

Comportement mécanique de polymères chargés recyclés

Daniel Pessey*¹, Nadia Bahlouli*, Laurent Lesselier **, Cécile Rogueda-Berriet** & Said Ahzi*

* IMFS-ULP, UMR 7507, 2 rue Boussingault, 67000 STRASBOURG

*Institut FEMTO dpt LMARC, UMR 6174, UFC, 24 Chemin de l'Épitaphe, 25030 BESANCON CEDEX

¹dpessey@imfs.u-strasbg.fr

Résumé

L'augmentation croissante des plastiques dans le secteur automobile et le problème du à leur recyclage ont incité la communauté européenne à imposer un recyclage iso-fonction des pièces de semi structures dans l'automobile dans les années à venir. La présente étude concerne les effets du procédé de recyclage sur le comportement mécanique de polypropylènes (PP) choc chargés ou non chargés de particules de talc. Le comportement mécanique des matériaux vierges et des matériaux recyclés a été caractérisé pour différents type de chargement : traction, flexion, fluage et relaxation. Les évolutions des caractéristiques d'élasticité, de plasticité et de rupture ont été identifiées. Des comparaisons entre les différents modes de chargements ont permis de mettre en avant certaines similitudes notamment concernant le module d'élasticité en flexion et en traction. De même, les différents essais de fluage permettent de montrer l'effet complexe du procédé de recyclage sur les capacités de relaxation des matériaux étudiés.

Abstract

The growing increase of plastics in the automobile sector and the problem of their recycling encouraged the European Community to force a recycling iso-function of semi structures in cars in the years to come. The present study concerns the effects of the recycling process on the mechanical behavior of polypropylene (PP) reinforced filled or not with talc particles. The mechanical behaviour for twice materials, the virgin one and the recycled one, had been studied through different loading tests: tensile, bending, creep and relaxation tests. The failure, plasticity and elasticity parameters modifications have been established. The tensile and bending tests have led to some similar characteristics as, for example elastic modulus values. In addition, creep tests show how complicated the recycling process effects on the relaxation behaviour of these materials is.

Mots-clefs :

PP choc chargé ou non talc, recyclage, comportement mécanique

1. Introduction

Les matériaux étudiés sont des thermoplastiques à base de polypropylène renforcés de particules d'élastomères et chargés ou non de feuillets de talc. Leur utilisation intervient notamment dans la fabrication de boucliers automobiles. Ces matériaux sont donc amenés à subir des sollicitations multiaxiales à différentes vitesses de chargements. L'augmentation constante des domaines d'utilisation de ces matériaux a entraîné un certain nombre de publications (Fond *et al.* (2002), Duffo *et al.* (1995), Friedrich *et al.* (1983), Maiti *et al.* (1992), Alonso *et al.* (1997)) apportant ainsi une connaissance plus précise de leur comportement mécanique. Mais cette utilisation croissante induit également le problème lié au recyclage de ces matériaux. Dans ce contexte, une directive européenne impose aux constructeurs automobiles un recyclage iso fonction des pièces à base de polymères. Peu d'études se rapportent aux effets du recyclage sur le comportement mécanique et celles existantes sont plus axées sur des aspects d'ordre rhéologique (Luda *et al.* (2002), Luda *et al.* (2003), Guerrica-Echevarria *et al.* (1996)). Or il est nécessaire de tenir compte de ces effets lors du dimensionnement de structures automobiles à base de matériaux recyclés.

L'objet de ce travail est donc la caractérisation du comportement mécanique de matériaux avant et après recyclage pour différents types de chargements : traction uni-axiale, flexion, fluage et relaxation.

2. Etude expérimentale

2.1. Les matériaux

Les matériaux choisis pour cette étude sont des composites à base de polypropylène utilisés dans des pièces de semi-structures automobiles qui arriveront sur le marché du recyclage dans une dizaine d'années. Ces matériaux ont été fournis par SABIC®. Le premier matériau est un mélange triphasique référencé sous la dénomination de 7510® que l'on retrouve lors de la fabrication des pare-chocs arrière. Il se compose de 20% de nodules d'élastomère EPDM (éthylène-propylène-diène monomère) de diamètre inférieure à 1µm, de 12% de feuillets de talc de longueur moyenne de 8 µm, le tout noyé dans une matrice polypropylène (PP). Pour les pare-chocs avant, le matériau référencé sous la dénomination de 108MF97®, est un copolymère choc PP/EPR (éthylène-propylène-rubber). La phase élastomère est dans ce cas composée de 22% de nodules de diamètre inférieure à 1µm.

Afin de simuler le plus fidèlement le processus de recyclage, ces deux matériaux ont subi six cycles d'extrusion/broyage successifs. Il s'est en effet avéré qu'en dessous de cinq cycles la dégradation liée au recyclage est moins importante (Guerrica-Echevarria *et al.* (1996), Aurrekoetxea *et al.* (2001)). Les différentes éprouvettes utilisées lors des différents essais ont été usinées à partir de plaques injectées.

Par la suite les nuances de 108MF97 (respectivement 7510) vierge et recyclée 6 fois seront nommées respectivement 108MF97 0P et 108 MF97 6P (respectivement 7510 OP et 7510 6P).

2.2. Moyens expérimentaux

Le comportement mécanique des matériaux PP chocs chargés ou non de talc ainsi que les effets du recyclage sur ce comportement mécanique sont caractérisés pour différents types de chargements dans le domaine quasi-statique.

Des essais de VideoTraction [Fond *et al.* (2002), 13] à température ambiante ont été effectués au Laboratoire de Métallurgie Physique et Science des Matériaux de Nancy à une vitesse de déformation vraie contrôlée de 10^{-3} s^{-1} .

Des essais de flexion 3 points ont été réalisés au département LMARC de l'institut FEMTO de Besançon à température ambiante à l'aide d'un montage spécifique et adapté à une machine de traction électrique INSTRON 6025. Un capteur LVDT de course maximale 10 mm est placé au centre du dispositif. Il permet l'asservissement par la flèche à une vitesse de $0,2 \text{ mm.s}^{-1}$.

Des essais de fluage en traction ont également été réalisés à température ambiante sur la même machine de traction. La contrainte de fluage de 4 MPa est maintenue pendant approximativement 3 jours puis la charge est enlevée, permettant la relaxation de l'échantillon. Les mesures sont également prises pendant 3 jours.

2.3. Résultats expérimentaux

2.3.1. Traction uni-axiale

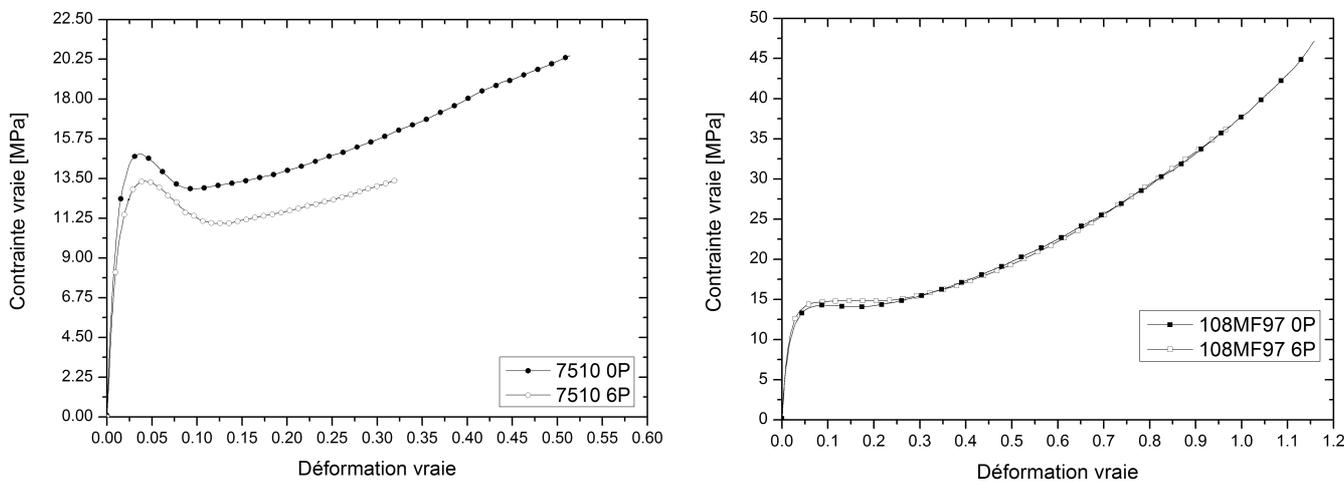


FIG. 1 – Courbes de contrainte-déformation vraie en traction ($\dot{\epsilon} = 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)

Les courbes de traction obtenues pour les matériaux vierges et recyclés, figure 1, montrent un comportement en grande déformation classiquement observé pour les polymères thermoplastiques. Une première phase élastique linéaire réversible est suivie d'un écrouissage jusqu'à une contrainte seuil. Un adoucissement est ensuite observé suivi par un léger durcissement du comportement caractérisé par une importante déformation plastique avant d'atteindre la rupture. Le module élastique initial, la contrainte et la déformation seuil ainsi que la contrainte et la déformation à rupture sont identifiés sur ces courbes.

Les courbes obtenues pour les matériaux recyclés, figure 1, diffèrent selon les matériaux. Ainsi on observe une dégradation notable du comportement mécanique pour la nuance du 7510 recyclé par rapport à la nuance vierge. Alors que dans le cas du 108MF97, la seule dégradation se situe au niveau des propriétés à rupture.

2.3.2. Flexion 3 points

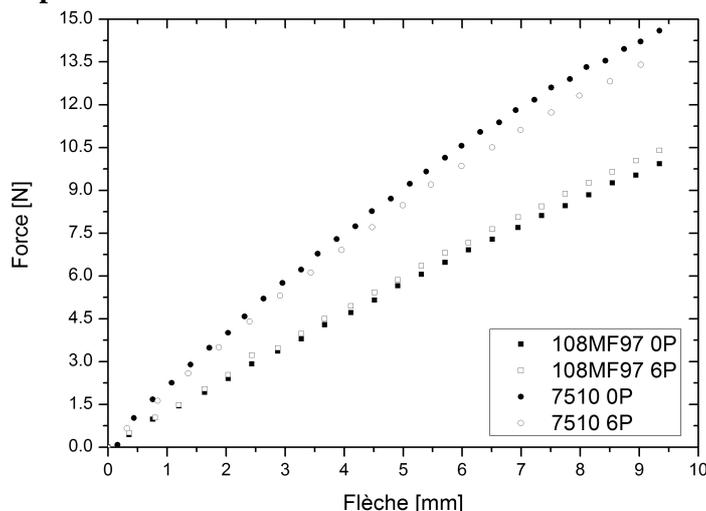


FIG. 2 – Courbes des essais de flexion à 0.2 mm.s^{-1}

L'étude de la flexion 3 points a été réalisée jusqu'à une valeur de flèche de 9.5 mm. Elle met en évidence un comportement viscoélastique, confirmé lors de la décharge (non représentée ici). On constate également une conservation de ce comportement viscoélastique même pour les matériaux recyclés. La figure 2 permet de constater pour le matériau 7510 une pente légèrement plus faible pour la nuance recyclée par rapport à la nuance vierge. L'influence du recyclage est beaucoup moins marquée concernant le matériau 108MF97.

2.3.3. Fluage et relaxation

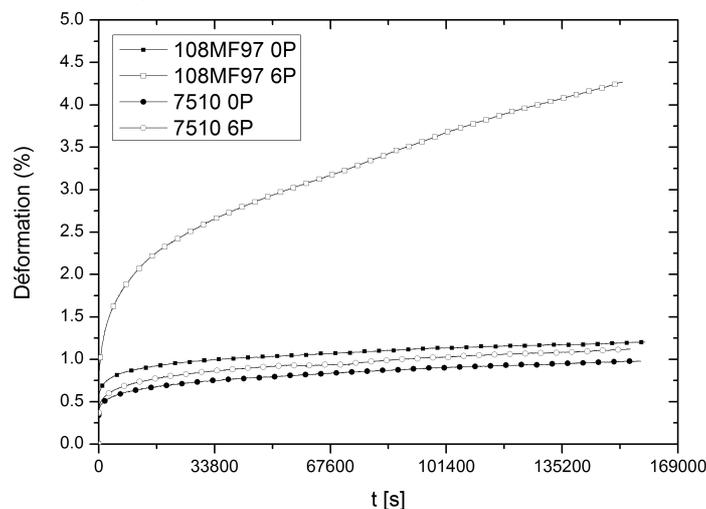


FIG. 3 – Courbes des essais de fluage à 4MPa

Les essais de fluage présentés figure 3 montrent tout d'abord que le fluage est beaucoup plus important et rapide pour les nuances de 108MF97 que pour celles du 7510, le talc jouant sans doute un rôle de stabilisant. Quant au recyclage, il est également beaucoup plus influant sur le 108MF97.

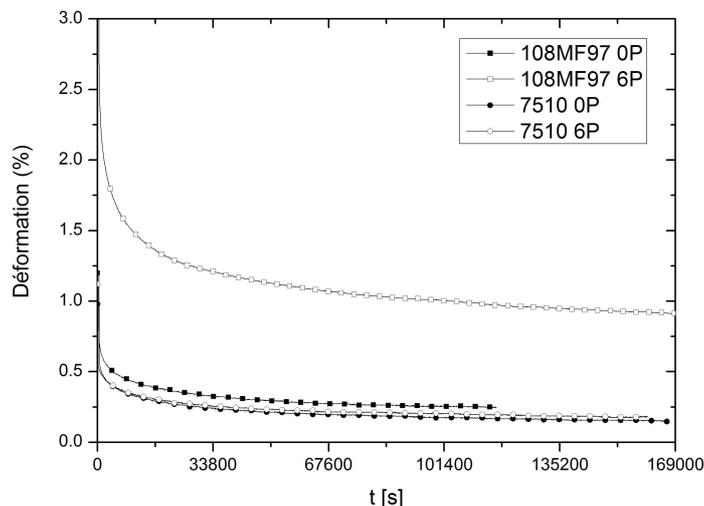


FIG. 4 – Courbes des essais de relaxation

Les courbes de décharges, présentées figure 4, permettent d'observer une impossibilité à recouvrer toute la déformation lors de l'essai. Le fluage important du 108MF97 recyclé conduit d'ailleurs à une déformation permanente mesurée, mettant en évidence la présence de viscoplasticité. On peut également constater que le 108MF97 se relaxe plus rapidement que le 7510.

3. Discussion

3.1. Comportement mécanique vierge

Les deux matériaux, malgré une grande similitude dans le comportement mécanique, présentent une différence notable avec la présence d'un « genou » pour la nuance du 7510, du à la l'ajout d'une troisième phase de talc. En effet, les caractéristiques de la phase élastomère sont un adoucissement du comportement mécanique tout en augmentant la ductilité du matériau et en atténuant le pic au niveau de la contrainte seuil (Denac *et al.* (2005), Liang *et al.* (2000)). Le module et contrainte seuil diminuent donc avec l'ajout de la phase élastomère alors que la déformation à rupture n'est que très peu modifiée par la présence des deux phases (Denac *et al.* (2005)). Par contre, les particules de talc jouent un rôle de rigidifiant sur le comportement mécanique avec une chute des contraintes et déformations à rupture (Oksuz *et al.* (2006), Hadal *et al.* (2004)).

Ces matériaux multi-composants sont le siège de plusieurs mécanismes de déformations à différentes échelles d'observation : la déformation élastique du mélange, la cavitation des particules d'élastomères et la déformation en cisaillement de la matrice (Collyer (1994)). La cavitation a été observée par MEB sur tous et intervient de façon très précoce au cours du chargement (présence de blanchiment de la zone utile lors des essais de traction (Bahlouli *et al.* (2006)). Les mécanismes classiques de déformation de tels matériaux incluent la multi fissuration de la matrice, l'écoulement en cisaillement, les micro-vides et la cavitation (G'Sell *et al.* (2002)).

Un rapprochement avec les essais de flexion est possible. En utilisant l'hypothèse de la résistance des matériaux, il est possible de relier flèche, charge et module d'Young initial dont les valeurs une fois calculées sont cohérentes avec celles des essais de traction.

3.2. Effets du recyclage

Le recyclage a modifié différents mécanismes intervenant au cours des essais de traction, cités plus haut. Ainsi, le module d'Young, la contrainte seuil, la déformation et contrainte à rupture diminuent après recyclage (figure 1).

Des explications sur ces diminutions sont à chercher au niveau du processus de recyclage. Ainsi il met en jeu plusieurs mécanismes de dégradation : des dégradations d'origine thermique, mécanique et chimique (Aurrekoetxea *et al.* (2001)). Les différents cycles d'extrusions ont modifiés la microstructure des polymères en coupant les chaînes lors des broyages successifs. Les chaînes coupées proviennent de la phase amorphe de la matrice polypropylène. Cette phase joue un rôle prépondérant sur les mécanismes sollicités en grande déformation.

Dans de précédentes publications, nous avons montrés que la morphologie des matériaux recyclés n'était que faiblement altérée par le recyclage. En effet, seuls les effets de la vitesse sont clairement mis en évidence par observation au microscope électronique à balayage (Bahlouli *et al.* (2006)).

De même les effets du temps, mis en évidence lors des essais de fluage, sont différents suivant que le matériau est vierge ou recyclé. Ainsi, le temps de relaxation du matériau recyclé, déterminé par une modélisation classique de type « quatre paramètres » est environ égal à 1,3 fois celui du matériau vierge dans le cas des nuances de 7510 et 4 fois dans le cas des nuances de 108MF97. Les chaînes coupées lors des opérations de recyclages seraient beaucoup plus mobiles que dans les matériaux vierges et ce d'autant plus en l'absence de charges de type talc.

4. Conclusion et perspectives

Les évolutions des caractéristiques mécaniques ont été identifiées en fonction du recyclage. Des comparaisons entre les différents modes de chargements ont permis de mettre en évidence certaines similitudes notamment concernant le comportement du module d'élasticité en flexion et en traction. De même les différents essais de fluage permettent de montrer l'effet complexe du procédé de recyclage sur les capacités de relaxation des matériaux étudiés. Toutes ces observations aussi bien au niveau micro que macro nous ont permis de proposer des premières modélisations du comportement macroscopique observé lors de ces essais (Bahlouli *et al.* (2006)). Ces modèles, une fois intégrés dans des codes de calculs industriels vont nous permettre d'étudier les effets du recyclage sur le comportement mécanique des pare chocs.

Remerciements

Les auteurs remercient vivement le "Ministère de la Recherche et de l'Innovation" pour le financement de cette étude. Les auteurs remercient chaleureusement aussi Claude Raveyre et Roger Schmitt pour le temps précieux passé à préparer les échantillons.

Bibliographie

- Alonso, M., Velasco, J.I. & De Saja, J.A. 1997 Constrained crystallization and activity of filler in surface modified talc polypropylene composites *European Polymer Journal* **33**, 255-262
- Aurrekoetxea J., Sarrionandia M.A., Urrutibeascoa I., & Maspocho, M.L.. 2001 Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene *J. Mat Sci.* **36**, 2607-2613
- Bahlouli, N., Pessey, D. Ahzi, S., & Rémond, Y. 2006 Mechanical behaviour of composite based polypropylene : recycling and strain rate effect *J. Phys. IV* **134**, 1319-1323
- Bahlouli, N., Pessey, D. Ahzi, S., & Rémond, Y. 2006 Identification and modelling of the mechanical behaviour of car bumpers: recycling effects, in *Proceedings ECCM 12*, Biarritz
- Collyer, A.A. 1994 Rubber Toughened Engineering Plastics (Chapman and Hall, London)
- Denac, M., Musil, V., & Šmit, I. 2005 Polypropylene/talc/SEBS (SEBS-g-MA) composites. Part 2. Mechanical properties *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **36**, 9 1282-1290

- Duffo, P., Monnase, B., Haudin, J.M., G'Sell, C, & A Dahoun, 1995 Rheology of polypropylene in solid state *J. of Materials Science* **30**; 701-711
- Fond, C. & G'Sell, C. 2002 Localisation des déformations et mécanismes d'endommagement dans les polymères multiphasés. *Mécanique et Industries*. **3**, 431-438
- Friedrich, K., & Karsch, U.A. 1983 Failure processes in particulate filled polypropylene, *Fiber Science and Technology* **18** (1), 37-52
- G'Sell, C, Hiver, J. M. & Dahoun, A. 2002 Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking *Int. J. of Solids and Structures* **39**, 13-14 3857-3872
- Guerrica-Echevarria, G. Eguiazabal, J.I. & Nazabal, J. 1996 Effects of reprocessing conditions on the properties of unfilled and talc-filled polypropylene *Polymer degradation and stability* **53**, 1-8
- Hadal R.S., & Misra, R.D.K. 2004 The influence of loading rate and concurrent microstructural evolution in micrometric talc- and wollastonite-reinforced high isotactic polypropylene composites, *Materials Science and Eng. A* **374**, 374-389
- Liang, J.Z. & Li, R.K.Y. 2000 Rubber toughening in polypropylene: a review, *Appl. Polym. Sci.* **77**, 409
- Luda, M. P., Ragosta, G., Musto, P., Acierno, D. ,Di Maio, L., Camino, G. & Nepote, V. 2003 Regenerative recycling of automotive polymer components :poly(propylene) based car bumpers», *Macromolecular Materials Engineering* **288**, 613-411
- Luda, M. P., Ragosta, G., Musto, P., Pollicino, A., Camino, G., Recca A., & Nepote V. 2002 Natural ageing of automotive polymer components : characterisation of new and used poly(propylene) based car bumpers *Macromolecular Materials Engineering* **287**, 404-411
- Maiti, S. & Sharma, N.K.K. 1992 Studies on polypropylene composites filled with talc particles. Part I: Mechanical properties *J. of Materials Science* **27**, 4605-4613
- Oksuz, M., Eroglu, M. & Yildirim, H. 2006 Effect of talc on the properties of polypropylene/ethylene/propylene/diene terpolymer blends *J. of App. Pol. Sci.* **101**, 3033-3039