

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'élaboration des échantillons est réalisée sans compatibilisant ni additifs par injection après mélangeage à froid dans un mélangeur électrique puis à chaud par extrusion.

La caractérisation des échantillons a montré l'incompatibilité et l'immiscibilité ainsi que la complémentarité des propriétés mécaniques du Polyamide PA6.6 et du Polypropylène copolymère PPC. Elle a aussi montré que le PPC voit son module d'élasticité et sa contrainte au seuil d'écoulement augmentées lors du premier recyclage et encore plus lors du second, au détriment de sa résilience et de son allongement à la rupture. Pour le PA, 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 maximale.

Mots clé - 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 Polyamide (PA 6.6), qui présente de bonnes caractéristiques mécaniques de résistance et de ductilité mais une très faible résilience (fragile) et le Polypropylène Copolymère 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 (PA6-6)/PP avec compatibilisant au moyen de la méthode d'Analyse Dynamique Mécanique et Thermique DMTA sont entreprises par [1]. 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 [2]. Les mélanges PP/(PA6.6) avec nano particules d'argile comme renfort sont étudiés par [3]. [4] s'est intéressé 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. Son étude a porté sur la caractérisation mécanique de ces déchets qui comprennent du PEHD, du PEBH et du PP.[5] s'est intéressé au 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. Il a mené des tests mécaniques de résistance à la température et de concentration en produit toxiques tel que le plomb.L'étude engagée par [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. Les morphologies des mélanges de polypropylène isotactique iPP et du polyamide PA6.6 ont été étudiées par [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 [8] où des changements dus à la thermo-oxydation dans toutes les phases du système ont été observées.

L'objectif de cette étude consiste à élaborer par injection sans compatibilisant ni additif et caractériser des mélanges de polymères (PA6-6)/PPC. Ainsi nous avons mélangé et injecté ces polymères aux taux de 100% PP, [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). 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.

II. MATERIEL ET MODE OPERATOIRE

Le Polypropylène copolymère PPC et le polyamide PA6.6 sont utilisés à l'état granuleux et le mélangeage se fait à l'aide d'un mélangeur électrique, qui sert à faire disperser les grains des deux polymères entre eux, afin d'obtenir une répartition régulière puis à 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 ainsi qu'un électrothermal (Fusiomètre) pour déterminer les températures de fusion des deux polymères vierges.

Pour la caractérisation mécanique nous avons utilisé une machine de traction pour déterminer les relations contraintes-déformations ainsi que les modules d'élasticité. 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 les moutons-pendule conformément à la norme **DIN 51222**. Pour le recyclage, nous avons fait vieillir les échantillons en les exposants à des conditions atmosphériques sévères (températures et UV) puis broyer et réinjecter pour élaborer d'autres éprouvettes.

Enfin, plusieurs mélanges ont été réalisés et étudiés (Tableau 1)

TABLEAU 1 : Concentration 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, 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) réalisées sont conformes à la norme **NF EN ISO 527-2**. La vitesse de traction est fixée à 10mm/mn.

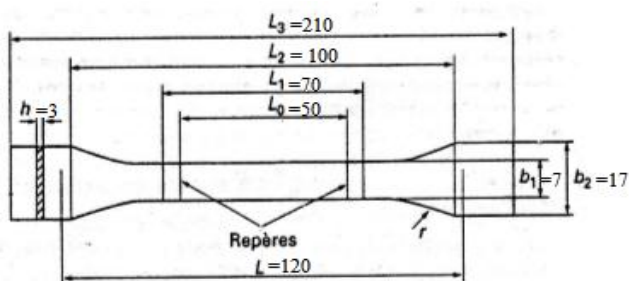


Schéma 1 Géométrie des éprouvettes de traction conforme à la norme **NF EN ISO 527-2**

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 conformes à la norme **NE 3.03.070** selon la Méthode **3A**. Nous avons utilisé un mouton pendule **ZWICK 5102** conforme à la norme **DIN 51222**

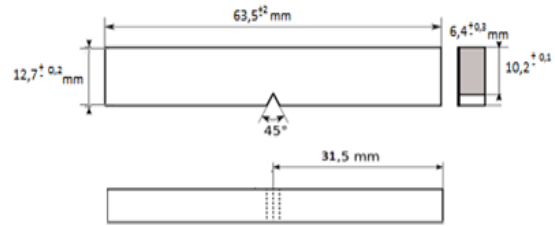


Schéma 2 Géométrie des éprouvettes de résilience

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 :

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

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 $T_f(PPC) = 270,3^\circ C$

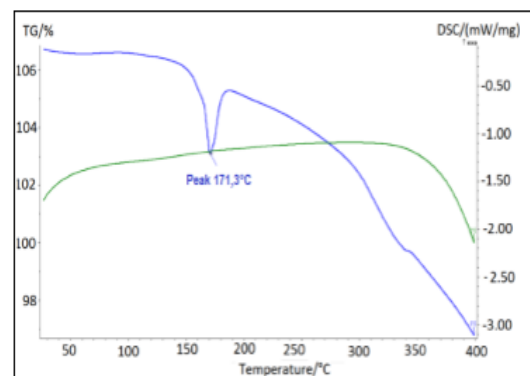


Fig. 1 : Analyse thermique différentielle (DSC) du PPC

L'analyse thermique différentielle (DSC) du PPA-6.6 (Fig. 2) a révélé une température de fusion égale à $T_f(\text{PPA6.6})=270,3^\circ\text{C}$

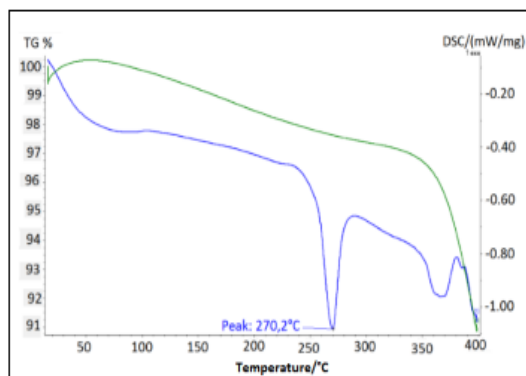


Fig. 2 : Analyse thermique différentielle (DSC) du PPA 6.6

L'analyse thermique différentielle (DSC) du mélange [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.

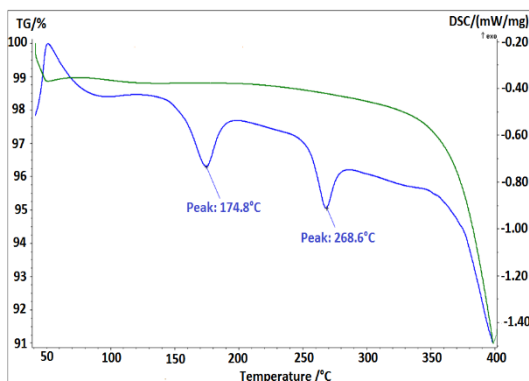


Fig. 3 : Analyse thermique différentielle (DSC) du 50%PPC/50%PA6.6

• *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 :

$$\text{Pour le PPC IF(T.M)}=15\text{g}/10\text{min}$$

$$\text{Pour le PA6-6 IF(T.M)}=7,2\text{g}/10\text{min}$$

B. Caractérisation et propriétés mécaniques

1) Courbes contrainte-déformation

La figure 4 montre que le polymère 100% PA 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.

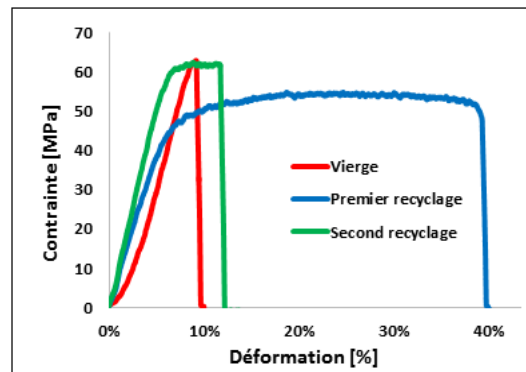


Fig. 4 : Relation Contrainde-Déformation du polymère 100% PA6-6

Dans la figure 5 on observe que le copolymère PPC est très ductile et que le recyclage améliore les caractéristiques de résistance mécanique au détriment de l'allongement à la rupture.

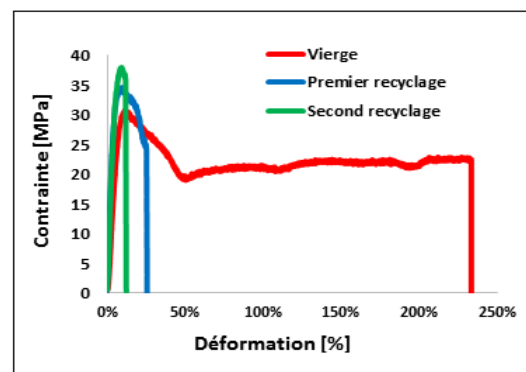


Fig. 5: Relation Contrainde-Déformation du polymère 100% PPC

Concernant le mélange 50%PPC/50%PA, on constate sur la figure 6 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.

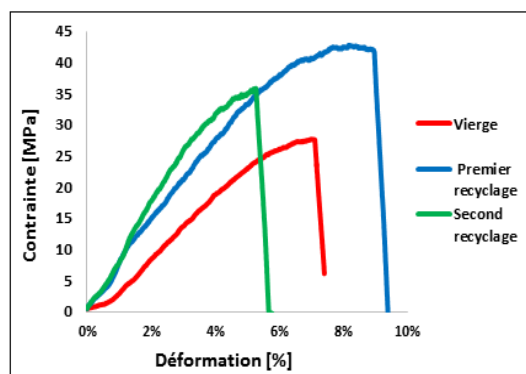


Fig. 6: Relation Contrainde-Déformation du polymère 50% PPC/50%PA6.6

2) Modules d'élasticité

La figure 7 montre que le module d'élasticité des mélanges augmente lors du premier recyclage et de manière plus prononcée lors du second recyclage.

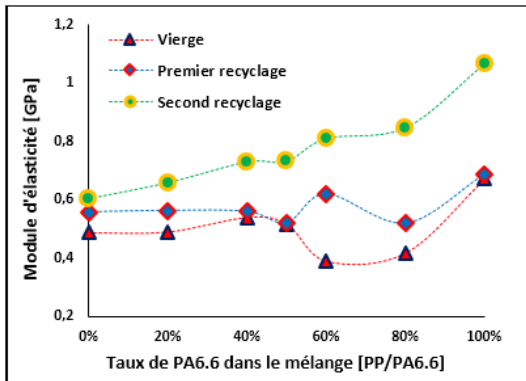


Fig 7 : Variation du module d'élasticité des mélanges vierge et recyclé en fonction du taux de PA6.6 dans la matrice PP

3) Allongement à la rupture

La figure 8 montre que l'allongement à la rupture diminue avec le recyclage pour le polypropylène PPC, par contre il augmente pour le polyamide PA6.6.

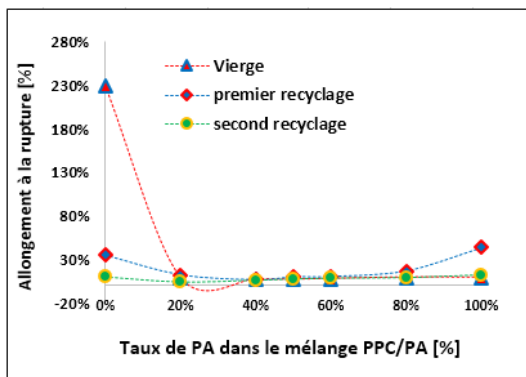


Fig.8 : Variation de l'allongement à la rupture des mélanges vierges et recyclés en fonction du taux de PA dans la matrice PP

4) Contrainte limite au seuil d'écoulement

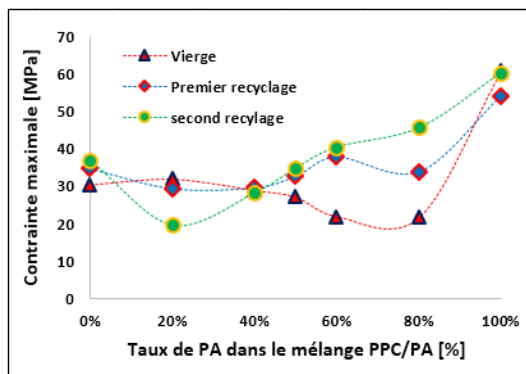


Fig.9 : Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des mélanges vierge et recyclés en fonction du taux de PA6.6 dans le mélange PPC/PA6.6

La figure 9 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.

5) La résilience

La résistance aux chocs donnée par la figure 10 montre que pour le PPC, la résilience diminue lors du premier recyclage puis augmente lors du second. Concernant le PA6.6 il chocs gagne environ 750% lors du premier recyclage et 450% lors du second. Pour les mélanges cette résilience diminue lors du premier et du second recyclage.

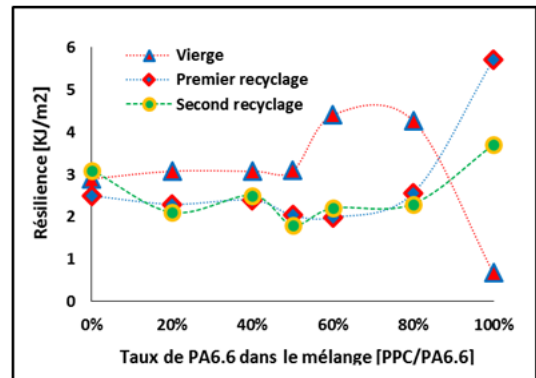


Fig. 10: Variation de la résilience des mélanges vierge et recyclés en fonction du taux de PA dans la matrice PP

C. Caractérisation morphologique

L'analyse des faciès de rupture au Microscope Electronique à Balayage (MEB) du polymère 100%PA6.6 illustre le caractère fragile de la rupture pour le vierge (fig.11.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.11.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.

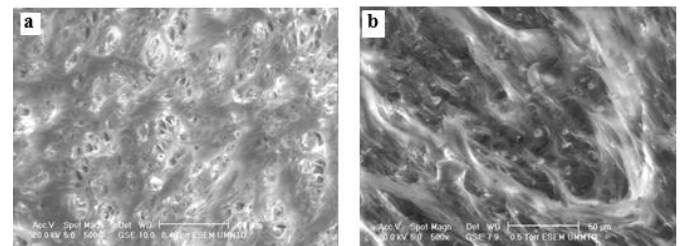


Fig. 11 : Observation au MEB des faciès de rupture du polymère 100%PA vierge et recyclé

Concernant le polymère 100%PPC vierge le faciès de rupture présente des filaments, caractéristiques d'une rupture ductile (fig. 12.a). Concernant le recyclé, le faciès de rupture présente un caractère très fragile. Ce qui est toujours en concordance avec les résultats de l'essai de traction.

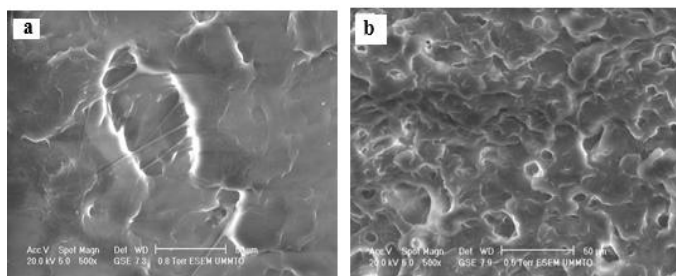


Fig. 12 : Observation au MEB des faciès de rupture du polymère 100%PP vierge et

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 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

REFERENCES

- [1] 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] 2. NareshDayma, 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] 3. Shao-Yun Fua,b,c., Bernd Laukeb, 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] YanhongZheng, ZhigangShen, ChujiangCai, Shulin Ma, Yushan Xing, The reuse of nonmetals 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] SonaHermanova, Jiri Tochacek, Josef Jancar, Jan Kalfus *Effect of multiple extrusion on molecular structure of polypropylene impactcopolymer.* Polymer Degradation and Stability 94 (2009) 1722–1727