

# Effets du Recyclage sur les polymères et les polymères chargés

**Nadia BAHLOULI**

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



CORRESPONDANTS	SERVICES COMMUNS		
<b>Formation</b>	<b>Communication</b>	<b>Secrétariat de direction</b>	<b>Service Informatique</b>
LE GALL Yann M'GUIL Siham OSTRE Frédérique VIDAL Fabienne	PIMMEL Anne-Sophie (CDD ADT) - 50%	MULLER Anne (TECH) HELMERINGER Catherine (TECH)-50 %	MULLER Jean-Marc (IE) - CNRS - Responsable PRUNIERE Stéphane (IE) - CNRS ESSA Michael (IE) - CNRS GERARD Aline (CDD IE) - systèmes d'information
<b>Assistants de Prévention</b>	<b>Secrétariat chercheurs</b>	<b>Gestion Financière (CGI)</b>	<b>Ateliers de mécanique et service d'électronique</b>
ROQUES Stéphane (IE) - assistant principal	<b>Site d'Illkirch:</b> CHARLES Christelle (TECH) - CNRS	DARRIEUMERLOU Magali (AI) HELMERINGER Catherine (TECH)-50 % RUPP Peggy (TECH) - 80 % - CNRS	AZIZI Abdelkrim (ADT) DIETRICH Florent (TECH) - CNRS RASAMIMANANA Johary (ADT) WESTERMANN Gérard (IPN) - CNRS
COLIN Jérôme (IR) DIETRICH Florent (TECH) LOUREIRO DE SOUSA Paulo (IR) SCHMITT Philippe (IR) ZANNE Philippe (IR)	<b>Site de la rue Boussingault:</b> ZIMMER Audrey (CDD ADT) - 50%	URBAN Marina (AI) - 90% - CNRS VARGUN Adrienne (CDD ADT) ZIMMER Audrey (CDD ADT) - 50%	
	<b>Site de l'IPB:</b> FONTANELLE Aurore (CDD TECH) <b>Site de la rue Humann:</b> NEY Anne (AI)		
	<b>Site de Cronembourg:</b> URBAN Marina (AI) - 10% - CNRS		

## PLATE-FORMES

- \* Plateformes Imagerie et Robotique Médicale - CTAI**
  - Plate-forme InVirtuo : l'expérience virtuelle (équipe IGG)
  - Plate-forme de robotique médicale - Equipex Robotex (équipe AVR - IRCAD)
  - Plate-forme d'imagerie interventionnelle (équipe AVR - HUS)
  - Plate-forme d'imagerie In Vivo - IBISA (équipe IMIS)
  - Plate-forme de traitement d'images médicales: Medipy (équipes MIV-IMIS)
- \* Plateformes Internet des objets et cartographie Internet (équipe Réseaux)**
  - Plate-forme SensLAB - Equipex FIT - CTAI
  - Plateformes Exprima et Merlin
- \* Plateformes de modélisation 3D**
  - Plate-forme numérisation et modélisation 3D (équipe IGG)
  - Plate-forme logicielle de modélisation géométrique CGoGN (équipe IGG)
  - Plate-forme reconstruction 3D et métrologie (équipe MIV)
  - Plate-forme bioclimatologie et modèles 3D en environnement urbain (équipe TRIO)
- \* Plateformes de photonique et imagerie physique**
  - Plate-forme Imagerie polarimétrique (équipe TRIO)
  - Plate-forme Instruments optiques et microscope (équipe IPP)
  - Plate-forme d'holographie (équipe TRIO)
- \* Plateformes composants et circuits électroniques**
  - Plate-forme technologies pour composants inorganiques (saie blanche et faisciaux d'ions) (équipe MaCEPV)
  - Plate-forme technologies pour composants organiques (équipe MaCEPV)
  - Plate-forme caractérisation des matériaux et composants (équipe MaCEPV)
  - Plate-forme conception et tests microélectroniques (équipe SMH)
- \* Plateformes de mécanique**
  - Plate-forme hydraulique (équipe MécaFlu)
  - Plate-forme matériaux et biomécanique (équipe MMB)
  - Plate-forme de génie civil (équipe GC)
- \* Plateformes de calcul**
  - Plate-formes de calcul parallèle: VMAD, P2P-MPI, MSR PolyIb (ICPS)
  - Plate-forme massivement parallèle d'évolution artificielle EA5EA (équipe BFO)
  - Plate-forme de fouille de données (BFO)
  - Plate-forme de bioinformatique (BFO-LBGI)

<b>Département Informatique Recherche</b>
Directeur adjoint: Thomas Noël
<b>Equipe 1</b> Informatique, Géométrie et Graphique (IGG) <b>Equipe 2</b> Réseaux <b>Equipe 3</b> Informatique et Calcul Parallèle Scientifique (ICPS) <b>Equipe 4</b> Bioinformatique théorique, Fouille de données et Optimisation stochastique (BFO) <b>Equipe 5</b> Modèles, Images et Vision (MIV)

<b>Département Imagerie, Robotique, Télédéttection et Santé</b>
Directeur adjoint: Fabrice Heitz
<b>Equipe 5</b> Modèles, Images et Vision (MIV) <b>Equipe 6</b> Automatique, Vision et Robotique (AVR) <b>Equipe 7</b> Télédéttection, Radiométrie et Imagerie Optique (TRIO) <b>Equipe 8</b> Imagerie Multimodale Intégrative en Santé (IMIS)

<b>Département Electronique du Solide, Systèmes et Photonique</b>
Directeur adjoint: Daniel Mathiot
<b>Equipe 9</b> Matériaux pour Composants Electroniques et Photovoltaïques (MaCEPV) <b>Equipe 10</b> Systèmes et Microsystèmes Hétérogènes (SMH) <b>Equipe 11</b> Instrumentation et Procédés Photoniques (IPP)

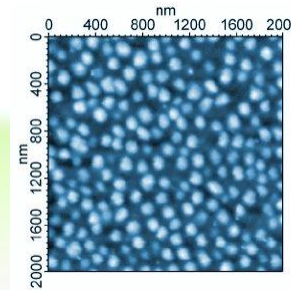
<b>Département Mécanique</b>
Directeur adjoint: Robert Mosé
<b>Equipe 12</b> Mécanique des Fluides (MécaFlu) <b>Equipe 13</b> Matériaux Multi-échelles et Biomécanique (MMB) <b>Equipe 14</b> Genie Civil et Energétique (GCE)



# Plan de l'exposé



1. Influence du recyclage et de la pollution des matériaux de pare chocs 7510 et P108
2. Influence des charges rigides et molles sur le PP recyclé
3. Recyclage de pare chocs issus des VHU
4. Influence du grade sur des PP recyclés
5. Perspectives



## Ph.D Students and Post-doctorate

## Financial support:



Kui Wang , Rodrigue Matadi, Daniel Pessey, Chrystelle Benard

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

René Muller, Badi Triki      Nadia Bahlouli, Saïd Ahzi, Frédéric Addiego, Yves Rémond

Help on polymer characterization:

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

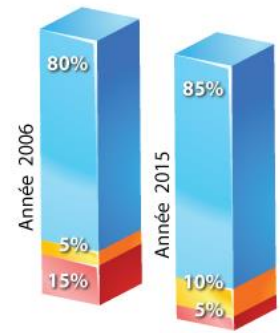
Carac FTIR, Dr. Jérôme Bour

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



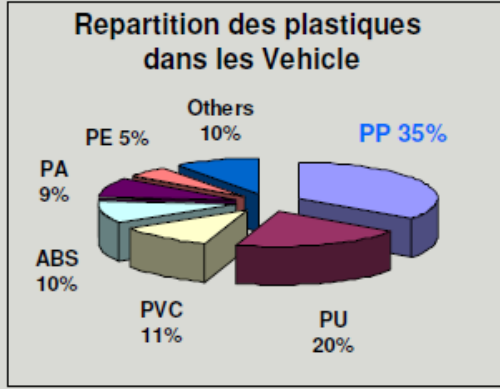
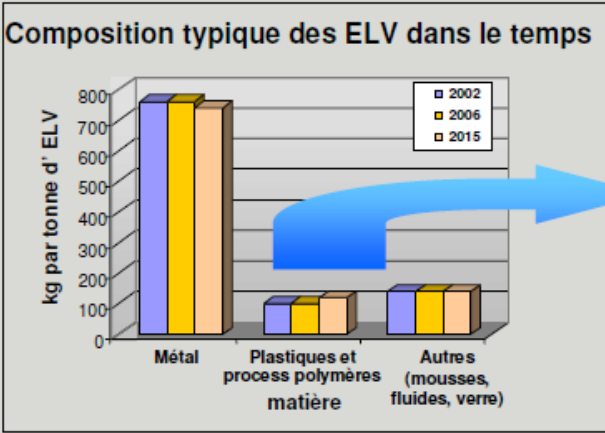
- La part des thermoplastiques augmentent dans l'industrie automobile
  - PP remplace PC, ABS et PVC compounds,
- En raison de son faible poids, bonne résistance au vieillissement et prix intéressant
- Pollution plastique augmente => législation européenne qui impose l'augmentation de la réutilisation des plastiques
  - Recyclage mécanique la plus acceptable

Objectif réglementaire : atteindre les taux de recyclage et de valorisation



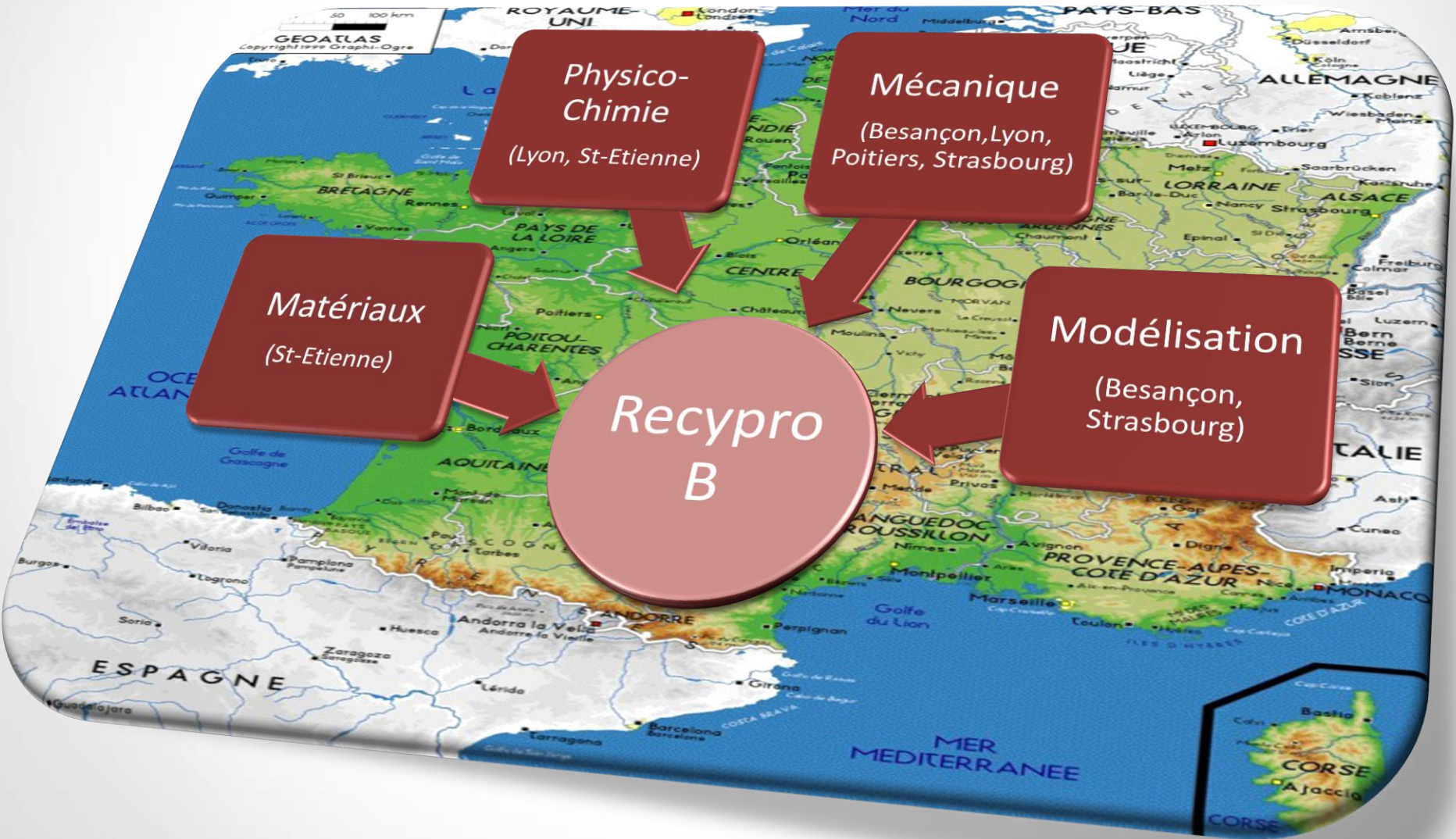
- \* réutilisation et recyclage
- \* réutilisation et valorisation
- \* déchets ultimes

### Evolution des matières dans les véhicules:

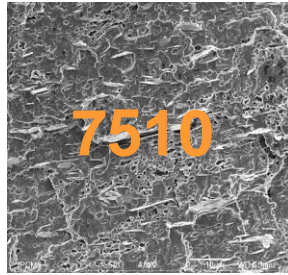


[http://www.indra.fr/environnement\\_reglementaire.html](http://www.indra.fr/environnement_reglementaire.html)

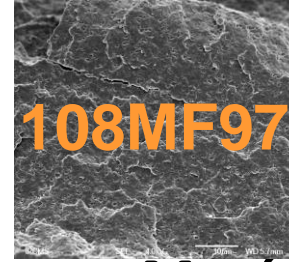
# Consortium National



Compound 7510™ (Sabic)



Hi-PP 108MF97™ (Sabic)



Conditions d'extrusion:

- 230°C
- 10kg/h

## Matériaux pollués

## Matériaux recyclés

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

2%



=7510 HM  
Ou 108MF97 HM

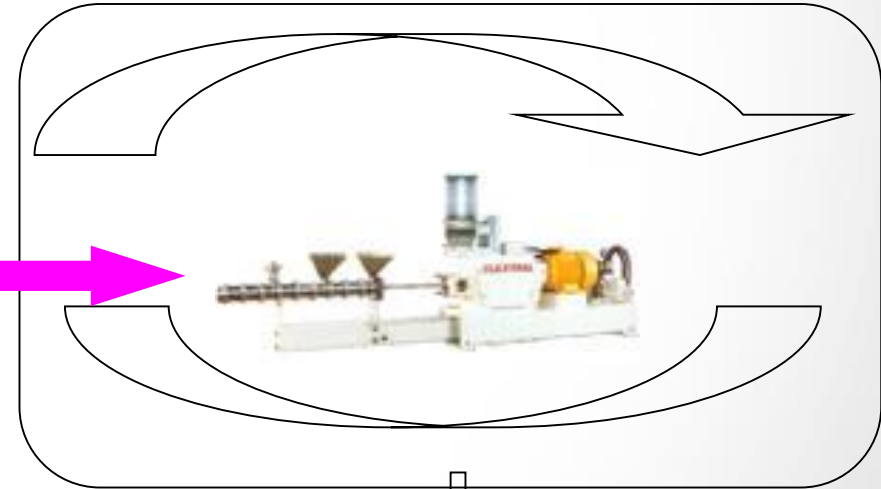
2%



=7510 EG  
Ou 108MF97 HM

||

-HMEG



Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives

# Verrous :

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

## Caractérisation expérimentales

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

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

Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives



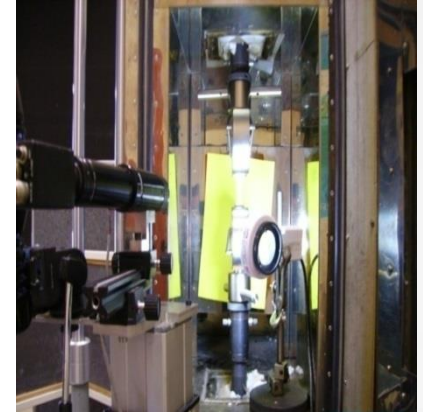
DMA, DSC, ATG, RX  
Essais d'impact Charpy  
Au LRMP, St Etienne

Vieillessement/Traction  
LMPM/Poitiers

Traction INSTRON  
extensomètre



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



Essais de compression dynamique /Impact à ICube



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

Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

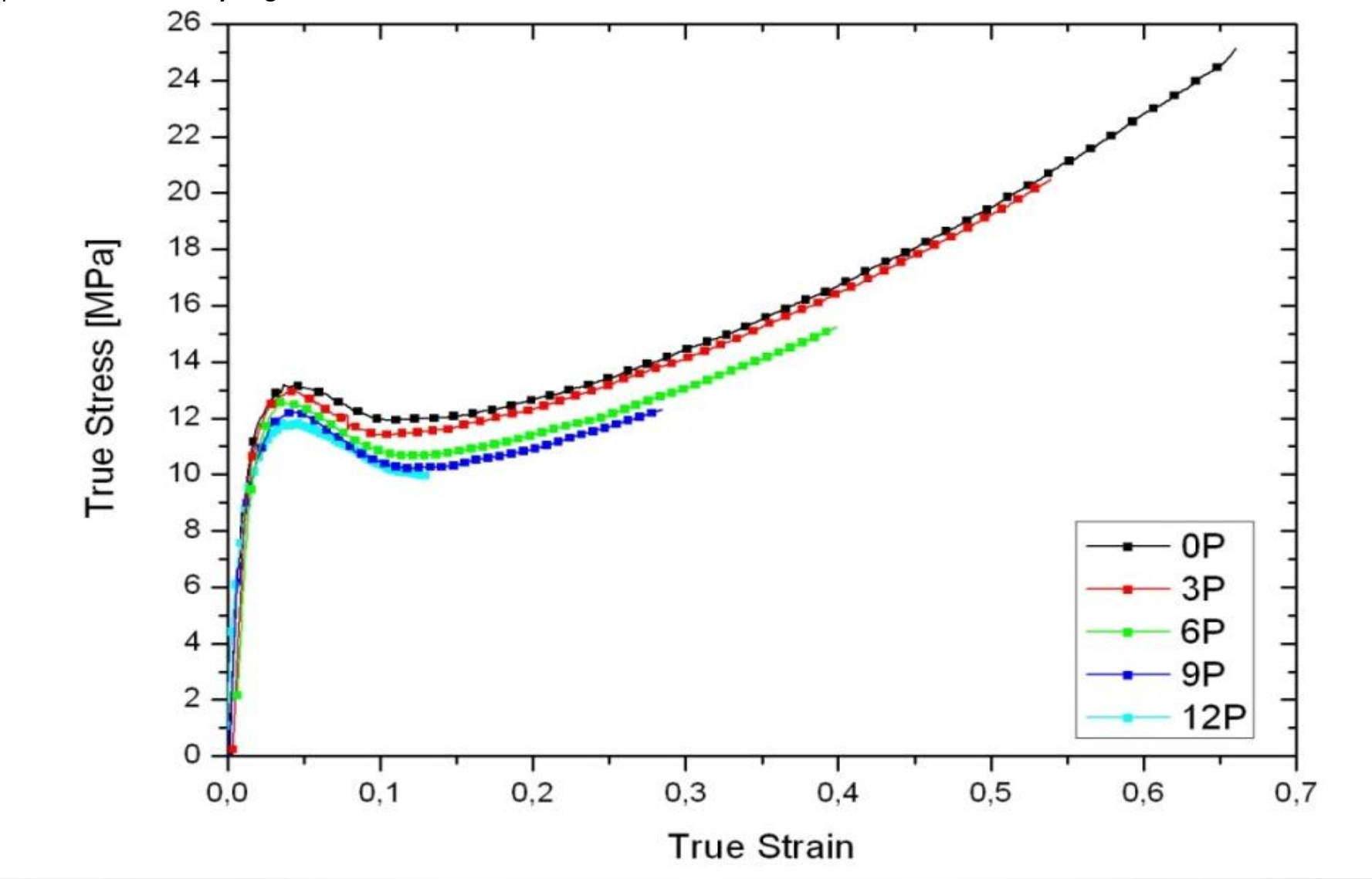
Modélisation

Conclusions

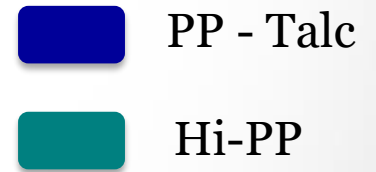
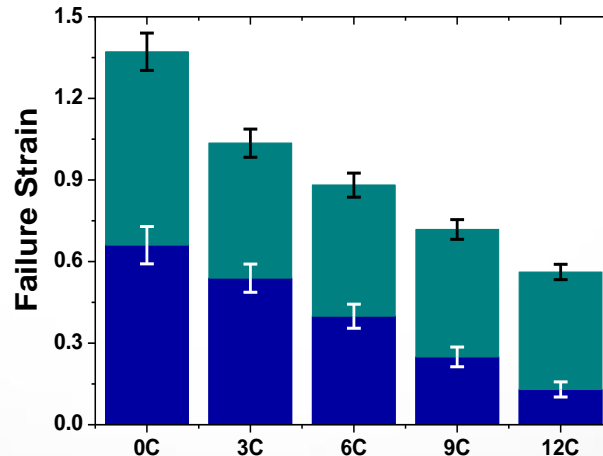
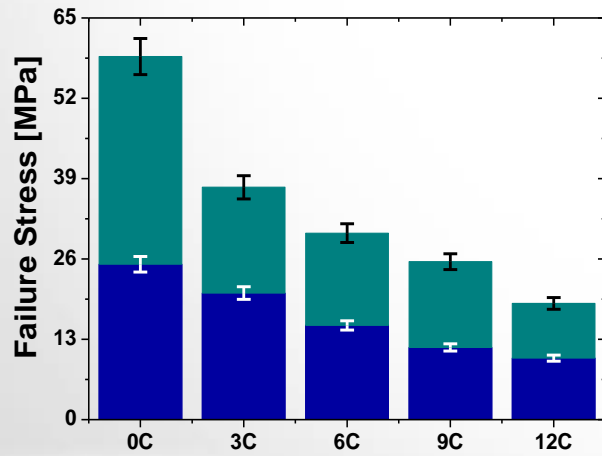
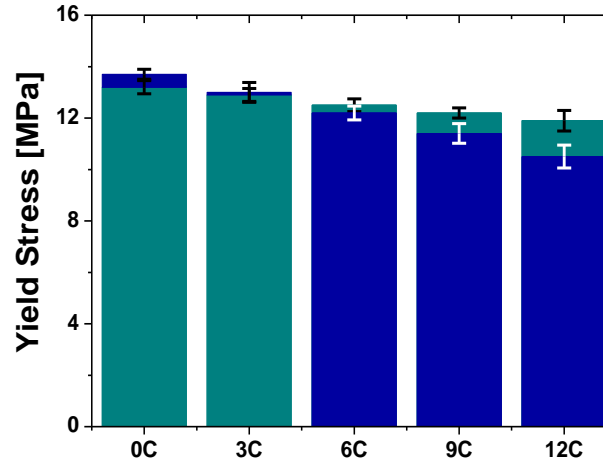
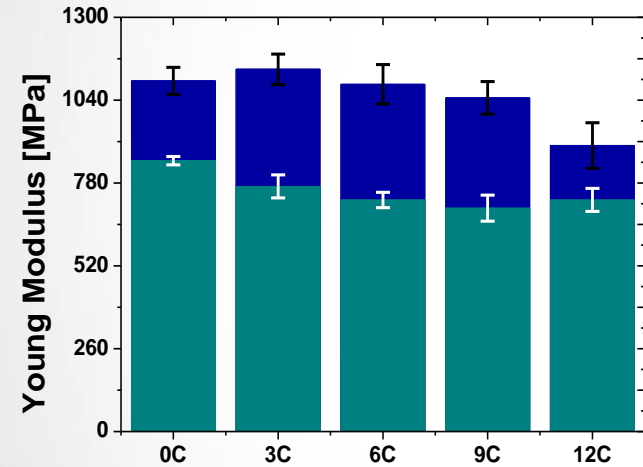
perspectives



Experimental Part > Recycling effects



# Mechanical Properties



Introduction

Matériaux étudiés

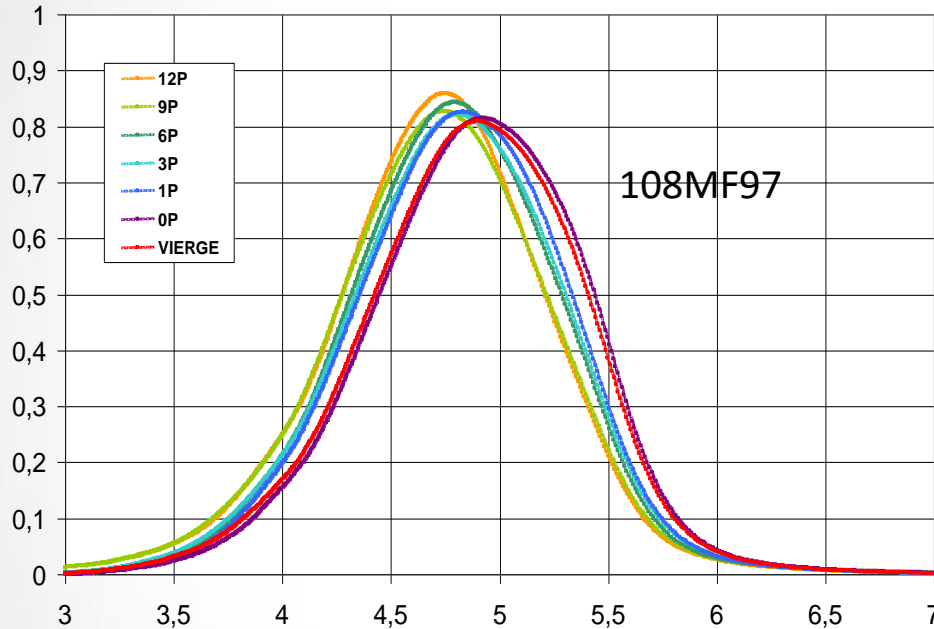
Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives

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



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

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

❖ Décroissance de  $M_n$

❖ mécanisme de coupure des chaînes de polymères

❖ Indice de polydispersité réduit car probabilité de coupure de chaînes plus forte pour des polymères à forte masse molaire

❖ Chaînes longues premières coupées.

❖ 7510 non testée due à la présence de 12% of talc

Introduction

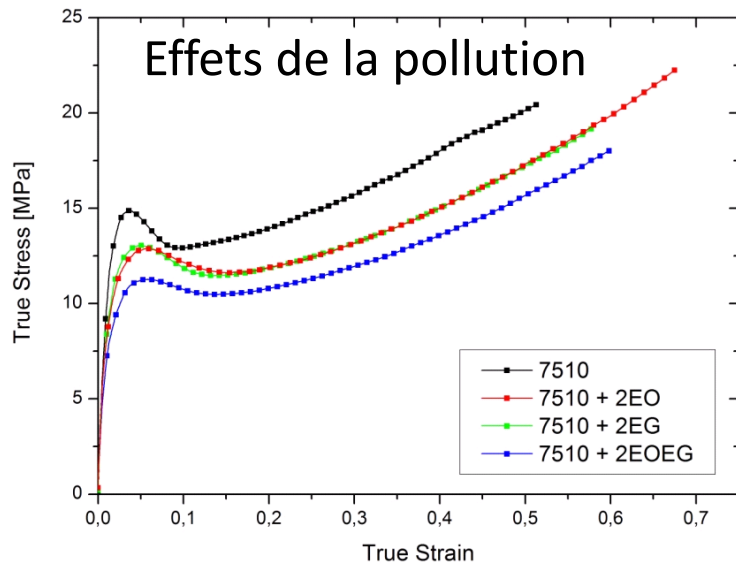
Matériaux étudiés

Expérimentations

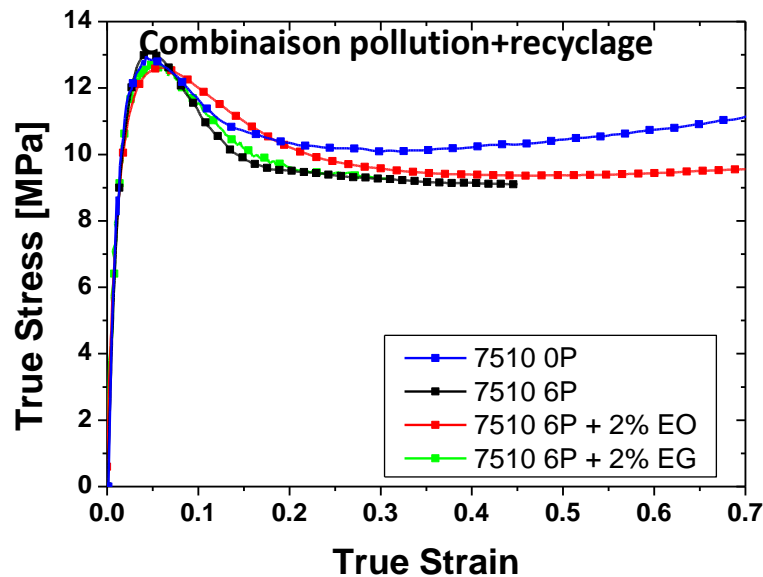
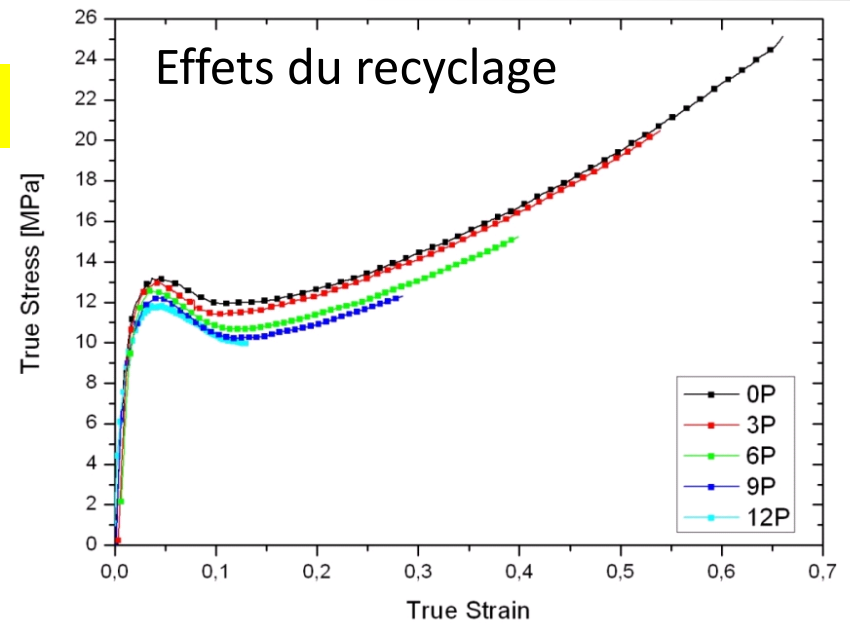
Modélisation

Conclusions

perspectives



PP talc



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

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

**mécanique**

SEC=> **coupure de chaîne,**

Longues chaînes concernées

=> **phase amorphe dégradée**

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

**Microfissuration de la matrice** aussi

Introduction

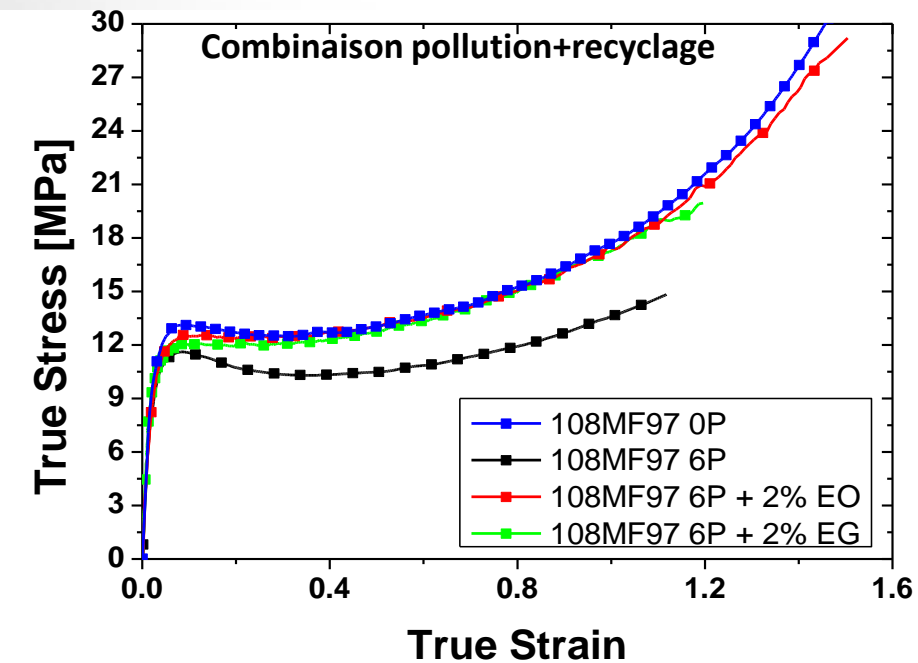
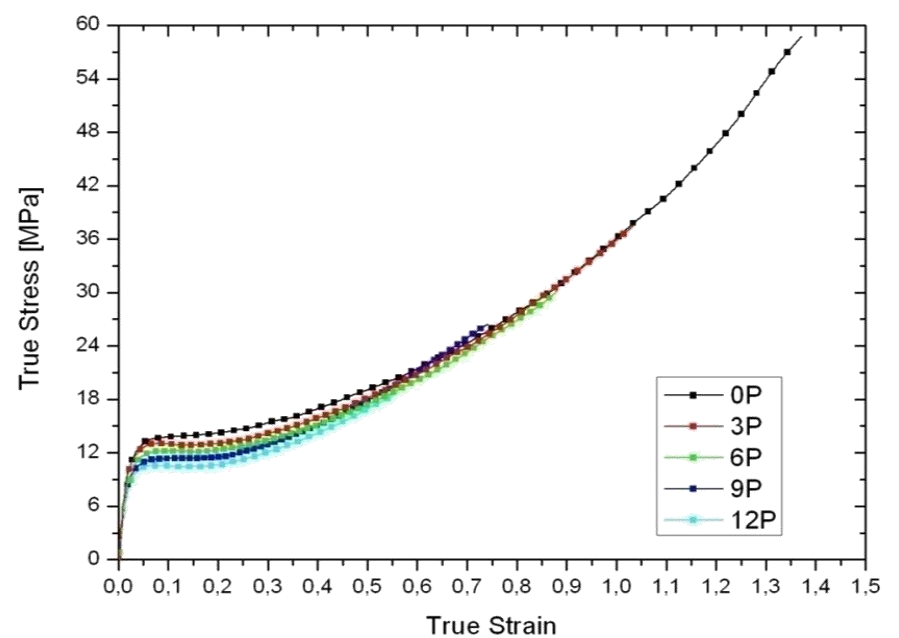
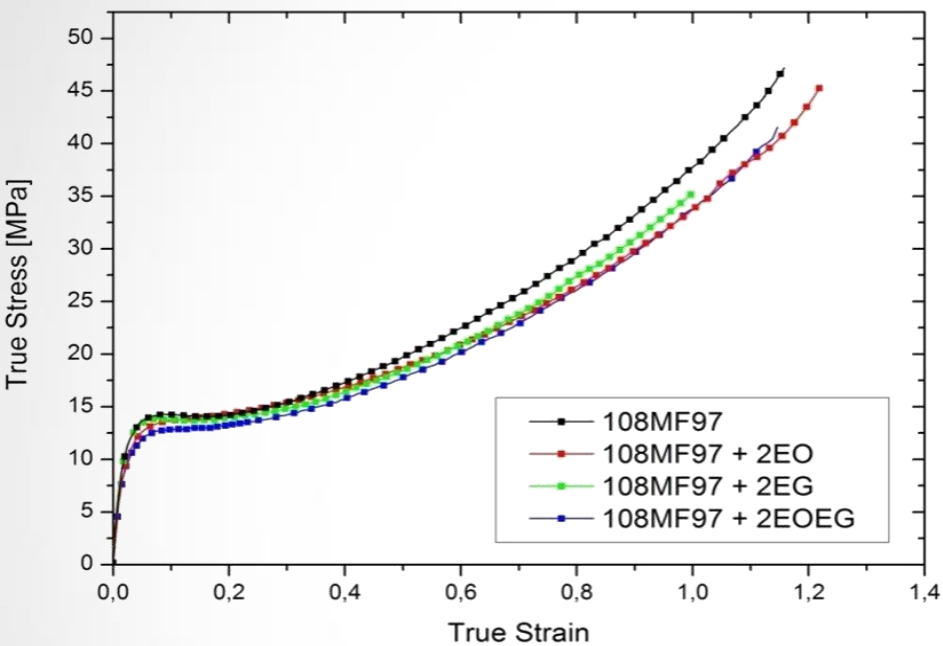
Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives



❖ plastifiant ( augmentation mouvements des chaînes).

⇒ Décroissance module d'élasticité et contrainte seuil.

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

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

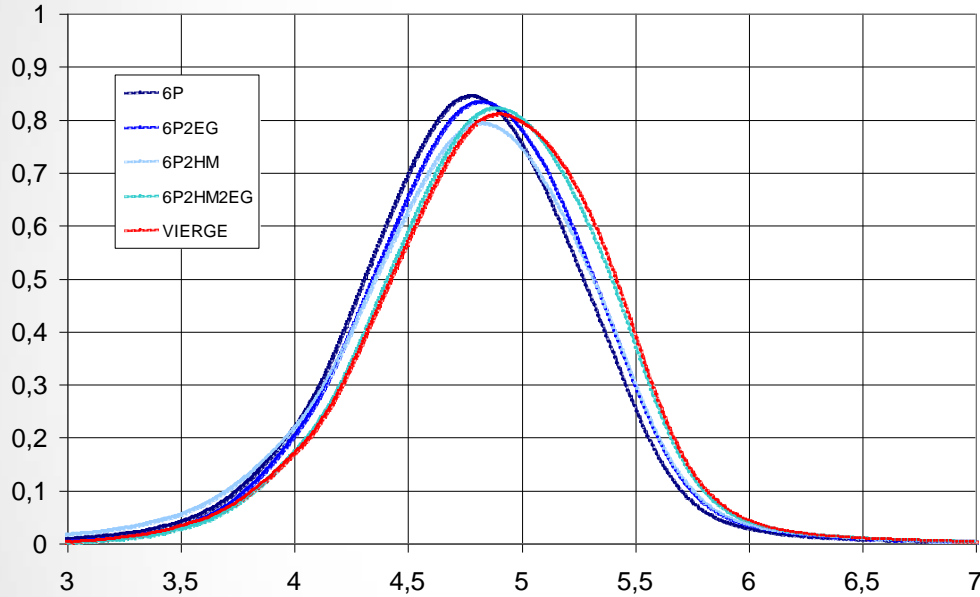
❖ Écrouissage augmente légèrement avec les polluants

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



# Pollution sur le recyclage – Masse molaire (LRMP)

## Tests au LRMP, St Etienne



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

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

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

Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

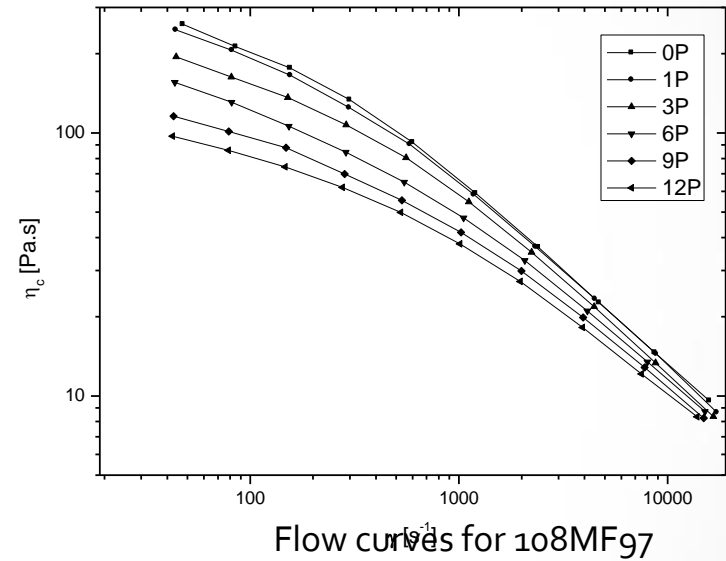
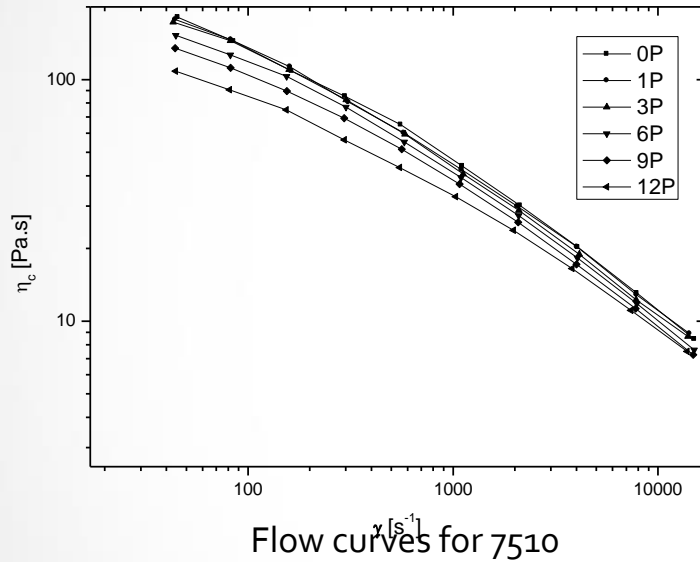
Modélisation

Conclusions

perspectives

# Effets du recyclage sur les propriétés rhéologiques

variations de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement



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

Tests au LRMP, St Etienne

Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives

# Conclusions sur l'étude expérimentale

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

Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives

# Verrous restants

---

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

# Choix des matériaux

## Matériaux pour les pare-chocs

- Matrice : **Polypropylène**

MFI=12g/10min, density=0.9g/cm<sup>3</sup>

(- Rigide, faible résistance à l'impact)



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

MFI=30g/10min, density=0.882g/cm<sup>3</sup>, diamètre moyen <0.5 μm

(- meilleure compatibilité avec le PP, processabilité,

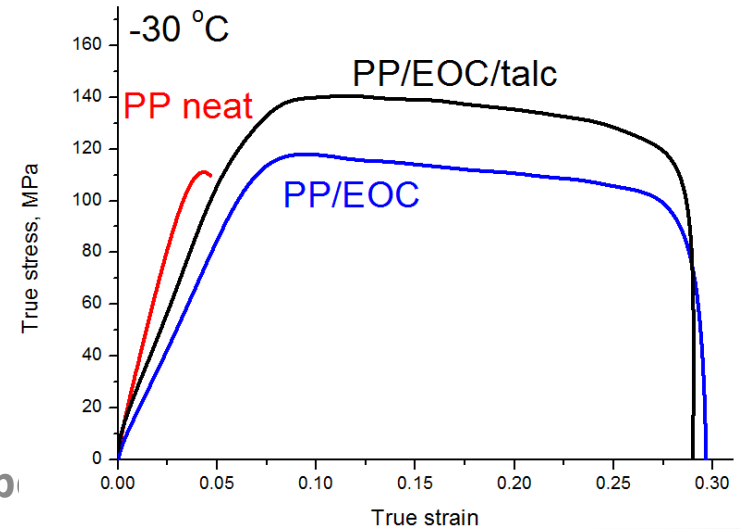
résistance aux intempéries et aptitude élevée à la peinture



- Charge Rigide: **Talc**

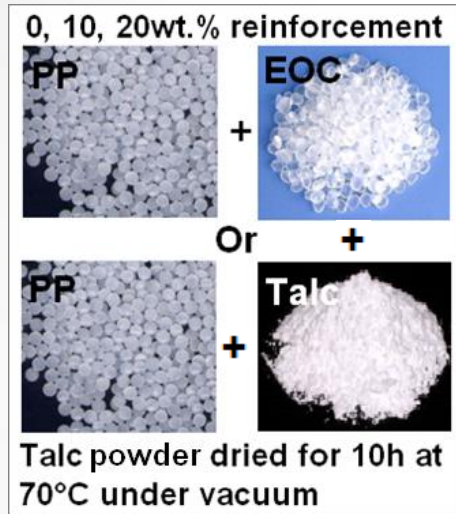
densité=2.78g/cm<sup>3</sup>, diamètre moyen 4.6μm

(-Equilibre entre résistance et amortissement)





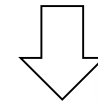
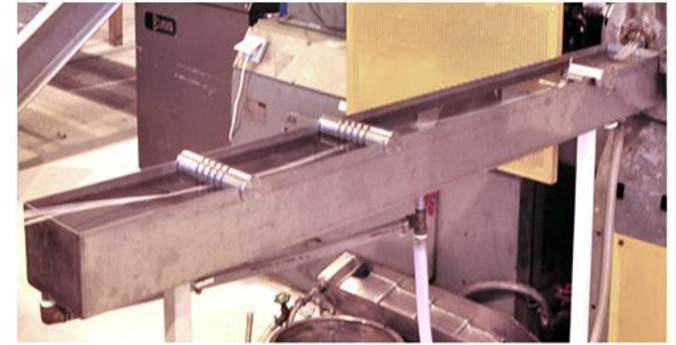
# Processing : Melt mixing



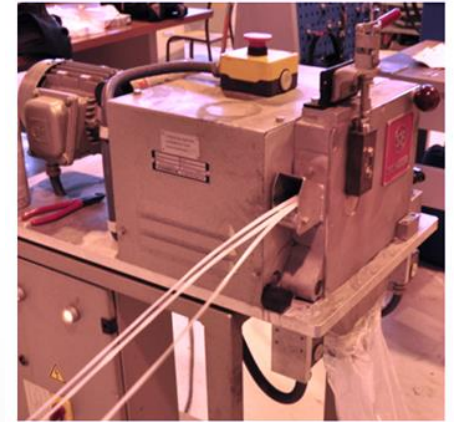
Mono screw mixer BUSS  
210 °C and 50 rpm



Water cooling



Granulator



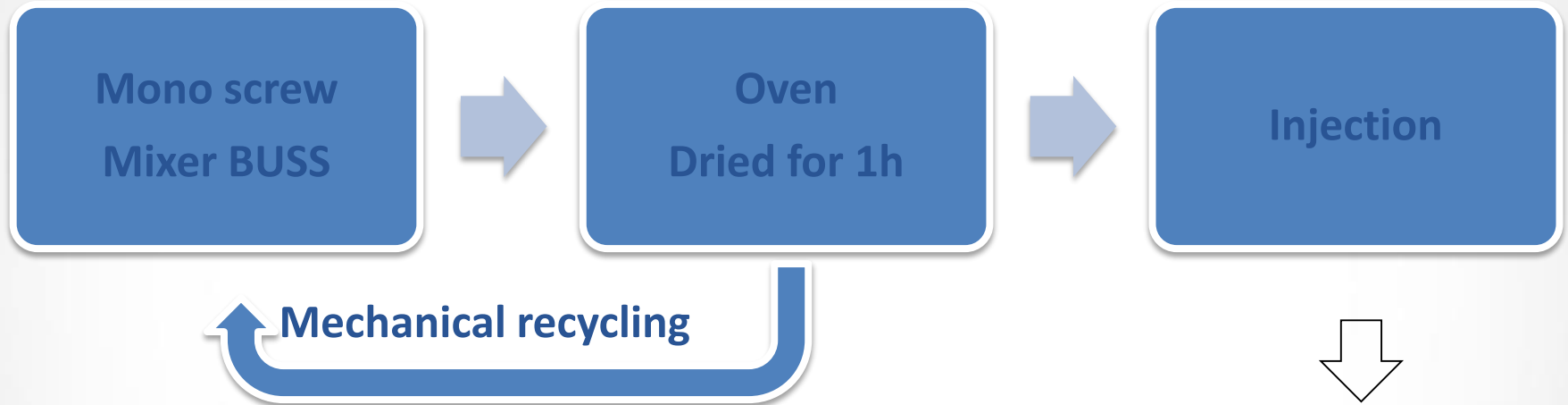
Dried for 1h at 80°C



Injection at 220°C,  
180 rpm, 70bar



# Reprocessing: Recycling by multiple extrusions



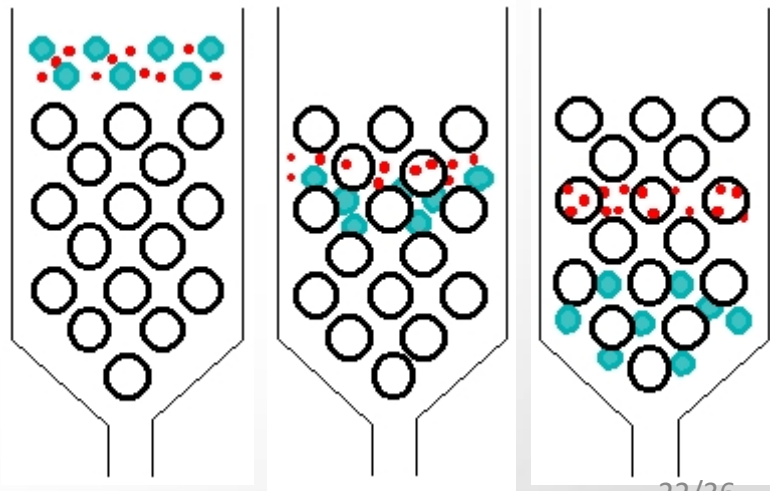
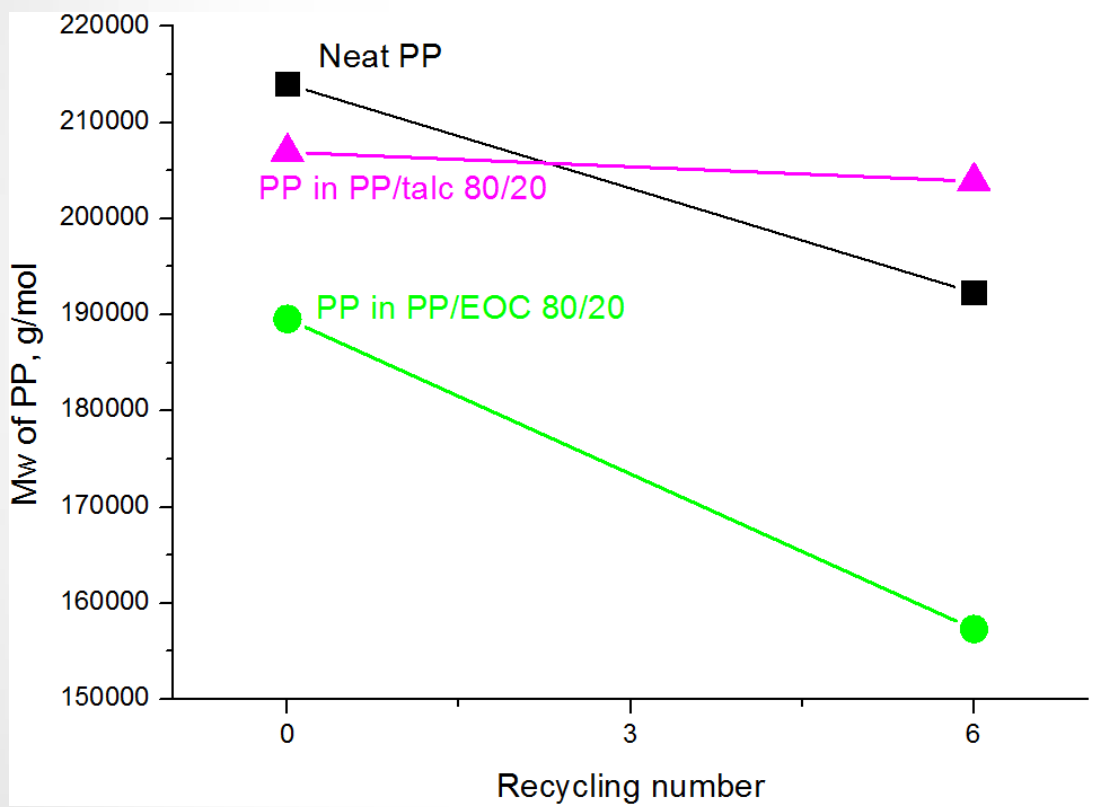
Materials:

Recycling number:

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

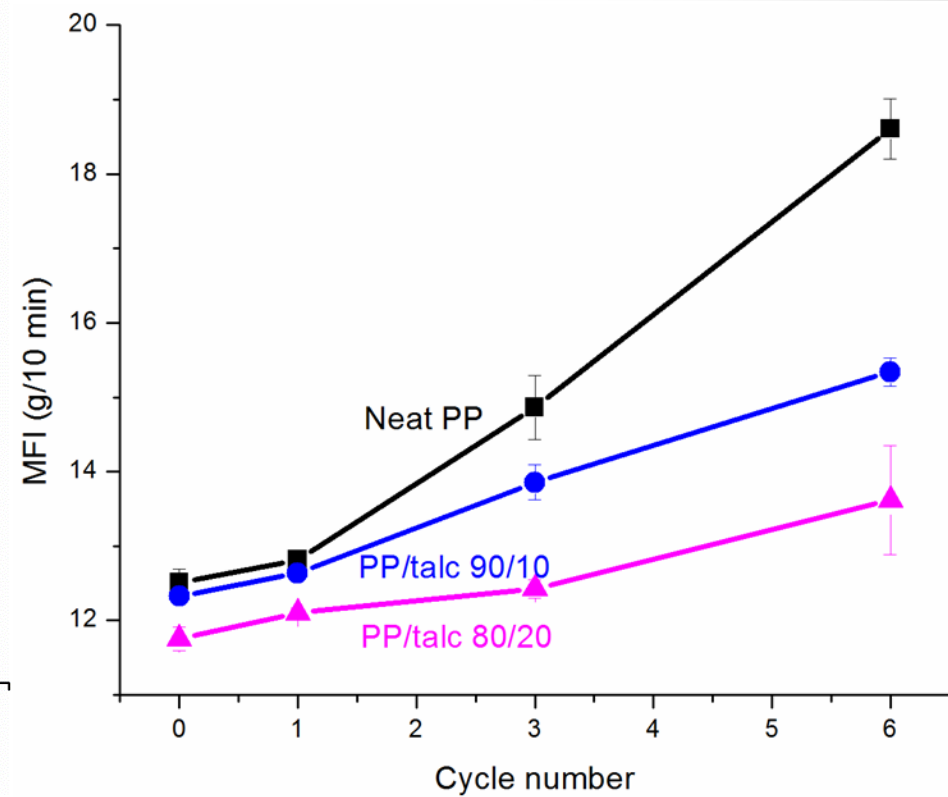
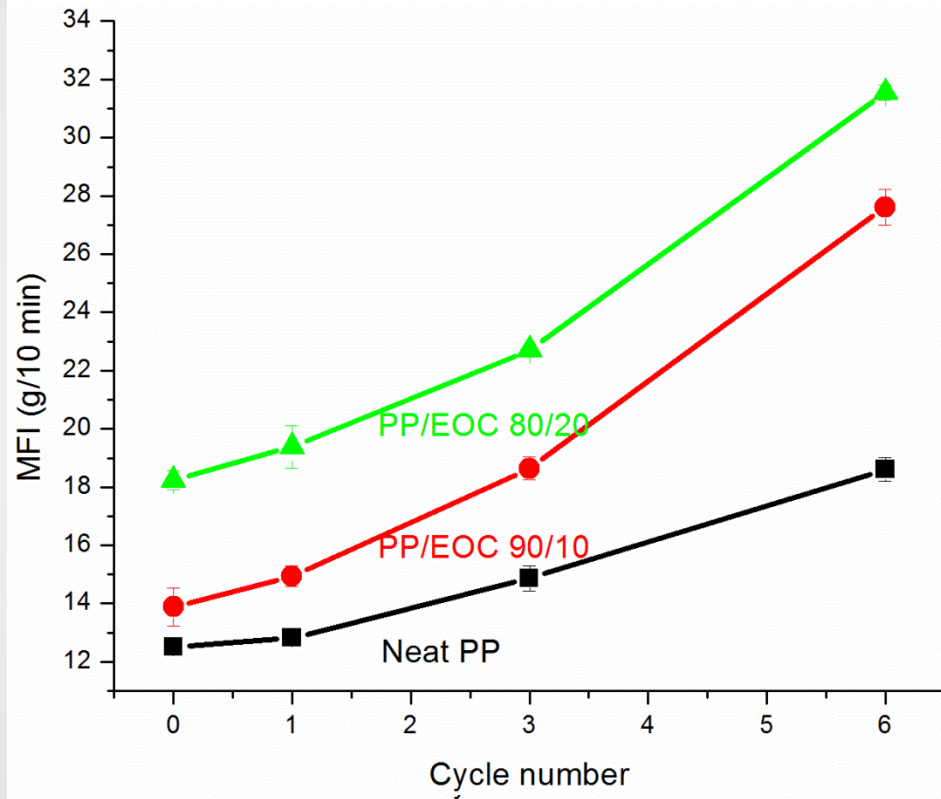


# Propriétés moléculaires : Chromatographie sur gel perméable(GPC)



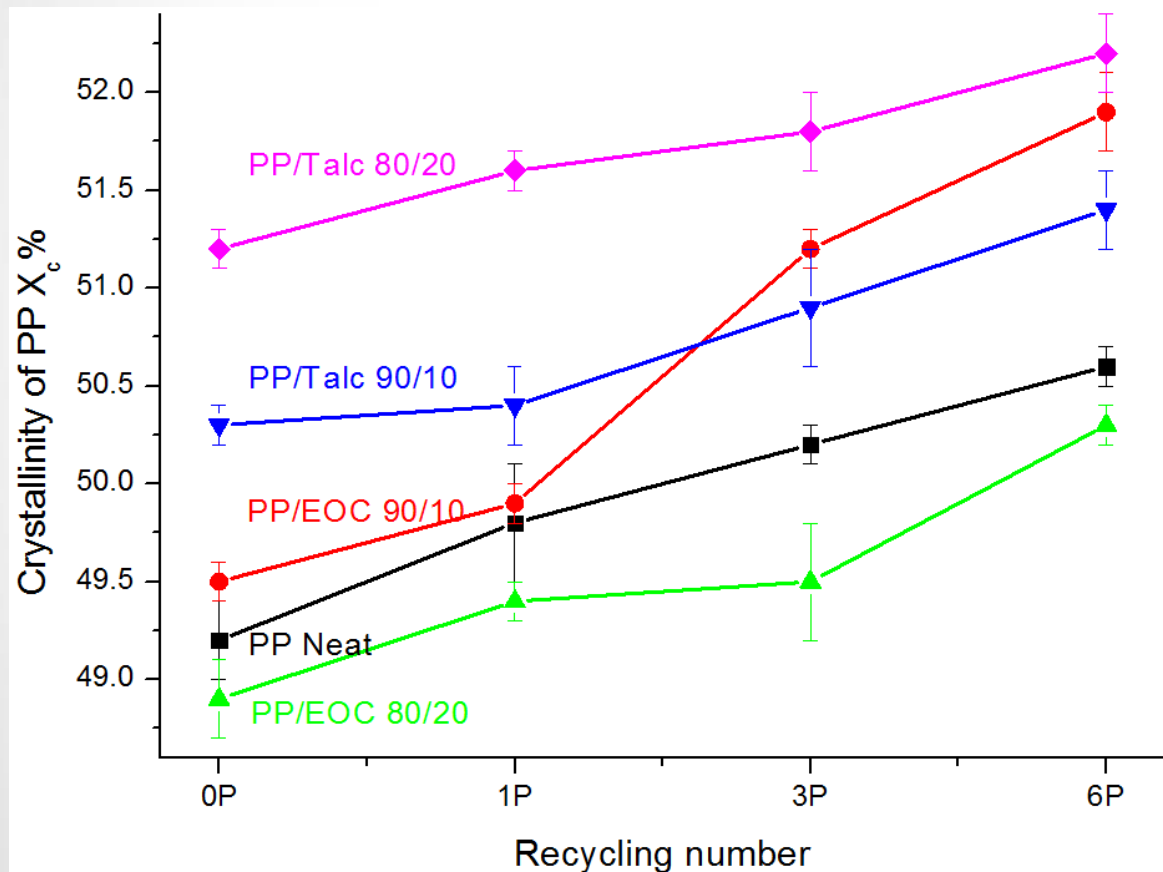
- EOC diminue PP , plus faible Mw apparente du PP
- Diminution de Mw, mécanisme de coupure des chaine

# Propriétés Rhéologiques : Indice de fluidité (MFI)



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

# Propriétés Physiques: Differential Scanning Calorimetry (DSC)



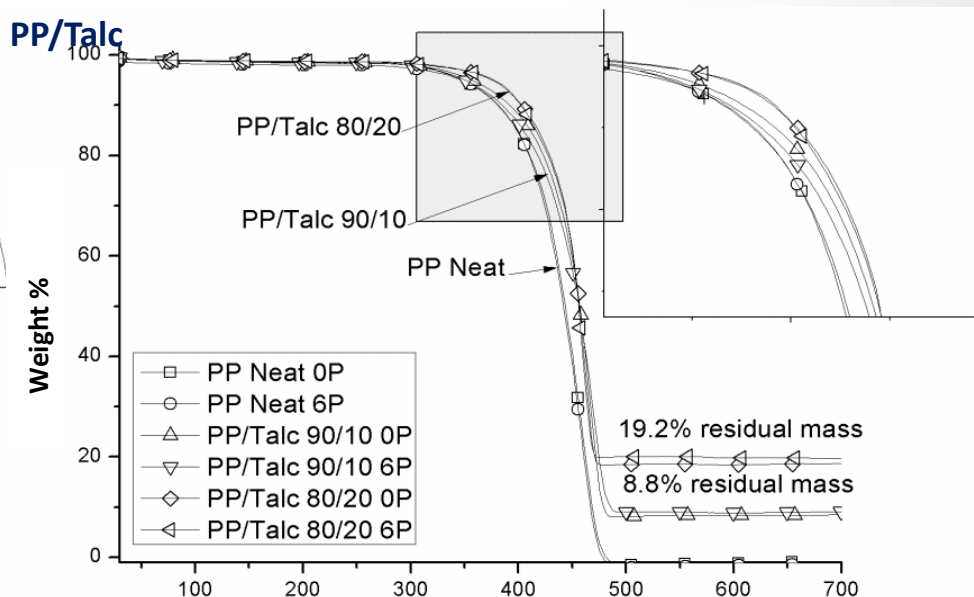
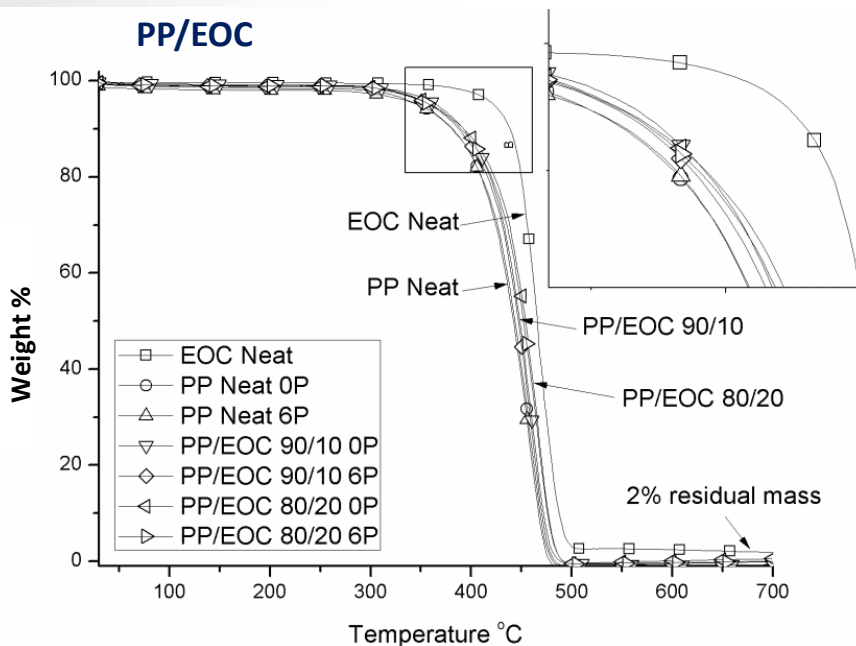
- EOC : pas d'effet significatif sur  $X_c$
- Talc augmente  $X_c$ : nucleation agent.
- PP transcristallisation sur la surface du talc
- PP orienté perpendiculairement à la surface du talc  
(Vérifié par WAXS)

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





# Propriétés thermiques: Analyse Thermogravimétrique (TGA)

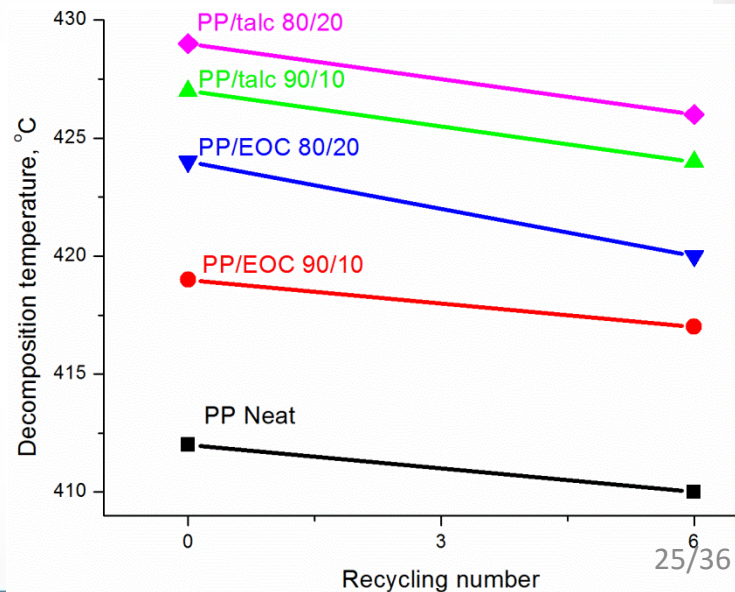


\* une seule étape de dégradation: mécanisme de scission Radicale des chaînes

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

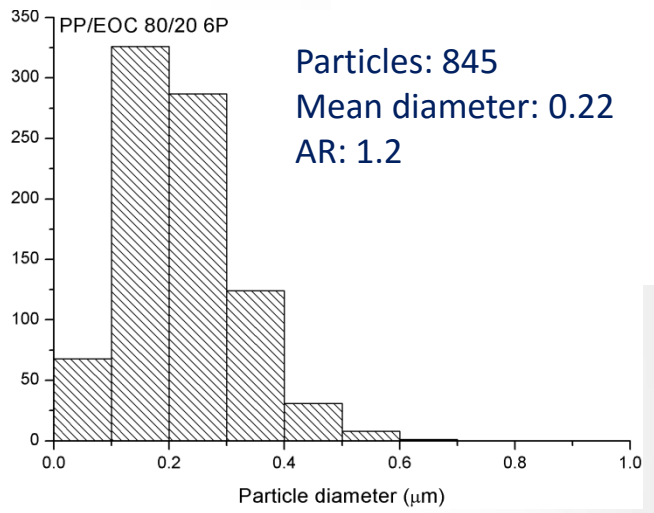
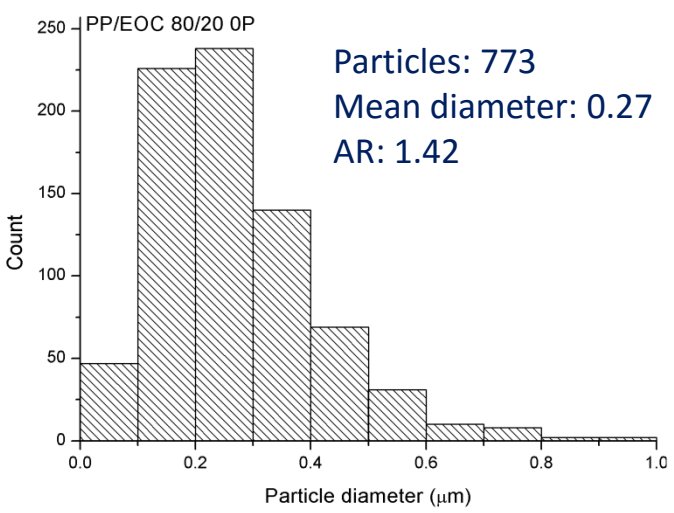
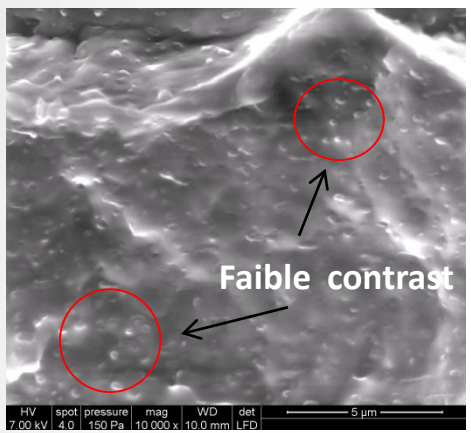
\* Légère diminution des températures de dégradations avec le nombre de recyclage

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



# Propriétés morphologiques : Microscope électronique à balayage (MEB)

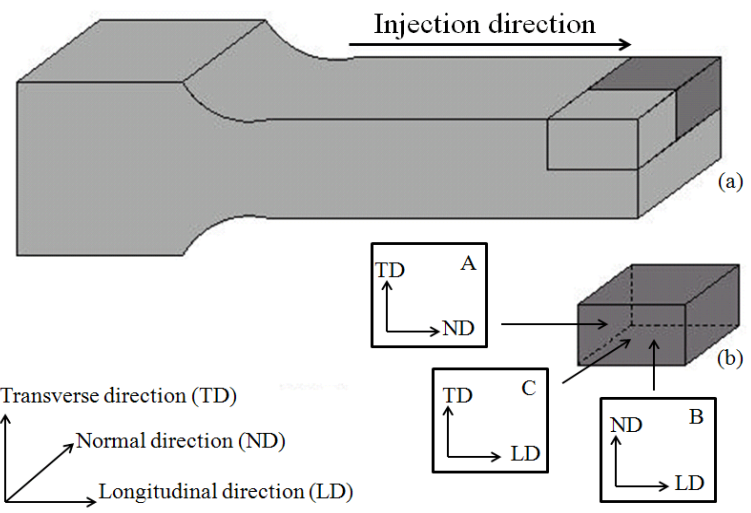
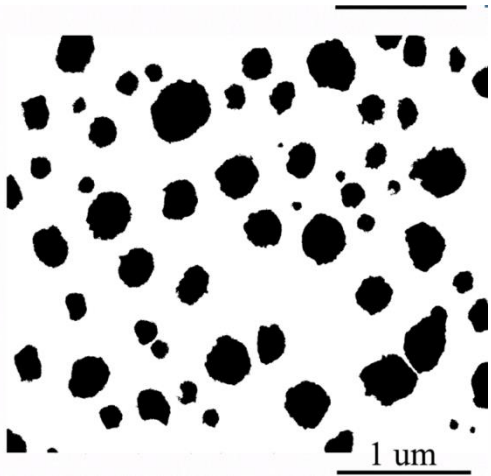
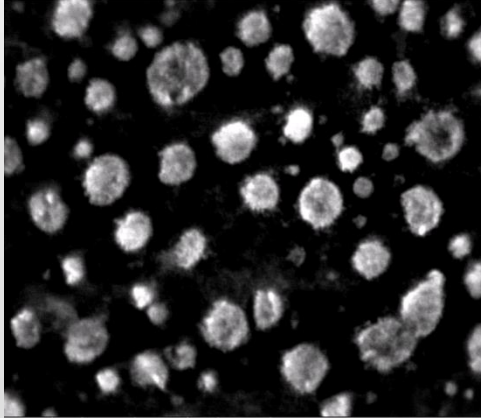
## PP/EOC 80/20



Particle number ↑, size ↓, aspect ratio ↓

Staining elastomer by Ruthenium tetroxide

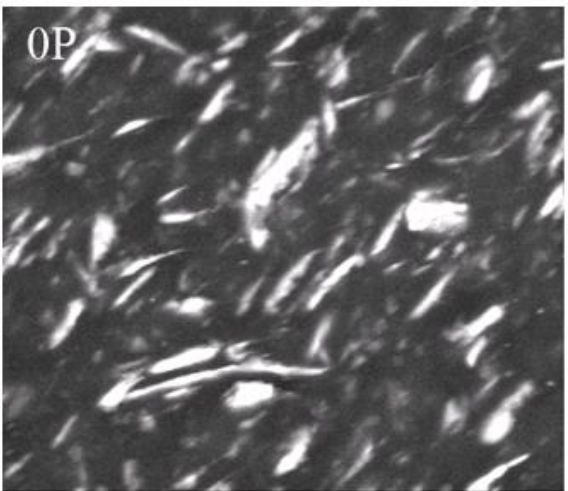
## PP/EOC 80/20 6P



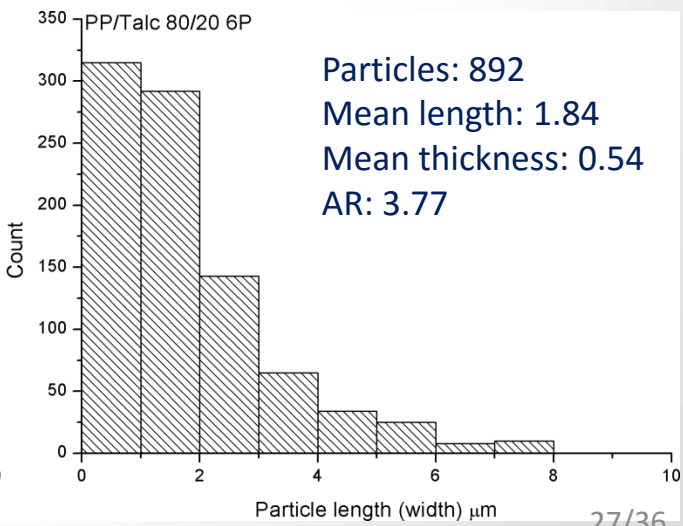
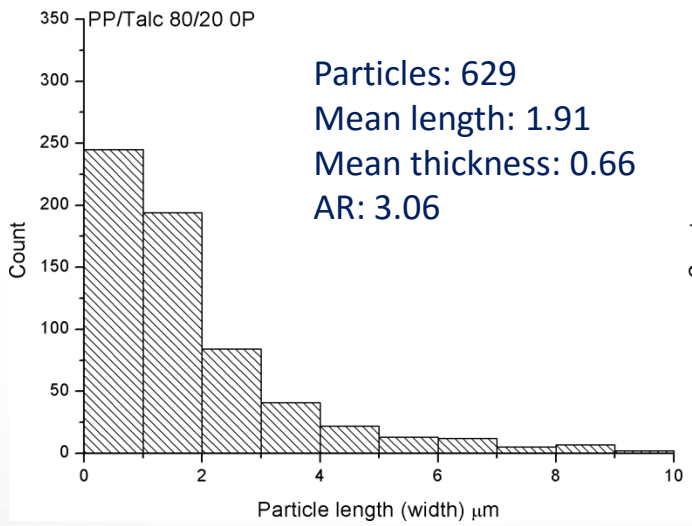
# Propriétés morphologiques : Microscope électronique à balayage (MEB)

## PP/Talc 80/20

Polish with roughness 1 um

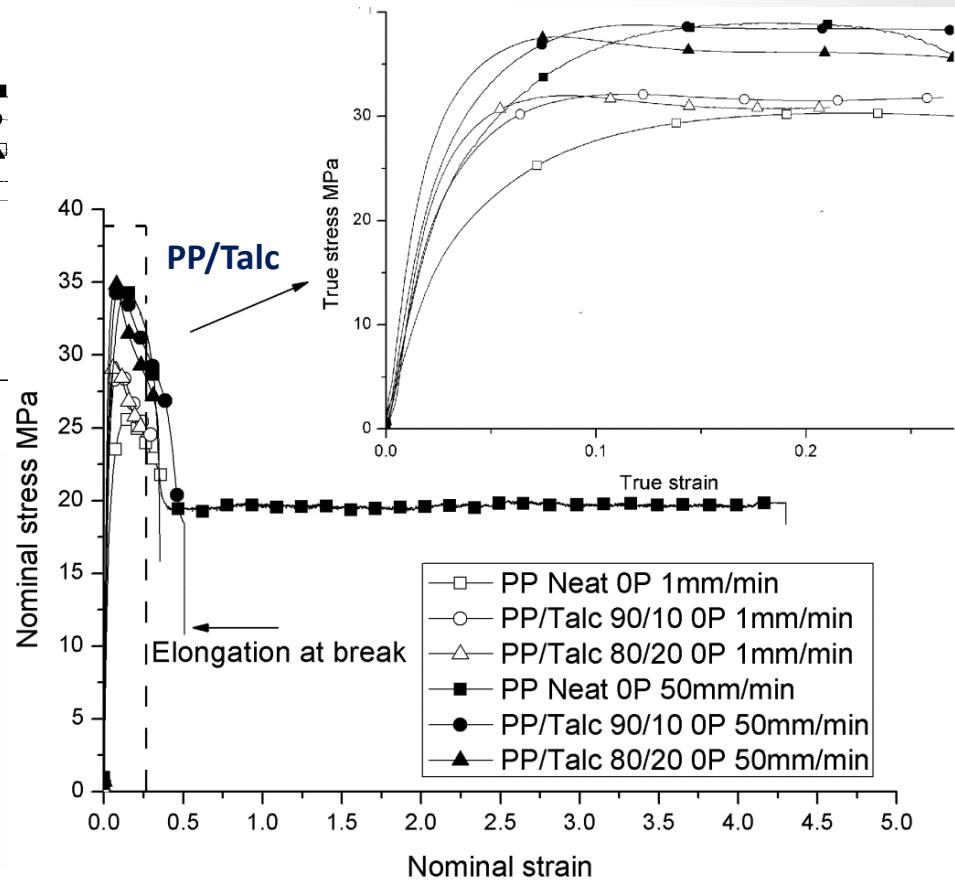
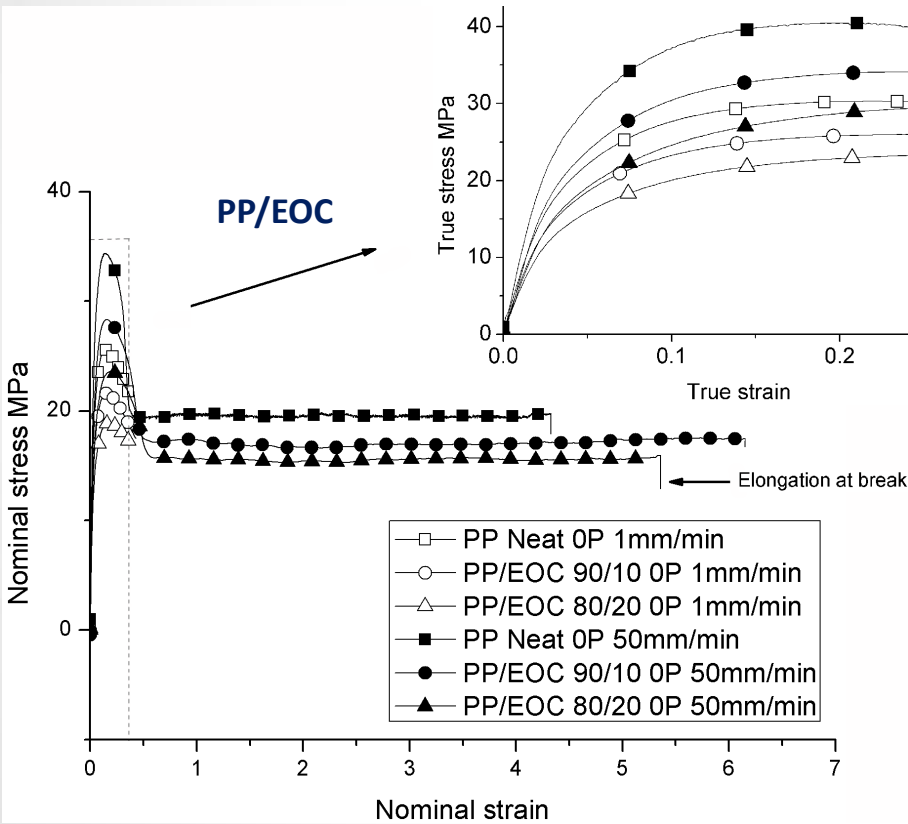


Avec le nombre de recyclage, on a :  
Nombre de particules ↑  
Longueur moyenne ↓,  
Épaisseur moyenne ↓  
Facteur de forme ↑



# Essais de traction quasi statique:

## Matériaux non recyclés



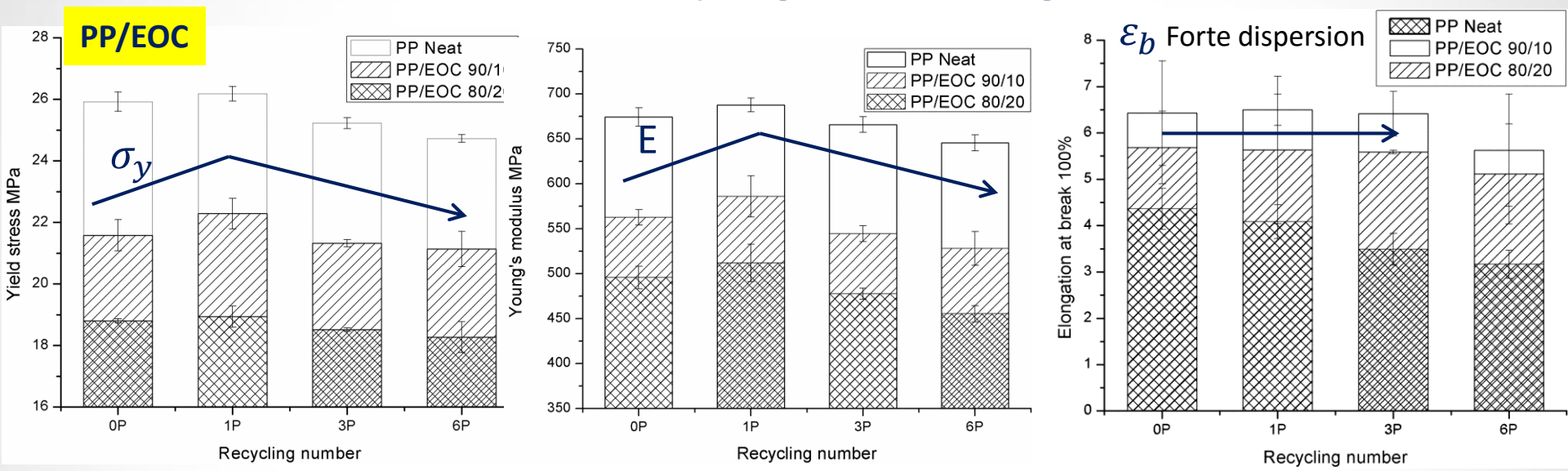
- Procédure standard: ASTM D638-03 Eprouvette de type 1, 23°C, **1 mm/min and 50mm/min**

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

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



# Propriétés mécaniques: effets du recyclage et des charges



-PP < PP/EOC : diminution de la raideur avec les particules d'élastomères

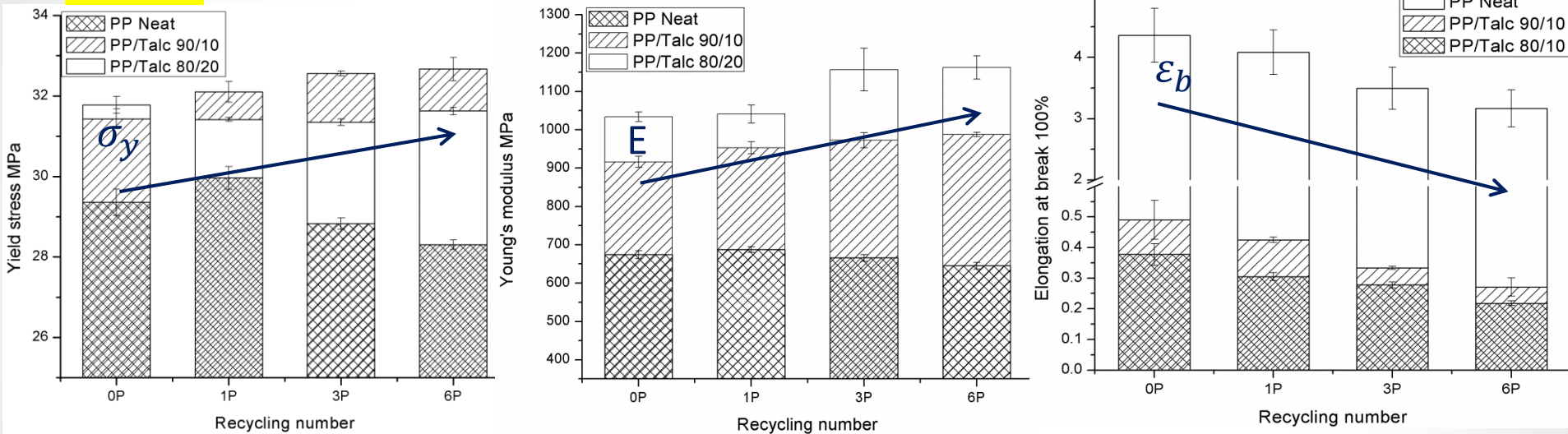
A faible fraction volumique : craquelures autour des particules d'élastomères plutôt que des bandes de cisaillements

A fort taux d'élastomères : les bandes de cisaillement vont intégrer pour former des craquelures

Compt constant jusqu'au 3ème cycle en raison de la distribution qui s'est homogénéisé et de la taille qui a diminuée

# Propriétés mécaniques: effets du recyclage et des charges

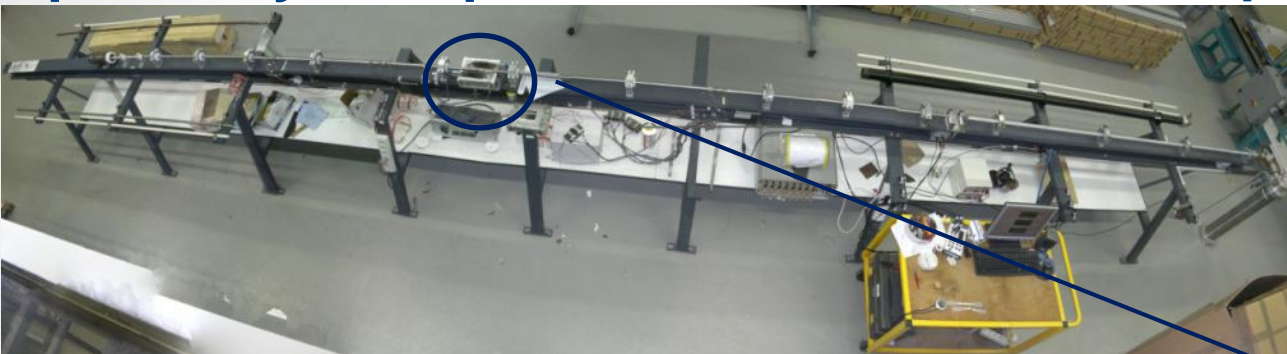
## PP/Talc



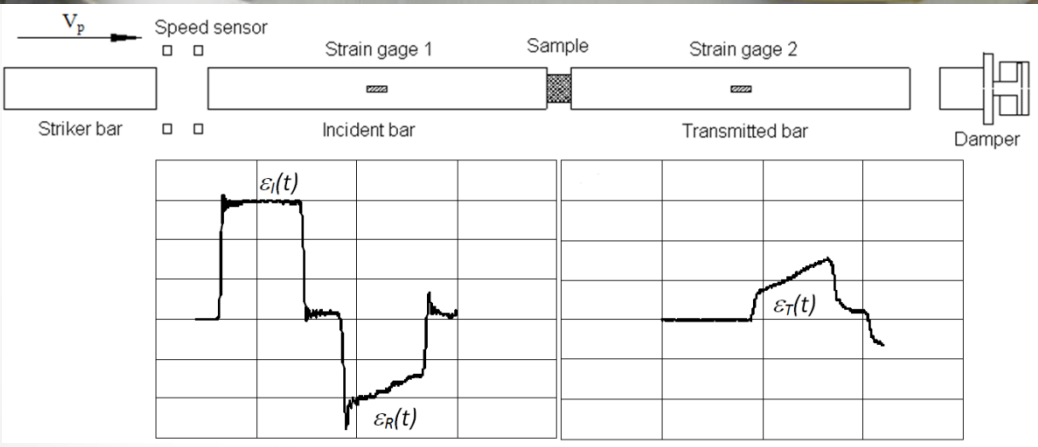
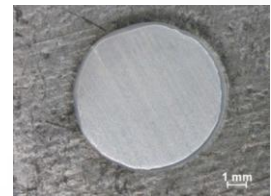
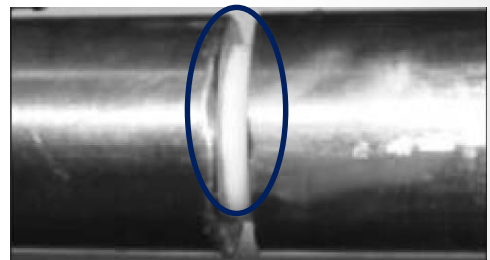
- PP > PP/Talc : en raison de la concentration de contrainte , des microfissures et de la décohésion talc matrice.



# Réponse dynamique : essais aux barres d'Hopkinson



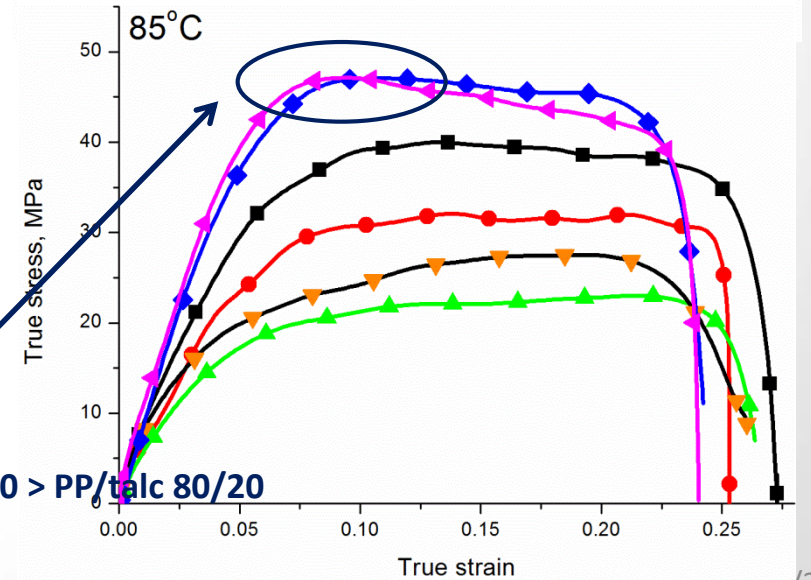
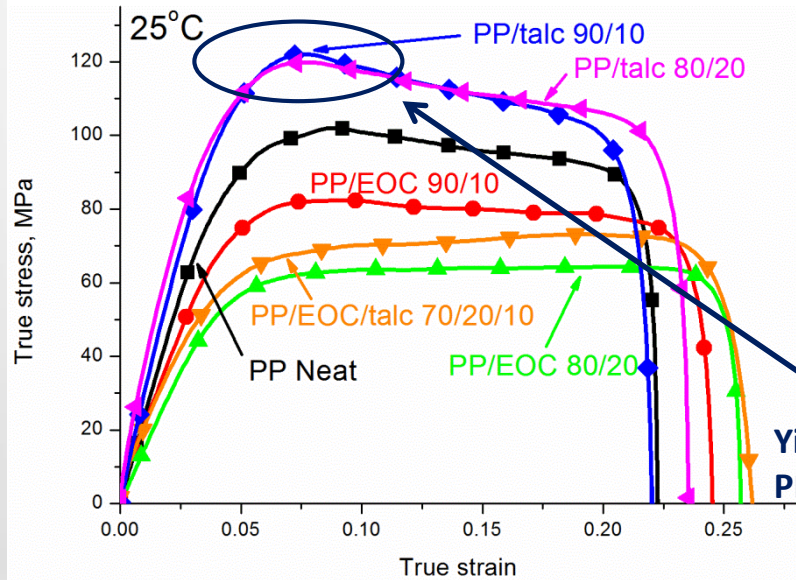
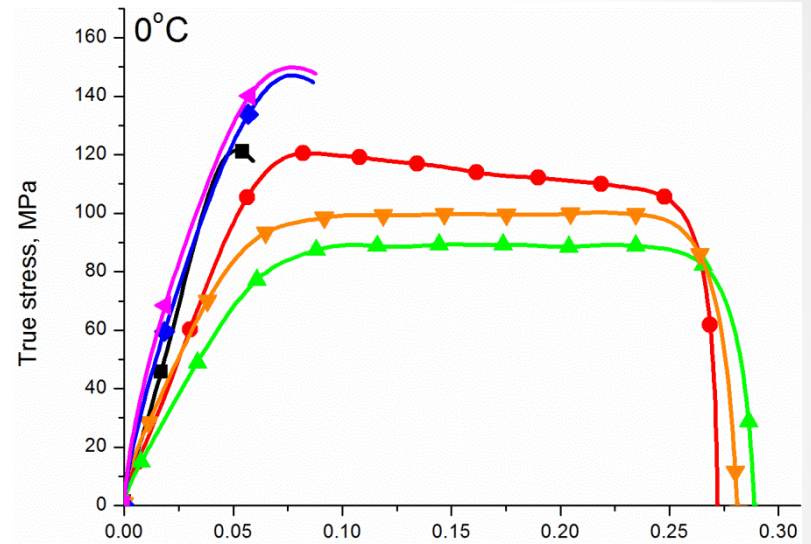
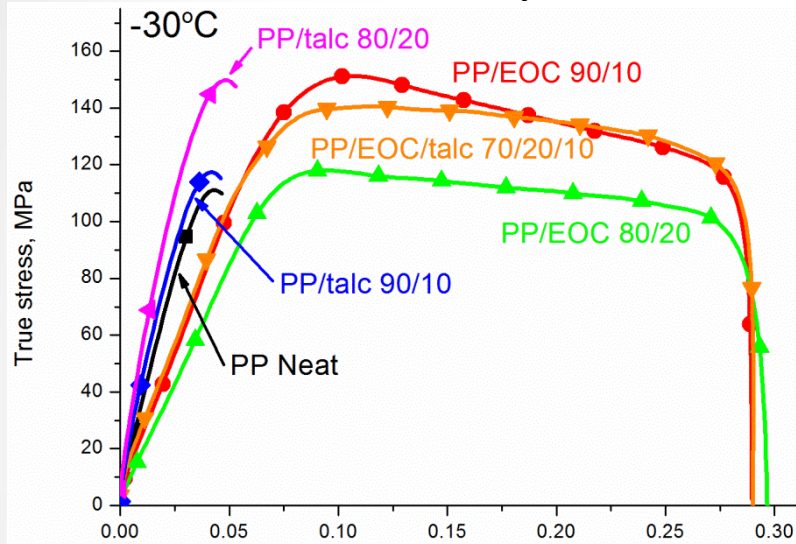
Test sample:  
 Diameter: 8 mm  
 Thickness: 3 mm



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

# Réponse dynamique : effets des charges à différentes températures

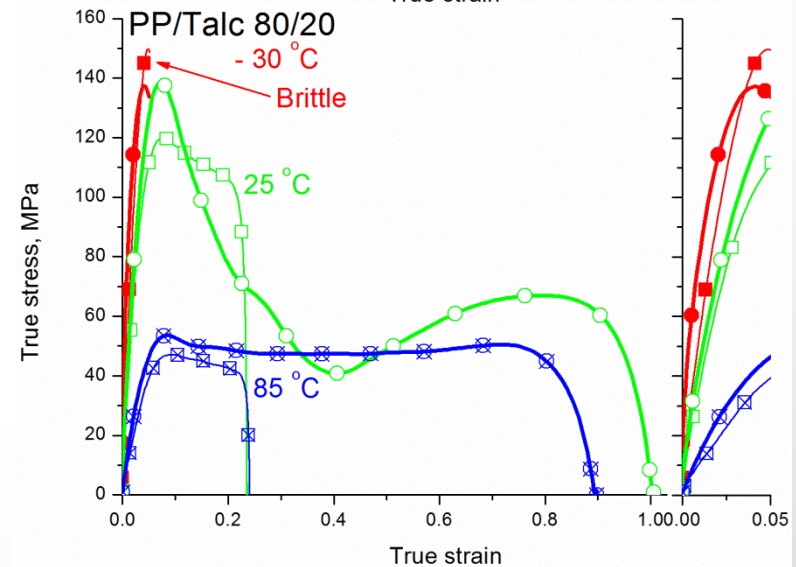
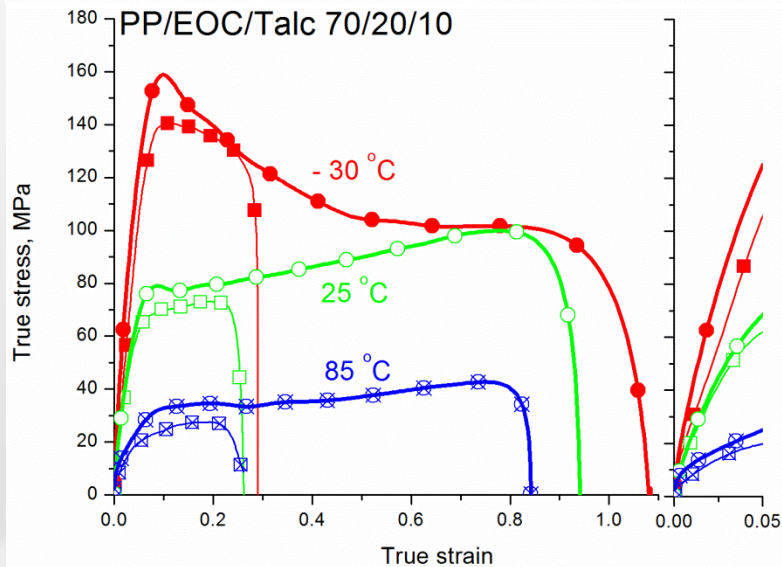
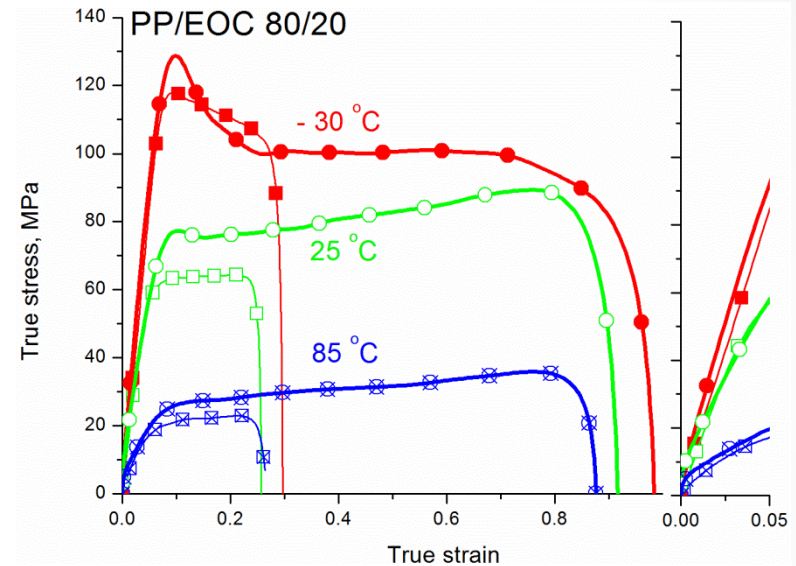
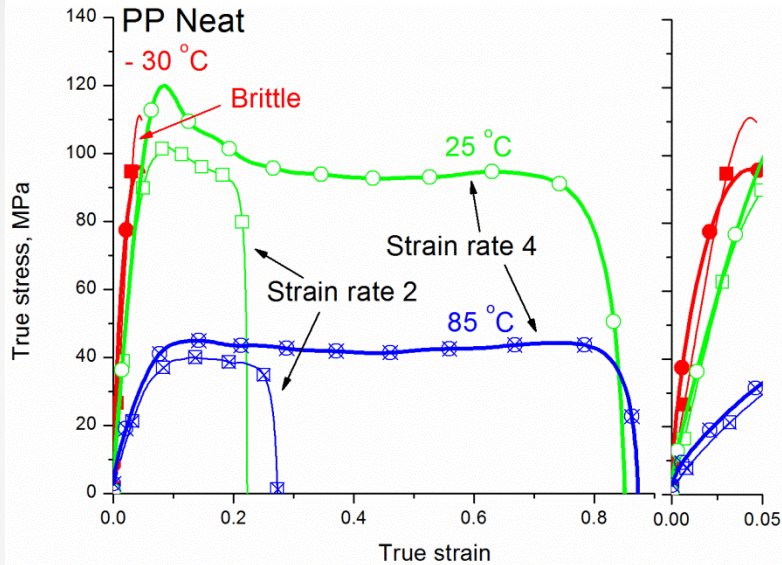
Strain rate  $\dot{\epsilon} = 1276 \text{ s}^{-1}$ , non-recycled materials





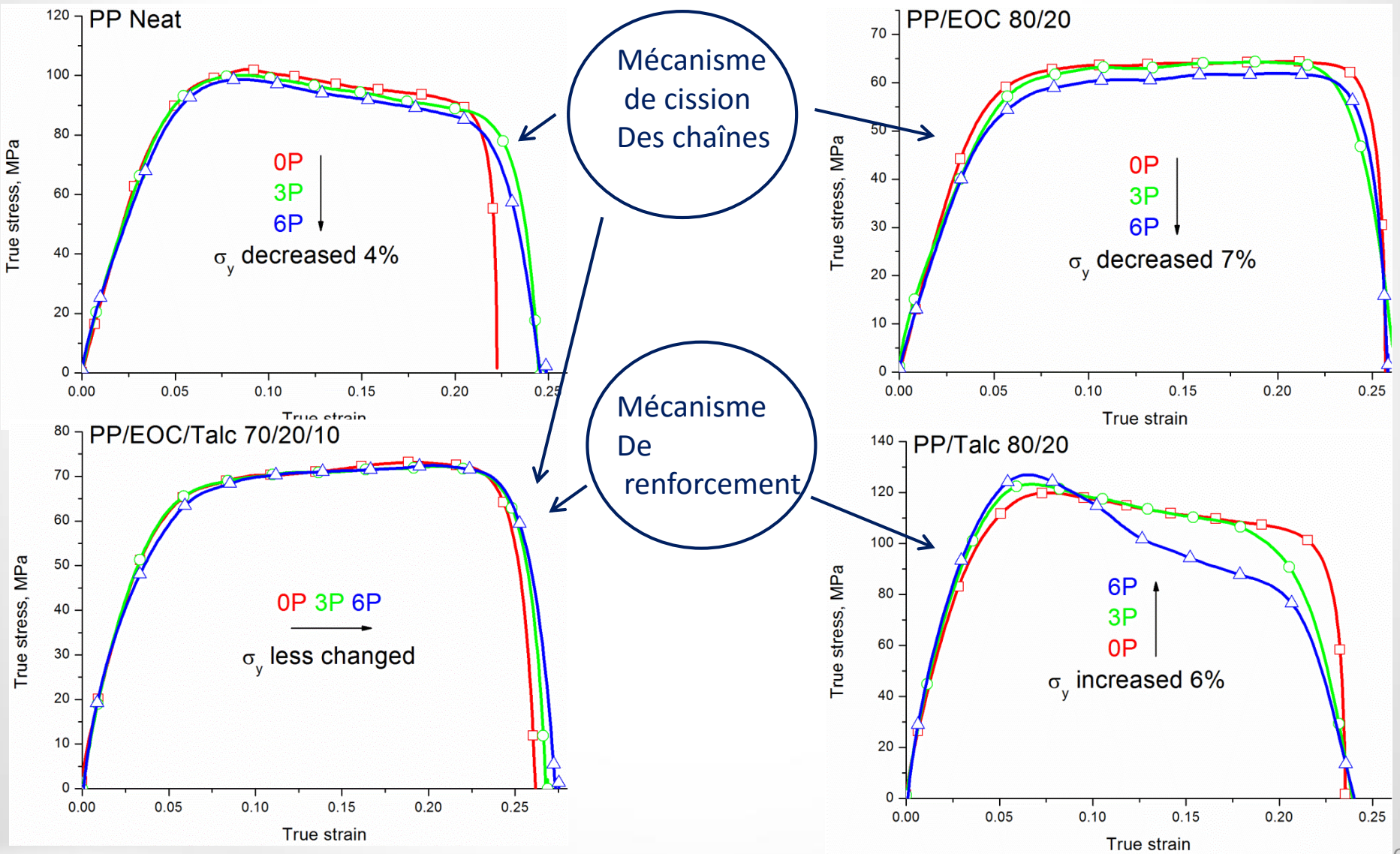
# Réponse dynamique : Effets de la vitesse et de la température

Strain rates 2 & 4 = 1276 s<sup>-1</sup> & 3346 s<sup>-1</sup>, non-recycled materials



# Réponse dynamique : effets du recyclage

Strain rate 2 = 1276 s<sup>-1</sup>, Recycled materials, 25°C





# Verrous par rapport aux « vrais » matériaux à recycler

- Influence du grade des PP (travaux en cours, voir Poster de H. Jmal).
- Carte d'identité des VHU?
- Effets de la peinture?
- Effets des mélanges de matériaux?
- Régénération des VHU?
- Organisation de la filière de récupération des VHU?
- ....

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



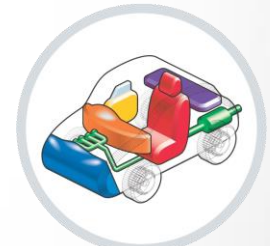
# ADEME : Projet « BOREVE » : 2009-2012



<http://www.leboncoin.fr/equipement>



Technical perfection, automotive passion.



Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives



# Bilan du tri



**Présence de pollutions diverses :**

- Verre,
- Papier,
- Carton.

→ Non quantifiées par la société de lavage,  
→ Origine de la pollution inconnue.



**Tri des pare-chocs conforme aux préconisations établies :**

→ Pas de « pollution plastique » (ABS, thermodurs...).  
→ Mise en place des fiches de tri sélectif



# S\_LIFE

## European Synergies and Cooperation for Sustainable Vehicle along the Life-Cycle



Project number 285811

Introduction

Matériaux étudiés

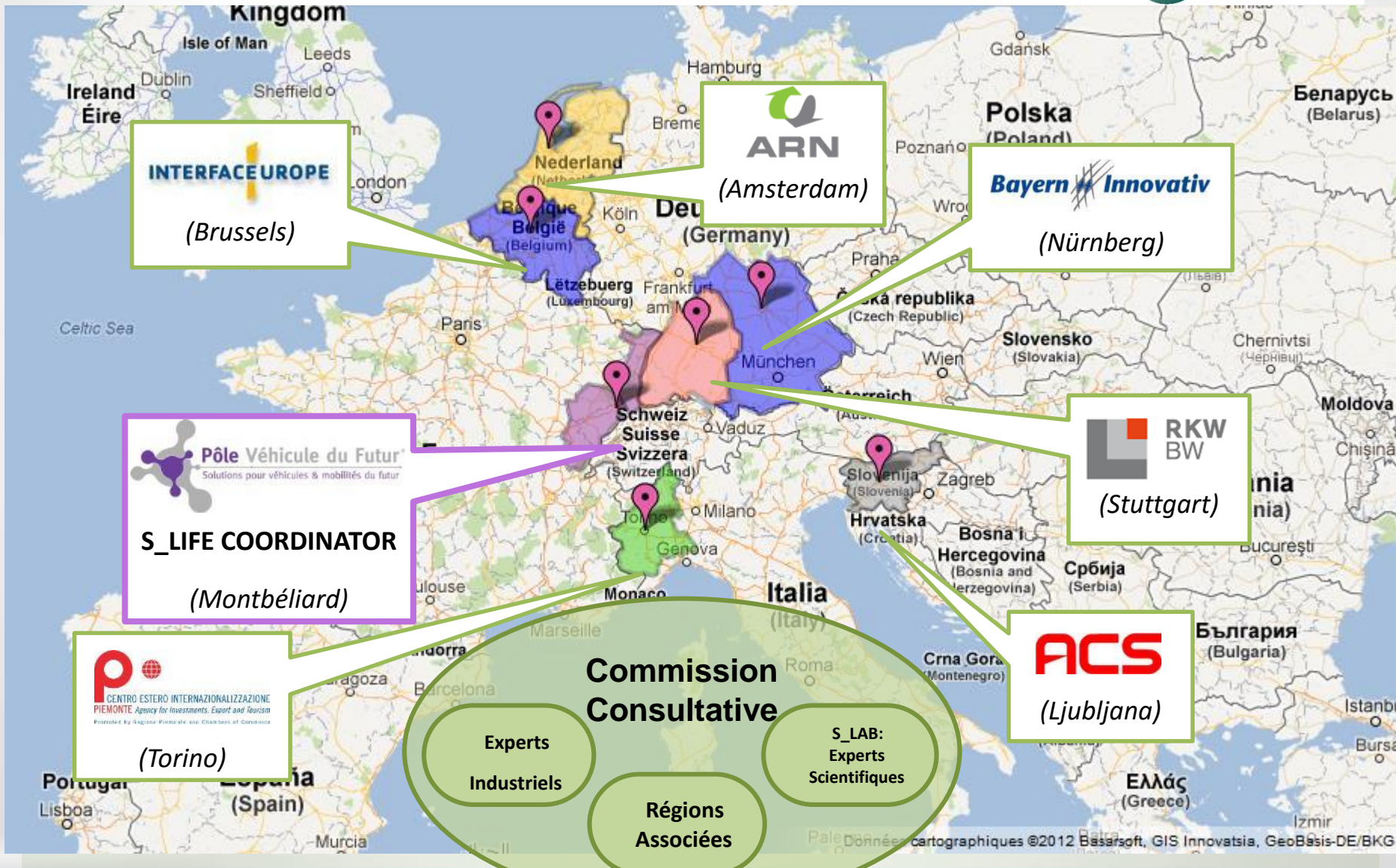
Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives

# Consortium S\_LIFE



Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives

# Objectifs concrets

- Faire un état de l'art de la filière recyclage sur notre territoire et en Europe
- Développer la filière du recyclage automobile sur notre territoire
- Développer le transfert de technologies des laboratoires vers l'industrie autour de la thématique du recyclage automobile
- Initier et mettre en œuvre de s projets collaboratifs sur la thématique du recyclage automobile  
Site web: [s-life-project.eu](http://s-life-project.eu)

Contact: Hélène Pansard ([hp@vehiculedufutur.com](mailto:hp@vehiculedufutur.com))

« Filière Automobile: recycler pour mieux avancer » journée thématique le 26 mars 2014 au Technopôle de Mulhouse, contactez le pôle pour recevoir le programme

Introduction

Matériaux étudiés

Expérimentations

Modélisation

Conclusions

perspectives



# LE SAC BIODÉGRADABLE, ÇA MARCHE!

TU N'AS PAS  
DE SAC?

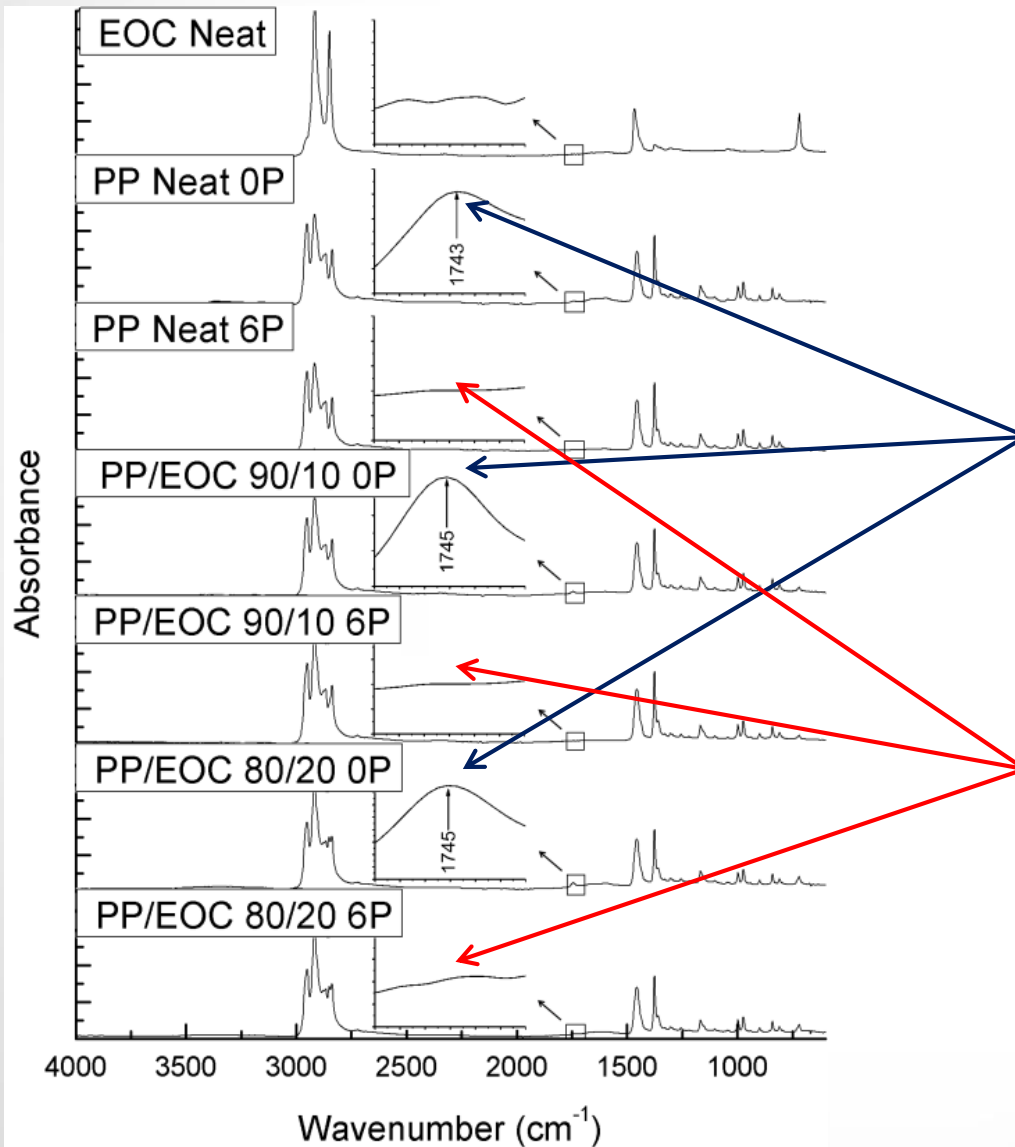


SI MAIS IL S'EST  
BIODÉGRADÉ TROP  
VITE!

CHIMULUS

 *Merci*

## 2.5 Chemical properties: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)



For PP/EOC:

Neat PP and PP/EOC: no visible change

0P: Ester groups

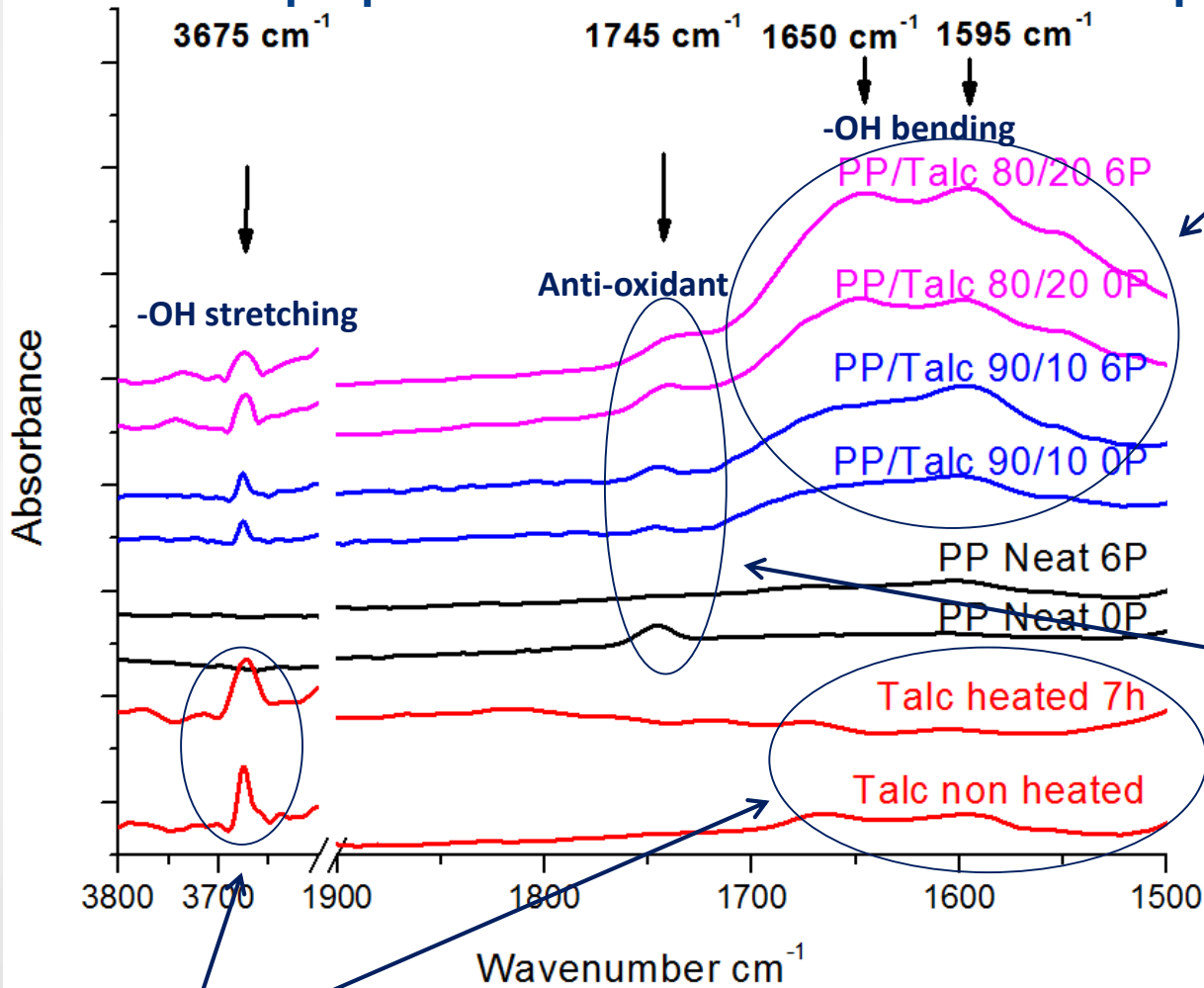
Anti-oxidant in virgin materials

6P:

Antioxidants partially lost



## 2.5 Chemical properties: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)



For PP/Talc :  
presence of -OH region,  
sorption mechanisms of water  
by the talc (adsorption and  
absorption)

No significant oxidation

6P:  
Peak  $1745 \text{ cm}^{-1}$  still exist  

- new ester groups
- talc prevent evaporation  
or diffusion of the  
anti-oxidants

Talc powder: -OH region