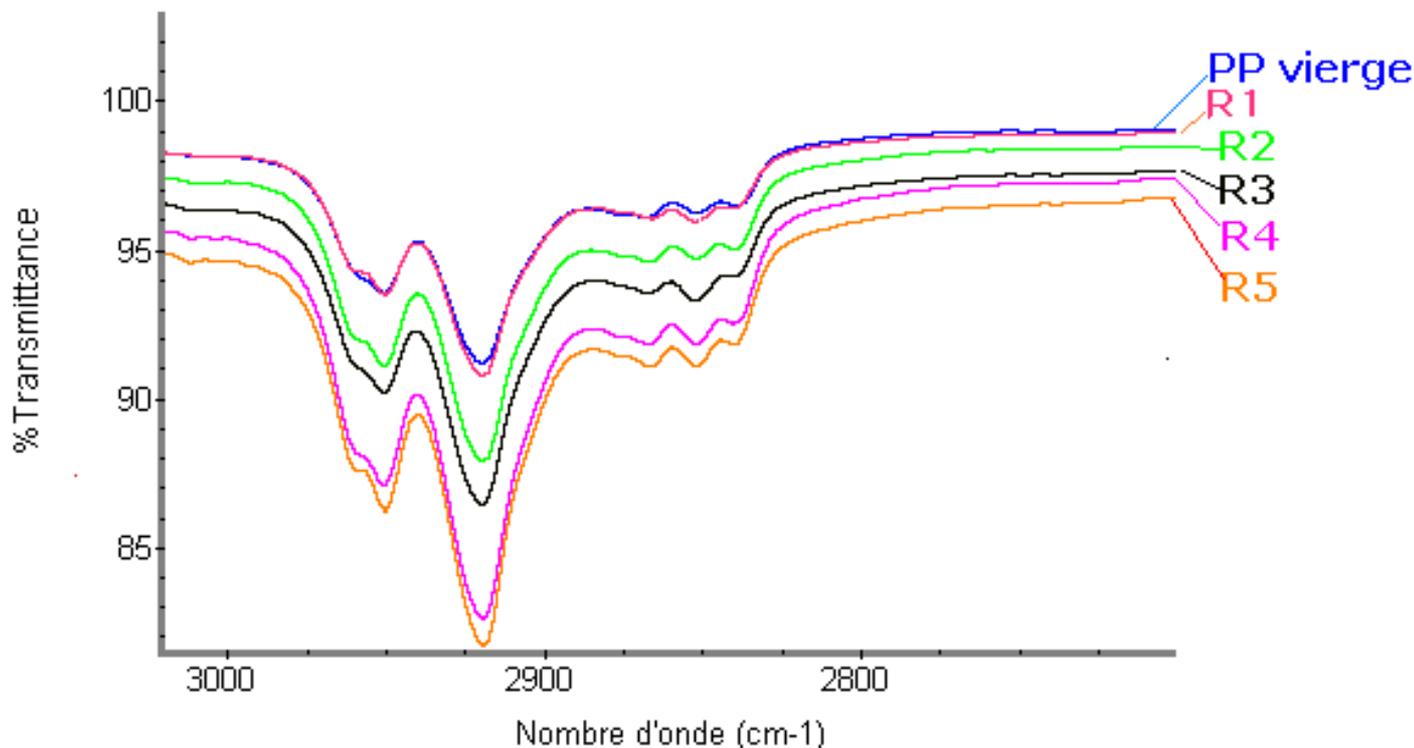


Fig. 25 : Spectre infrarouge ATR du polypropylène vierge et des recyclats R1, R2, R3, R4, et R5 dans la région de transmittance 2700-3000cm-1.

Les spectres infrarouge dans la région 1600 et 1670 cm^{-1} , représentant la transmittance en fonction du nombre d'onde du PP vierge et de ses cinq recyclats, sont montrés dans la figure 26. Les spectres des recyclats montrent le développement de l'absorption correspondant au groupement C=C qui pourrait être due une formation de liaisons doubles dues à une terminaison par transfert du radical citée dans la partie bibliographique. Cette absorption est d'autant plus importante avec l'augmentation du nombre de cycle. Les spectres des recyclats montrent aussi le développement des absorptions carbonyles à $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1705, 1735 \text{ et } 1770 \text{ cm}^{-1}$ indiquant la formation

des trois groupes majeurs des carbonyles [64]. Dans certains travaux, il a été cité que pour le PEHD, une autre polyoléfine que la thermo-oxidation même sous très faibles quantités d'oxygène et à hautes températures provoque des ruptures de chaînes. Le catalyseur utilisé pour la polymérisation influe sur le type de réaction de terminaison de la thermo-oxidation. Le catalyseur Ziegler-Natta favorise la scission alors que le catalyseur Phillips favorise la réticulation. Le polypropylène isotactique est un polymère Ziegler-Natta [17].

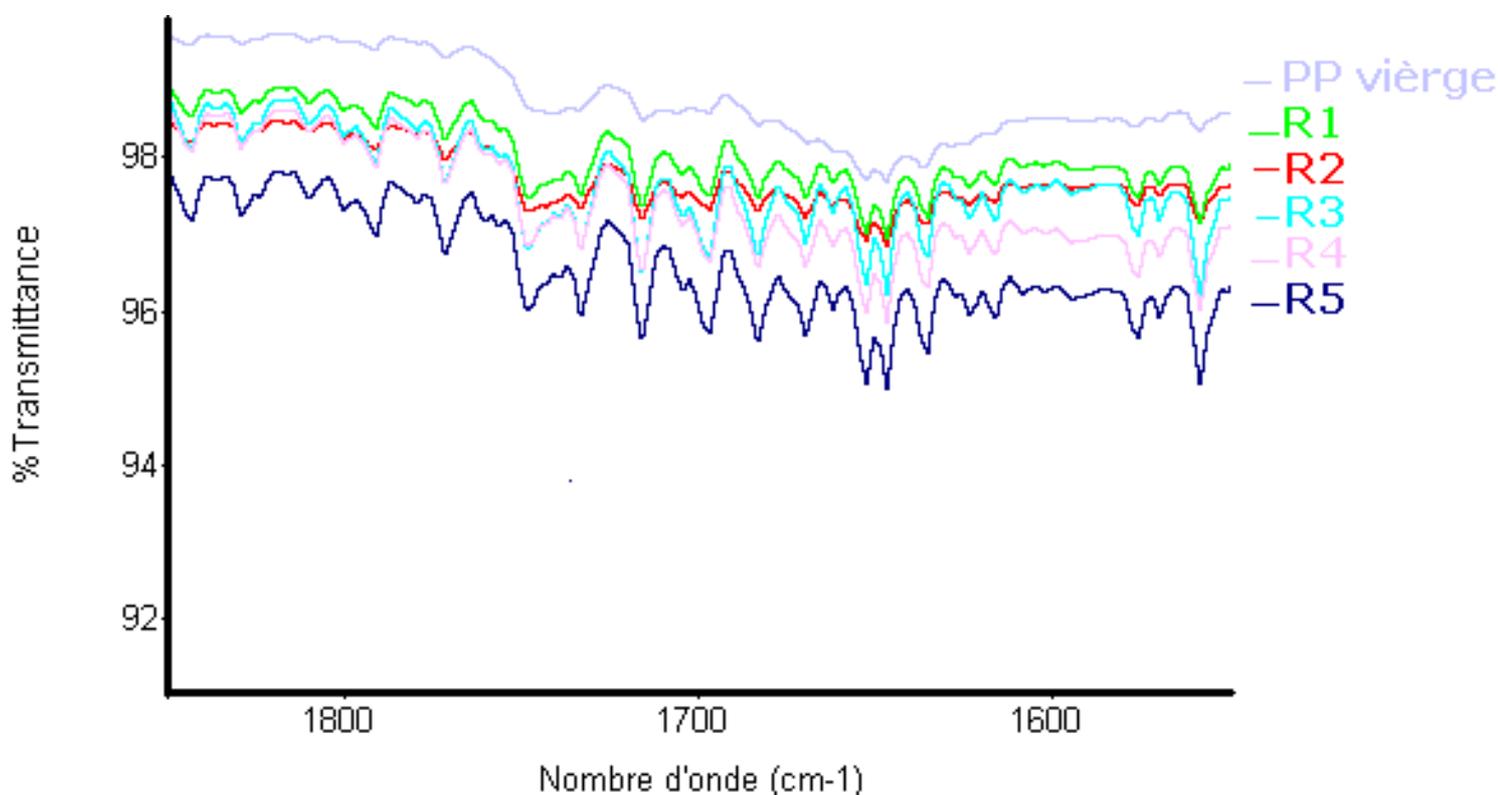


Fig. 26: Spectres infrarouge ATR du polypropylène vierge et des recyclats R1, R2, R3, R4, et R5 dans la région de transmittance $1600-1800\text{ cm}^{-1}$.

3.2.3. Effet de mélange des recyclats et polypropylène vierge

3.2.3.1. Mélanges du recyclât R1

La figure 27 représente la transmittance du premier recyclât R1 et de ses mélanges avec le polypropylène vierge ; BR1 25 contenant 25% de R1 , BR1 50 contenant 50% de R1 et BR1 75 contenant 75% de R1.

Les quatre spectres montrent une diminution de l'absorption au nombre d'onde 2800-3000 cm^{-1} relative au groupement méthyle pour les recyclats contenant 50 et 75% de polypropylène vierge. Cela est probablement dû au fait que le taux de chaînes rompues diminue par rapport au taux de chaînes non rompues introduites dans les mélanges. Il est aussi à remarquer que les deux spectres de R1 et de son mélange avec 25% de polypropylène vierge (BR1 75) sont superposables, comme s'était le cas de R1 et le polypropylène vierge dans la figure 26.

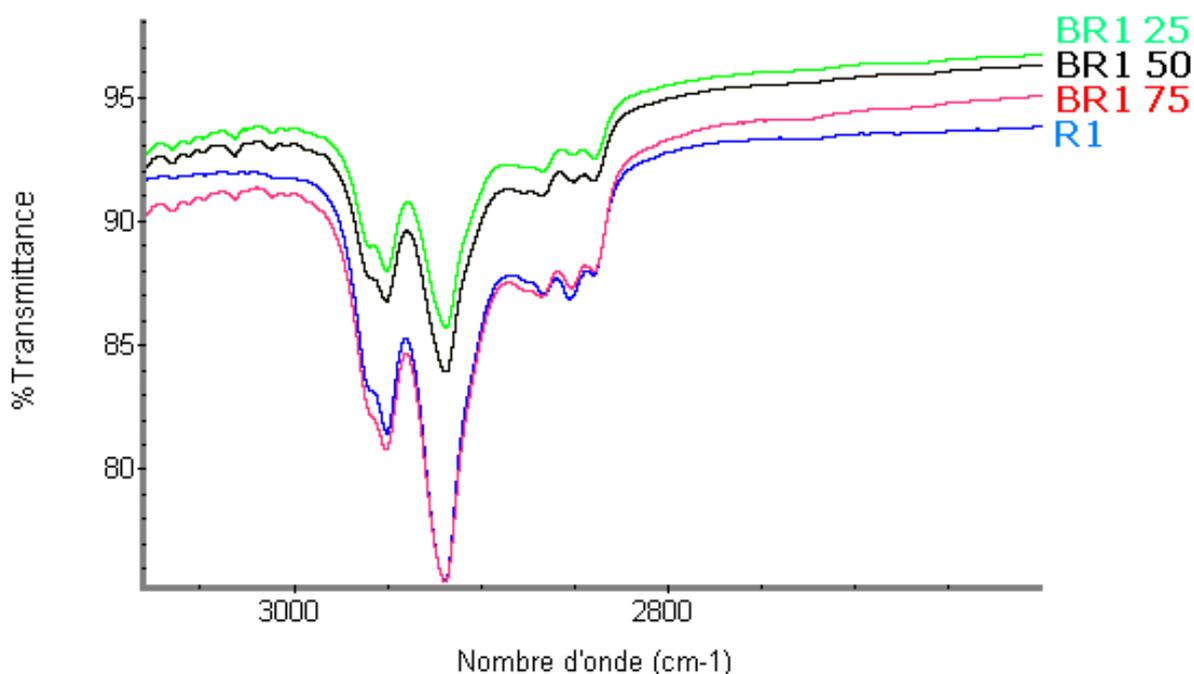


Fig. 27 : Spectre infrarouge ATR du recyclât R1 et ses mélanges BR1 25, BR1 50 et BR1 75 dans la région de transmittance 2700-3000 cm^{-1} .

Dans la région d'absorption relative à la liaison double C=C, il est remarqué une diminution due probablement aussi à l'introduction du polypropylène vierge faisant diminuer le taux de chaînes de polymères dégradées puisque la diminution va de R1 vers BR1 75.

Entre 1700 et 1800 cm^{-1} , région de l'absorption des groupements carbonyles la diminution du pic d'absorption de R1 vers BR1 75 est moins prononcée que pour les autres. Enfin, il est noté que les spectres de BR1 50 et BR1 75 sont presque superposables, cela est probablement dû à la domination des longues chaînes du polypropylène vierge.

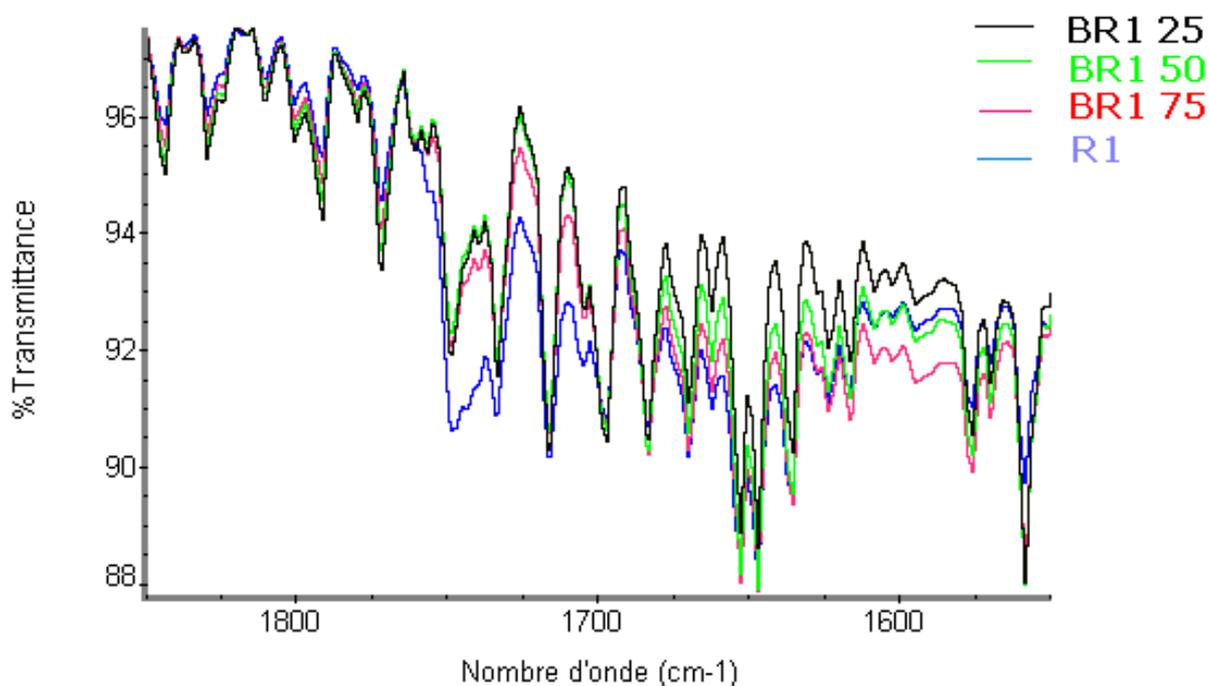


Fig. 28 : Spectre infrarouge ATR du recyclât R1 et ses mélanges BR1 25, BR1 50 et BR1 75 dans la région de transmittance $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$.

3.2.3.2. Mélanges du recyclât R2

La figure 29 représente la transmittance du deuxième recyclât R2 et de ses mélanges avec le polypropylène vierge ; BR2 25 contenant 25% de R2, BR2 50 contenant 50% de R2 et BR2 75 contenant 75% de R2. Les mêmes améliorations que pour le premier recyclât R1 sont observées pour le second recyclât. Les quatre spectres montrent une diminution de l'absorption au nombre d'onde cm^{-1} relative au groupement méthyle en passant de R2 au BR2 25 et cela est dû à l'introduction du polypropylène vierge.

Par conséquent, le taux de chaînes rompues diminue par rapport au nombre de chaînes non rompues améliorant sans doute la masse moléculaire moyenne. Il est à noter que quand le taux de polypropylène vierge augmente, cette absorption diminue.

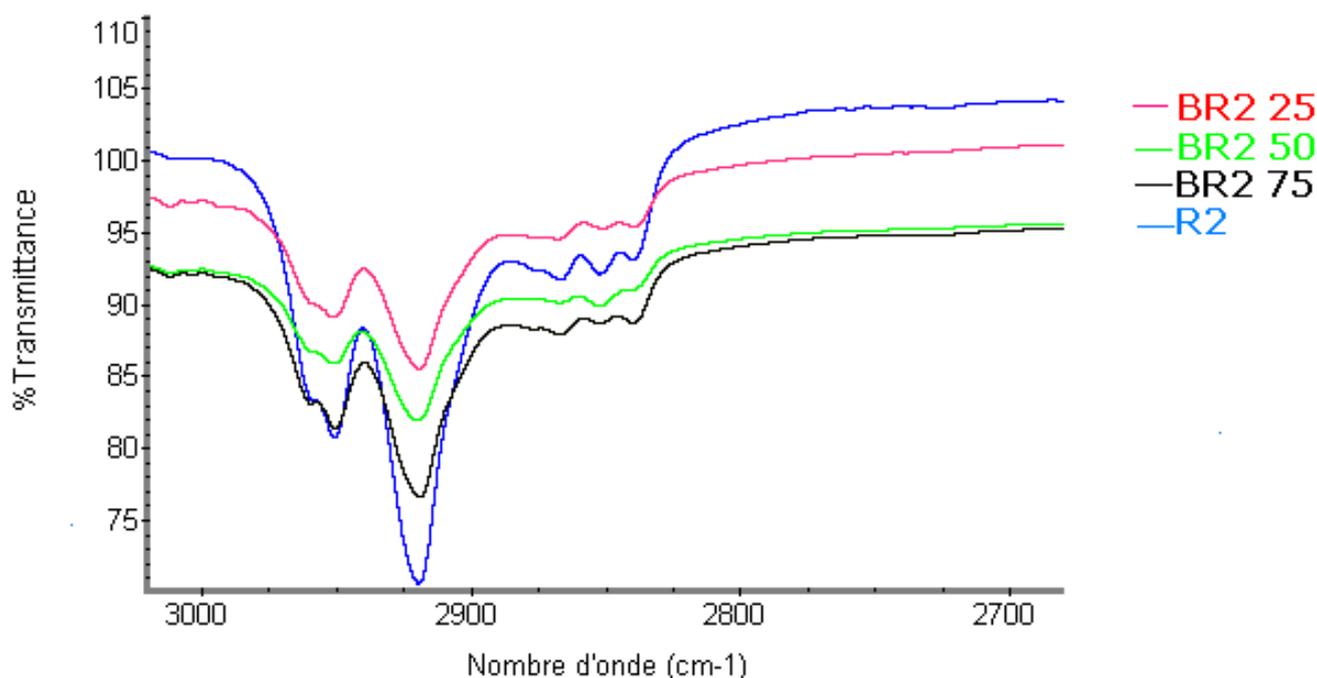


Fig. 29 : Spectre infrarouge ATR du recyclât R2 et ses mélanges BR2 25, BR2 50 et BR2 75 dans la région de transmittance 2700-3000cm-1.

Dans la région d'absorption relative à la liaison double C=C, il est remarqué une diminution due probablement aussi à l'introduction du polypropylène vierge faisant diminuer le taux de chaînes de polymères dégradées puisque la diminution va de R2 vers BR2 75. Entre 1700 et 1800 cm-1, région de l'absorption des groupements carbonyles la diminution rétrécit de R2 vers BR2 75. Comme pour le premier recyclât, l'addition de 25% de polypropylène vierge à ce deuxième recyclât ne présente visiblement pas de changement.

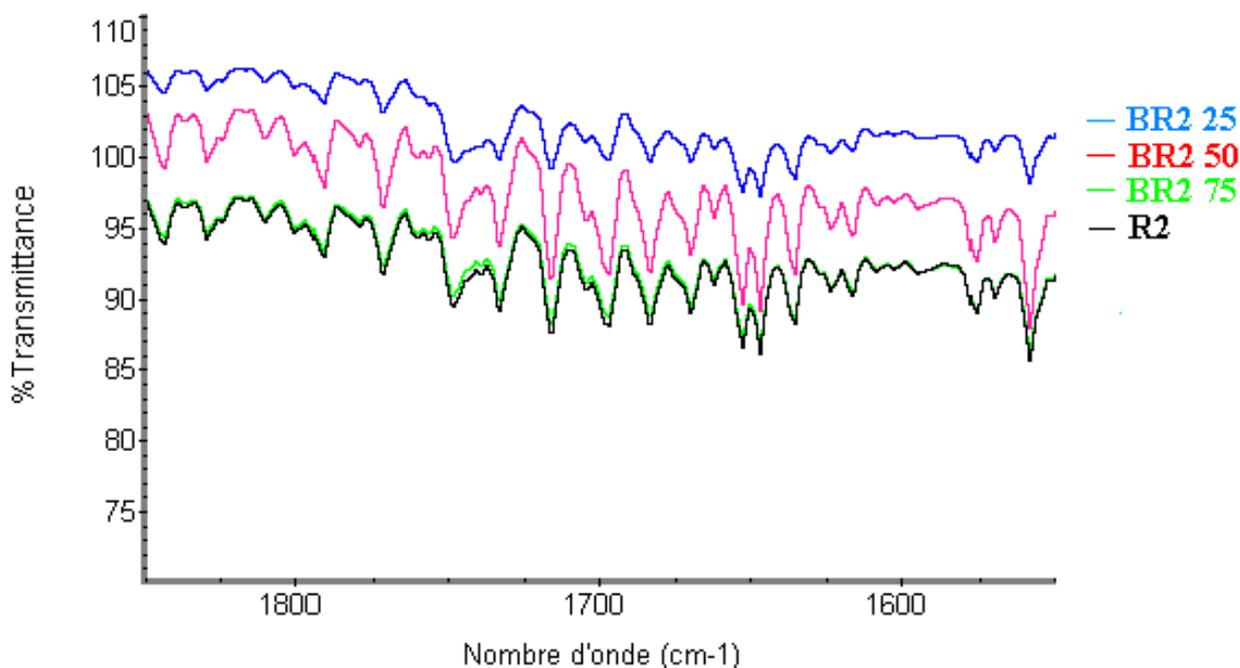


Fig. 30 : Spectre infrarouge ATR du recyclât R2 et ses mélanges BR2 25, BR2 50 et BR2 75 dans la région de transmittance 1600-1800 cm^{-1} .

3.2.3.3. Mélanges du recyclât R3

La figure 31 représente la transmittance du premier recyclât R3 et de ses mélanges avec le polypropylène vierge ; BR3 25 contenant 25% de R3 , BR3 50 contenant 50% de R3 et BR3 75 contenant 75% de R3. Les quatre spectres montrent une diminution de l'absorption au nombre d'onde 2800-3000 cm^{-1} relative au groupement méthyle en passant de R3 au BR3 25 et cela est dû à l'introduction du polypropylène vierge. Par conséquent, le taux de chaînes rompues diminue par rapport au nombre de chaînes non rompues. Il est à remarquer aussi que cette même absorption diminue de plus en plus que le taux de polypropylène vierge est augmenté.

Relativement à la liaison double C=C, il est remarqué dans la fig. 26, une diminution due probablement aussi à l'introduction du polypropylène vierge faisant diminuer le taux de chaînes de polymères dégradées puisque la diminution va de R3 vers BR3 75. Entre 1700 et 1800 cm^{-1} , région de l'absorption des groupements carbonyles la diminution du pic d'absorption de R3 vers BR375 est moins prononcée que pour les autres.

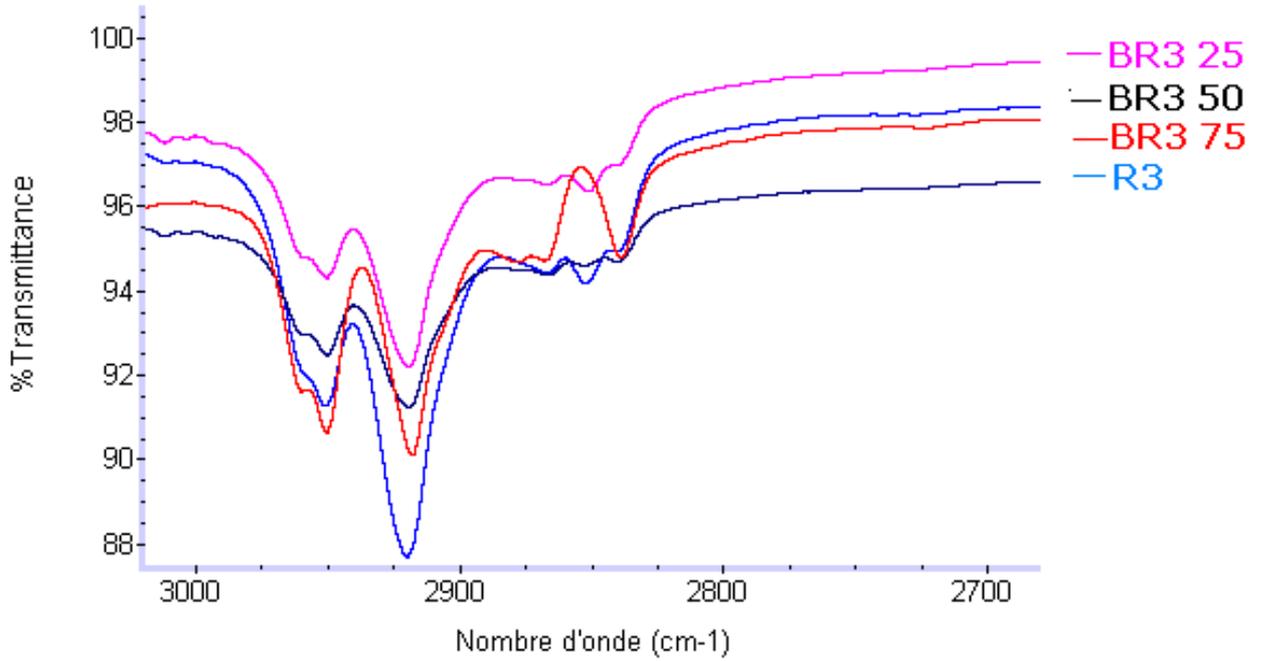


Fig. 31 : Spectre infrarouge ATR du recyclât R3 et ses mélanges BR3 25, BR3 050 et BR3 75 dans la région de transmittance 2700-3000 cm^{-1} .

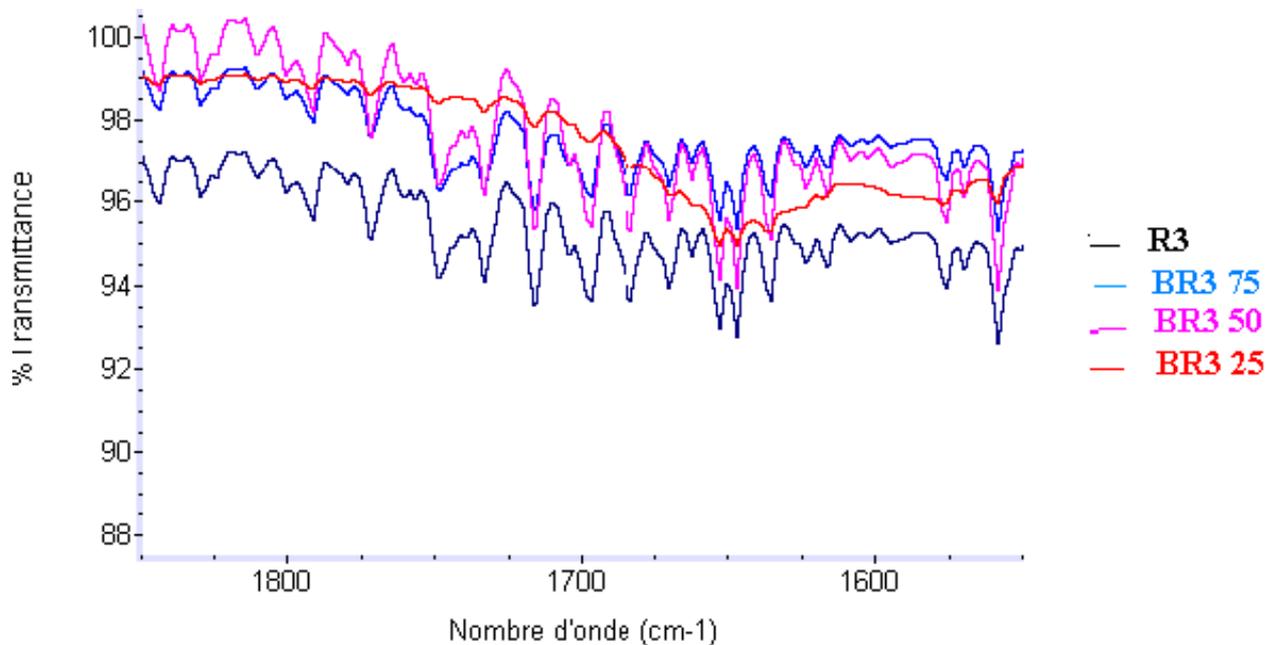


Fig. 32 : Spectre infrarouge ATR du recyclât R3 et ses mélanges BR3 25, BR3 50 et BR3 75 dans la région de transmittance 1600-1800 cm^{-1} .

3.2.3.4. Mélanges du recyclât R4

La figure 33 représente la transmittance du premier recyclât R4 et de ses mélanges avec le polypropylène vierge ; BR4 25 contenant 25% de R4 , BR4 50 contenant 50% de R4 et BR4 75 contenant 75% de R4. Les quatre spectres montrent une diminution de l'absorption à u nombre d'onde 2800-3000 cm^{-1} relative au groupement méthyle en passant de R4 au BR4 25 et cela est du à l'introduction du polypropylène vierge. Par conséquent, le taux de chaînes rompues diminue par rapport au nombre de chaînes non rompues. Il est aussi à remarquer que cette même absorption diminue de plus en plus que le taux de polypropylène vierge est augmenté.

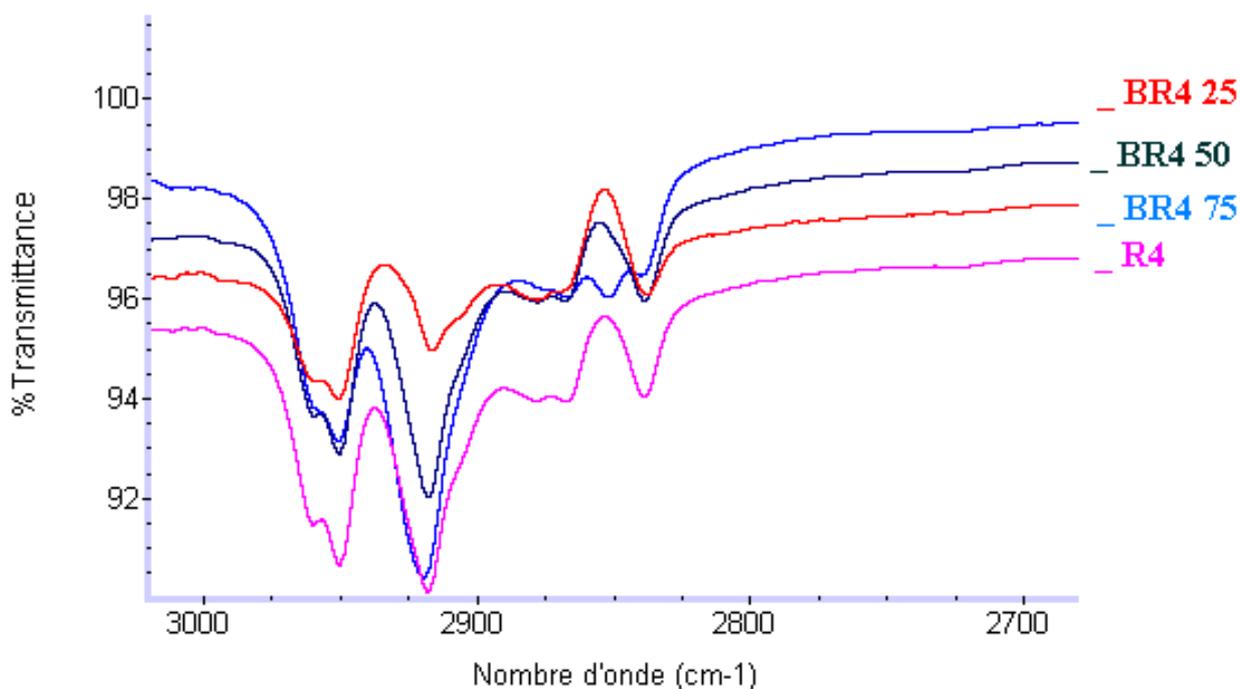


Fig. 33 : Spectre infrarouge ATR du recyclât R4 et ses mélanges BR4 25, BR4 50 et BR4 75 dans la région de transmittance 2700-3000 cm^{-1} .

Dans la région propre à la liaison double C=C, il est remarqué une diminution due probablement aussi à l'introduction du polypropylène vierge faisant diminuer le taux de chaînes de polymères dégradées puisque la diminution va de R4 vers BR4 75. Entre 1700 et 1800 cm^{-1} , région de l'absorption des groupement carbonyles la

diminution du pic d'absorption de R4 vers BR4 75 est moins prononcée que pour les autres. Enfin, il est noté que ces quatre spectres de R4 à BR4 75 présentent une grande différence entre eux, ce ne sont plus des diminutions mais plutôt des sauts tellement la différence des longueurs et propriétés de chaîne de polymères diffèrent.

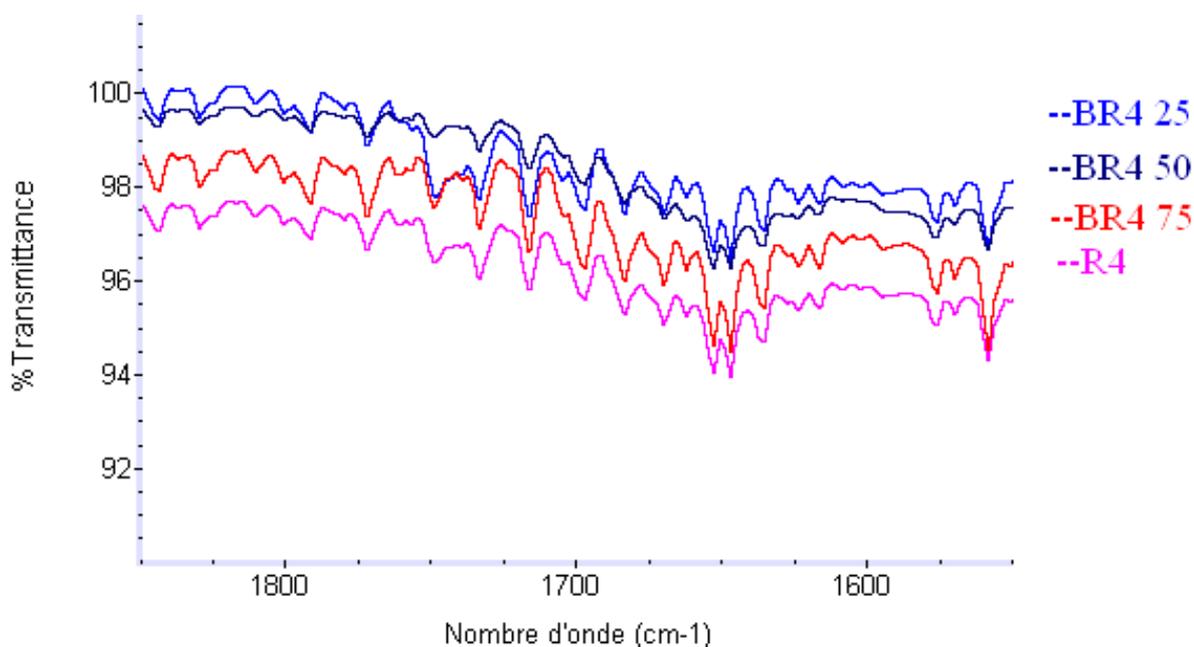


Fig. 34 : Spectre infrarouge ATR du recyclât R4 et ses mélanges BR4 25, BR4 50 et BR4 75 dans la région de transmittance $1600-1800\text{cm}^{-1}$.

3.2.3.5. Mélanges du recyclât R5

La figure 35 représente la transmittance du premier recyclât R5 et de ses mélanges avec le polypropylène vierge ; BR5 25 contenant 25% de R5 , BR5 50 contenant 50% de R5 et BR5 75 contenant 75% de R5. Les quatre spectres montrent une diminution de l'absorption au nombre d'onde $2800-3000\text{cm}^{-1}$ relative au groupement méthyle en passant de R5 au BR5 25 et cela est dû à l'introduction du polypropylène vierge. Par conséquent, le taux de chaînes rompues diminue par rapport au nombre de chaînes non rompues. Il est aussi à remarquer que cette même absorption diminue de plus en plus que le taux de polypropylène vierge est augmenté.

Relativement à la liaison double $\text{C}=\text{C}$, il est remarqué une diminution due probablement aussi l'introduction du polypropylène vierge faisant diminuer le taux de

chaînes de polymères dégradées puisque la diminution va de R5 vers BR5 75. Entre 1700 et 1800 cm^{-1} , région de l'absorption des groupement carbonyles la diminution du pic d'absorption de R5 vers BR5 75 est moins prononcée que pour les autres (fig30).

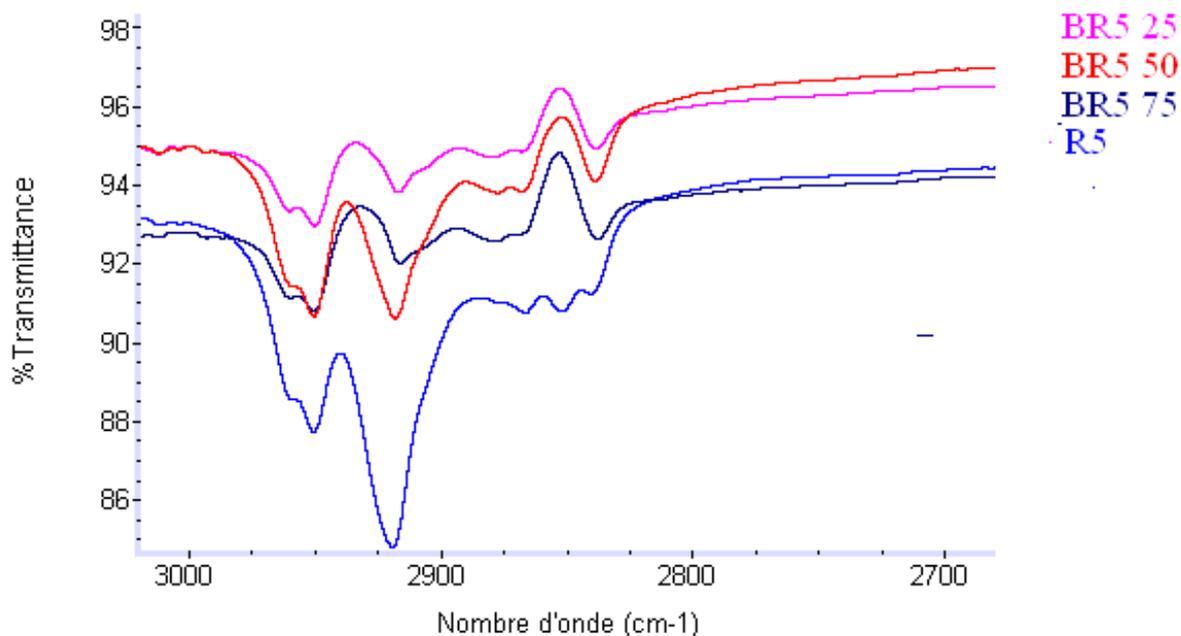


Fig. 35 : Spectre infrarouge ATR du recyclât R5 et ses mélanges BR5 25, BR5 50 et BR5 75 dans la région de transmittance $2700\text{-}3000\text{cm}^{-1}$.

Enfin, il est noté que ces quatre spectres de R5 à BR5 75 présentent une grande différence entre eux, ce ne sont plus des diminutions mais plutôt des sauts tellement la différence des longueurs et propriétés de chaîne de polymères différent.

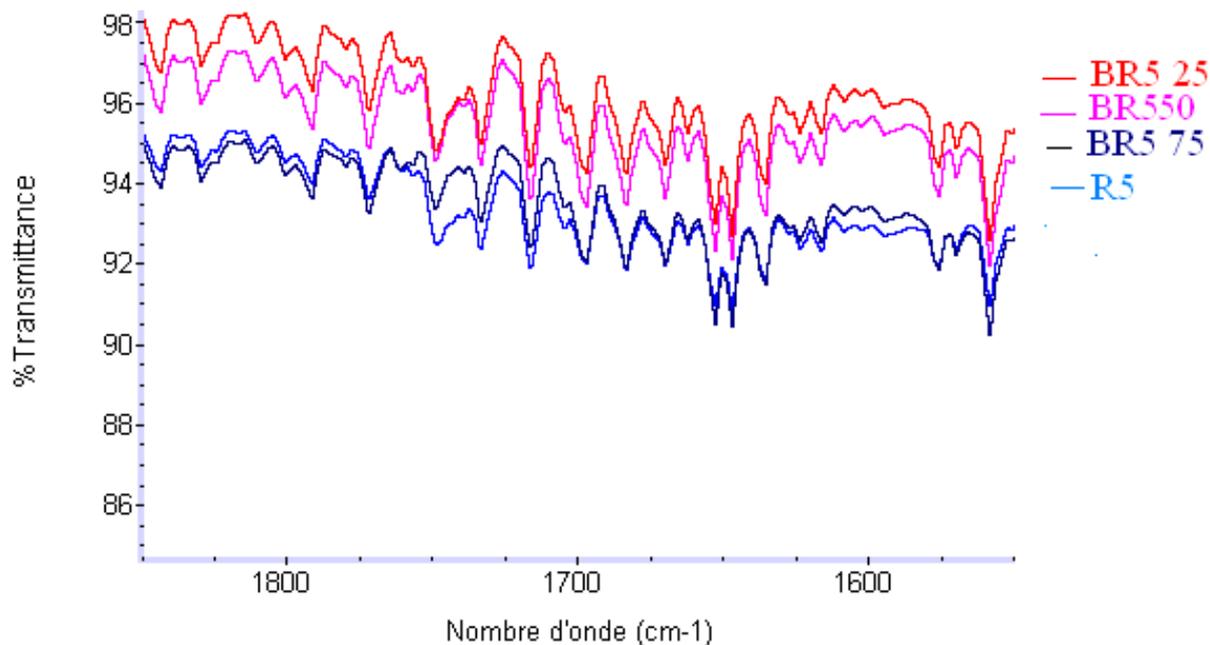


Fig. 36 : Spectre infrarouge ATR du recyclât R5 et ses mélanges BR5 25, BR5 50 et BR5 75 dans la région de transmittance 1600-1800 cm^{-1} .

3.2.4. Effet sur la cristallinité

L'analyse spectrale infrarouge est utilisée pour estimer la variation de la cristallinité dû à la multi extrusion et mélange des recyclats avec le polypropylène vierge. Quand un polymère passe de la phase amorphe à la phase cristalline de nouvelles bandes d'absorbance apparaissent dans le spectre infrarouge (dû à un changement dans la configuration de la chaîne dans l'unité cristalline du polymère comparé à sa configuration dans l'état amorphe) alors que d'autres bandes d'absorbance s'accroissent quand le polymère passe de l'état cristallin à l'état amorphe[65]. Les données du tableau 8 montrent des bandes d'absorbance cristalline et moyenne du polypropylène, de toutes ces bandes d'absorbance deux valeurs ont été retenues comme les plus marquantes, la bande d'absorbance cristalline à 998 cm^{-1} et la bande moyenne à 973 cm^{-1} . [57]

Dans la figure 37, est représenté le spectre infrarouge de l'absorbance du polypropylène vierge avec les deux pics à 998 cm^{-1} et 973 cm^{-1} représentant

respectivement l'absorbance typique de la phase cristalline et l'absorbance typique de la phase moyenne [57].

$$A_c/A_{moy} = 1.09 (\epsilon_c/\epsilon_{moy}) V_c$$

Les absorptivités des deux phases ne changent pas puisque le rayon émis n'est pas polarisé. donc la valeur du rapport $\epsilon_c/\epsilon_{moy}$ ne change pas [57].

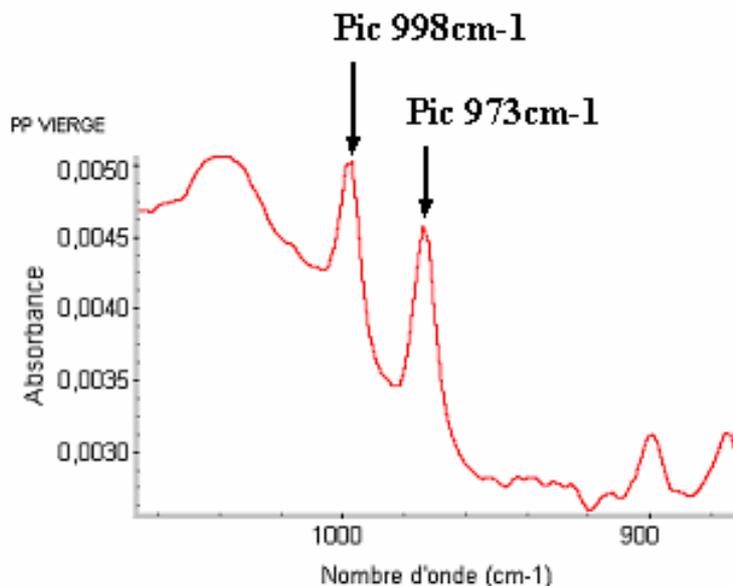


Figure 37 : Spectre infrarouge ATR du polypropylène vierge montrant les pics à 998 et 973 cm^{-1}

La figure 38 représente la variation du rapport A_c/A_{moy} de toutes les formulations : polypropylène vierge, les cinq recyclats et leurs mélanges avec le polypropylène vierge.

Le rapport A_c/A_{moy} indiquant la cristallinité se comporte différemment à travers les cycles de recyclages. Il décroît du polypropylène vierge à R1, premier cycle, puis augmente à partir du deuxième et enfin se stabilise pour les deux derniers cycles.

Incarinato et al [47] ont étudié le polypropylène multiextrudé et ont trouvé que durant la multiextrusion le volume libre diminue. Cette contraction est accompagnée par une diminution de la mobilité des chaînes polymériques avec une conséquence sur toutes les propriétés qui en dépendent, entre autres la cristallinité. Il a aussi été noté une diminution de la masse molaire moyenne et un rétrécissement de la distribution de

la masse molaire $MWD = M_w/M_n$. Ces deux effets contribuent à l'accroissement de la cristallinité.[66]

Le rapport $Ac/Amoy$ du polypropylène recyclé mélangé au polypropylène vierge n'exhibe pas de comportement clair.

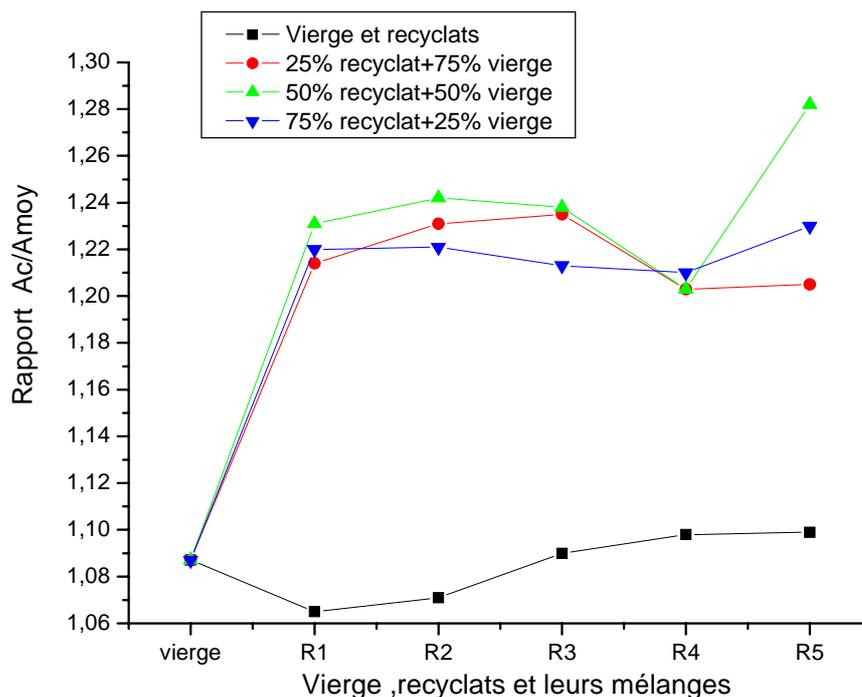


Figure 38 : Rapport $Ac/Amoy$ du polypropylène vierge, de ses recyclats et des mélanges(recyclats + polypropylène vierge)

3.2.5. Conclusion

La spectroscopie infrarouge a confirmé l'effet de dégradation du polypropylène à la suite de ses passages à l'extrudeuse. Les recyclats présentent des absorptions relatives aux différents groupements issus essentiellement de l'ensemble des réactions types de dégradations vues dans la partie bibliographique.

Une nette amélioration est notée pour les mélanges (recyclât + polypropylène vierge).

3.3. PROPRIETES D'ÉCOULEMENT ET PROPRIETES MECANIQUES

3.3.1. Introduction

La dégradation du polymère durant sa mise en œuvre altère sa structure moléculaire donc la masse moléculaire qui affecte ses propriétés rhéologiques et mécaniques. Durant les passages successifs par l'extrudeuse, elle est apparue une instabilité volumique des extrudats s'accroissant avec le nombre de cycles d'extrusion. Il est avancé que le débit critique d'apparition de l'instabilité est d'autant plus faible que la viscosité du polymère est importante [50]. L'apparition de ces instabilités dénote de la diminution de la masse molaire moyennement directement reliée à la viscosité. Cette instabilité semble s'estomper avec l'introduction du polypropylène vierge suivant les différents taux dans les recyclats.

Le mélange des recyclats avec du polypropylène vierge peut donc améliorer ses propriétés [1]

3.3.2. Propriétés d'écoulement

L'indice d'écoulement est seulement préconisé pour les thermoplastiques, il est essentiel pour les procédés à extrusion .

Pour un même polymère , son indice d'écoulement peut être mis en corrélation avec sa masse molaire ; quand l'indice augmente, la masse molaire diminue.

3.3.2.1. Effet du nombre de cycles

Ries et al ont étudié la dégradation du polypropylène et suggéré que l'indice d'écoulement peut servir comme un bon prédicteur de la masse moléculaire révélant l'état de sa dégradation [67].

La figure 39 qui représente l'indice d'écoulement du polypropylène vierge, des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5 montre une augmentation du MFI en fonction du nombre de recyclage. Ainsi, le polypropylène voit son MFI augmenter à chaque passage par l'extrudeuse. Cela peut être attribué à la dégradation des molécules sous l'effet mécanique et thermique [68]. Les ruptures des chaînes du polymère

(également notées sur leurs spectres infrarouge) font diminuer la masse molaire après chaque recyclage [69,70]. Par conséquent, la fraction des chaînes courtes augmentent inhibant la formation d'enchevêtrement de chaînes d'où le nombre d'enchevêtrements formés entre les chaînes diminue, libère les chaînes et les rend plus fluides au point qu'au cinquième passage par l'extrudeuse, l'extrudât gouttait et ne formait plus, comme c'est le cas pour les autres recyclas, un profilé de un bâton continu. Dans la littérature il a été cité que le polypropylène a une masse moléculaire moyenne de 220,000 – 700,000 g/mol et puisque la masse moléculaire est difficile à mesurer l'indice d'écoulement a été développé pour l'estimer. Le MFI donne une estimation par relation indirectement proportionnelle.

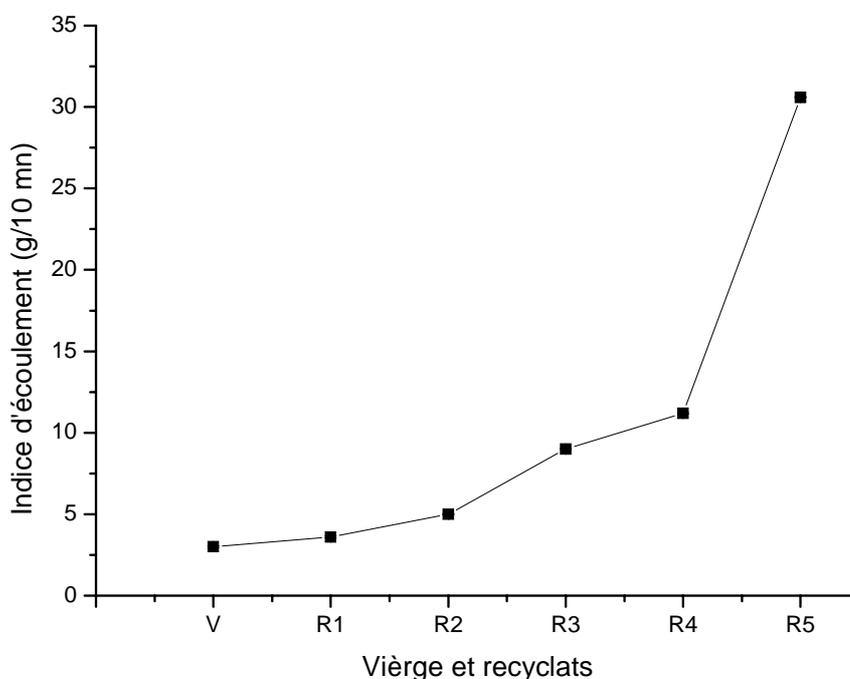


Fig. 39 : L'indice d'écoulement du polypropylène vierge et de ses recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5.

Un indice d'écoulement faible indique une masse molaire élevée. Les polypropylènes commercialisés ont des MFI de 0.2 à 45 et correspondent à des masses moléculaires de 1, 000,000 à 100,000. [71] Par conséquent, il apparaît évident que l'augmentation de l'indice d'écoulement confirme la baisse de la masse moléculaire

du polypropylène. Cela est dû logiquement aux scissions des chaînes par suite de dégradations subies durant chaque recyclage (ruptures de chaînes).

3.3.2.2. Effet de mélange avec le polypropylène vierge

Il est remarqué dans la figure 36 que l'addition du polypropylène vierge diminue le MFI. Cela est dû à l'augmentation de la fraction des chaînes longues provenant du polypropylène vierge incorporé, ce qui augmente la masse molaire [41] et crée des enchevêtrements. Ces enchevêtrements freinent l'écoulement des chaînes donc augmentant la viscosité qui à son tour diminue l'indice d'écoulement. Cette diminution est plus importante pour le recyclât R5, cela est probablement dû à une grande différence des longueurs de chaînes, qui sont très courtes dans le recyclât 5 et cela est dû aux réactions de scission répétées durant les cycles d'extrusion alors qu'elles sont très longues dans le polypropylène vierge.

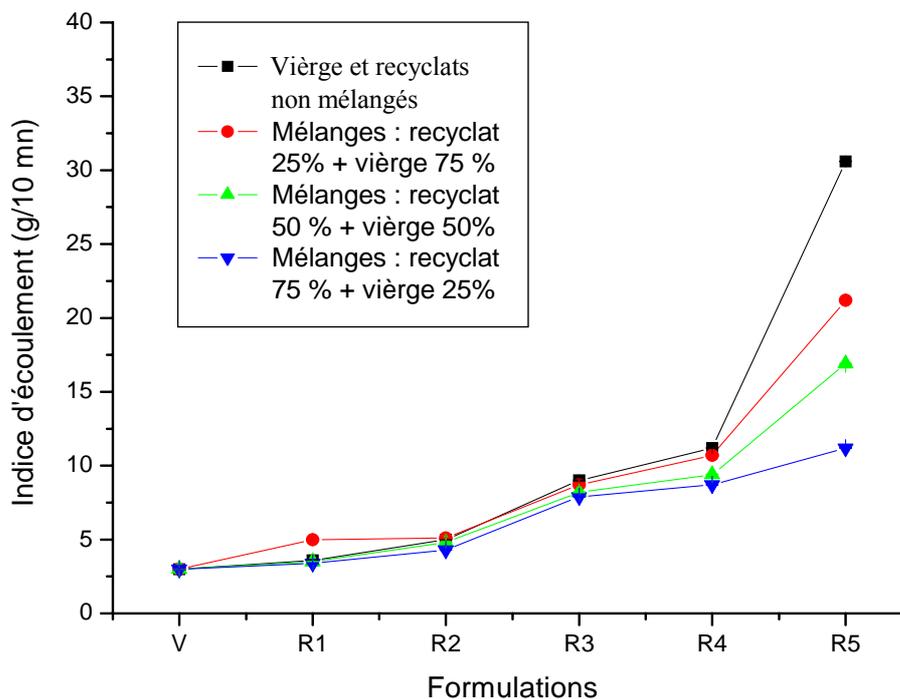


Fig. 40 : L'indice d'écoulement du polypropylène vierge, des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vierge.

3.3.3. Propriétés mécaniques

Les propriétés des polymères cristallins et semicristallins sont ultimement dépendantes des structures du polymère. La particularité des polymères est la longueur de leurs chaînes qui s'enchevêtrent formant un réseau. Les propriétés élastiques et visqueuses des polymères sont modifiées par ces enchevêtrements, il s'agit de toutes les propriétés qui peuvent être reliées à la chaîne polymérique entière comme les propriétés mécaniques [C].

3.3.3.1. Test de traction

3.3.3.1.1. Contrainte au seuil d'élasticité

3.3.3.1.1.1. Effet du nombre de cycles

La figure 37 représente la contrainte au seuil d'élasticité du polypropylène vierge et des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5. Il est noté une diminution de la contrainte au seuil d'élasticité après chaque passage par l'extrudeuse. Cela est dû aux dégradations subies et plus précisément aux ruptures de chaînes qui diminuent le nombre d'enchevêtrements garant de l'élasticité du polymère d'une part et d'autre part à la diminution du volume libre cité par Incarnato et al dans leur travaux[47]. La diminution de la masse molaire citée plus haut réduit le volume libre qui assure le mouvement de chaîne absorbant l'énergie de la force de traction subie [72], il est le garant de l'élasticité du polymère.

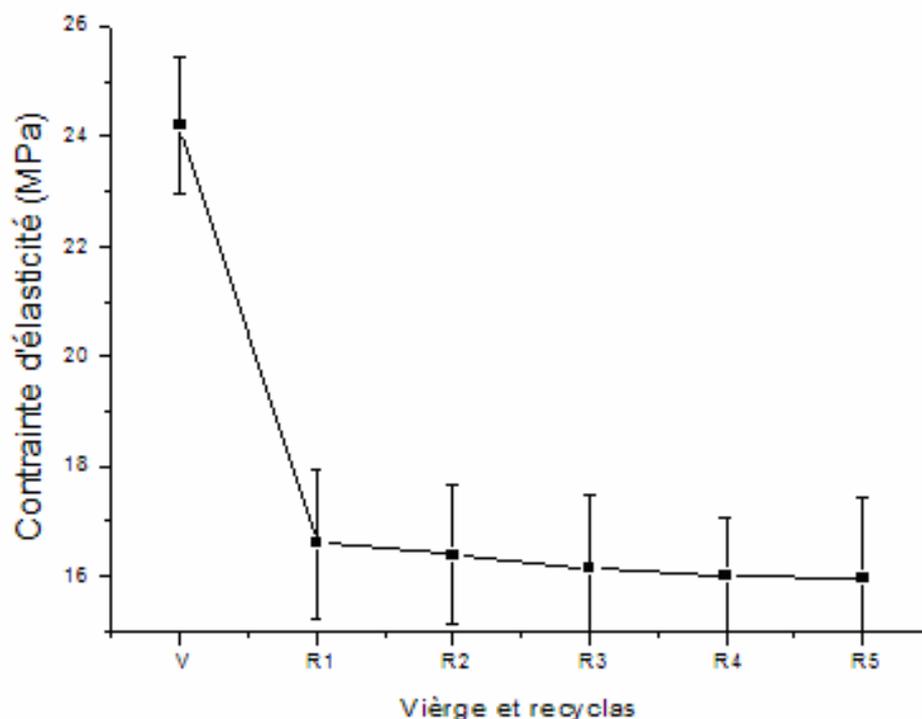


Fig. 41 : La contrainte au seuil d'élasticité du polypropylène vierge et des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5

3.3.3.1.1.2.. Effet des mélanges avec le polypropylène vierge

L'introduction du polypropylène vierge dans les recyclats (fig42) améliore la contrainte, cela est dû à la longueur des chaînes de polymère qui par les enchevêtrements apportés crée une résistance à la traction imposée. Il est à remarquer que cette amélioration diminue des mélanges du premier recyclât à ceux du cinquième. Elle est moins importante pour les mélanges du cinquième recyclât car la courte longueur des chaînes font que le recyclât peut jouer le rôle de plastifiant aidant le glissement des chaînes lors de la traction.

Les mélanges des recyclâts avec le polypropylène vierge exhibent une meilleure contrainte au seuil d'élasticité pour les mélanges à 25% recyclat et 75% polypropylène vierge.

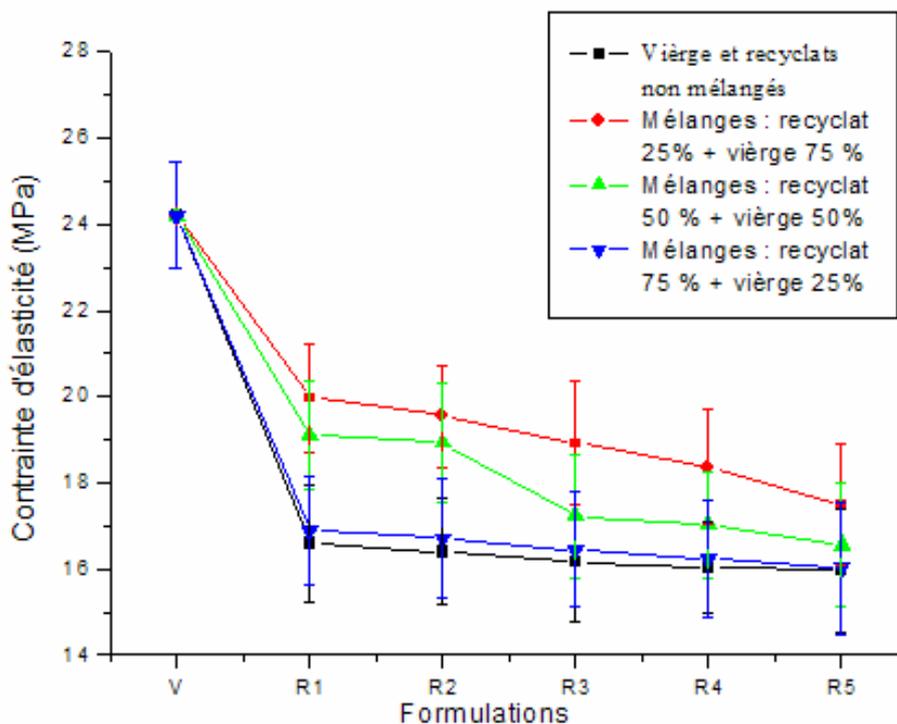


Fig. 42. La contrainte au seuil d'élasticité des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vierge.

3.3.3.1.2. Contrainte à la rupture

3.3.3.1.2.1. Effet du nombre de cycles

La figure 43 représente la contrainte à la rupture du polypropylène vierge, des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5. Il est remarqué une diminution de la contrainte après chaque passage par l'extrudeuse. Cela est dû aux dégradations subies et plus précisément les ruptures de chaînes qui diminuent le nombre d'enchevêtrements qui retiennent les chaînes du polymère. La diminution de la masse molaire (hypothèse émise lors de l'étude du MFI) fait que la rupture arrive plus vite puisque le polymère n'a plus autant de chaînes qui soutiennent la charge. Par conséquent la cavitation va alors s'amorcer et se propager dans la zone amorphe jusqu'à rupture. La chute de cette contrainte observée du polypropylène vierge au premier recyclats a pu être accentuée par les impuretés qui ont pu contaminé la matière entre extrusion et

granulation. Ces impuretés peuvent être des concentras de la contrainte créant la rupture.

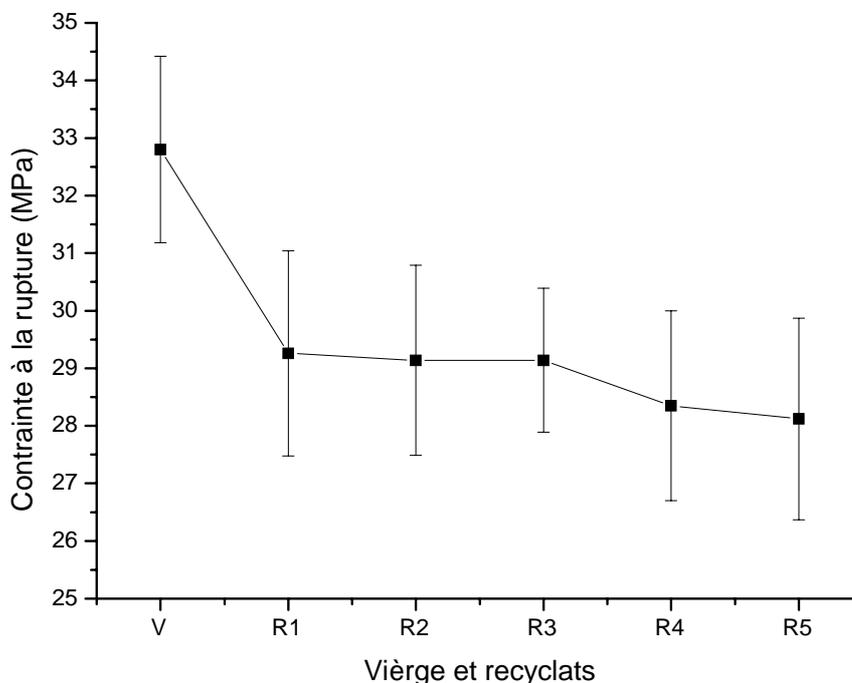


Fig.43 : La contrainte à la rupture du polypropylène viège et des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5

3.3.3.1.2.2. Effet des mélanges avec le polypropylène viège

L'introduction du polypropylène viège dans les recyclats améliore la contrainte comme le montre la figure 44, cela est du à la longueur de ses chaînes de polymère qui créent plus d'enchevêtrements et apporte une résistance à la rupture. Il est à remarquer que cette amélioration diminue des mélanges du premier recyclât à ceux du cinquième. Elle est moins importante pour les mélanges du cinquième recyclât car la courte longueur des chaînes fait que le recyclât peut jouer le rôle de plastifiant aidant le glissement des chaînes lors de la traction créant la rupture précoce puisque ses chaînes ne peuvent créer des enchevêtrements soutenant physiquement la charge appliquée.

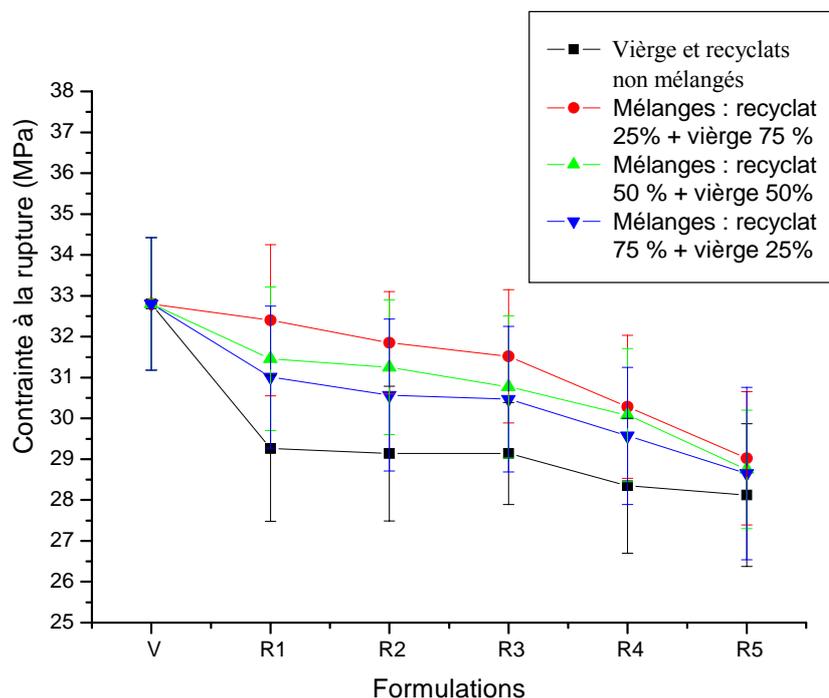


Figure 44. La contraite à la rupture des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vièrge.

3.3.3.1.3. Le module de Young

Le module est déterminé en prenant la pente à l'origine de la courbe contrainte/déformation du test de traction uniaxiale.

3.3.3.1.3.1 Effet du nombre de cycles

La figure 45 représente le module de Young du polypropylène vièrge, des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5. Le module qui est un indicateur de la robustesse du polymère diminue après chaque passage par l'extrudeuse. Cela est dû aux dégradations subies et plus précisément les ruptures de chaînes qui augmentent le nombre de fins de chaînes et diminuent la masse molaire moyenne M_w dont le module est dépendant puisque le module diminue quand la masse molaire diminue, de plus le nombre d'enchevêtre-

ments des chaînes diminue qui est le garant de l'élasticité du polymère [D]. La diminution de la masse molaire aussi explique cette diminution du module car elle réduit le volume libre qui assure le mouvement de chaîne absorbant l'énergie de la force de traction subie [27].

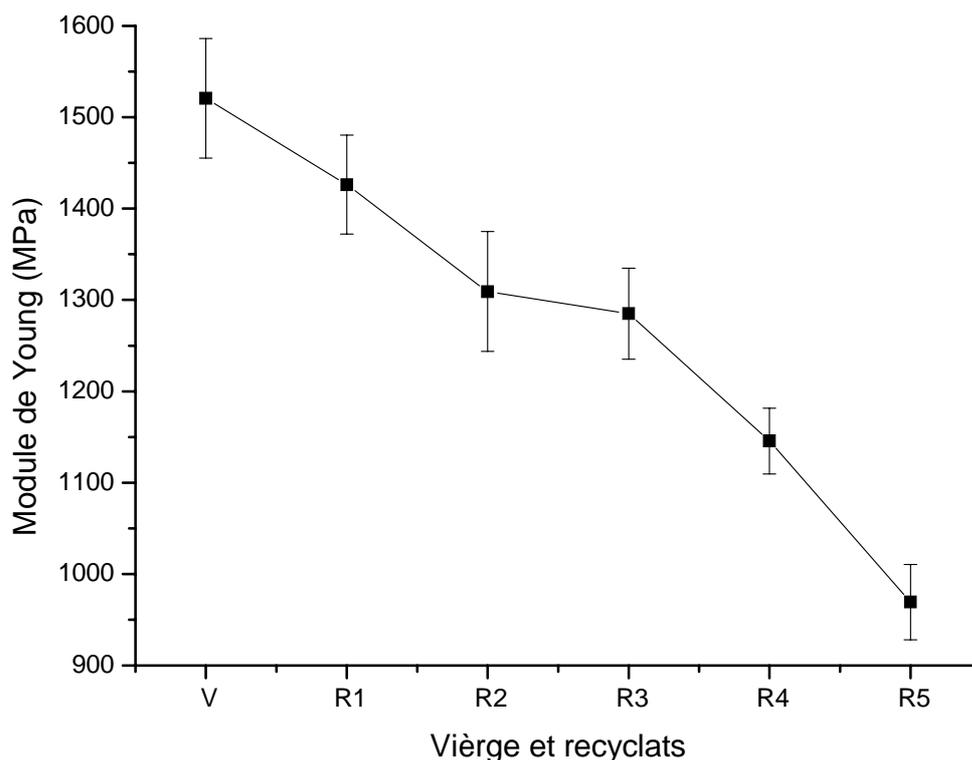


Figure 45: Le module de Young du polypropylène vierge et des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5

3.3.3.1.3.2. Effet des mélanges avec le polypropylène vierge

L'introduction du polypropylène vierge dans les recyclats améliore le module montré dans la figure 46 cela est dû à la longueur des chaînes de polymère introduites qui par les enchevêtrements créés donne de la robustesse à l'ensemble. Cette amélioration est plus prononcée dans le cas des recyclats R4 et R5, cela est

probablement du à la grande différence de longueur de chaînes du polymère entre les chaînes du recyclât et celle du polypropylène vierge. Ainsi, le polypropylène vierge jouerait le rôle de la matrice et le recyclât celui du plastifiant par la courte taille de ses chaînes.

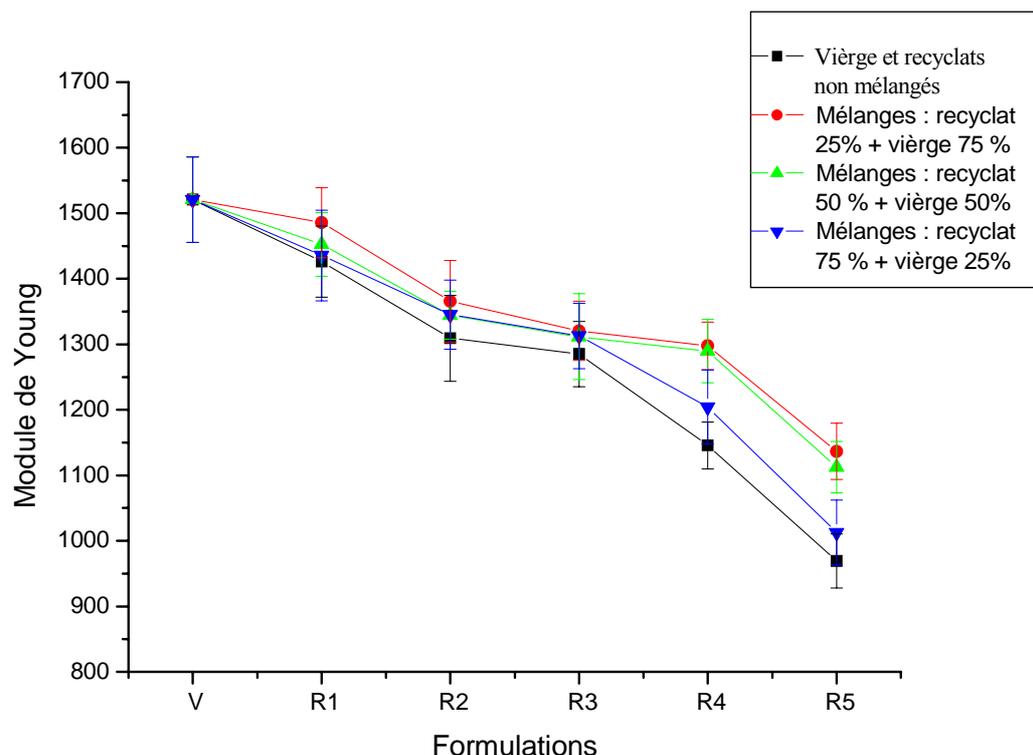


Fig. 46: Le module de Young du polypropylène vierge, des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vierge.

3.3.3.1.4. L'allongement à la rupture

Plusieurs auteurs considèrent l'allongement à la rupture est la grandeur pertinente pour détecter la fragilisation lors d'essai de traction uniaxiale. Sachant que de longues chaînes enchevêtrées permettent d'atteindre de grandes déformations, le matériau a un comportement ductile.

3.3.3.1.4.1. Effet du nombre de cycles

La figure 47 représente l'allongement à la rupture du polypropylène vierge, des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5. Il est remarqué une diminution de l'allongement après chaque passage par l'extrudeuse. Cela est dû aux dégradations subies et plus précisément les ruptures de chaînes qui diminuent la masse molaire moyenne M_w et la distribution de la masse molaire du polypropylène sachant que l'allongement à la rupture en est strictement dépendant [50]. Autre conséquence est la diminution du nombre d'enchevêtrements qui retiennent les chaînes et assurent l'élasticité du polymère. Donc la cohésion du polypropylène est amoindrie. La diminution de la longueur des chaînes donc de la masse molaire fait que la rupture arrive plus vite. De plus ces courtes chaînes peuvent jouer le rôle de plastifiant faisant glisser les chaînes en facilitant un déchirement puisque il ne reste à la charge que quelques très longues chaînes à rompre et les faibles liaisons intermoléculaires.

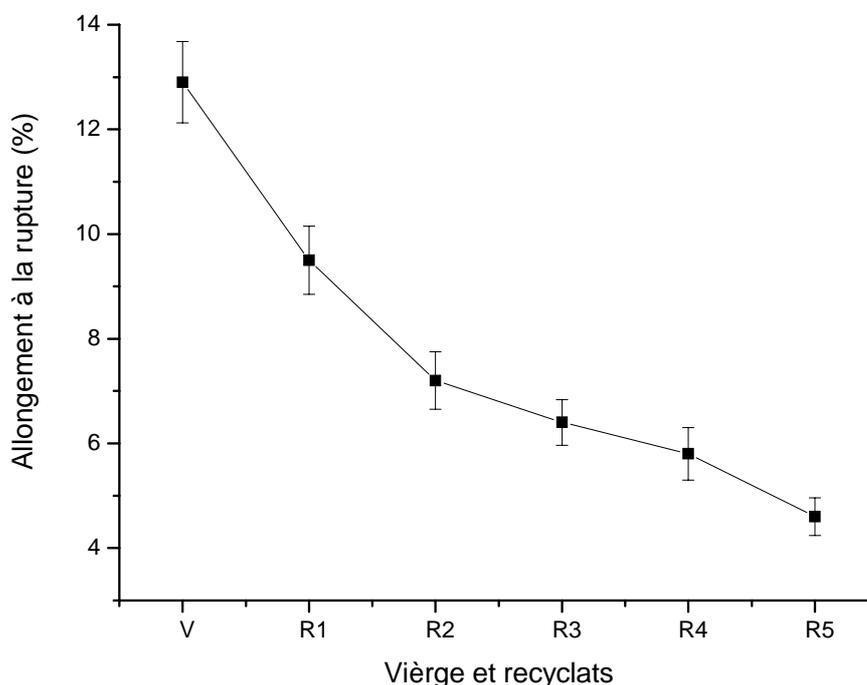


Figure 47: L'allongement à la rupture du polypropylène vierge et des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5

3.3.3.1.4.2. Effet des mélanges avec le polypropylène vierge

L'introduction du polypropylène vierge dans les recyclats améliore l'allongement montré dans la figure 48 cela est du à la longueur des chaînes de polymère qui en créant des enchevêtrements apporte une résistance à la rupture. Il est à remarquer que cette amélioration augmente des mélanges du premier recyclats à ceux du cinquième. Elle est plus importante pour les mélanges du cinquième recyclats car la courte longueur de ses chaînes fait que l'introduction de chaînes de polymère beaucoup plus longues améliore fortement son allongement à la rupture.

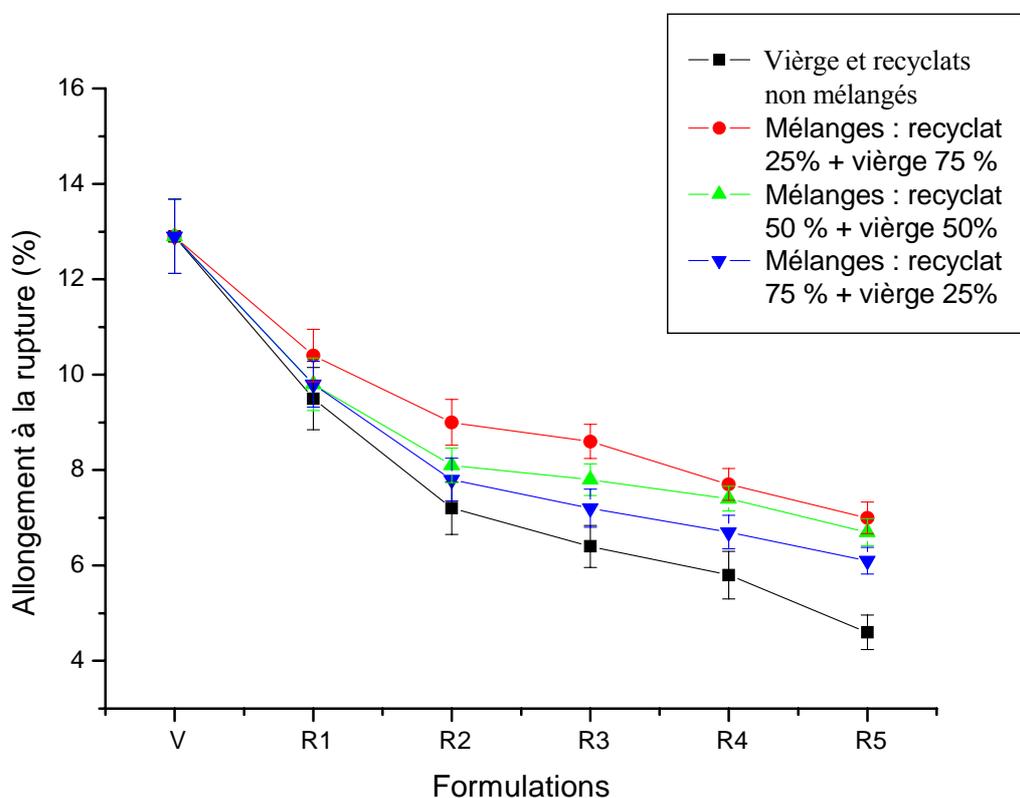


Figure.48 L'allongement à la rupture du polypropylène vierge, des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vierge.

3.3.3.2. Test de choc

Le test de choc utilisé est le choc charpy qui fait partie des méthodes pendulaires. La résistance au choc caractérise l'énergie absorbé par un barreau lisse sous l'action d'un pendule.

3.3.3.2.1. Effet du nombre de cycles

Les propriétés mécaniques en termes d'énergie de choc, représentée par l'énergie suffisante pour initiée la fracture, diminuent avec l'augmentation du nombre de cycles effectués (figure 49). Le matériau passe d'un état ductile à un état fragile. La fragilisation se produit de façon brutale par l'effet conjugué de la chute de la masse molaire et l'augmentation de la cristallinité donc diminution de la phase amorphe, absorbeuse d'énergie de choc.

A travers le nombre de cycle de recyclage le polypropylène subit des dégradations thermo-mécano-chimiques induisant des scissions de chaînes , la masse molaire diminue créant plus de fins de chaînes. Ces extrémités représentent des concentras d'énergie de choc absorbant l'énergie et ne pouvant plus la propager initiant la fracture. De plus une grande différence dans la masse moléculaire produit un ensemble hétérogène favorisant la fracture.

Le faible nombre d'enchevêtrements qui étaient la consolidation habituelle du polypropylène propage la déchirure créant facilement la fracture alors que la fracture du polypropylène vierge a été très difficile car sur les 10 échantillons, trois n'ont pas rompu donc le calcul de la résilience s'est fait sur les 7 restant. Il est à remarquer que plus le polypropylène est recyclé moins il résiste au choc.

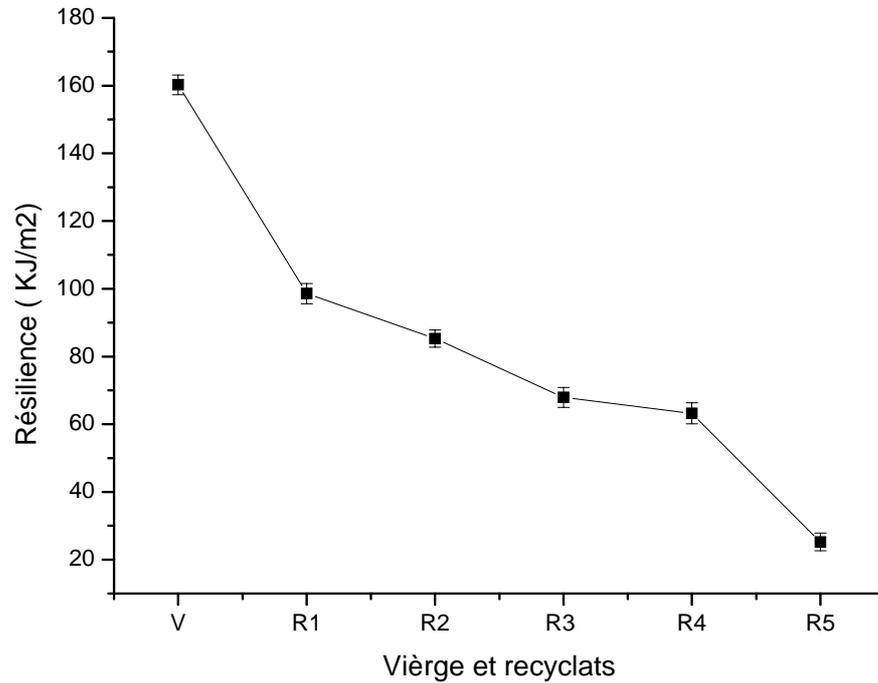


Figure 49: La résilience au choc du polypropylène vierge et des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5

3.3.3.2.2. Effet des mélanges avec le polypropylène vierge

L'introduction du polypropylène vierge dans les recyclats améliore la Résilience au choc (figure 50), cela est probablement dû à la longueur des chaînes de polymère introduites, qui prennent le relais en soutenant la résistance au choc, créent plus d'enchevêtrements, améliorent la masse molaire et apportent une résistance à la rupture par un ensemble plus lié.

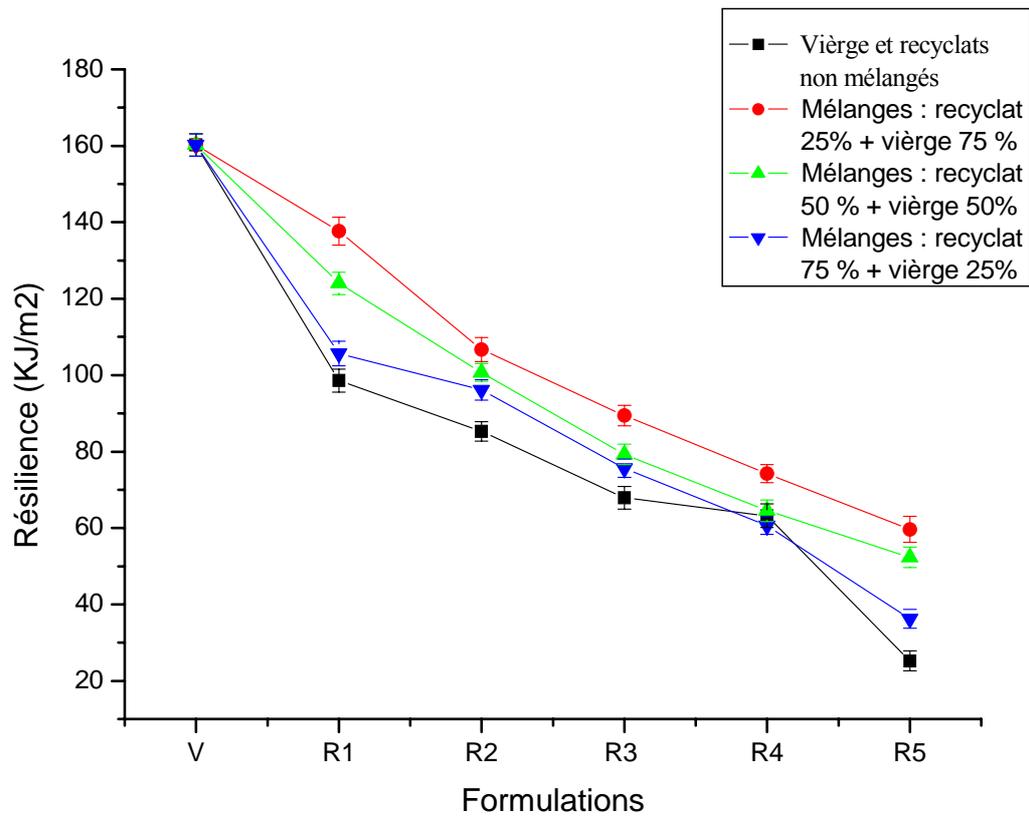


Figure 50 : La résilience au choc des recyclats : R1, R2, R3, R4 et R5 et de leurs mélanges avec le polypropylène vierge.

3.3.4. Conclusion

Les propriétés d'écoulement et mécaniques du polypropylène connaissent une dégradation brutale due aux dégradations subies lors des passages par l'extrudeuse. L'incorporation du polypropylène vierge dans les recyclats améliore ces propriétés mais sans les recouvrir entièrement. Ainsi, suivant la tolérance à l'utilisation, ces mélanges peuvent trouver (pour les meilleurs d'entre eux) une seconde vie.

CONCLUSION GENERALE

L'étude des propriétés mécaniques notamment le choc du polypropylène recyclé nous a permis de préciser l'influence du phénomène de dégradation sur la chute de leurs valeurs. Les dégradations d'origine mécaniques dans la mise en œuvre des polymères ont été les moins étudiées, sans doute à cause de leur complexité ; elles jouent cependant un rôle très important et leur contrôle est essentiel dans l'opération de recyclage. L'exigence de plus en plus grande des utilisateurs quant à la qualité et la fiabilité des matières plastiques, donne à l'étude de la dégradation une place de plus en plus importante particulièrement dans la perspective du recyclage qui devient de plus en plus inévitable .

L'utilisation d'une extrudeuse monovis a été choisie en fonction de nombreux avantages que présente cette technologie étant le moyen de mise en œuvre le plus courant ainsi que pour avoir une meilleure homogénéisation des mélanges à préparer. Ces mélanges ont été élaborés dans le but de rechercher un possible recouvrement des propriétés perdues du polypropylène en incorporant différents taux du matériau vierge.

L'étude spectrométrique infrarouge a révélé une dégradation notable des différents recyclats observée dans les régions d'absorption caractéristiques de rupture de chaînes et d'oxydation diminuant la masse molaire du polypropylène. Une diminution de ces effets a été noté concernant les mélanges de recyclats avec le polypropylène vierge.

D'autres part une analyse de l'écoulement a montré une augmentation de l'indice d'écoulement (MFI) donc la diminution de la viscosité avec le nombre de cycle de recyclage. Cela a infirmé les résultats de la spectrométrie infrarouge quant à la diminution de la masse molaire.

L'étude du comportement à la traction et au choc a fait apparaître d'une part une chute considérable des propriétés en fonction des nombres de cycles de recyclages et d'autre part une évolution remarquable de ces propriétés en fonction des compositions des mélanges de recyclats et le polypropylène vierge . Cette évolution est d'autant plus importante que le taux du polypropylène est grand.

On retiendra donc que le polypropylène recyclé subit une dégradation importante durant sa mise en oeuvre. Ses effets sur les performances du polypropylène peuvent être atténués par l'incorporation du polypropylène vierge.

Un complément d'étude de la variation de la masse molaire par spectroscopie de masse ou par mesure de chromatographie, ainsi que la variation de cristallinité par analyse enthalpique différentielle et une étude rhéologique complète qui peut être obtenue par un rhéomètre à cisaillement oscillatoire sont recommandées. De plus, l'étude des propriétés de l'impact serait plus enrichie si le test de l'impact est effectué à différentes températures.

ANNEXE I : Désignations des formulations

Désignation	Nombre de passage par l'extrudeuse
V	0
R1	1
R2	2
R3	3
R4	4
R5	5

Tableau 10. Désignation de recyclats

Désignation des mélanges	% Vierge	% Recyclât
V	100	0
BR1 25	75	25
BR1 50	50	50
BR1 75	25	75
R1	0	100

Tableau 11 : Formulations des mélanges du recyclat R1

Désignation des mélanges	% Vierge	% Recyclât
V	100	0
BR2 25	75	25
BR2 50	50	50
BR2 75	25	75
R2	0	100

Tableau 12 : Formulations des mélanges du recyclât R2

Désignation des mélanges	% Vierge	% Recyclât
V	100	0
BR3 25	75	25
BR3 50	50	50
BR3 75	25	75
R3	0	100

Tableau 13 : Formulations des mélanges du recyclât R3

Désignation des mélanges	% Vierge	% Recyclât
V	100	0
BR4 25	75	25
BR4 50	50	50
BR4 75	25	75
R4	0	100

Tableau 14 : Formulations des mélanges du recyclât R4

Désignation des mélanges	% Vierge	% Recyclât
V	100	0
BR5 25	75	25
BR5 50	50	50
BR5 75	25	75
R5	0	100

Tableau 15 : Formulations des mélanges du recyclât R5

ANNEXE II : Spectre infrarouge

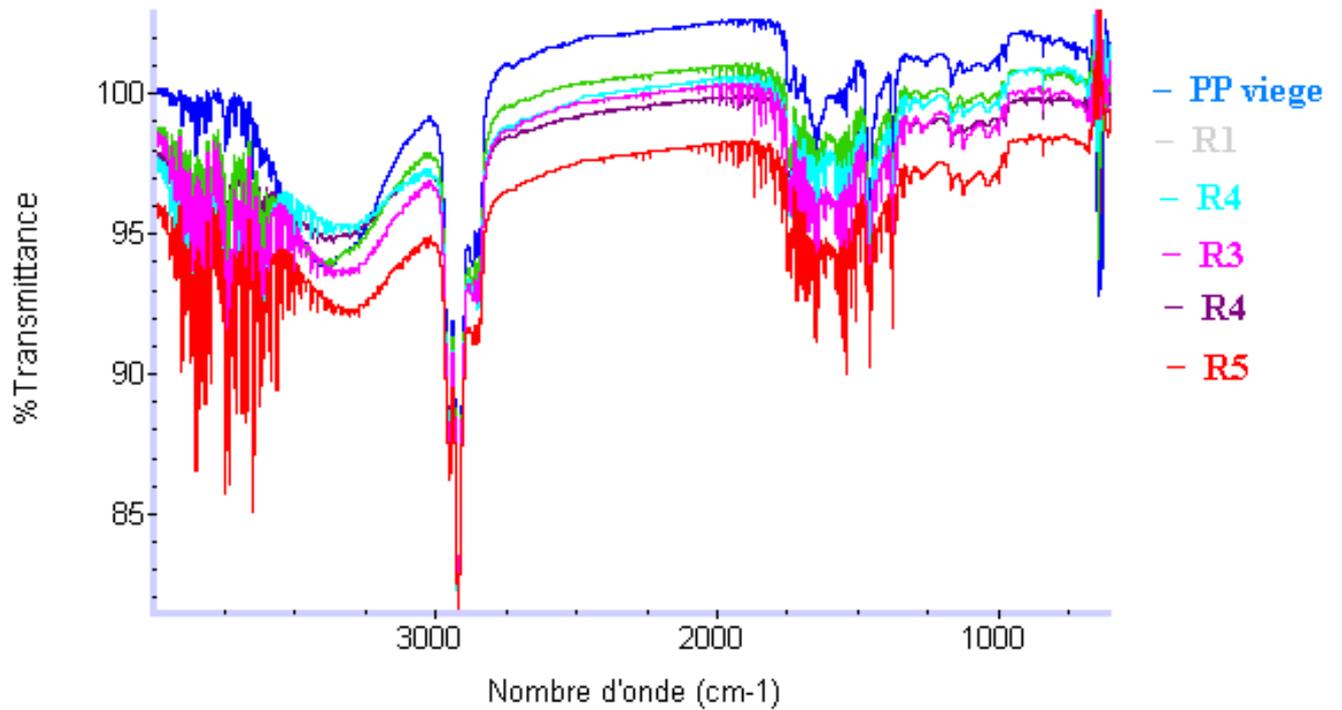


Fig. 51 : Spectre infrarouge ATR du polypropylène vierge et des recyclats R1, R2, R3, R4, et R5 dans la région de transmittance 600-4000cm-1.

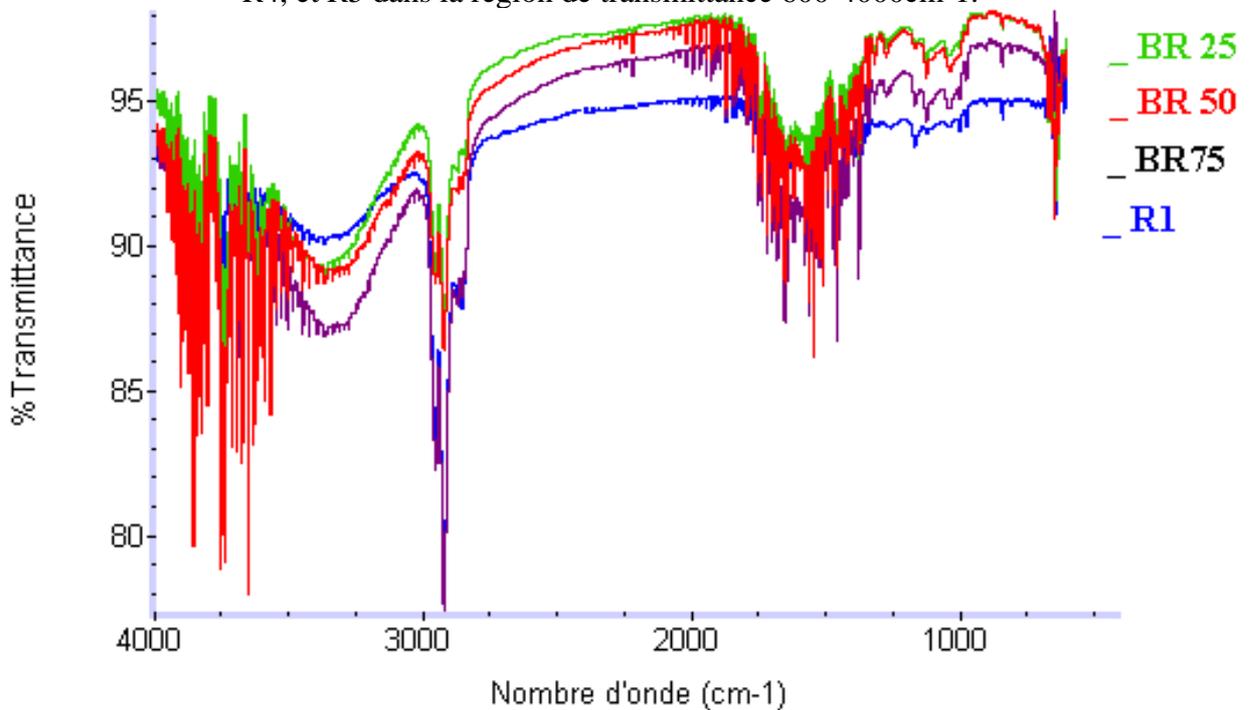


Fig. 52 : Spectre infrarouge ATR du recycla R1 et ses mélanges BR1 25, BR1 50 et BR1 75 dans la région de transmittance 600-4000cm-1.

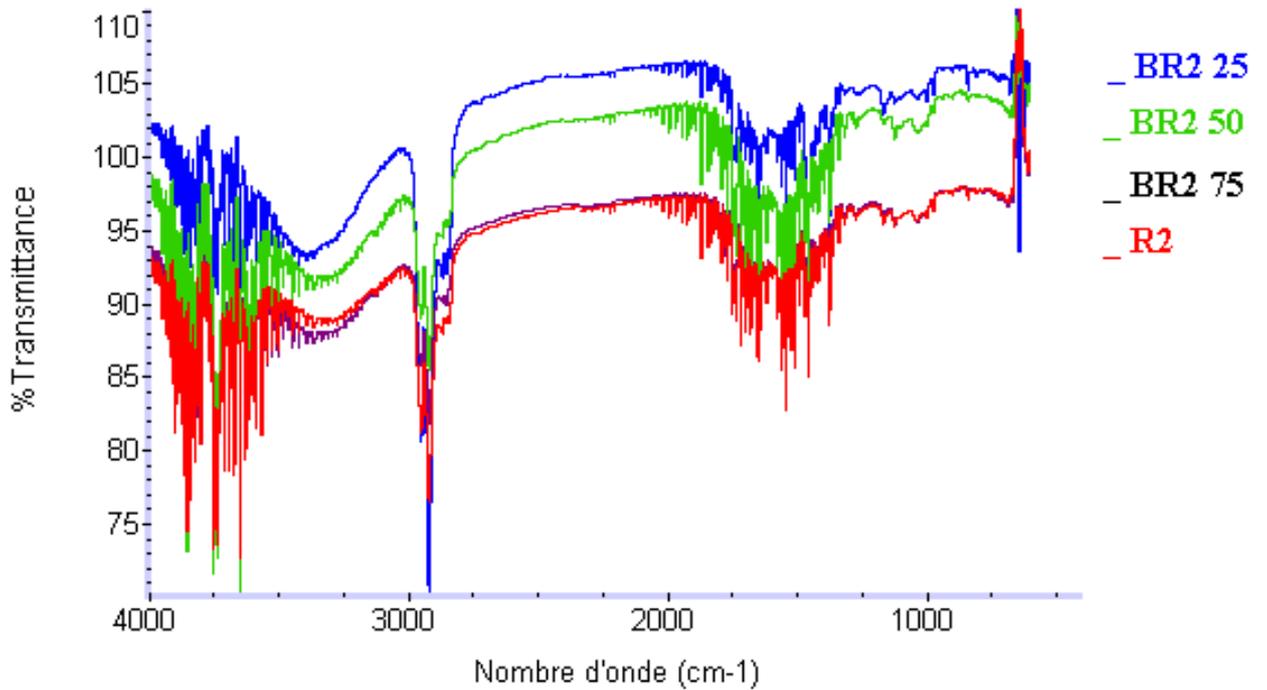


Fig. 53 : Spectre infrarouge ATR du recycla R2 et ses mélanges BR2 25, BR2 50 et BR2 75 dans la région de transmittance 600-4000cm-1.

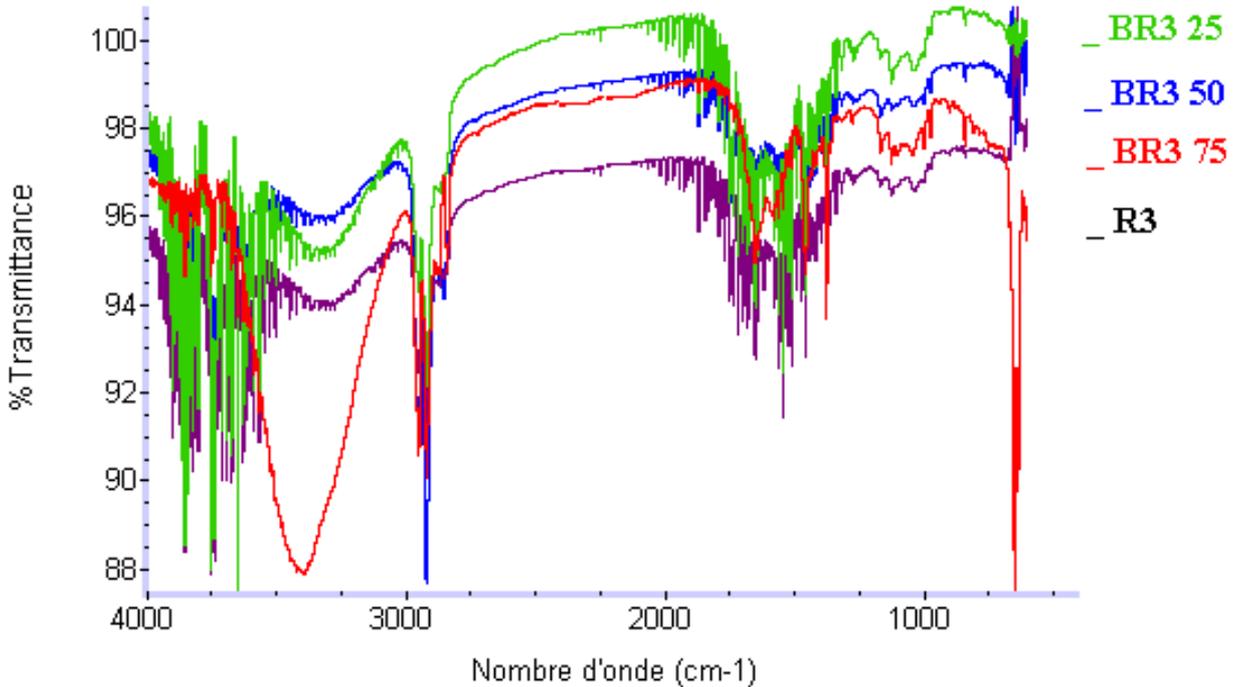


Fig. 54 : Spectre infrarouge ATR du recycla R3 et ses mélanges BR3 25, BR3 50 et BR3 75 dans la région de transmittance 600-4000cm-1.

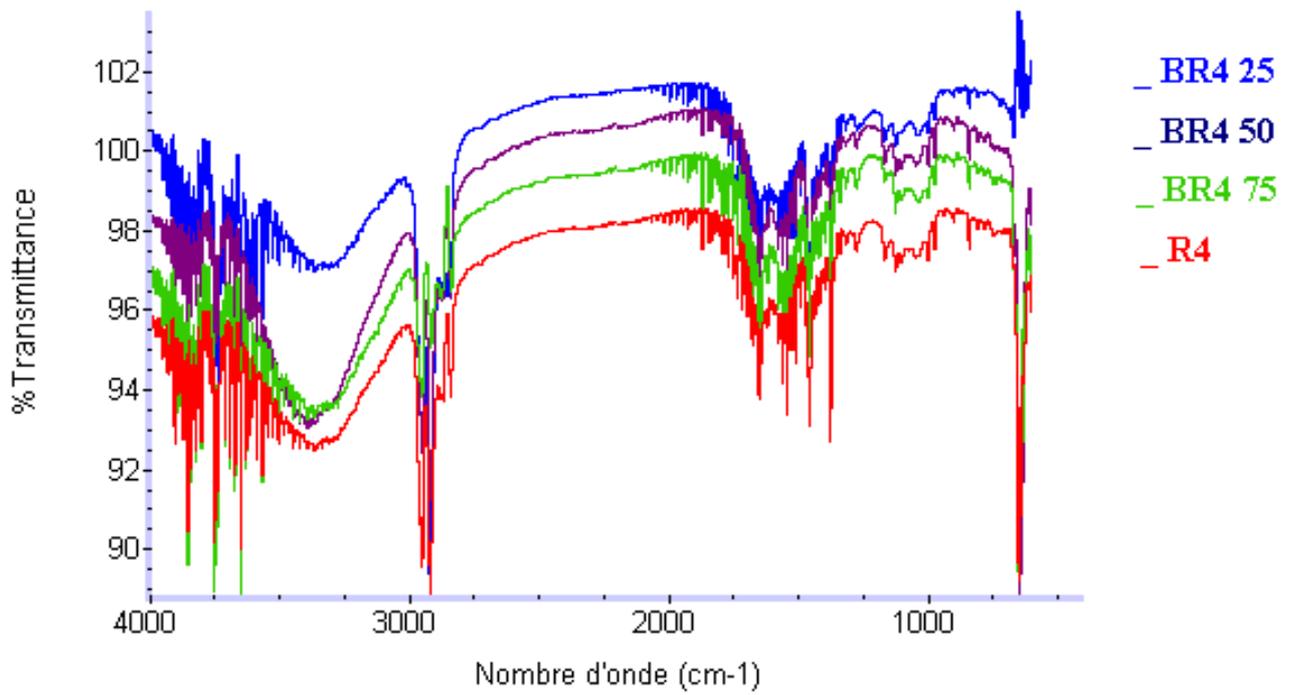


Fig.55 : Spectre infrarouge ATR du recycla R4 et ses mélanges BR4 25, BR4 50 et BR4 75 dans la région de transmittance 600-4000cm-1.

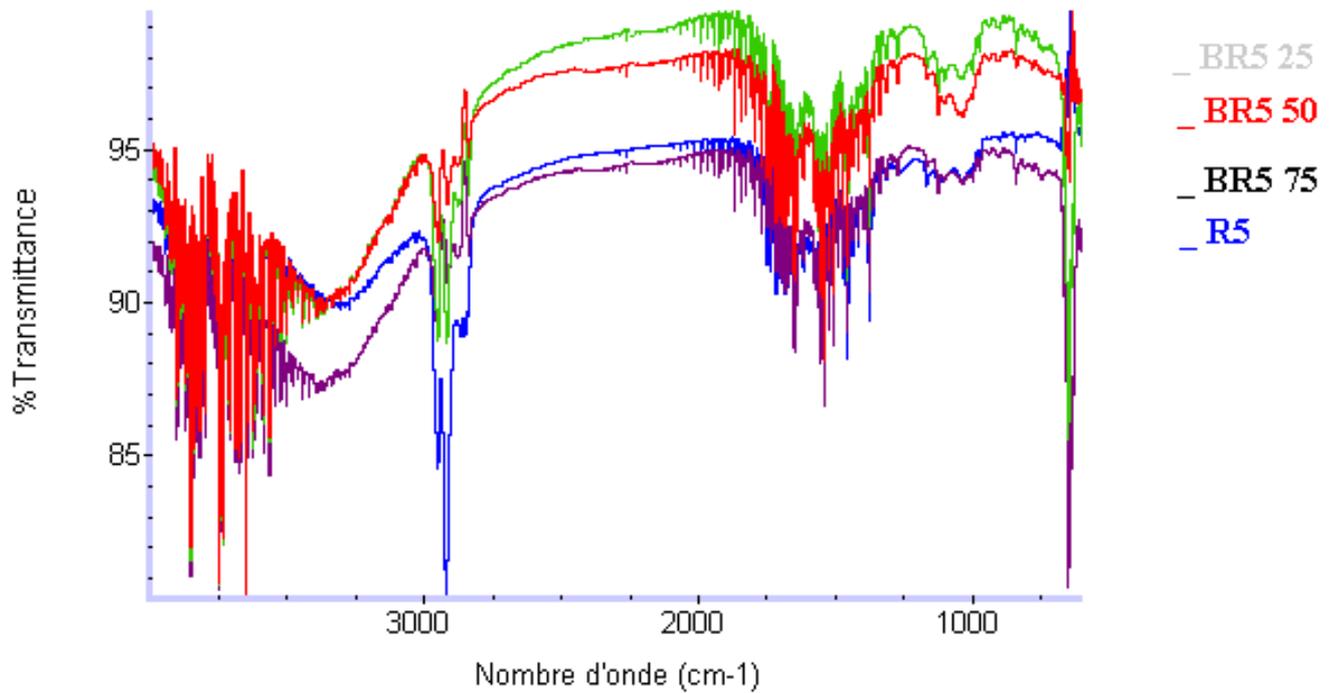


Fig. 56 : Spectre infrarouge ATR du recycla R5 et ses mélanges BR5 25, BR5 50 et BR5 75 dans la région de transmittance 600-4000cm-1.

ANNEXE III : Résultats des testes de MFI

Formulations	MFI(g/10mn)	Ecart type	MFI(g/10mn) BR25	Ecart type	MFI(g/10mn) BR50	Ecart type	MFI(g/10mn) BR75	Ecart type
V	3	0,06	3	0,06	3	0,06	3	0,06
R1	3,6	0,05	5	0,03	3,5	0,04	3,4	0,03
R2	5	0,03	5,1	0,03	4,8	0,03	4,3	0,03
R3	9	0,03	8,7	0,03	8,2	0,03	7,9	0,03
R4	11,2	0,04	10,7	0,04	9,4	0,03	8,7	0,02
R5	30,6	0,03	21,2	0,03	16,9	0,04	11,2	0,02

Tableau 16 : L'indice d'écoulement du polypropylène vierge ,des recyclas R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.

ANNEXE IV : Résultats des tests mécaniques

FORMULATIONS	σ_y (Mpa)	Ecart type	σ_{yBR25} (MPa)	Ecart type	σ_{yR50} (MPa)	Ecart type	σ_{yBR75} (MPa)	Ecart type
V	24,2	1,23	24,2	1,23	24,2	1,23	24,2	1,23
R1	16,6	1,36	19,96	1,25	19,11	1,25	16,88	1,25
R2	16,4	1,24	19,55	1,18	18,93	1,38	16,72	1,36
R3	16,15	1,35	18,92	1,44	17,23	1,45	16,45	1,33
R4	16,02	1,05	18,36	1,33	17,02	1,23	16,23	1,36
R5	15,98	1,44	17,5	1,4	16,57	1,44	16,03	1,54

Tableau 17 : La contrainte de Young du polypropylène vierge ,des recyclas R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.

Propriété	σ_b (MPa)	Ecart type	σ_{bBR25} (MPa)	Ecart type	σ_{bBR50} (MPa)	Ecart type	σ_b BR75 (MPa)	Ecart type
V	32,8	1,62	32,8	1,62	32,8	1,62	32,8	1,62
R1	29,26	1,78	32,4	1,85	31,46	1,76	31,01	1,74
R2	29,14	1,65	31,85	1,25	31,25	1,65	30,57	1,86
R3	29,14	1,25	31,52	1,63	30,77	1,74	30,47	1,78
R4	28,35	1,65	30,28	1,75	30,08	1,63	29,57	1,68
R5	28,12	1,75	29,02	1,63	28,75	1,45	28,65	2,11

Tableau 18 : La contrainte à la rupture du polypropylène vierge ,des recyclas R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.

Propriété	ϵ_b (%)	Ecart type	ϵ_b (%) BR25	Ecart type	ϵ_b (%) BR50	Ecart type	ϵ_b (%) BR75	Ecart type
V	12,9	0,78	12,9	0,78	12,9	0,78	12,9	0,78
R1	9,5	0,65	10,4	0,55	9,8	0,55	9,8	0,48
R2	7,2	0,55	9	0,48	8,1	0,36	7,8	0,45
R3	6,4	0,44	8,6	0,36	7,8	0,33	7,2	0,4
R4	5,8	0,5	7,7	0,33	7,4	0,26	6,7	0,35
R5	4,6	0,36	7	0,33	6,7	0,28	6,1	0,28

Tableau 19 : L'allongement à la rupture du polypropylène vierge, des recyclés R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.

ANNEXES

Propriété	E (MPa)	Ecart type	E (MPa) BR 25	Ecart type	E (MPa) BR50	Ecart type	E (MPa) BR75	Ecart type
V	1520,7	65,33	1520,7	65,33	1520,7	65,33	1520,7	65,33
R1	1426,3	54,34	1485,6	53,61	1452,3	48,56	1435,5	69,33
R2	1309,2	65,54	1365,5	62,35	1344,1	36,56	1345,4	52,66
R3	1285	49,69	1320,5	45,33	1311,6	65,33	1312,8	50
R4	1145,6	35,97	1297,6	36,37	1289,5	48,33	1204,2	56,25
R5	969,3	41,27	1136,6	43,25	1112,3	39,25	1012,6	49,67

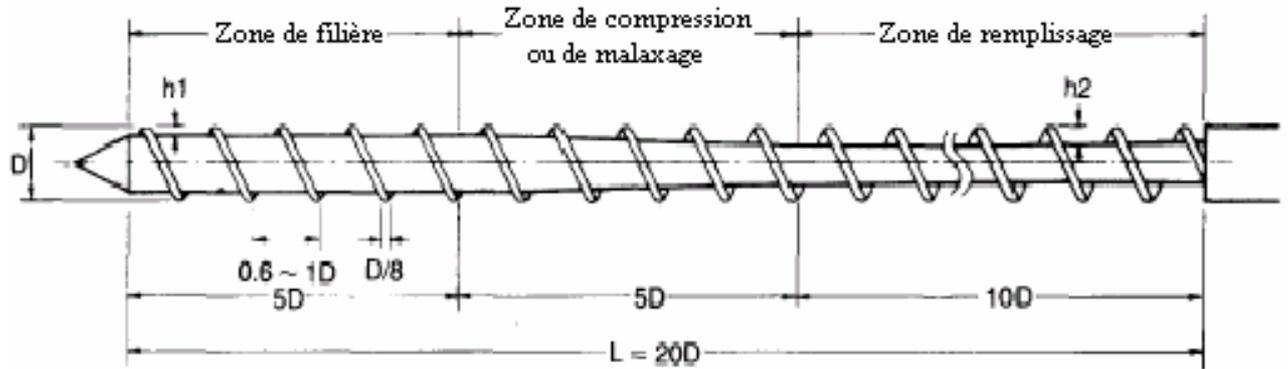
Tableau 20 : Le module de Young du polypropylène vierge ,des recyclas R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.

ANNEXES

FORMULATIONS	Re(KJ/m2)	Ecart type	Re(KJ/m2) BR 25	Ecart type	Re(KJ/m2) BR 50	Ecart type	Re(KJ/m2) BR 75	Ecart type
V	160,22	2,94	160,22	2,94	160,22	2,94	160,22	2,94
R1	98,56	3,02	137,66	3,65	124,03	2,91	105,66	3,21
R2	85,32	2,56	106,66	3,16	100,69	2,32	96,16	2,65
R3	67,95	2,96	89,45	2,67	79,25	2,65	75,65	2,43
R4	63,19	3,11	74,25	2,36	64,52	2,85	60,65	2,33
R5	25,22	2,62	59,66	3,4	52,33	2,63	36,25	2,51

Tableau 22: La résilience au choc du polypropylène vierge ,des recyclas R1, R2, R3, R4,R5 et de leurs mélanges avec le PP vierge.

ANNEXE V



D : Diamètre externe de la vis

L : longueur effective de la vis, taux de compression $= h_2/h_1$

Fig.57 : Schéma d'une vis d'extrudeuse



Fig. 58 : Image des grains obtenus après granulation des recyclats.



Figure 59 : La presse de moulage utilisée
(à fermeture hydraulique et chauffage électrique)

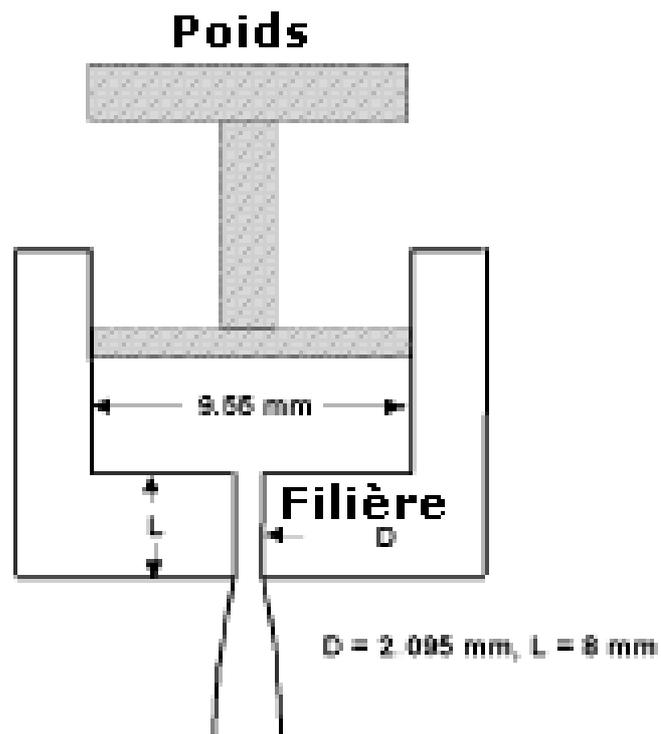


Fig. 60 : Schémas de l'appareil de mesure de l'indice
d'écoulement : le gradeur

Dimension	Caractéristiques du piston (mm)	Caractéristiques de la filière(mm)
Diamètre	$9,474 \pm 0,007$	$2,095 \pm 0,005$
Longueur	$6,35 \pm 0,13$	$8,00 \pm 0,02$

Tableau 23 - Dimensions normées des gradeurs



(a)

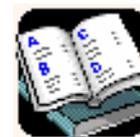
Mouton pendule utilisé pour le test de l'impact



(b)

Dispositif de fixation de l'échantillon pour choc charpy

Figure 61 : L'appareil du test de l'impact (choc charpy)



- [1]- Mary Beth Shriver, Kurt Beiter and Kos Ishii, "Characterisation of recycled Injection molded plastics for material life-cycle analysis", SPE ANTEC Proceedings, May, 1994
- [2]- A. Colbeaux, "Compatibilisation de mélanges PP/PE par extrusion réactive", thèse de doctorat. Laboratoire des Matériaux Macromoléculaire de l'INSA de Lyon. 2001
- [3]- L. Utracki, "Commercial Polymer Blends" , Chapman and Hall Ed., London, 1998,p.658
- [4]- Patrick Di Marco, Charles F. Eubanks and Kos Ishii, "Compatibility Analysis of Product Design for Recyclability and Reuse", ASME Computers In Engineering Conference, Ohio State University, 1994, p. 105-112
- [5]- Ehring J.R., "Plastic Recycling Products and Processes", Ed. Carl Hanser : New York, 1992, Chapter 1.
- [6]- Papaspyrides C., D. Poulakis J.G., "The Polymeric Materials Encyclopedia", Salamone J.C. Ed., 1996, p. 7403.
- [7]- Sitek F., Herbst H. Hoffmann K., and Pfaendner R., "Upgrading of Used Plastics: Why and How?", Davos Recycle, international Forum and Exposition, 1994
- [8]- Desarnaults J., "Plastic Waste Recovery-Objectives for the Year 2002" , ELF Atochem. Recycle, Environmental Technologies Davos, 1995.
- [9]- Bockhom H., Hornung A., et Hornung U., "Stepwise Pyrolysis for recycling of plastic mixtures", Macromolecular symposia, 1998, vol. 135, p.35-41
- [10]- Guy L., « Contribution au recyclage des Polyéthylènes par une thermolyse Ménagée en solution : Contrôles, Mécanismes et Valorisation ». Thèse d'Etat de l'Université Claude Bernard-Lyon , 1997, p. 182.
- [11]- T. Kossentini Kallel,, « Etude de mélanges PE/PS : Contribution au recyclage » . Thèse d'Etat de l'Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, 2003, p.8
- [12]- Centre National du Recyclage, « Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation » , Rapport 1999, p.18
- [13]- U.S. Environmental Protection Agency, "Handbook: Recycling and reuse of material found in superfund sites", Office of Research and development, Washington, 1994
- [14]- G. Edward, M. O'shea, G. Peeters, K. Thomson, A. Postona and R. Rosu, "Creating new recycling options for post-consumer bottle grade HDPE " , Cooperative Research Center for Polymers , Report N°CRC-P-TR-032, 2001
- [15]- G. Tetris, "Degradation of polyolefines during various recovery processes", Macromolecular symposia, 1999, vol.144, p.471-479
- [16]- P. Miller, " Linearity and nonlinearity of mechanical properties in blends of virgin and recycled HDPE", Journal of Applied Polymer Science, vol 82(14), 3505 – 3512, 2001
- [17]- G. Natta, P. Pino, P. Corradini and e. al., "Crystalline high polymers of α -olefins", J. Am. Chem. Soc., 77, 1708-10 (1955) in [28].
- [18] - Svoboda P, Zeng C, Wang H, James Lee L, Tomasko DL, "Morphology and mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites", Journal Of Applied Polymer Science, 85(7), 1562-1570, 2002
- [19]- Bonte, Y. and Schweda, R., "Polypropylene[PP]", Kunststoffe Plast Europe, v.91(10), p. 262-266, 2001

- [20]- Kissel. J., Han, H. J., & Meyer, J. A. "Handbook of polypropylene and polypropylene composites", (pp. 15 – 37). New York: Marcel Dekker,1999
- [21]- Maria Esteva, Karen Pvelka, "Corrugated polypropylene : properties and its use in conservation". Technology and structure of records Materials, LIS 392.P5
- [22]- E. P. J. Moore, " Polypropylene Handbook". , Hanser Publishers, New York, (1996).
- [23]- F. Strcker M. Brush, R. Mulhaupt, "Effect of reducible, properties of temperature and rate of" "Polymer", vol. 38,N°21, 1997, p.5347-5353
- [24]- M. Fantanille, Y. Gnanou, "Structure moléculaire et morphologique des polymères", Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, A 3 042
- [25]- S. Cosien Casus, "Investigation of polypropylene/clay composites" these de Master, Université de Crawfield (2002)
- [26]- C. Duval, "Polypropylène" Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, AM 3 320
- [27]- Sinnot R.K., Coulson And Richardson's, "Chemical Engineering" , Vol. 6, Butterworth-Heinemann, Oxford , 2000,p. 301
- [28]- Jean Pierre Mercier Ernest maréchal , « Chimie des Polymères » ,Vol.13,chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes ,1993.
- [29]- Paolo Maltese « Degradation and stabilisation of polymers » Kemia-Kemi. vol.15 (1988) 2
- [30]-Lewis.A.F.J. App. Polymer. Sci. Symp.32 (1977) 159
- [31]- T. Hatanaka, "Investigation of the mechanism of thermo-oxidative degradation of polypropylene with a variety of primary structures" IUPAC,37th international symposium of macromolecules (1998)
- [32]- J.Verdu, " Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux" , Techniques de l'Ingénieur,
- [33]- T. Hatanaka, M. Toreno, "Thermo-oxidative degradation of molten state polypropylene with a variety of tacticity", Materials life, vol.9, p.180 (1997)
- [34]-W. G. Drake, J. R. Pauquet, R. V. Todesco, H. Zweifel, Die Angewandte Makromolekulare Chemie ,1990, 176/177,215.
- [35]-S. Moss, H. Zweifel, "Polymer Degradation and Stability",1989, 25, p217.
- [36]-W.Phillip, J. Attwood, A. Hulme, G. Williams, P. Shipton, "Evaluation of weathering in mixed polyethylene and polypropylene products", Wrap Ed, ,2004
- [37]-W.W. Wright, Macromolecular Chemistry, 1982, 2, p305
- [38]-H. Herbst, K. Hoffmann, R. Pfaender, F. Sitek, "Improving the quality of recyclates with additive"s, Hanser Ed, Munich, 1995.
- [39] - A. Peterlin,J..Polym. Sci. C32, 297, (1971) in [28]
- [40]- A.Hamidi, S.Halim Hamid, "Handbook of polymer degradation" New York Marcel Dekker , p292,295, 2000
- [41]- C.N. Kartalis, C.D. PaPasPyrides, R. Pfaender, K.Hoffmann, H.Herbst, " Closed-loop recycling of postulated PP-filled garden chairs using the restabilization technique", Journal of Applied Polymer Science, 1999, Vol.73 N°9, p1775.
- [42]- R.J.Wrozynski, M.Rubinsztajn, R.A. Potyrailo, "Evaluation of process degradation of polymer formulations utilising high throughput preparation dual analysis methods" Macromolecular rapid communication, vol 25, issue 1, p264-269,2004
- [43]- J. Lesec, "Masse molaire moyenne", Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, A 3060
- [44]- P.Bartolomeo, " Deriving a prediction of the life cycle of géosynthrtic polymers" Bulletins des laboratoires des Pont et Chaussées, N°243-Réf 4456, p.51, 2003

- [45]- J. Verdu, "Veillissement chimique : modelisation cinetique" , Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, AM 3 153
- [46]- C. Christiani, C. Kason, R. Shishoo, "The effect of reprocessing of polypropylene on fiber spinning", Journal of appl. pol. Sc., vol.73,p.1859-1867, (1998)
- [47]- L. Incarnato, P. Scarfato, D.Acieno, "Rheological and mechanical properties of recycled polypropylene", Polm. Eng. Sc., vol.23, p. 463 (1999)
- [48]-J.Vlachopoulos and J.Wagner, "The SPEGuide on Extrusion Technology and Troubleshooting" , 2001, Brookfield CT USA, Society of Plastics Engineers, JR.Eds.
- [49]-E.E. Agur and J. Vlachopoulos,"Numerical simulation of a single screw plasticating extruder", Polym. Eng. Sci., 1982, 22, (17), 1084-1093.
- [50]-C.Combeaud, Etude des Instabilités Volumiques en Extrusion de Polystyrene et Polypropylene, Thèse de doctorat ,Ecole des Mines de Paris (Sciences Fondamentales et Appliquées),2004,p.27.
- [51]-P.N. Colby, B.P. Smith and M.F. Durina, 'Plasticating Components Technology'; Rapport, 1992, Youngstown OH USA , Spirex Corp.
- [52]- J.A. Hubbell, M. Heuberger, J. Vörös, M. Textor, " Biomaterial Surfaces: Properties and Characterization", ETH Zürich, Department of Materials Course, 2003.
- [53]-J.L. Gardette, « caractérisation des polymères par spectrométrie optique »,Techniques de l'Ingénieur, traité « Plastiques et Composites » , AM 3 271-6
- [54]- J. Prachayawarakorn, N. Yaemunying, « Effect of recycling on the properties of rice husk-filled-polypropylene" Songklanakarin J.Sci. Technol. Vol.27 N°2. 2005, p. 343-352
- [55]-N. Sellin, J. S. de C. Campos, "Surface Analysis of PP Films Treated by Corona Discharge"Materials Research. Vol. 6, N°2,p163-166,2003.
- [56]-E . Stromberg, F. Vilaplana, S. Agren, A. Ribes-Greus, S. Karlsson, "Quality Assesment of Recycled Plastics" Identiplast Proceeding, 18-19 April 2005.
- [57]Zhi Li, "Three-Dimensional Optical Characterization of Heterogeneous Polymer Systems", thèse de Master, Georgia Institute of technology, p.38-40, 81-83, 2004
- [58]A. R. Horrocks, J. Mwila, M. Miraftab, "The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene Part I Tensile and physical properties", J. Mater Sci 34 (17), p.4333, 1999 in [57]
- [59] Y. Song, K. Nitta, N. Nemoto," Effect of Composition Distribution on Microphase-Separated Structure from Diblock Copolymers", Macromolecules, 36, p. 8066-8073, 2003 in [57]
- [60]Viscoélasticité non linéaire des polymères fondus, techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites, AM 3 630
- [61]-L. G. Benning, V.R. Phoenix, N. Ye and M.J. Tobin , "Molecular characterization of cyanobacterial silification using synchrotron infrared micro-spectroscopy", Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 68, N°. 4, p. 729-741,2004
- [62]. Krawczak, "Essais mécaniques des plastiques : Caractéristiques instantanées", Techniques de l'Ingénieur, Traité Plastiques et Composites, AM 3 510
- [63]-N. Dontula, G.A. Campbell,R. Connelley, R. Polym. Eng. Sci. 1993, 33(5), p271-278.
- [64]- P. L. Donald, G.M. Lampman, G.S. Kriz, "Introduction to Spectroscopy: A guide for students of Organic Chemistry, Harcourt Brace College Publishers, 2000
- [65]- S.K.Mallapragada, B.Narasimhan, "Infrared spectroscopy in analysis of polymer crystallinity", In Encyclopedia of analytical chemistry. R.A. Meyers Ed. pp. 7644, 2000

- [66]- L. Incarnato, P. Scarfato, G. Gorrasi, V. Vittoria, D.Acierno, “Structural Modification Induced by Recycling of polypropylene”, *Polm. Eng. Sc.*, vol.39, N°9, p. 1661-1666 (1999)
- [67]- H.Ries and G.Menges, “Degradation of polypropylene in injection moulding”, *Kunststoffe German Plastics*, vol ;78,N°7,p.32-34 (1988)
- [68]-Nakason, C., Kaesman, A. and Na Piboon, S. , “Properties of recycled polypropylene from extrusion processes”, *Proceeding for The First Thailand Material Science and Technology Conference*, 2000.
- [69]-H.E Naguib, Jinwang, Chul B. Park, A. Mukhopadhyay and N., “Effect of recycling on the reological properties and foaming behaviours of branched polypropylene”, *Cellular Polymers*, Vol.22, N°1, 2003. 22p
- [70]-C.J.Tsenoglou, C.N. Kartalis, C.D. Papispyrides, R.Pfaendner, “Restabilization of recycled, Assessment of reprocessing induced modifications and processing stabilizer effectiveness”, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 21, Issue1, p. 260-267
- [71]- Kissel. J.,Han,H.J.,& Meter, J.A . “Handbook of polypropylene and polypropylene composites” Chap.”Characteristics of Polypropylene” ,New York: Marcel Dekker,1999, p.15-37
- [72]- L. C. E. Struik, “Physical Aging In amorphous Polymers and Other Materials”, Elsevier publishing, New York (1978)

Les sites web

- [A]- School of polymers and high performance materials, University of southern university, the Macrogalleria- A cyber land of polymer fun, [http: www.psrc.vsm.edu/macrog\(Mars 2003\)](http://www.psrc.vsm.edu/macrog(Mars%2003))
- [B]- Alan L. Griff. “The 10 key principles of extrusion”. (Plastics Machinery and Auxillaries). [www. pma-magazines.com/articles/2002/may/05](http://www.pma-magazines.com/articles/2002/may/05)
- [C]- www.eng.uc.edu/~gbeaucag/classes/physics.html
- [D]- Chem 421: “Introduction to polymer chemistry, polymer properties and Mw”, www.chem.rochestrer.edu/~chem421/index.htm

IMPACT RESISTANCE OF A RECYCLED POLYPROPYLENE

Abstract

The effect of recycling of polypropylene on its mechanical and flow properties are studied in the present work. The mechanical properties in terms of traction and impact and the flow properties in term of melt flow index were evaluated and compared to those of virgin polypropylene . The main objective of this work is to investigate the possibility to incorporate different rates the virgin polypropylene to recover its initial properties in order to make from recycled polypropylene products of acceptable properties. The infra red spectroscopy has shown a degradation by chain scission and appearance of carbonyl groups growing for each new recycling cycle. This may explain the increase of the melt flow index and the decrease of the mechanical properties. The addition of virgin polypropylene in the recyclates improves the mechanical properties and decreases the melt flow index.

Based on these results, it may be concluded that polypropylene may claim for other life services and uses after recycling by incorporating virgin material.

Key words: polypropylene, recycling, degradation, extrusion, impact, properties.

مقاومة الصدمة للبولي بروبيلان المعاد الاستعمال

الخلاصة

هذه المذكرة تقترح دراسة خصائص البوليبروبيلان المعاد الاستعمال , علما بان هذا الترموبلاستيك من بين الأكثر استعمالا في ميدان العبوات و التغليف و بذلك يمثل نسبة كبيرة من الفضلان البلاستيكية الصناعية و المنزلية. الهدف الاساسى لهذه الدراسة هو البحث في إمكانية إدخال البوليبروبيلان الغير المستعمل بكميات مختلفة لاسترجاع البعض من خصائصه قبل الرسكلة للجعل منه منتوجا ذات خصائص. السبكتروسكوبيا ما فوق البنفسجية أظهرت تبديدا بانقطاع سلاسل البوليمر و ظهور تجمعات الكربونيل بعد كل دورة إعادة استعمال . هذا ما يفسر الزيادة في دليل السيلاان و تبديد في الخصائص الميكانيكية للبوليبروبيلان المعاد الاستعمال. إدخال البوليبروبيلان الغير المستعمل في المعاد الاستعمال يحسن من خصائصه الميكانيكية و ينقص من دليل السيلاان للخلانط.

استنادا إلى هذه النتائج, يستنتج ان البوليبروبيلان يستطيع إن تكون له عدة استعمالات بإدخال البوليبروبيلان الغير المستعمل.

الكلمات المفتاحية: البوليبروبيلان, إعادة الاستعمال, تبديد, الصدمة, خصائص