

Recyclage en boucle de Matériaux Polymériques Issus de déchets industriels

F. Djeddi¹, M. Mohellebi², A. Ouibrahim³

Laboratoire d'Energétique Mécanique et Matériaux – LEMM Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou, Algérie

¹*fadilamohellebi@yahoo.fr,*

²*mohellebi_mouloud@yahoo.fr,*

³*ouibraa@yahoo.fr*

Résumé — Cette étude a pour objectif la gestion par multirecyclage de déchets d'éléments divers en matériaux polymériques issus de l'industrie et qui est l'un des enjeux majeurs pour la préservation de l'environnement. Elle porte sur la caractérisation de mélanges de deux polymères incompatibles et immiscibles, le polyamide PA6.6 et le polypropylène copolymère PPC à l'état vierge puis à l'évolution de leurs caractéristiques mécaniques et morphologiques après un premier et un second recyclage. L'analyse thermique différentielle (DSC) a permis de déterminer la température de fusion des polymères de base pour le choix du procédé d'élaboration des échantillons. Elle a aussi permis de montrer l'incompatibilité et l'immiscibilité des polymères PPC et PA6.6. Les mélanges sont élaborés sans compatibilisant ni additifs. Les éprouvettes sont réalisées sans étuvage par procédé d'injection après mélangeage à froid dans un mélangeur électrique puis à chaud par extrusion.

La caractérisation mécanique des échantillons a montré la complémentarité des propriétés mécaniques du Polyamide PA6.6 et du PPC. Elle a aussi montré que le PPC voit son module d'élasticité et sa contrainte élastique maximale augmentés lors du premier recyclage et encore plus lors du second, au détriment de sa résilience et de son allongement à la rupture. Pour le PA6.6, le premier recyclage améliore la rigidité et de manière plus prononcée l'allongement à la rupture, le second recyclage engendre une augmentation importante de la rigidité toujours au détriment de la résilience. Concernant les mélanges à matrice PA le recyclage améliore considérablement la rigidité ainsi que la contrainte élastique maximale.

Mots clés - Immiscibles, Injection, Mélanges, Polyamide, Polypropylène, Recyclage

I. INTRODUCTION

Les déchets polymériques est l'un des problèmes majeurs à l'origine de la pollution de l'environnement et leur recyclage constitue un moyen non négligeable pour sa préservation. Les Mélanges et le recyclage de polymères constituent une alternative à la synthèse de nouvelles molécules qui coutent de plus en plus chères par leur caractère énergivore. Le PA6.6, qui présente de bonnes caractéristiques mécaniques de résistance et de ductilité mais une très faible résilience (fragile) et le PPC qui

présente de faibles propriétés mécaniques de résistance mais une bonne résilience, sont deux polymères immiscibles et incompatibles.

Des études sur les propriétés des mélanges de (PA6)/PP avec compatibilisant au moyen de la méthode d'Analyse Dynamique Mécanique et Thermique DMTA sont entreprises par Gnatowski et J. Koszkuł [1]. Ils ont alors montré que l'augmentation de la concentration du PA6 dans le mélange n'affecte en aucun cas le module complexe E^* . par contre elle fait augmenter les valeurs du module de conservation et fait baisser les modules associés à la dissipation d'énergie (sous forme de chaleur). Les mélanges PP/(PA6.6) avec nano particules d'argile comme renfort sont étudiés par Naresh Dayma et al. [2] Ils ont montré que l'incorporation de nano particules d'argile dans une matrice de mélange binaire engendre une amélioration de la résistance à l'usure. Les propriétés mécaniques des fibres de verre courtes renforcées et des mélanges en caoutchouc durcis de (PA6,6)/PP tenant compte des effets du rapport de (PA6.6)/PP ont été étudiés par Shao-Yun Fu et al. [3]. Ils ont constaté que le rapport PA6,6/PP a des effets significatifs à la fois sur la longueur moyenne des fibres et sur la longueur critique de la fibre (ou la force d'adhérence interfaciale), puis sur les propriétés mécaniques des composites. Ils ont aussi montré que la résistance du composite augmente alors que le module d'élasticité diminue avec l'augmentation de du rapport PA6,6/PP. Rohan Muni Bajracharya et al. [4] se sont intéressés à la valorisation des déchets solides plastiques qui comprennent environ 16% en poids de déchets municipaux produits en Australie dont seulement un quart est recyclé. Leur étude a porté sur la caractérisation mécanique de ces déchets qui comprennent du PEHD, du PEBH et du PP et ont montré que leurs propriétés sont à 10% prés équivalentes par rapport aux mélanges vierges. Ils ont aussi montré que leurs propriétés sont comparables à celle du bois et des résineux utilisés dans le domaine de la construction bâtiment. La contribution de Yanhong Zheng et al. [5] concerne le recyclage des déchets non ferreux à partir de circuits imprimés (PCB : Printed Circuit Boards) en les utilisant

comme charge de renfort à une matrice en Polypropylène. Ils ont mené des tests mécaniques de résistance à la température et de concentration en produit toxiques tel que le plomb. Ils ont constaté une nette amélioration des propriétés mécanique de résistance ainsi qu'une meilleure tenue à la température. Ils ont aussi montré que jusqu'à 30% de ces déchets peuvent être ajoutés sans violer la réglementation environnementale. L'étude engagée par V. Sabin-Chiarilli et al. [6] concerne la transition ductile-fragile des mélanges de polymères issus de déchets de véhicules hors d'usage. Ces mélanges sont incompatibles à base de polypropylène et d'une faible quantité de polyamide considérée comme impureté. Il ont montré qu'un volume de polyamide inférieur à 5% ne modifie pas les propriétés en traction du polypropylène, et que ce taux critique de 5% en volume marque une transition de type ductile-fragile. Les morphologies des mélanges de polypropylène isotactique iPP et du polyamide PA6.6 ont été étudiées par Sacchi et al. [7] où les mélanges ont été élaborés avec des matrices de iPP renforcées par des fibres de polyamide recyclé, récupéré de déchets non traités issus de l'industrie plastique. L'effet de l'extrusion multiple sur la structure moléculaire du polypropylène impact copolymère (iPPC) a été étudié par Sona Hermanova et al. [8] où des changements dus à la thermo-oxydation dans toutes les phases du système ont été observées avec une prévalence de la dégradation au niveau de la phase PP Homopolymère.

L'objectif de cette étude consiste à élaborer par procédé d'injection sans étuvage ni compatibilisant et ni additif des mélanges de polymères (PA6.6)/PPC. Ainsi nous avons mélangé et injecté ces polymères aux taux de 100% PPC, [20% (PA6.6)/80% PPC], [40% (PA6.6)/60% PPC], [50% (PA6.6)/50% PPC], [60% (PA6.6)/40% PPC], [80% (PA6.6)/20% PPC] et 100% (PA6.6).

Nous avons procédé à l'analyse par DSC des polymères de base et du mélange 50%PA6.6/PPC pour déterminer les températures de fusion des polymères. Nous avons aussi procédé à la détermination des indices de fluidité des polymères de base dont les valeurs obtenues nous ont permis de choisir l'injection comme procédé d'élaboration des éprouvettes de traction et de résilience.

Des essais de traction seront pratiqués sur les éprouvettes normalisées pour obtenir des courbes contraintes-déformations qui seront analysées pour déterminer la variation du module d'élasticité, de la contrainte maximale et de l'allongement à la rupture. Des essais de résilience nous permettront aussi de déterminer la résistance aux chocs. En plus de l'étude de l'influence de l'ajout du (PA6.6) dans la matrice PP, nous avons étudié l'effet du recyclage sur ces mélanges en les faisant vieillir par leur exposition à des conditions atmosphériques sévères (gradient de température et UV) puis les broyant et les réinjectant. Nous avons aussi procédé à un deuxième recyclage des mélanges recyclés que nous avons caractérisés.

L'analyse de la microstructure des faciès de rupture se fera sur les images obtenues par Microscope Electronique à Balayage et nous permettront de corroborer certains résultats obtenus par l'essai de traction. Une étude comparative esera entreprise pour évaluer l'impact du du recyclage sur les propriétés mécaniques des mélanges.

II. MATERIEL ET MODE OPERATOIRE

Le PPC et le PA6.6 sont utilisés à l'état granuleux et le mélangeage s'est fait d'abord à froid en plaçant tous les constituant dans un cylindre en rotation aléatoire puis un mélangeage à chaud par extrusion. Pour la caractérisation physique, nous avons utilisé un Plastomètre de norme : EN/ISO1133-2 2011 pour déterminer les indices de fluidité et une analyse thermique différentielle (DSC) pour déterminer les températures de fusion de chacun des polymères.

Pour la caractérisation mécanique nous avons utilisé une machine de traction pour déterminer les relations contraintes-déformations. Les essais ont été effectués selon la norme DIN 5350 sur des éprouvettes plates de dimension (120x7x3) mm avec une vitesse de 10mm/min. Les conditions d'essais étant fixées par la norme ISO 527. La distance entre points de serrage est de 40 mm et le capteur de force utilisé est de 10 kN.

Pour les essais de résilience nous avons utilisé un mouton pendule Charpy conformément à la norme DIN 51222. Pour le recyclage, nous avons fait vieillir les échantillons en les exposant à des conditions atmosphériques sévères (températures et UV) puis broyer et réinjecter pour élaborer d'autres éprouvettes.

Enfin nous avons élaboré plusieurs PPC/PA6.6 dont les concentrations sont résumées dans le tableau I.

TABLEAU I : Concentrations des mélanges élaborés

| Polymères | Mélanges (concentration en %) | | | | | | |
|-----------|-------------------------------|----|----|----|----|----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| PA6.6 | 100 | 20 | 40 | 50 | 60 | 80 | 100 |
| PPC | 0 | 80 | 60 | 50 | 40 | 20 | 0 |

A. Elaboration des éprouvettes

Des éprouvettes normalisées de traction et de résilience sont réalisées par injection. Les paramètres de la machine d'injection sont résumés dans le tableau 2.

a) Eprouvettes de traction

La géométrie et les dimensions des éprouvettes de traction (Schéma1) sont réalisées conformément à la norme **NF EN ISO 527-2**.

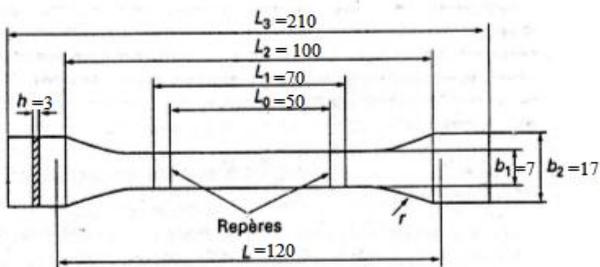


Schéma 1 Géométrie des éprouvettes de traction conforme à la norme NF EN ISO 527-2

b) Eprouvettes de résilience

Dans le cas des éprouvettes de résilience (entaille en V) pour essai Charpy (Schéma 2) leur géométrie et leurs dimensions sont aussi réalisées conformément à la norme NE 3.03.070 selon la Méthode 3A.

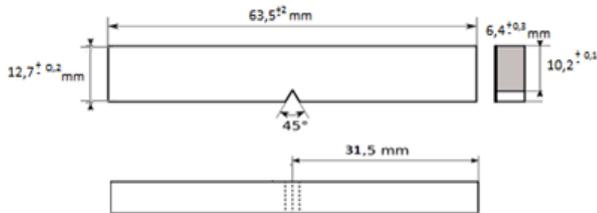


Schéma 2. Géométrie des éprouvettes de résilience

B. Caractérisation physique

• *Température de fusion*

L'analyse thermique différentielle (DSC) permet de déterminer la température de fusion de chacun des deux polymères. Elle permet aussi de mettre en évidence la miscibilité ou l'immiscibilité des mélanges

• *Indices de fluidité*

L'indice de fluidité des échantillons est déterminé en utilisant un plastomètre selon la norme EN/ISO1133-2.2011. La température de fusion de chacun des polymères est fixée supérieure à celle donnée par la DSC pour s'assurer de la fusion totale des échantillons.

La masse de la charge appliquée sur le piston est de 2,16 kg. L'indice de fluidité est calculé suivant la formule :

$$IF = \frac{s \cdot m}{t} [g/10min](1)$$

- s : Temps de référence en seconde (s = 600 s).
- m : Masse moyenne des extrudats obtenue en (grammes).
- t : Intervalle de temps (s) entre deux coupes d'un extrudat

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Caractérisation physique

• *Température de fusion*

L'analyse thermique différentielle (DSC) du PPC (Fig. 1) a révélé une température de fusion égale à $T_f(\text{PPC})=171,3^\circ\text{C}$

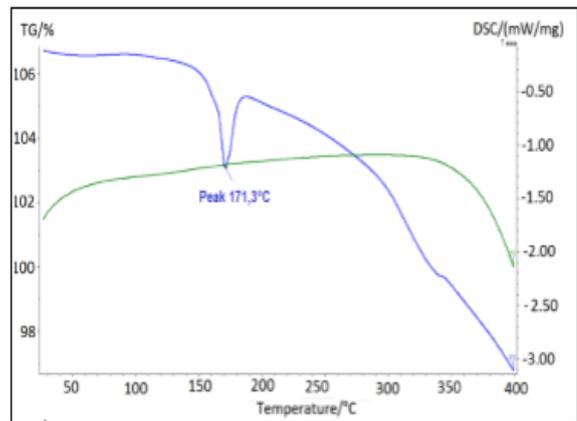


Fig. 1 : Analyse thermique différentielle (DSC) du PPC

L'analyse thermique différentielle (DSC) du PA6.6 (Fig. 2) a révélé une température de fusion égale à $T_f(\text{PA6.6})=270,2^\circ\text{C}$

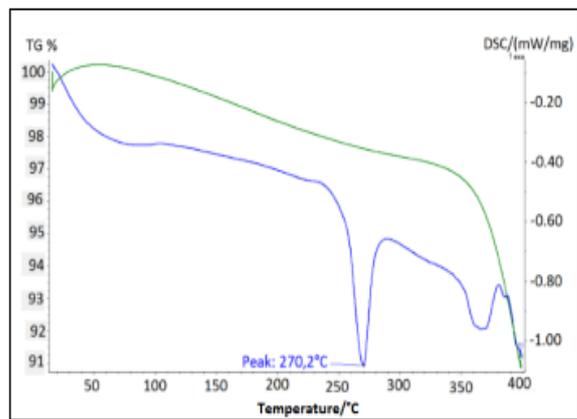


Fig. 2 : Analyse thermique différentielle (DSC) du PPA 6.6

L'analyse thermique différentielle (DSC) du mélanges [50%PPC/50%PA6.6] révèle l'immiscibilité des deux polymères PPC et PA/66. En effet la figure 3 donne un spectre qui possède deux pics, le premier pic correspond à la température de fusion du PPC qui est au voisinage de 170°C et le second pic correspond à la température de fusion du PA6.6 et qui est de l'ordre de 270°C. Ceci montre qu'il n'y a pas eu de liaison chimique entre les deux éléments du mélange et que les liaisons se sont effectuées macroscopiquement.

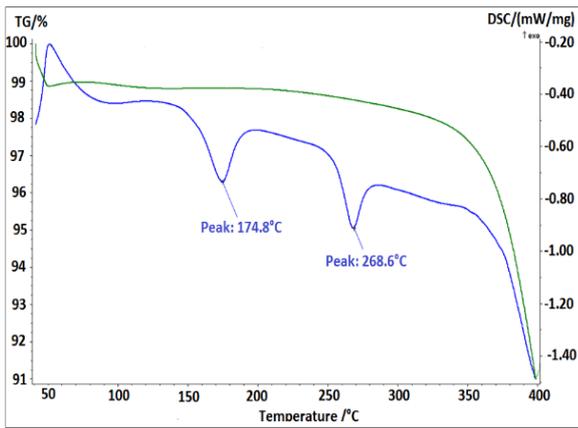


Fig. 3 : Analyse thermique différentielle (DSC) du 50%PPC/50%PA6.6

• *Indice de fluidité*

Pour le plastomètre nous avons réglé la température de fusion pour chacun des deux polymères supérieure à celles obtenues par DSC pour s'assurer de la fusion totale des échantillons et que nous avons fixée à:

$$T_f(\text{PPC})=200^\circ\text{C}$$

$$T_f(\text{PPA6.6})=300^\circ\text{C}$$

Et nous avons obtenu les indices de fluidité pour chacun des polymères suivants :

Pour le PPC IF(T.M)=15g/10min
 Pour le PA6-6 IF(T.M)=7,2g/10min

• *Paramètres de la presse d'injection*

Les valeurs des indices de fluidité obtenus nous ont permis de choisir l'injection comme procédé de fabrication des éprouvettes. Nous avons fixé les paramètres de la presse d'injection comme résumé dans le tableau I.

Tableau 1. Paramètres de la presse d'injection

| Températures | | | | |
|-------------------------|----------------|-----------------|--------------------|-----------|
| 100% PP | | | | |
| Alimentation | Plastification | Pompage | Filière | |
| 160°C | 180°C | 190°C | 200°C | |
| PA6.6 et mélanges PP/PA | | | | |
| Alimentation | Plastification | Pompage | Filière | |
| 200°C | 250°C | 280°C | 300°C | |
| Pressions | | | | |
| Injection | Maintien | Contre pression | | |
| 100 Bar | 80 Bar | 16 Bar | | |
| Temps | | | | |
| Injection | Maintien | Refroidissement | Ouverture du moule | Fermeture |
| 1,5 s | 2,8 s | 16 s | 1,0 s | 0,3 s |

La figure 4 représente le choix des températures dans les différentes zones de la presse pour la réalisation des éprouvettes des mélanges avec du PA6.6

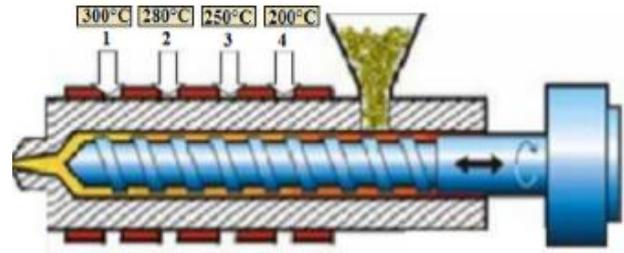


Figure 4. Températures dans les différentes zones de la presse d'injection

B. *Caractérisation et propriétés mécanique*

1) *Courbes contrainte-déformation*

La figure 5 représente les résultats des essais de traction sur les échantillons du polyamide PA6.6 vierge et après un premier puis un second recyclage. On constate qu'il devient très ductile lors du premier recyclage, il gagne environ 300% en allongement à la rupture. Lors du second recyclage il gagne 14% en module d'élasticité et 35% en allongement à la rupture.

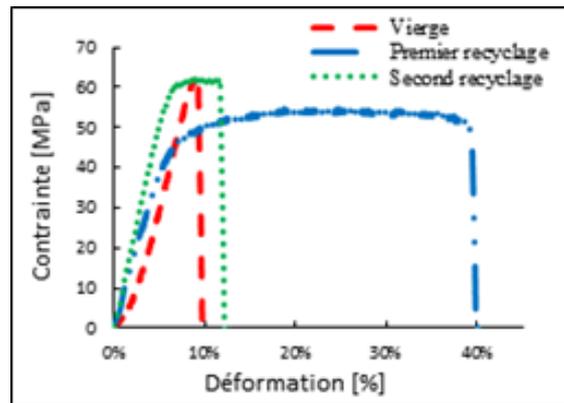


Fig. 5 : Relation Contrainte-Déformation du polymère 100% PA6-6

La figure 6 représente les résultats des essais de traction sur les échantillons du PPC vierge et après un premier puis un second recyclage. On constate que le vierge est très ductile avec un allongement à la rupture de 240%. Le recyclage améliore les caractéristiques de résistance mécanique au détriment de l'allongement à la rupture.

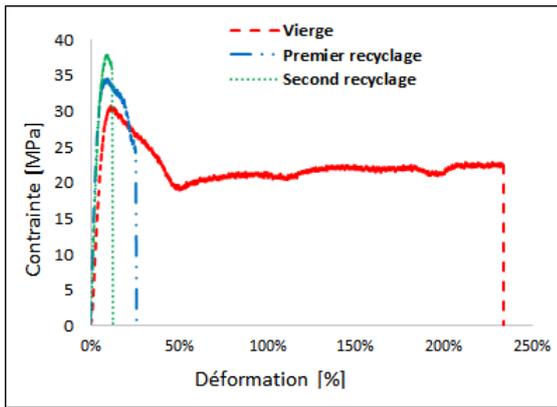


Fig. 6. Courbes Contrainte-Déformation du polymère 100% PPC

Concernant le mélange 50%PPC/50%PA, on constate sur la figure 7 une nette amélioration de la contrainte au seuil d'écoulement et de l'allongement à la rupture lors du premier recyclage. Le second recyclage altère cet allongement à la rupture.

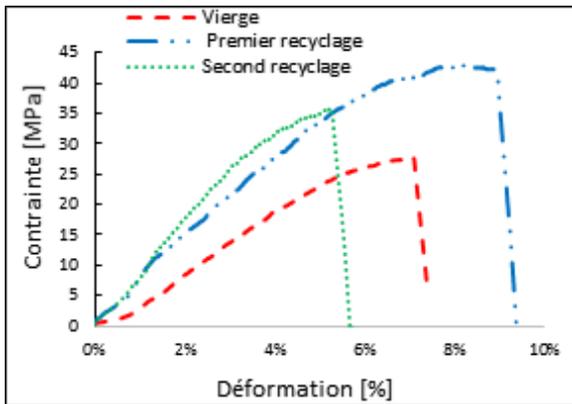


Fig. 7: Relation Contrainte-Déformation du polymère 50% PPC/50%PA6.6

2) Modules d'élasticité

Des courbes contraintes-déformations, on extrait les différentes caractéristiques mécaniques des mélanges à l'état vierge et après un premier puis un second recyclage. La figure 8 représente le module d'élasticité des mélanges où on constate une augmentation lors du premier recyclage et elle est plus prononcée lors du second recyclage.

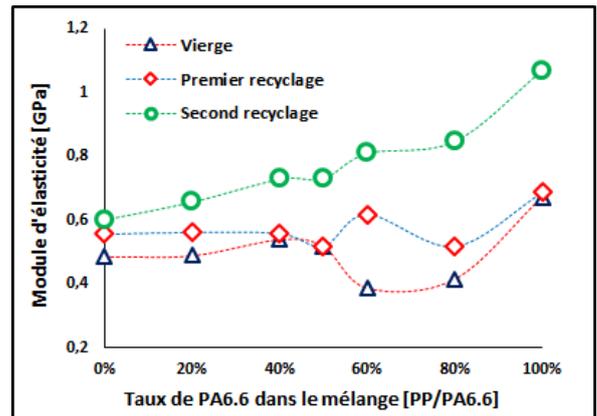


Fig 8 : Variation du module d'élasticité des mélanges vierge et recyclé en fonction du taux de PA6.6 dans la matrice PP

3) Allongement à la rupture

Concernant l'allongement à la rupture, la figure 9 montre qu'il diminue avec le recyclage pour le polypropylène PPC, par contre il augmente pour le polyamide PA6.6.

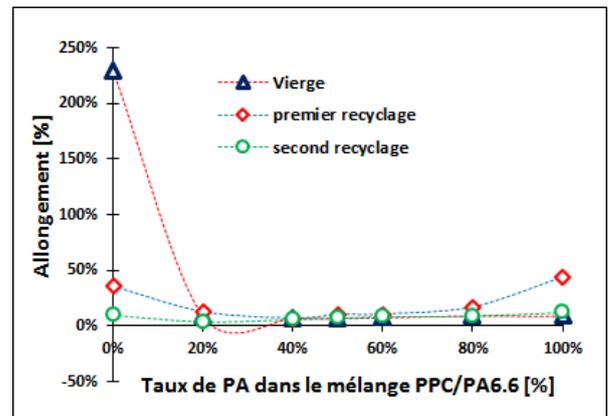


Fig.9 : Variation de l'allongement à la rupture des mélanges vierges et recyclés en fonction du taux de PA dans la matrice PP

4) Contrainte limite au seuil d'écoulement

La figure 10 montre que la contrainte au seuil d'écoulement des mélanges augmente lors du premier et du second recyclage sauf pour le mélange 20%PA/80%PPC où il ne perd que 11% de sa valeur par rapport au vierge.

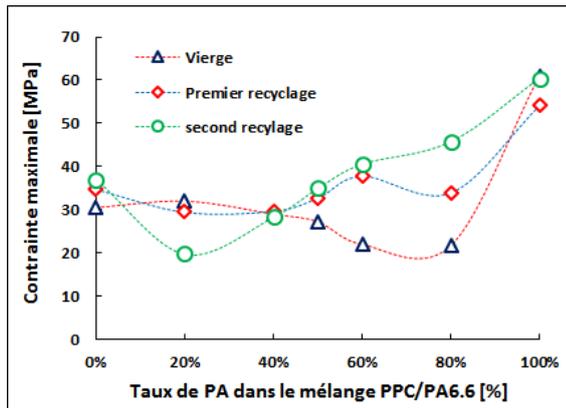


Fig.10: Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des mélanges vierge et recyclés en fonction du taux de PA6.6 dans le mélange PPC/PA6.6

5) La résilience

La résistance aux chocs donnée par la figure 11 montre que pour le PPC, la résilience diminue lors du premier recyclage puis augmente lors du second. Concernant le PA6.6 il perd environ 16% lors du premier recyclage et 45% lors du second. Pour les mélanges cette résilience diminue lors du premier et du second recyclage.

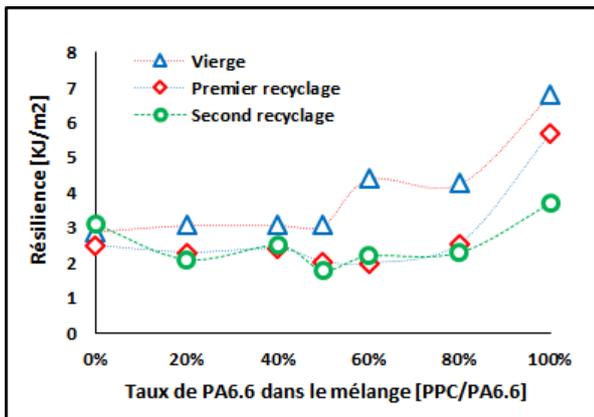


Fig. 11: Variation de la résilience des mélanges vierge et recyclés en fonction du taux de PA dans la matrice PP

C. Morphologique des faciès de rupture

L'analyse des faciès de rupture (MEB) du polymère 100%PA6.6 illustre le caractère fragile de la rupture pour le vierge (fig.12.a). Par contre pour le PA recyclé la matière s'est allongée avant rupture, ce qui explique le gain en ductilité du PA recyclé qu'on observe sur la figure.12.b. Ce qui est en concordance entre la structure de l'échantillon microscopique et son comportement mécanique à l'échelle macroscopique lors de l'essai de traction.

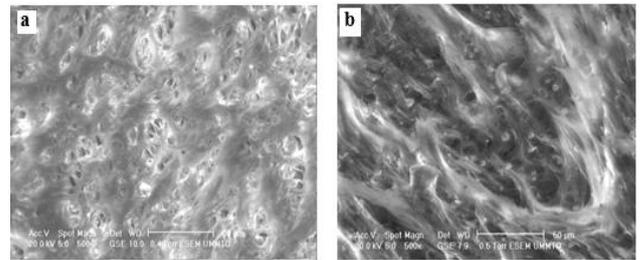


Fig. 12 : Observation au MEB des faciès de rupture du polymère 100%PA vierge et recyclé

Concernant le polymère 100%PPC vierge le faciès de rupture présente des filaments, caractéristiques d'une rupture ductile (fig. 13.a). Concernant le recyclé (fig. 13.b), le faciès de rupture présente un caractère très fragile. Ce qui est toujours en concordance avec les résultats de l'essai de traction.

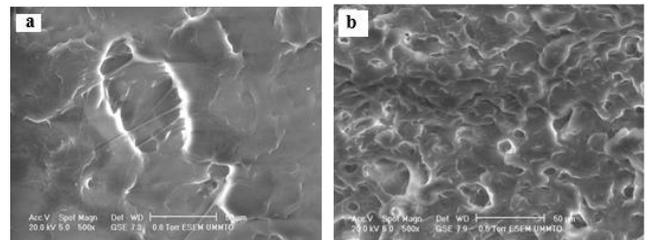


Fig. 13 : Observation au MEB des faciès de rupture du polymère 100%PP vierge et recyclé

La figure 14 représente le faciès de rupture du mélange 80PPC/20%PA66. On constate la présence de deux phase ; la phase majoritaire qui correspond à la matrice PPC et la phase minoritaire qui est le PA6.6 et qui est répartie sous forme de nodules dans la matrice PPC. Ceci corrobore les résultats de l'analyse par DSC qui a révélé l'immiscibilité des deux polymères.

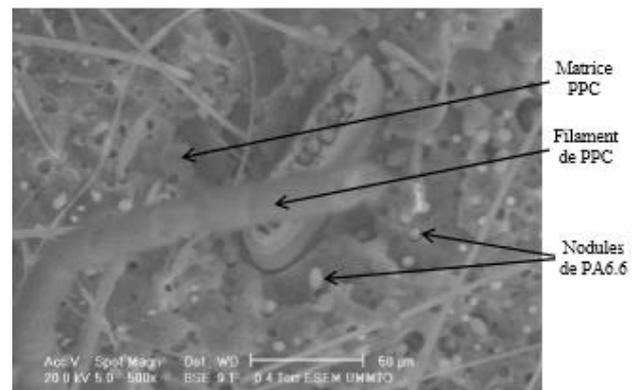


Figure 14 ; Observation au MEB des faciès de rupture du mélange 80%PPC/20%PA6.6 vierge

IV. CONCLUSION

Dans ce travail nous avons procédé à la caractérisation de mélanges de deux polymères thermoplastiques

incompatibles et immiscibles, le Polyamide PA/6.6 et le Polypropylène Copolymère PPC. Ces mélanges sont élaborés sans additifs ni compatibilisant par procédé d'injection après mélangeage à froid dans un mélangeur électrique puis à chaud par extrusion.

La caractérisation physico-chimique a permis d'établir les indices de fluidité des polymères de base et l'analyse par DSC a permis de déterminer les températures de fusion de chacun des polymères et de confirmer leur immiscibilité. La caractérisation mécanique obtenue à partir des essais de traction a mis en évidence les effets de ce multirecyclage sur les propriétés mécaniques des produits obtenus et a montré que le module d'élasticité des mélanges augmente lors du premier recyclage et de manière plus prononcée lors du second recyclage au détriment de la résilience. La contrainte au seuil d'écoulement augmente aussi pour les mélanges à matrice PPC. L'analyse des faciès de rupture par traction a révélé le caractère ductile de la rupture du PPC vierge et le caractère fragile de son recyclé. Elle a aussi révélé le gain en ductilité du PA6.6 recyclé. La morphologie du 80%PPC/20%PA6.6 a révélé la présence des deux phases, le PPC et le PA6.6 et ainsi confirmer les résultats de la DSC.

REFERENCES

- [1] A. Gnatowski, J. Koszkuł, Investigation on PA/PP mixture properties by means of DMTA method. *Journal of Materials Processing Technology* 175 (2006) 212–217
- [2] Naresh Dayma, Bhabani K. Satapathy, Amar Patnaikb. Structural correlations to sliding wear performance of PA-6/PP-g-MA/nanoclay ternary nanocomposites. *Composites: Part B* 37 (2006) 182–190
- [3] Shao-Yun Fu, Bernd Lauke, Robert K.Y. Lid, Yiu-Wing Maic. Effects of PA6,6/PP ratio on the mechanical properties of short glass fiber reinforced and rubber-toughened polyamide 6,6/polypropylene blends. *Composites: Part B* 37 (2006) 182–190
- [4] Rohan Muni Bajracharya , Allan C. Manalo , Warna Karunasena , Kin-tak Lau, ***Characterisation of recycled mixed plastic solid wastes: Coupon and full-scale investigation.*** *Waste Management* 48 (2016) 72–80
- [5] Yanhong Zheng, ZhigangShen, ChujiangCai, Shulin Ma, Yushan Xing, The reuse of non-metals recycled from waste printed circuit boards as reinforcing fillers in the polypropylene composites, *Journal of Hazardous Materials* 163 (2009) 600–606
- [6] V. Sabin-Chiarilli, J. Pabiot, Transition ductile-fragile des mélanges incompatibles à faibles concentrations à base de polypropylène recyclé, *European Polymer Journal* 36 (2000) 1387-1399
- [7] Sacchi, L. Di Landro, M. Pegoraro, F. Severini. ***Morphology of isotactic polypropylene-polyamide66 blends and their mechanical properties.*** *European Polymer Journal* 40 (2004)1705–1713
- [8] Sona Hermanova, Jiri Tochacek, Josef Jancar, Jan Kalfus ***Effect of multiple extrusion on molecular structure of polypropylene impact copolymer.*** *Polymer Degradation and Stability* 94 (2009) 1722–1727