الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة العربي التبسي - تبسة

Université Larbi Tébessi – Tébessa –

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie de Mécanique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du **diplôme** de **Master Académique**

En : Génie de Mécanique

Spécialité : Génie des Matériaux

Par : Remichi Mohamed Islam

THEME

Résistance *à* l'impact d'un polypropylène recyclé

Présenté et soutenu publiquement, le 08/06/2026, devant le jury composé de :

Laouadi Bouzid	MCB	Université Larbi Tébessi-Tébessa -	Rapporteur
Hannachi Med Tahar	PR	Université Larbi Tébessi-Tébessa -	Président
Bounouara Abdelouahab	MCB	Université Larbi Tébessi-Tébessa -	Examinateur

Promotion: 2025/2026

Scanned with CamScanner

Remerciements

Loué soit Dieu, par la grâce duquel tout bien s'accomplit. Nous remercions Dieu Tout-Puissant pour les bienfaits qu'Il nous a prodigués au cours de ces années : courage, volonté, patience et santé. C'est par Sa grâce que ce modeste travail a pu être mené à bien.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon directeur de recherche, le professeur Bouzid Laouadi, de l'Université Cheikh Larbi Tébessi, pour son travail, ses précieux conseils et son soutien indéfectible.

Nous remercions également les membres du jury d'examen d'avoir accepté d'examiner cette thèse et d'avoir contribué à son enrichissement.

Enfin, nous exprimons nos sincères remerciements à tous ceux qui nous ont aidés, directement ou indirectement, à mener à bien ce travail.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

Aux personnes qui me sont les plus chères, à celles dont les prières ont été le secret de ma réussite,

À mes chers parents, que Dieu les protège et leur accorde une longue vie.

À mes frères et sœurs, et à tous les membres de ma famille qui m'ont soutenu et encouragé tout au long de mon parcours universitaire.

À mes professeurs, que j'ai tant appréciés, qui ont éclairé mon chemin vers le savoir et l'apprentissage.

À mes amis et collègues qui ont partagé mes moments de labeur et de dévouement.

Et à tous ceux qui m'ont soutenu, ne serait-ce que par une parole bienveillante.

Je dédie le fruit de ce modeste travail, en priant Dieu de m'accorder réussite et guidance.

Résumé :

Cette étude vise à comparer de manière exhaustive les performances mécaniques de bobines de polypropylène (PP) formées sous vide et de bobines de polycoton (PP) recyclées lors de cycles d'extrusion successifs.

Le polypropylène est plus largement utilisé que d'autres polymères thermoplastiques dans diverses applications industrielles en raison de sa légèreté, de sa résistance chimique, de ses excellentes propriétés mécaniques et de sa facilité de mise en forme et de moulage. Face à la consommation mondiale croissante de plastiques et aux politiques environnementales qui en découlent, le recyclage du polypropylène est devenu une solution concrète pour réduire les déchets plastiques et leur impact sur les ressources naturelles.

La partie théorique de cette étude aborde la composition chimique du polypropylène, ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques, ainsi que les processus de filtration qu'il peut subir, notamment la filtration thermique et l'oxydation, et les modifications associées de sa densité et de sa microstructure.

La partie expérimentale consiste à soumettre des échantillons de polypropylène à plusieurs cycles d'extrusion successifs afin de simuler les processus de recyclage industriels. L'impact de ces cycles sur les propriétés de la matière première a été évalué par une série de tests mécaniques, rhéologiques et de flux thermique, incluant des tests de teinte, l'indice de fluidité à l'état fondu (MFI), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et diverses mesures rhéologiques. Il a été observé que les procédés de recyclage induisent des modifications significatives de la structure hydrologique, affectant les propriétés mécaniques et rhéologiques, notamment la résistance à la traction.

Cette étude souligne l'importance de la maîtrise du prétraitement en impression afin de minimiser la consommation de polypropylène dans diverses applications. Elle met également en évidence le potentiel de réutilisation de ce matériau dans de nombreuses applications industrielles, permettant un équilibre entre les exigences techniques et la production à petite échelle, et favorisant ainsi la rentabilité et l'innovation.

Mots-clés : Polypropylène, Polypropylène recyclé, Recyclage, Extrusion, Transformation mécanique, Transformation rhéologique, Fluidité à l'état fondu, Analyse mécanique dynamique, Durabilité

الملخص:

تهدف هذه الدراسة إلى إجراء مقارنة شاملة للأداء الميكانيكي لملفات البولي بروبيلين (PP) المُشكّلة بالتفريغ الهوائي وملفات البولي قطن المعاد تدويره (PP) خلال دورات بثق متتالية. يُستخدم البولي بروبيلين على نطاق أوسع من البوليمرات الحرارية الأخرى في مختلف التطبيقات الصناعية نظرًا لخفة وزنه، ومقاومته الكيميائية، وخصائصه الميكانيكية الممتازة، وسهولة تشكيله وقولبته. في ظل تزايد استهلاك البلاستيك عالميًا والسياسات البيئية المترتبة على ذلك، أصبحت إعادة تدوير البولي بروبيلين حلاً عمليًا للحد من النفايات البلاستيكية وتأثيرها على الموارد الطبيعية.

يتناول الجزء النظري من هذه الدراسة التركيب الكيميائي للبولي بروبيلين، وخصائصه الفيزيائية والكيميائية والميكانيكية، بالإضافة إلى عمليات الترشيح التي يمكن أن يخضع لها، بما في ذلك الترشيح الحراري والأكسدة، والتغيرات المصاحبة في كثافته وبنيته المجهرية.

يتضمن الجزء التجريبي تعريض عينات من البولي بروبيلين لعدة دورات بثق متتالية لمحاكاة عمليات إعادة التدوير الصناعية. تم تقييم تأثير هذه الدورات على خصائص المادة الخام من خلال سلسلة من الاختبارات الميكانيكية والريولوجية واختبارات تدفق الحرارة، بما في ذلك اختبار اللون، ومؤشر تدفق الذوبان(MFI) ، والتحليل الميكانيكي الديناميكي(DMA) ، وقياسات ريولوجية متنوعة. وقد لوحظ أن عمليات إعادة التدوير تُحدث تغييرات كبيرة في البنية الهيدرولوجية، مما يؤثر على الخصائص الميكانيكية والريولوجية، وخاصةً قوة الشد.

تُبرز هذه الدراسة أهمية التحكم في المعالجة الأولية في الطباعة لتقليل استهلاك البولي بروبيلين في مختلف التطبيقات. كما تُؤكد على إمكانية إعادة استخدام هذه المادة في العديد من التطبيقات الصناعية، مما يُتيح تحقيق التوازن بين المتطلبات التقنية والإنتاج على نطاق صغير، وبالتالي تعزيز الربحية والابتكار.

الكلمات المفتاحية: بولي بروبيلين، بولي بروبيلين مُعاد تدويره، إعادة التدوير، البثق، التحول الميكانيكي، التحول الريولوجي، مؤشر تدفق الذوبان، التحليل الميكانيكي الديناميكي، المتانة

Abstract:

This study aims to comprehensively compare the mechanical performance of vacuum-formed polypropylene (PP) coils and recycled polycotton (PP) coils during successive extrusion cycles. Polypropylene is more widely used than other thermoplastic polymers in various industrial applications due to its light weight, chemical resistance, excellent mechanical properties, and ease of shaping and molding. Faced with increasing global plastic consumption and the resulting environmental policies, polypropylene recycling has become a concrete solution for reducing plastic waste and its impact on natural resources.

The theoretical part of this study addresses the chemical composition of polypropylene, its physical, chemical, and mechanical properties, as well as the filtration processes it can undergo, including thermal filtration and oxidation, and the associated changes in its density and microstructure.

The experimental part consists of subjecting polypropylene samples to several successive extrusion cycles to simulate industrial recycling processes. The impact of these cycles on the raw material properties was evaluated through a series of mechanical, rheological, and heat flow tests, including color testing, melt flow index (MFI), dynamic mechanical analysis (DMA), and various rheological measurements. It was observed that recycling processes induce significant changes in the hydrological structure, affecting mechanical and rheological properties, particularly tensile strength.

This study highlights the importance of controlling pretreatment in printing to minimize polypropylene consumption in various applications. It also underscores the potential for reusing this material in numerous industrial applications, enabling a balance between technical requirements and small-scale production, thereby promoting profitability and innovation.

Keywords: Polypropylene, Recycled polypropylene, Recycling, Extrusion, Mechanical transformation, Rheological transformation, Melt flow index, Dynamic mechanical analysis, Durability

Sommaire

Remerciements
Dédicace
Résumé
الملخص
Abstract
Sommaire
Liste des figures
Liste des tableaux
Notations et Abréviations
Introduction Générale 1

Chapitre I : Généralités sur le Polypropylène et son Recyclage

1. Introduction 3
2. Le polypropylène 3
2.1. Introduction 3
2.2 Présentation du polypropylène 4
2.3 Caractéristiques du PP 5
2.3.1. Densité 5
2.3.2. Propriétés thermiques 5
2.3.3. Propriétés mécaniques 7
2.3.4. Propriétés électriques 8
2.3.5. Propriétés optiques 9
2.3.6. Propriétés de surface 9
2.3.7. Propriétés acoustiques 11
2.3.8. Comportement biologique 11
2.3.9. Additifs 11
2.3.10. Performances en service 13
2.4. Les propriétés de polypropylène 14
2.4.1. Propriétés chimiques 14
2.4.2. Propriétés physiques 14
2.4.3. Propriétés thermiques 14
2.4.4. Propriétés électriques 14

2.4.5. Propriétés mécaniques 14
2.5. Structure structurelle 15
2.6. La dégradation des polymères 15
2.6.1. La dégradation thermique 15
2.6.2. La dégradation oxydante 16
2.6.3. La dégradation mécanique 16
2.7. Les avantages et l'inconvénient 16
3. Recyclage du Polypropylène 16
3.1. Introduction 16
3.2. Definition du Recyclage 16
3.3. Le recyclage des matières plastiques 17
3.4. Sources des déchets plastiques 17
3.5. Les méthodes de recyclage 17
3.5.1. Réutilisation du Polypropylène 17
3.5.2. Recyclage primaire (recyclage mécanique) 17
3.5.3. Recyclage secondaire 18
3.5.4. Recyclage tertiaire 18
3.5.5. Recyclage quaternaire 19
3.6. Recyclage du polypropylène 20
3.7. Les avantages et les inconvénients du recyclage 20
3.7.1. Avantages du Recyclage 20
3.7.2. Inconvénients du Recyclage 21
4. Conclusion 21

Chapitre II : Mécanismes de Dégradation du Polypropylène

1. Introduction 21
2. Dégradation des polymères 22
2.1. Dépolymérisation 23
2.2. Dépolymérisation du polypropylène 25
2.3. Dégradation thermique 26
2.4. Dégradation thermique du polypropylène 27
2.5. Dégradation oxydante 28

2.6. Oxydation thermique du polypropylène 29
2.7. Dégradation mécanique 32
2.7.1. Processus de dégradation mécanique 32
2.7.2. Dégradation durant l'extrusion 34
3. Conclusion 35

Chapitre III : Effet du recyclage sur les propriétés du Polypropyléne

1. Introduction 36
2. Matériel et Méthode 37
2.1. Matériau 37
2.2. Méthode 37
3. Résultats et discussion 39
4. Conclusion 47
Conclusion Générale 48

Liste des figures

Figure I.1 : Formule dèveloppèe. 4

Figure II.1 : Les agents affectant la dégradation. 22
Figure II.2 : Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique (Les indices 1, 2, …, 9 permettent de repérer la position relative des motifs monomères A sur la chaîne macromoléculaire). 23
Figure II.3 : La formation radicalaire du polypropylène. 27
Figure II.4 : Les réactions après traitement thermique du polypropylène. 28
Figure II.5 : Distribution des charges sur les différentes chaînes au cours de l'étirement..... 33
Figure II.6 : Modèle de Zurkov pour la formation de zones de rupture submicroscopique. 33
Figure II.7 : Les facteurs affectant la dégradation thermo mécanique..... 35

Figure III 1 : Rhéomètre oscillatoire dynamique rotatif (25 mm). 38
Figure III 2 : Graphiques G'-ω et G"-ω des PP purs et recyclés. 40
Figure III 3 : Les valeurs de Mw, Mn et PDI varient en fonction du nombre de cycles de recyclage..... 41
Figure III 4 : Propriétés rhéologiques des PP purs et recyclés. 42
Figure III 5 : Résultats du test de fluage des PP purs et recyclés 42
Figure III 6 : Résultats des essais de traction de l'échantillon PP3 pour chaque recyclage à différentes températures..... 45
Figure III 7 : Résultats des tests de traction de l'échantillon PP4 pour chaque recyclage à différentes températures..... 46
Figure III 8 : Résultats des tests DMA des échantillons PP3 et PP4 pour chaque recyclage à différentes températures..... 47

Liste des tableaux

Tableau 1: Propriétés thermiques du polypropylène. 6
Tableau 2 : Propriétés mécaniques du polypropylène 7
Tableau 3 : Propriétés électriques du polypropylène. 8
Tableau 4 : Propriétés optiques du polypropylène. 9
Tableau 5 : Propriétés de surface du polypropylène 10
Tableau 6 : Additif du polypropylène 12
Tableau 7 : Performances en service du polypropylène 13
Tableau 8 : Le PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) des polymères les plus courants et d'autres matériaux. 19
Tableau 9 : Grandeurs caractéristiques de la dégradation thermique du Polypropylene 26
Tableau 10 : Résultats des essais de traction des échantillons à 30 °C 45

Notations et Abréviations

Notations :

G': Module de conservation

G'': Module de perte

E': Module d'élasticité dynamique

ω: Fréquence angulaire

η: Viscosité

γ: Taux de cisaillement

σ: Contrainte

ε: Déformation

Mw: Masse moléculaire moyenne en poids

Mn: Masse moléculaire moyenne en nombre

Tc: Température plafond de dégradation

Td: Température de décomposition

T1/2: Température de demi-vie

Tv: Température de transition vitreuse

Tm: Température de fusion

Rtert: Vitesse de réaction sur carbone tertiaire

Rsec: Vitesse de réaction sur carbone secondaire

Rpri: Vitesse de réaction sur carbone primaire

L/D: Rapport longueur/diamètre de l'extrudeuse

Mm: Micromètre

Mm: Millimètre

MPa: Mégapascal

°C: Degré Celsius

g/mol: Gramme par mole

g/cm³: Gramme par centimètre cube

Ω·cm: Ohm-centimètre

kJ/m²: Kilojoule par mètre carré

MJ/kg: Mégajoule / kilogramme

Hz: Hertz

Abréviations :

PP: Polypropylène

vPP: Polypropylène vierge

rPP: Polypropylène recyclé

DMA: Dynamic Mechanical Analysis

MFI: Melt Flow Index

PDI: Polydispersity Index

HDT: Heat Deflection Temperature

PP3: Polypropylène de faible masse moléculaire

PP4: Polypropylène de masse moléculaire élevée

CFR: Carbon Fiber Reinforcement (Fibres de carbone recyclées)

rCF: Recycled Carbon Fiber

UV: Ultraviolet

ASTM: American Society for Testing and Materials

PE: Polyéthylène

PET: Polyéthylène Téréphtalate

PVC: Polychlorure de Vinyle

Introduction Générale

Au cours des dernières décennies, les matériaux polymères ont connu un développement remarquable et sont devenus incontournables dans la plupart des secteurs industriels et technologiques. Grâce à leurs propriétés physiques, mécaniques, thermiques et chimiques exceptionnelles, les polymères sont devenus des matériaux indispensables dans de nombreuses applications modernes. Leur faible densité, leur facilité de mise en œuvre, leur résistance à la corrosion et leur coût relativement bas leur confèrent des avantages économiques et industriels considérables par rapport aux matériaux traditionnels tels que les métaux ou le verre.

Le polypropylène (PP) occupe une place de choix parmi les polymères thermoplastiques les plus utilisés au monde. Ce polymère se caractérise par sa légèreté, sa bonne résistance mécanique, sa rigidité, sa stabilité chimique, sa résistance aux contraintes et ses excellentes propriétés de transformation. Grâce à ces propriétés, le polypropylène est largement utilisé dans divers domaines, notamment l'emballage alimentaire, l'industrie automobile, les équipements électriques, les dispositifs médicaux, les fibres textiles, les canalisations industrielles, les matériaux de construction et les biens de consommation courante.

Cependant, malgré les nombreux avantages offerts par les plastiques, leur utilisation intensive a entraîné une augmentation significative des déchets polymères à l'échelle mondiale. La croissance rapide de la production et de la consommation industrielles de plastiques pose un problème environnemental majeur. Du fait de leur faible biodégradabilité et de leur accumulation dans l'environnement, les déchets plastiques constituent une menace importante pour les écosystèmes terrestres et marins, ainsi que pour la santé humaine. Cette situation a incité les chercheurs et les professionnels de l'industrie à développer des solutions efficaces pour réduire l'impact environnemental des plastiques et promouvoir une gestion durable des déchets.

Dans ce contexte, le recyclage des polymères s'est imposé comme une solution clé pour réduire la pollution plastique, préserver les ressources naturelles et diminuer la dépendance aux matières premières issues des combustibles fossiles. Les avantages du recyclage ne se limitent pas à la simple réduction du volume des déchets plastiques ; il permet également la récupération des matériaux usagés, leur offrant ainsi une nouvelle vie industrielle. Parmi les polymères recyclables, le polypropylène fait l'objet d'une attention particulière en raison de son utilisation industrielle répandue et de ses nombreuses applications potentielles.

Le polypropylène peut être recyclé par différents procédés, notamment le recyclage mécanique, chimique et énergétique. Le recyclage mécanique demeure la méthode la plus courante en raison de sa simplicité et de son coût relativement faible. Cependant, diverses méthodes de transformation, telles que l'extrusion, le moulage par injection et le broyage, soumettent le matériau à d'importantes contraintes thermiques, mécaniques et oxydatives. Ces contraintes

dégradent progressivement la structure macromoléculaire du polymère, entraînant des modifications notables de ses propriétés physiques, mécaniques, thermiques et rhéologiques.

La dégradation du polypropylène est donc un phénomène complexe impliquant de multiples mécanismes, tels que la rupture des chaînes macromoléculaires, l'oxydation thermique, la dépolymérisation et la formation de radicaux libres. Ces phénomènes affectent directement les performances du matériau recyclé et peuvent limiter son champ d'applications industrielles. Par conséquent, l'étude des mécanismes de dégradation et de leurs effets sur les propriétés du polypropylène recyclé représente un défi scientifique et technologique majeur dans le domaine des matériaux polymères.

Ce travail s'inscrit dans ce contexte et porte sur une étude comparative du polypropylène brut et recyclé, ainsi que sur l'analyse des phénomènes de dégradation qui se produisent lors des cycles de transformation et de recyclage. La recherche vise principalement à comprendre l'impact du recyclage sur les propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques du polypropylène afin d'évaluer les performances du matériau recyclé et son potentiel de réutilisation dans diverses applications industrielles.

La recherche vise également à mettre en évidence les mécanismes responsables de l'altération des propriétés du matériau au cours des différentes étapes de transformation. Une attention particulière est portée aux effets des contraintes thermiques et mécaniques exercées sur le matériau lors des procédés de transformation, notamment l'extrusion, qui est l'un des procédés les plus critiques.

1. Introduction

Les matières plastiques sont devenues des matériaux incontournables dans la vie quotidienne et occupent une place essentielle dans de nombreux secteurs. Elles sont présentes dans une grande variété d'objets tels que les automobiles, les ordinateurs, les téléphones, les biberons, les vêtements ou encore les emballages, ce qui témoigne de leur importance dans les sociétés modernes.

Le succès de ces matériaux repose sur leur grande diversité de propriétés physiques ainsi que sur leur excellente aptitude à la mise en forme. Cette combinaison de caractéristiques leur permet de répondre à des besoins très variés et explique leur utilisation généralisée dans les applications industrielles et domestiques.

L'élargissement continu de leurs domaines d'utilisation, associé à la réduction de leurs coûts de production, a favorisé leur démocratisation. Toutefois, cette forte consommation a également entraîné une augmentation considérable des déchets plastiques, faisant de leur impact environnemental une préoccupation majeure à l'échelle mondiale. Les plastiques, également appelés polymères organiques, constituent aujourd'hui l'une des principales familles de matériaux aux côtés des métaux et des céramiques. Leur production mondiale connaît une croissance constante afin de satisfaire les besoins croissants de nombreux secteurs industriels.

Parmi les qualités les plus remarquables des matériaux polymères figurent leurs excellentes propriétés mécaniques spécifiques, notamment leur faible masse volumique combinée à une bonne résistance mécanique. Ces performances expliquent leur intérêt dans des domaines exigeant des matériaux légers et performants.

Enfin, les matériaux synthétiques représentent un domaine interdisciplinaire faisant appel à plusieurs disciplines scientifiques. Leur conception relève de la chimie, leur étude et leur caractérisation mobilisent la physique, tandis que leur transformation, leur mise en œuvre et leur fabrication font intervenir les principes de l'ingénierie.

2. Le polypropylène

2.1. Introduction

Le polypropylène (PP) est un polymère thermoplastique dont la première synthèse a été réalisée en 1954 par **Giulio Natta**, en s'appuyant sur les recherches de **Karl Ziegler** relatives aux catalyseurs de polymérisation. Cette découverte a marqué une étape importante dans le développement des matériaux polymères modernes **[1]**.

À partir des années 1960, la production et la consommation du polypropylène ont connu une expansion rapide à l'échelle mondiale. Durant cette période, et jusqu'à la crise pétrolière du

début des années 1970, la demande pour ce matériau a augmenté à un rythme annuel moyen d'environ 25 %, témoignant de son succès dans de nombreux secteurs industriels **[2]**.

Sur le plan moléculaire, le polypropylène est constitué de longues chaînes macromoléculaires comprenant généralement entre 10 000 et 20 000 unités répétitives issues du monomère de propylène. La disposition spatiale des groupes méthyle (-CH_3) fixés sur la chaîne principale peut varier selon l'organisation stéréochimique du polymère, ce qui influence directement ses propriétés physiques et mécaniques.

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin appartenant à la famille des thermoplastiques. Il est obtenu par polymérisation du propylène en présence de catalyseurs stéréospécifiques de type Ziegler–Natta, qui permettent de contrôler la structure moléculaire et d'obtenir un matériau homogène présentant de bonnes performances mécaniques, thermiques et chimiques **[3]**.

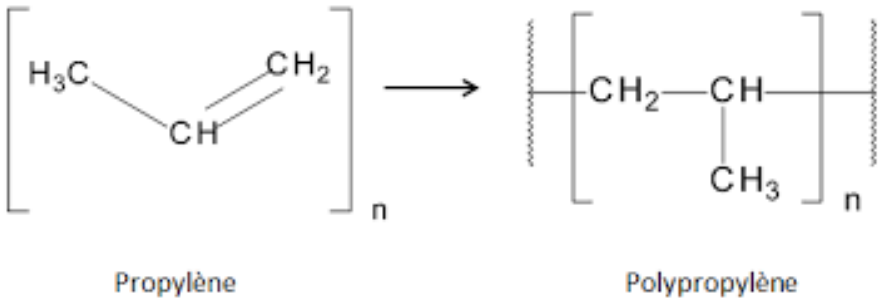


Figure I.1 : Formule développée.

2.2 Présentation du polypropylène

Le polypropylène (PP) est un polymère thermoplastique semi-cristallin obtenu par la polymérisation des molécules de propylène, conduisant à la formation de longues chaînes macromoléculaires. Comme la plupart des polymères thermoplastiques, il peut présenter différentes configurations moléculaires, selon l'organisation des unités répétitives au cours de la polymérisation.

Appartenant à la famille des polyoléfines, qui comprend également le polyéthylène, le polypropylène figure parmi les polymères les plus largement employés dans les secteurs industriels et les produits de grande consommation. Son utilisation généralisée s'explique par son faible coût de fabrication, sa facilité de mise en œuvre et sa grande polyvalence.

Ce matériau se distingue par ses excellentes performances mécaniques. Il possède une résistance élevée à la traction, à la flexion et à la fatigue, ainsi qu'une bonne ténacité face aux chocs. Sa faible densité lui confère un poids réduit tout en conservant une résistance mécanique

satisfaisante. En outre, le polypropylène présente une bonne stabilité dimensionnelle, une excellente résistance aux agents chimiques et une aptitude élevée au recyclage, ce qui en fait un matériau privilégié dans de nombreuses applications industrielles et techniques.**[1]**

2.3 Caractéristiques du PP

Le polypropylène est un polymère thermoplastique reconnu pour l'ensemble de ses propriétés physiques, mécaniques et chimiques, qui lui permettent de répondre aux exigences de nombreuses applications industrielles. Grâce à ses caractéristiques spécifiques, il est largement utilisé dans des domaines variés tels que l'emballage, l'automobile, le textile, le bâtiment et les équipements médicaux. Les principales propriétés du polypropylène sont présentées ci-dessous:

2.3.1. Densité

Avec une densité d'environ 0,9 g/cm³, le polypropylène est le thermoplastique le plus léger du marché, offrant un excellent rapport coût-efficacité aux fabricants. Sa densité, bien que stable, varie légèrement selon le type de polymère (les grades aléatoires étant plus légers) ou l'ajout de composants additionnels. La prise en compte de cette densité est essentielle lors de la conception, car elle conditionne les propriétés mécaniques et le poids final du produit. **[4]**

2.3.2. Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques du polypropylène (PP) dépendent étroitement de sa configuration moléculaire, de son historique thermique et de la nature des additifs incorporés. Les principales caractéristiques thermiques de ce polymère sont détaillées ci-après : **[3]**

Tableau 1: Propriétés thermiques du polypropylène .

Propriétés thermiques	**Définition de la propriété**
Température de transition vitreuse	Située entre -10 °C et -20 °C, la transition vitreuse marque un changement de comportement mécanique significatif pour le PP : il passe d'un état vitreux et cassant à basse température à un état plus souple et caoutchouteux à température ambiante.
Température de fusion	Par rapport à d'autres polymères techniques, le PP affiche une température de fusion relativement basse (160 °C à 170 °C). Cette faible exigence thermique réduit les contraintes énergétiques lors de la mise en forme et permet une mise en œuvre polyvalente dans diverses applications industrielles.
Température de déflexion thermique	La température de déflexion thermique est la température à laquelle un matériau plastique se déforme sous une charge spécifiée. L'HDT du PP peut varier d'environ 60°C à 100°C, selon les conditions de traitement et les additifs utilisés.
Conductivité thermique	La stabilité dimensionnelle du PP à haute température est caractérisée par sa température de déflexion sous charge (HDT). Comprise entre 60 °C et 100 °C, cette valeur reflète la sensibilité du matériau aux contraintes thermomécaniques, laquelle est étroitement liée à sa structure cristalline et aux adjuvants utilisés.
Expansion thermique	En raison de son coefficient de dilatation thermique important, le PP est sujet à des phénomènes marqués de contraction et de dilatation thermique. Ce comportement nécessite une attention particulière lors de la conception de pièces où la précision géométrique et la stabilité dimensionnelle sont critiques.

2.3.3. Propriétés mécaniques

Grâce à son excellent compromis entre rigidité et ténacité, le polypropylène s'impose comme un matériau de choix dans l'industrie. Ses principales caractéristiques mécaniques, essentielles à sa mise en œuvre, se déclinent comme suit : **[4]**

Tableau 2 : Propriétés mécaniques du polypropylène

Propriétés mécaniques	**Définition de la propriété**
Résistance à la traction	Le PP a une excellente résistance à la traction, avec une résistance typique de 30 à 45 MPa.
Résistance à la flexion	Le PP est également résistant à la flexion, avec une résistance typique de 30 à 45 MPa.
Module d'élasticité	Le PP a un module d'élasticité élevé, ce qui signifie qu'il peut résister à des charges importantes sans se déformer de manière permanente. Le module d'élasticité typique du PP est de 1500 à 2000 MPa.
Dureté	Le PP est relativement dur, ce qui signifie qu'il résiste à l'abrasion et à l'usure. Sa dureté varie généralement entre 60 et 90 Shore D
Ténacité	Le PP est également ténace, ce qui signifie qu'il peut absorber des chocs importants sans se briser. Sa ténacité varie généralement entre 10 et 20 kJ/m2
Résistance à la température	Le PP peut être utilisé à des températures allant jusqu'à 100 °C en continu, et jusqu'à 120 °C de manière intermittente.

La variabilité des propriétés mécaniques du PP est notable. Celles-ci sont modulées par plusieurs facteurs déterminants, notamment la microstructure du polymère (cristallinité), l'historique thermique lié au procédé de mise en œuvre, et les sollicitations imposées lors de l'usage final. **2.3.4. Propriétés électriques**

Largement exploité pour ses performances polyvalentes, le polypropylène présente également des propriétés électriques remarquables. Voici les caractéristiques fondamentales qui définissent son comportement diélectrique : **[5]**

Tableau 3 : Propriétés électriques du polypropylène.

Propriétés électriques	**Définition de la propriété**
Résistance électrique élevée	Le polypropylène a une résistance électrique élevée, ce qui signifie qu'il peut résister à un courant électrique élevé sans se dégrader. Sa résistance électrique est de l'ordre de 10^16 ohms-cm, ce qui est élevé par rapport à d'autres matériaux polymères.
Faible constante diélectrique	La constante diélectrique est une mesure de la capacité d'un matériau à stocker une charge électrique. Le polypropylène a une constante diélectrique relativement faible de 2,2 à 2,3, ce qui signifie qu'il ne stocke pas beaucoup de charges électriques et ne se polarise pas facilement en présence d'un champ électrique.
Bonne stabilité thermique	Le polypropylène est connu pour sa stabilité thermique élevée, ce qui signifie qu'il peut résister à des températures élevées sans se dégrader. Cette propriété est importante dans les applications électriques où le matériau doit être capable de résister à des températures élevées sans perdre ses propriétés électriques

2.3.5. Propriétés optiques

Outre ses performances mécaniques et thermiques, le polypropylène présente des propriétés optiques singulières qui conditionnent ses applications en tant que matériau de conditionnement ou composant esthétique. Ses caractéristiques optiques majeures sont détaillées ci-après: **[6]**

Tableau 4 : Propriétés optiques du polypropylène.

Propriétés optiques	**Définition de la propriété**
Transparence	Le polypropylène est transparent, ce qui signifie qu'il laisse passer la lumière sans la diffuser. Cependant, la transparence dépend de la qualité du polymère, de son épaisseur, de sa couleur et de son état de surface.
Indice de réfraction	L'indice de réfraction du polypropylène est d'environ 1,49, ce qui le rend légèrement plus réfringent que l'air. Cette propriété peut être utilisée pour fabriquer des lentilles optiques.
Dispersion	Le polypropylène présente une faible dispersion de la lumière, ce qui signifie que les différentes longueurs d'onde de la lumière se propagent à peu près à la même vitesse dans le matériau. Cela permet d'éviter les aberrations chromatiques dans les lentilles optiques.
Polarisation	Le polypropylène est un matériau non polaire, ce qui signifie qu'il ne polarise pas la lumière. Cette propriété peut être utilisée pour fabriquer des films optiques polarisants.

2.3.6. Propriétés de surface

La polyvalence du polypropylène trouve son origine dans un équilibre remarquable entre propriétés mécaniques et inertie chimique. Néanmoins, l'interface du matériau peut être modulée par des traitements de surface spécifiques ou par l'ajout d'adjuvants. Voici les principaux aspects caractérisant l'état de surface du PP : **[7]**

Tableau 5 : Propriétés de surface du polypropylène

Propriétés de surface	Définition de la propriété
Tension de surface	La tension de surface est une mesure de l'énergie nécessaire pour étendre la surface d'un matériau. La tension de surface du polypropylène est généralement faible, ce qui le rend difficile à mouiller. Cependant, en utilisant des traitements de surface tels que la flamme, la corona ou le traitement au plasma, la tension de surface peut être augmentée pour améliorer l'adhérence.
Résistance à l'abrasion	Le polypropylène a une bonne résistance à l'abrasion, ce qui le rend résistant à l'usure et à la dégradation de la surface lorsqu'il est soumis à des conditions d'utilisation difficiles.
Rugosité de surface	La rugosité de surface du polypropylène dépend du processus de fabrication et de la méthode de traitement de surface. Les surfaces rugueuses peuvent offrir une meilleure adhérence et une meilleure liaison, tandis que les surfaces lisses peuvent être plus faciles à nettoyer.
Hydrophobie	Le polypropylène est un matériau hydrophobe, ce qui signifie qu'il repousse l'eau. Cela peut être bénéfique dans certaines applications, telles que la fabrication de bouteilles d'eau, où il est important de garder le contenu sec.
Résistance aux UV	Le polypropylène a une résistance élevée aux rayons UV, ce qui le rend approprié pour une utilisation en extérieur et dans des conditions de forte exposition au soleil.

2.3.7. Propriétés acoustiques

Le polypropylène présente des propriétés d'amortissement structurel remarquables, se traduisant par une capacité élevée à dissiper les vibrations mécaniques et à réduire les bruits de structure souvent observés dans d'autres polymères. Néanmoins, en raison de sa rigidité intrinsèque, le PP offre un faible capacité d'absorption acoustique aérienne. Par conséquent, pour optimiser l'isolation phonique dans des applications exigeantes, il est nécessaire de coupler ce matériau avec des dispositifs complémentaires, tels que des revêtements absorbants ou des systèmes de montage sur plots antivibratiles. **[3]**

2.3.8. Comportement biologique

D'un point de vue biologique, le polypropylène se distingue par une grande inertie chimique et une absence de toxicité vis-à-vis des organismes vivants. De nombreuses études toxicologiques confirment son innocuité pour la santé humaine et animale. Toutefois, malgré cette sécurité biologique intrinsèque, une gestion rigoureuse de ses déchets demeure impérative afin de limiter son impact environnemental à long terme. Les principales propriétés biologiques du polypropylène sont détaillées ci-après :

2.3.8.1. Évaluation selon la législation sur l'alimentation et l'eau

Le polypropylène (PP) est fréquemment utilisé dans les applications liées au contact alimentaire et à l'eau potable, justifié par son absence de toxicité et de caractère cancérigène. Néanmoins, la présence d'additifs dans la formulation du polymère peut compromettre cette innocuité par la migration de substances vers le milieu contenu, engendrant des altérations organoleptiques ou des risques toxicologiques. Ce phénomène de migration est régi par des paramètres cinétiques tels que le temps d'exposition et la température, ainsi que par les caractéristiques structurales du polymère, notamment sa masse molaire. **[8]**

2.3.8.2. Résistance aux micro-organismes

Le polypropylène présente une résistance naturelle à la biodégradation microbienne, ne constituant pas, en lui-même, un substrat nutritif. Son intégrité est préservée dès lors que l'épaisseur de la paroi ou du film dépasse 0,1 µm ; en deçà de ce seuil, des défauts de fabrication (porosités) peuvent favoriser une colonisation. Cependant, la migration en surface d'additifs à faible masse molaire — tels que les plastifiants, lubrifiants ou antioxydants — peut créer un milieu propice au développement de micro-organismes. Cette dégradation biotique se manifeste par une altération des propriétés mécaniques, une perte de transparence et une fragilisation du matériau. Pour pallier ces risques, l'incorporation de conservateurs, notamment des agents fongicides ou biocides, est couramment mise en œuvre. **[9]**

2.3.9. Additifs

L'incorporation d'additifs dans la matrice du polypropylène est une pratique courante, visant à optimiser ses propriétés physico-chimiques et mécaniques ou à conférer au matériau des

fonctionnalités spécifiques adaptées aux exigences de son application finale. Les principaux adjuvants utilisés avec le polypropylène sont les suivants : **[7]**

Tableau 6 : Additif du polypropylène

Additif	**Définition de la propriété**
Agents de couplage	Ces additifs améliorent l'adhésion entre le polypropylène et d'autres matériaux, tels que les fibres de verre ou de carbone. Ils permettent d'obtenir des composites renforcés.
Agents de modification de choc	Ces additifs augmentent la résistance au choc du polypropylène, le rendant plus résistant aux impacts
Antioxydants	Ces additifs protègent le polypropylène contre l'oxydation causée par la chaleur, la lumière et l'oxygène
Anti-UV	Ces additifs protègent le polypropylène contre les effets nocifs des rayons ultraviolets du soleil.
Agents ignifuges	Ces additifs améliorent la résistance au feu du polypropylène, le rendant moins inflammable.
Agents de lubrification	Ces additifs réduisent la friction entre les particules de polypropylène lors de la fabrication, ce qui facilite le traitement du matériau.
Agents de couleur	Ces additifs sont utilisés pour donner de la couleur au polypropylène

2.3.10. Performances en service

La viabilité du polypropylène dans des applications industrielles et domestiques repose sur sa fiabilité en service. Le comportement du matériau face aux sollicitations environnementales et mécaniques se caractérise par les performances suivantes : **[7]**

Tableau 7 : Performances en service du polypropylène

Performances en service	**Définition de la propriété**
Résistance à la corrosion	Le polypropylène est résistant à la corrosion causée par les acides et les alcalis, ce qui le rend utile dans les industries chimiques.
Résistance à la fissuration sous contrainte	Le polypropylène a une résistance élevée à la fissuration sous contrainte, ce qui signifie qu'il est capable de résister à des charges élevées sans se casser.
Faible taux d'absorption d'eau	Le polypropylène a un faible taux d'absorption d'eau, ce qui le rend utile dans les applications où l'exposition à l'eau est courante.
Résistance à la fatigue	Le polypropylène possède une bonne résistance à la fatigue, ce qui le rend utile dans les applications où des charges répétitives sont courantes.
Résistance à la chaleur	Le polypropylène peut résister à des températures élevées, ce qui le rend utile dans les applications où une résistance à la chaleur est nécessaire.
Stabilité dimensionnelle	Le polypropylène est dimensionnellement stable, ce qui signifie qu'il ne se déformera pas facilement sous des charges importantes.

2.4. Les propriétés de polypropylène

2.4.1. Propriétés chimiques

- Le PP est très résistant au stress-cracking.
- L'absorption de l'eau par le PP est très faible.
- Bonne inertie chimique.
- Très sensible aux rayons ultraviolets en présence d'oxygène. **[10]**

2.4.2. Propriétés physiques

Masse volumique : Avec une valeur de 0,905 g/cm³, le polypropylène se classe parmi les thermoplastiques usuels les plus légers.

Perméabilité : Le PP présente une certaine perméabilité aux gaz, tout en offrant une excellente barrière à la vapeur d'eau. Il est à noter que sa perméabilité est inversement proportionnelle à son taux de cristallinité : une augmentation de la phase cristalline restreint la diffusion des gaz au travers de la matrice polymère. **[11]**

2.4.3. Propriétés thermiques

Température de fusion : La Température de fusion du PP oscille entre 165 °C et 170 °C, une valeur inférieure à la limite théorique de 176 °C (pour un polymère parfaitement isotactique) en raison de l'imperfection de la structure moléculaire.

Température de ramollissement : Dépendante de la cristallinité du polymère, elle est comprise entre 145 °C et 155 °C. **[12]**

2.4.4. Propriétés électriques

En raison de son caractère apolaire, le polypropylène se comporte comme un excellent isolant électrique. Contrairement à ses propriétés mécaniques, ses caractéristiques diélectriques demeurent relativement stables et présentent une faible dépendance vis-à-vis du taux de cristallinité et de la masse moléculaire moyenne du polymère. **[13]**

2.4.5. Propriétés mécaniques

Sollicitations en traction : Le PP présente une réponse mécanique robuste en traction, largement dictée par son taux de cristallinité et sensible à la cinétique d'étirage.

Rigidité : Sa haute rigidité thermique autorise son exploitation dans des environnements à température élevée.

Résistance au choc : Cette propriété est directement corrélée à la masse moléculaire du polymère et aux conditions de température, s'améliorant généralement avec l'augmentation de ces deux paramètres. **[14]**

2.5. Structure structurelle

La dualité structurelle du polypropylène, composé de zones cristallines et amorphes, est au cœur de ses performances mécaniques. Le degré de cristallinité, variable selon la méthode de transformation employée, permet d'ajuster les propriétés du polymère. Les caractéristiques de ce matériau sont détaillées ci-après: **[15]**

- Bonne résistance à la chaleur (point de fusion autour de 160 °C)
- Léger
- Résistance chimique
- Opaque à translucide

2.6. La dégradation des polymères

La dégradation constitue un processus irréversible induisant une altération profonde de la microstructure du polymère. Ce phénomène se manifeste par une modification des propriétés intrinsèques, notamment une réduction de la masse moléculaire, une altération de la structure macromoléculaire et une perte des propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction, pouvant aboutir jusqu'à la fragmentation du matériau. La cinétique et l'étendue de cette dégradation sont intrinsèquement liées aux sollicitations environnementales et se déroulent via des mécanismes séquentiels ou simultanés. **[16]**

Les types de dégradation :

2.6.1. La dégradation thermique

La dégradation thermique intervient lorsque le polymère est soumis à des sollicitations thermiques excédant sa stabilité intrinsèque. Bien qu'une dégradation purement thermique soit théoriquement possible, le processus est, en pratique, quasi systématiquement couplé à des phénomènes d'oxydation, menant à une dégradation dite thermo-oxydative. La caractérisation de cette stabilité repose sur trois paramètres thermiques fondamentaux :

- **Température plafond :** Elle correspond à l'état d'équilibre thermodynamique entre la polymérisation et la dépolymérisation pour des chaînes comportant des extrémités actives.
- **Température de décomposition :** Définie comme la température pour laquelle la vitesse de décomposition thermique sous vide atteint 1 % par minute, marquant le début de la génération de radicaux libres par scission des chaînes macromoléculaires.
- **Température de demi-vie :** Elle désigne la température requise pour qu'un échantillon subisse une décomposition de 50 % de sa masse initiale après une durée d'exposition de 30 minutes. **[17]**

2.6.2. La dégradation oxydante

La dégradation oxydante des polymères se localise principalement dans les zones amorphes. La réactivité des sites d'arrachement suit la hiérarchie : tertiaire > secondaire > primaire. L'étape initiatrice repose sur la formation d'hydroperoxydes ; leur instabilité, due à la fragilité de la liaison O–O, conduit à la création de macroradicaux. Ces derniers entretiennent ensuite la dégradation en arrachant des atomes d'hydrogène sur la chaîne polymérique. **[18]**

2.6.3. La dégradation mécanique

Soumis aux contraintes environnementales, les films thermoplastiques subissent des dégradations mécaniques qui, bien qu'invisibles macroscopiquement, initient une altération moléculaire. Si les facteurs mécaniques ne sont pas prédominants dans le mécanisme de biodégradation, ils contribuent néanmoins à son activation et à son accélération. **[17]**

2.7. Les avantages et l'inconvénient

Matériau économique et polyvalent, le PP présente des propriétés mécaniques avantageuses telles qu'une grande résistance à la fatigue et une flexibilité élevée, tout en étant inerte chimiquement. Ces caractéristiques en font un choix privilégié pour l'emballage alimentaire. Néanmoins, son usage est restreint par une certaine fragilité aux basses températures, une sensibilité photo-oxydative plus marquée que le PE et des difficultés de mise en œuvre, notamment pour les opérations de collage. **[19]**

3. Recyclage du Polypropylène

3.1. Introduction

Les matières plastiques exercent une empreinte environnementale majeure tout au long de leur cycle de vie, de l'extraction des ressources fossiles jusqu'à la gestion de leur fin de vie **[20]**. Face à ces enjeux et dans une perspective de développement durable visant la préservation des ressources, des cadres réglementaires plus stricts ont été instaurés, imposant notamment le caractère obligatoire du recyclage **[21]**. Dès lors, le développement de solutions innovantes s'avère crucial pour optimiser la gestion des déchets plastiques et atténuer leur impact écologique.

3.2. Definition du Recyclage

Le recyclage se définit comme le processus de récupération et de réintégration de matériaux au sein d'un cycle de production. Plus largement, la valorisation des déchets englobe toute méthode permettant d'extraire une valeur résiduelle, qu'elle soit sous forme de matière ou d'énergie, à un stade quelconque du cycle de vie d'un produit. Cette approche s'inscrit pleinement dans le modèle de l'économie circulaire, contribuant à la réduction de l'empreinte environnementale par une gestion optimisée des ressources.

3.3. Le recyclage des matières plastiques

Bien que le traitement des polymères en fin de vie nécessite des investissements conséquents et une dépense énergétique, le recyclage demeure la stratégie la plus efficiente pour valoriser les déchets plastiques. Le polypropylène, par sa capacité à subir plusieurs cycles d'extrusion, constitue un candidat privilégié pour une gestion durable. Ce processus permet non seulement de réduire l'empreinte environnementale, mais également de générer des gains économiques substantiels par la réutilisation de la matière. **[22]**

3.4. Sources des déchets plastiques

On distingue deux catégories de gisements plastiques selon leur origine et leur degré de pureté :

- **Les résidus industriels :** Matériaux dont la formulation est parfaitement identifiée par le producteur. La constance de leurs propriétés physico-chimiques permet un recyclage en boucle courte, directement au sein de l'usine.
- **Les déchets post-consommation :** Déchets de fin de vie caractérisés par leur caractère polymélangé et souillé. Leur transformation est rendue complexe par l'incompatibilité structurelle des résines présentes. Afin d'améliorer l'efficience du recyclage, des techniques de traçabilité, incluant l'impression de codes d'identification sur les produits, permettent désormais un tri plus performant des flux entrants.

3.5. Les méthodes de recyclage

Les stratégies de gestion et de valorisation des déchets plastiques se déclinent selon quatre axes principaux, répondant aux impératifs de la gestion durable des ressources :

3.5.1. Réutilisation du Polypropylène

Le matériau recyclé est réintroduit dans le processus de fabrication pour des applications identiques ou pour des usages alternatifs, sous réserve que ses propriétés physico-chimiques résiduelles soient compatibles avec les nouvelles exigences techniques.

3.5.2. Recyclage primaire (recyclage mécanique)

Le recyclage primaire, ou recyclage en boucle fermée, consiste à réintégrer le matériau dans un cycle de production pour une application identique, conservant ainsi sa valeur industrielle initiale. Cette approche englobe à la fois le traitement des chutes de production collectées et immédiatement retraitées et la réintroduction de produits en fin de vie **[23]**. Ce processus peut s'effectuer par un simple remoulage ou nécessiter une légère modification chimique **[24]**. Un exemple emblématique est celui des caisses de batteries en polypropylène, largement valorisées par cette méthode depuis plusieurs décennies. Le recyclage primaire est souvent considéré comme la stratégie de traitement la plus efficiente, car il permet de conserver l'intégrité structurelle du polymère sans recourir à sa dépolymérisation. **[25] [26]**

3.5.3. Recyclage secondaire

Le recyclage secondaire, ou recyclage mécanique, désigne le processus par lequel des polymères en fin de vie sont collectés puis transformés en nouvelles matières premières. Ce procédé suit généralement une séquence opérationnelle en trois phases majeures :

- **Collecte des déchets :** Les flux de plastiques post-consommation sont récupérés auprès des ménages ou via des centres de tri spécialisés.
- **Tri et caractérisation :** Cette étape cruciale consiste à séparer les matériaux par nature polymérique (type de résine). Ce tri, souvent automatisé, permet d'isoler des gisements homogènes, condition nécessaire à la qualité du recyclat.
- **Transformation mécanique :** Les déchets triés subissent une série d'opérations — broyage, lavage, puis extrusion afin d'être convertis en granulés. Ces derniers constituent une matière seconde prête à être réintégrée dans les cycles de fabrication de nouveaux produits.

En favorisant la réutilisation des ressources plutôt que leur élimination, le recyclage mécanique contribue significativement à la réduction de l'empreinte environnementale des déchets plastiques.

3.5.4. Recyclage tertiaire

Contrairement à la valorisation énergétique, qui convertit les déchets en combustible, le recyclage chimique décompose les plastiques en leurs éléments constitutifs (monomères). Ces derniers servent ensuite de précurseurs pour la synthèse de nouveaux matériaux ou de produits chimiques, permettant un véritable bouclage de la matière. **[27] [28]**

Il existe quatre méthodes **:**

3.5.4.1. La pyrolyse

Procédé de décomposition thermique, la pyrolyse permet de convertir les déchets plastiques en fractions d'hydrocarbures (liquides ou gazeux) par chauffage en atmosphère contrôlée. Ces effluents hydrocarbonés constituent des matières premières secondaires à haute valeur ajoutée, destinées au secteur du raffinage et de la chimie de base.

3.5.4.2. L'hydrogénation

Ce procédé repose sur le traitement thermochimique des plastiques par hydrogénation. Sous l'effet de la chaleur et en présence d'hydrogène, les chaînes macromoléculaires sont fragmentées pour produire des huiles synthétiques. Ces produits sont ensuite valorisés au sein des raffineries comme précurseurs chimiques ou bases de carburants.

3.5.4.3. La gazéification

La gazéification consiste à transformer les déchets plastiques en gaz de synthèse (syngas) par oxydation partielle à haute température. Ce mélange gazeux, principalement composé de monoxyde de carbone et d'hydrogène, constitue une ressource intermédiaire stratégique. Il est valorisé industriellement pour la synthèse de produits chimiques comme le méthanol ou l'ammoniac, ou utilisé en métallurgie comme agent réducteur pour la production d'acier. **[29]**

3.5.5. Recyclage quaternaire

Également qualifié de recyclage quaternaire ou de valorisation énergétique, ce procédé repose sur la combustion contrôlée des déchets plastiques. Les polymères, possédant une densité énergétique élevée, sont utilisés comme combustibles pour produire de la chaleur et/ou de l'électricité. Ce mode de traitement permet d'extraire la valeur calorifique des plastiques, notamment lorsque ces derniers ne sont pas techniquement ou économiquement recyclables par voie mécanique ou chimique. Le tableau 1 présente une comparaison du Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) des polymères les plus courants par rapport à d'autres matériaux**. [30]**

Tableau 8 : Le PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) des polymères les plus courants et d'autres matériaux.

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

Il convient toutefois de souligner que la valorisation thermique de certains plastiques peut engendrer l'émission de composés corrosifs ou toxiques. En effet, la dégradation de polymères spécifiques — tels que le polychlorure de vinyle (PVC), les polyamides ou certains élastomères — ainsi que la combustion d'additifs chimiques, peut libérer des gaz acides, notamment de l'acide chlorhydrique, des oxydes d'azote ou des dérivés soufrés. Ces émanations imposent la mise en œuvre de systèmes de traitement des fumées performants pour garantir la conformité environnementale du procédé de valorisation.

3.6. Recyclage du polypropylène

La polyvalence du polypropylène (PP) explique son large déploiement dans des secteurs variés tels que l'automobile (composants structurels, boîtiers de batterie), l'industrie (tuyauterie) et le conditionnement de produits chimiques. Dans ces domaines, l'innocuité du matériau permet une réutilisation sécurisée **[31]**. Toutefois, le recyclage mécanique par extrusion expose le polymère à des contraintes thermomécaniques répétées qui altèrent sa structure macromoléculaire.

La dégradation du PP se manifeste principalement par un phénomène de **scission de chaîne**, entraînant une modification profonde de ses propriétés rhéologiques et mécaniques **[32]**. Il en résulte une évolution significative de l'indice de fluidité (MFI) du recyclat, limitant souvent son utilisation à des grades de qualité inférieure.

Afin de valoriser cette matière, plusieurs stratégies peuvent être envisagées :

- **Réorientation des applications :** Adaptation du procédé de transformation en fonction du grade obtenu (par exemple, passage de l'extrusion vers l'injection ou le moulage par compression).
- **Mélanges polymériques (Blends) :** Incorporation du PP recyclé dans d'autres matrices polymères, bien que cette approche puisse présenter des risques de défaillance mécanique liés à une incompatibilité thermodynamique des phases **[21]**.
- **Renforcement par incorporation de matière vierge :** Dilution du recyclat avec du PP vierge pour restaurer les propriétés du matériau, une approche éprouvée dans des études similaires menées sur le polyéthylène **[33]**.

3.7. Les avantages et les inconvénients du recyclage

3.7.1. Avantages du Recyclage

En somme, le recyclage constitue une réponse multidimensionnelle aux défis du XXIe siècle : il assure la préservation du patrimoine naturel par le réemploi, limite la dégradation environnementale par la réduction des cycles de production primaires et soutient la résilience économique par la création d'une filière de valorisation pérenne **[34]**

3.7.2. Inconvénients du Recyclage

Le déploiement du recyclage se heurte à trois défis principaux : une barrière financière liée aux coûts d'investissement initiaux, une dépendance forte à la discipline de tri des usagers, et une limite technologique inhérente aux matériaux complexes, dont la nature hétérogène complique la régénération. **[34]**

4. Conclusion

En raison de ses propriétés mécaniques remarquables et de sa faible densité, le polypropylène (PP) figure parmi les polymères les plus omniprésents sur le marché industriel. Toutefois, cette consommation de masse engendre un gisement de déchets plastiques conséquent, faisant du PP un enjeu majeur pour les filières de valorisation. Le recyclage mécanique constitue, à ce titre, une approche techniquement pertinente et non destructive. En favorisant la réintégration de matières secondaires dans les cycles de production, ce procédé permet non seulement de réduire l'impact environnemental des déchets, mais également de renforcer l'autonomie industrielle en limitant le recours aux matières premières vierges importées.

Chapitre II : Mécanismes de Dégradation du Polypropylène

1. Introduction

La dégradation des polymères est un phénomène complexe, intrinsèquement lié à l'historique du matériau, depuis sa synthèse initiale jusqu'à sa mise en œuvre et son usage final. Cette altération des propriétés physico-chimiques résulte principalement de modifications structurelles de la chaîne macromoléculaire et de la migration de molécules de faible masse molaire hors de la matrice polymère.

Cette section se propose d'analyser les mécanismes fondamentaux de dégradation communs à la majorité des polymères, tels que les phénomènes de scission de chaîne et de dépolymérisation. Enfin, une étude sera menée sur l'influence combinée des facteurs intrinsèques (structure chimique, masse molaire) et extrinsèques (température, contraintes thermomécaniques liées à la transformation) sur la cinétique et l'ampleur de ces dégradations.

2. Dégradation des polymères

La durabilité des matériaux polymères et le maintien de leurs propriétés fonctionnelles au cours du cycle de vie sont intimement liés à leur structure chimique ainsi qu'aux conditions de leur mise en œuvre. Il est par conséquent nécessaire de définir pour chaque polymère son (domaine d'existence durable), lequel est régi par l'interaction complexe entre des sollicitations thermiques, des contraintes mécaniques et des agents agressifs externes tels que le dioxygène ou les rayonnements ionisants **[35] [36].**

Indépendamment des agents de dégradation, le processus d'altération macromoléculaire s'initie systématiquement par une rupture de liaison covalente, désignée comme (scission primaire). L'activation de cette coupure énergétique peut provenir de diverses sources, thermique, photochimique, mécanique ou chimique, déclenchant ainsi une cascade de modifications structurelles qui altèrent la performance du matériau.

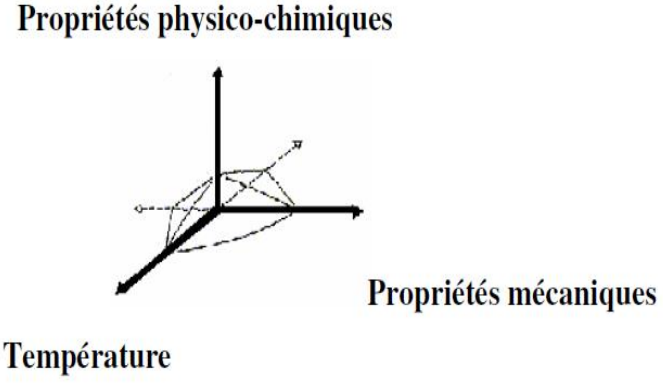


Figure II.1 : Les agents affectant la dégradation.

Chapitre II : Mécanismes de Dégradation du Polypropylène

2.1. Dépolymérisation

La dépolymérisation intervient, à des degrés divers, dans les processus de dégradation des polymères. Bien que constituant la réaction inverse de la polymérisation, les mécanismes en jeu et les lois cinétiques qui les régissent présentent de fortes analogies avec ces derniers. Ce phénomène repose sur l'élimination séquentielle d'unités monomériques, laquelle s'opère principalement selon deux modes :

- **Dépolymérisation par amorçage en extrémité de chaîne :** Ce mécanisme s'amorce à partir d'un site thermodynamiquement instable (par exemple, une extrémité de chaîne activée). Il se caractérise par un rendement gazeux élevé, chaque étape réactionnelle libérant une molécule de monomère.
- **Coupures statistiques (stochastiques) :** Comme illustré dans la figure 7, ces ruptures interviennent de manière aléatoire le long du squelette macromoléculaire. Ce mode de dégradation entraîne une modification plus rapide et plus profonde de la masse molaire moyenne du polymère par rapport au mécanisme précédent.

• de Mo à Mo/2 dans le cas des coupures statiques

• de Mo à Mo (1- 1/ DP no) pour la dépolymérisation en extrémités de chaîne **[36]**

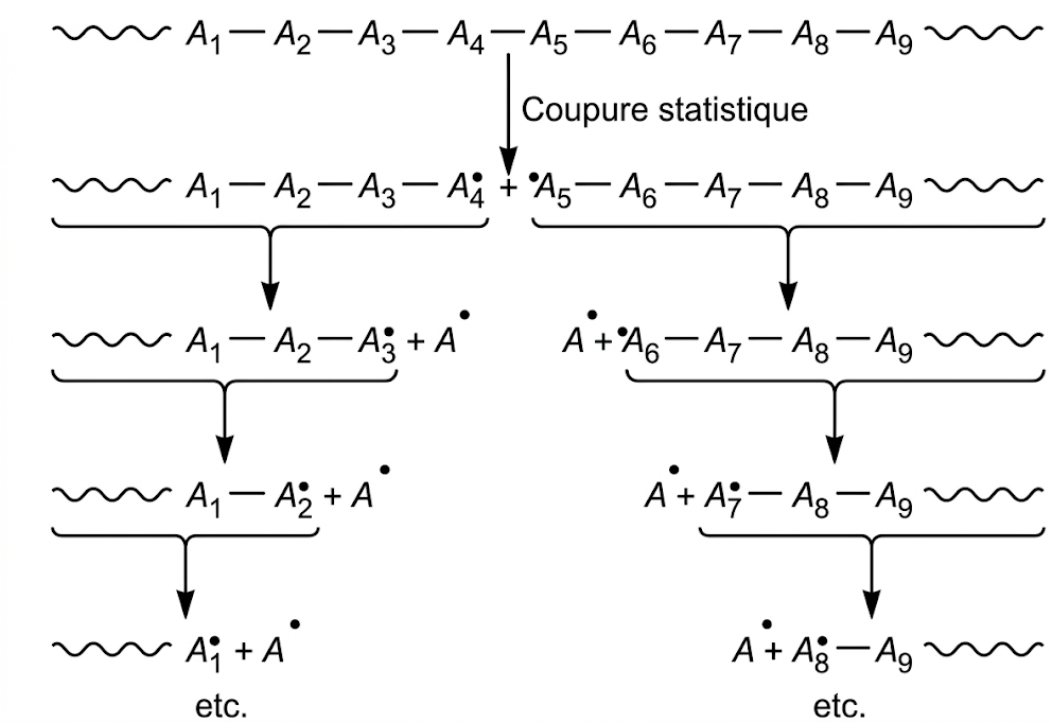
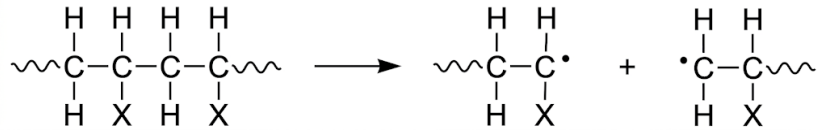


Figure II.2 : Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique (Les indices 1, 2, …, 9 permettent de repérer la position relative des motifs monomères A sur la chaîne macromoléculaire).

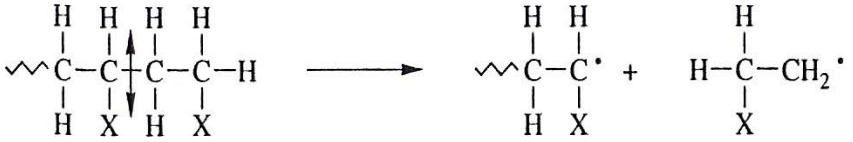
Chapitre II : Mécanismes de Dégradation du Polypropylène

Amorçage :

La majorité des scissions primaires sont d.origine thermique ou photochimique. Elles se produisent à un endroit quelconque de la chaîne :



ou à une extrémité:



Les ruptures initiales dépendent de divers facteurs : **[35]**

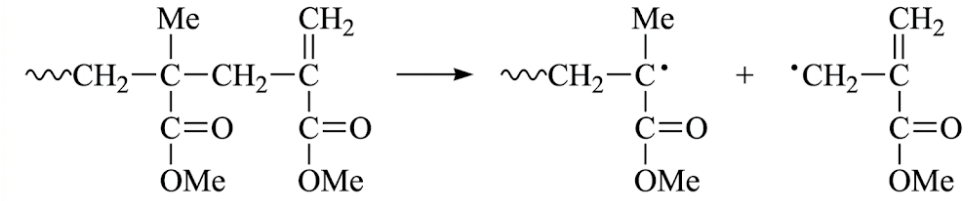
• présence de restes catalytiques

• incorporation d`oxygène dans la chaîne ou dans les groupes latéraux

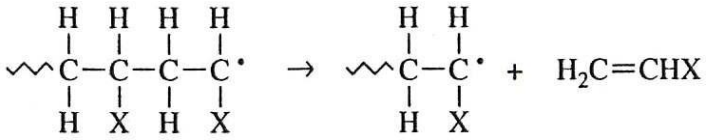
• existence de liaisons faibles, particulièrement aux extrémités des chaînes

Ainsi, l`existence d`une liaison double terminale, due à une terminaison par

dismutation, favorise une coupure en bout de chaîne :



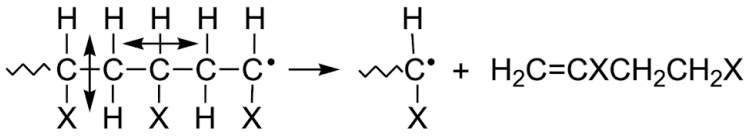
Dépropagation



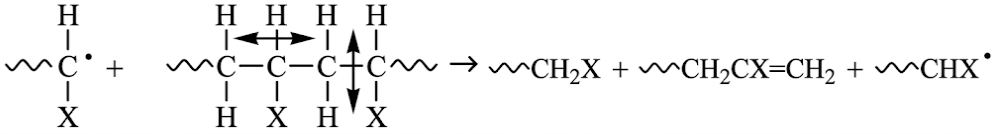
Transfert

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

transfert intramoléculaire:



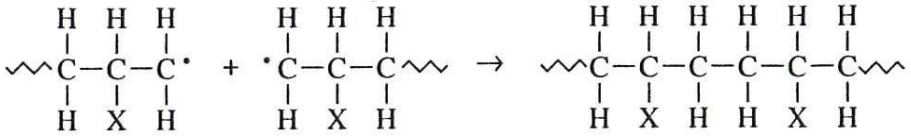
transfert intermoléculaire:



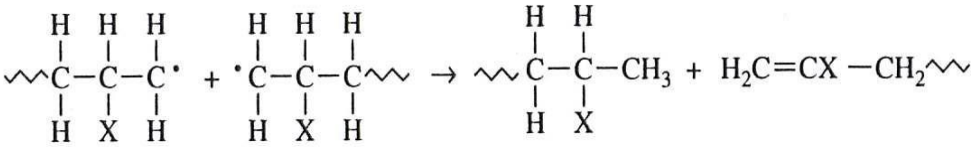
Terminaison :

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

1-combinaison



2-dismutation ou disproportionnement



2.2. Dépolymérisation du polypropylène

La structure chimique du polypropylène, caractérisée par la présence de groupements méthyle latéraux, exerce une influence majeure sur ses mécanismes de dégradation thermique :

- **Effets électroniques et stériques :** Le groupement méthyle stabilise le radical formé lors de l'étape d'amorçage par effet inductif. Parallèlement, il induit un encombrement stérique significatif qui limite l'accessibilité des sites de transfert de chaîne.

- **Réactivité des hydrogènes tertiaires :** Bien que les hydrogènes tertiaires constituent des sites de haute réactivité, la stabilité thermodynamique des radicaux formés en ces points modifie l'équilibre réactionnel global.
- **Cinétique de dégradation :** Il existe une corrélation directe entre la stabilité des radicaux intermédiaires et le mode de dégradation : une stabilité accrue des radicaux favorise le processus de **dépropagation** (ou "dézippage") au détriment des réactions de transfert de chaîne.

En somme, la configuration structurelle du polypropylène oriente préférentiellement la réaction vers une dépolymérisation, ce qui se traduit par un rendement élevé en monomères.

2.3. Dégradation thermique

La dégradation thermique d'un polymère est un phénomène complexe survenant lors d'une exposition à des températures élevées, dont la cinétique est intrinsèquement liée à la stabilité thermodynamique de la structure macromoléculaire considérée. Bien que la dégradation purement thermique soit un phénomène théorique, les processus de dégradation thermochimique sont prédominants en conditions réelles.

L'analyse de la stabilité thermique d'un polymère repose sur trois paramètres critiques :

- **Température plafond (T_c) :** Elle définit l'état d'équilibre thermodynamique entre les processus de polymérisation et de dépolymérisation pour des chaînes possédant au moins une extrémité active. Au-delà de cette température, la dépolymérisation devient thermodynamiquement favorisée.
- **Température de décomposition (T_d) :** Définie comme la température à laquelle la vitesse de décomposition du polymère sous vide atteint 1%. Min^ -1, cette valeur marque le seuil énergétique déclenchant la formation d'extrémités actives radicalaires par scission de chaîne.
- **Température de demi-vie ($T_{1/2}$) :** Elle représente la température nécessaire pour induire une décomposition de 50% de l'échantillon sur une durée de 30 minutes. Ce paramètre est corrélé à l'énergie de rupture de la liaison primaire (E, exprimée en kJ.mol^ -1) par la relation empirique suivante : $T_{1/2} = 1,6\ E + 140$

Tableau 9 : Grandeurs caractéristiques de la dégradation thermique du Polypropylène

Monomère (a)	Volatilisation (b)	Td (c)	$T_{1/2}$ (d)
0.2 - 2	0.069	380	387

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

b) vitesse de volatilisation du polymère à350°C (%min-1)

c) température de décomposition dans le vide

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

La transformation industrielle du polypropylène s'effectue majoritairement à l'état fondu, au-delà de sa température de fusion mais à des niveaux thermiques strictement inférieurs aux températures de décomposition rapportées dans le tableau 6. Néanmoins, ces conditions opératoires ne garantissent pas une stabilité totale de la matrice polymérique. En effet, des phénomènes de dégradation résiduels peuvent survenir, initiés par la formation de radicaux libres, lesquels amorcent ensuite des réactions de dégradation en chaîne, tel qu'illustré dans la figure 3.

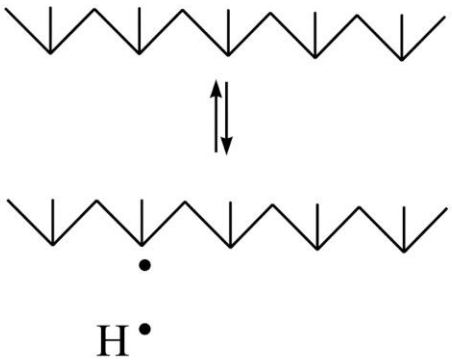


Figure II.3 : La formation radicalaire du polypropylène.

2.4. Dégradation thermique du polypropylène

Le polypropylène isotactique subit préférentiellement une dégradation par rupture de chaîne. Ce mécanisme est principalement induit par la forte réactivité du carbone tertiaire **[37][38]**, dont le rôle dans l'amorçage radicalaire est illustré en figure 9. Parallèlement à cette scission, le polymère est sujet à des réactions secondaires, notamment la formation d'insaturations (liaisons doubles), qui altèrent davantage sa structure moléculaire **[39][40]**.

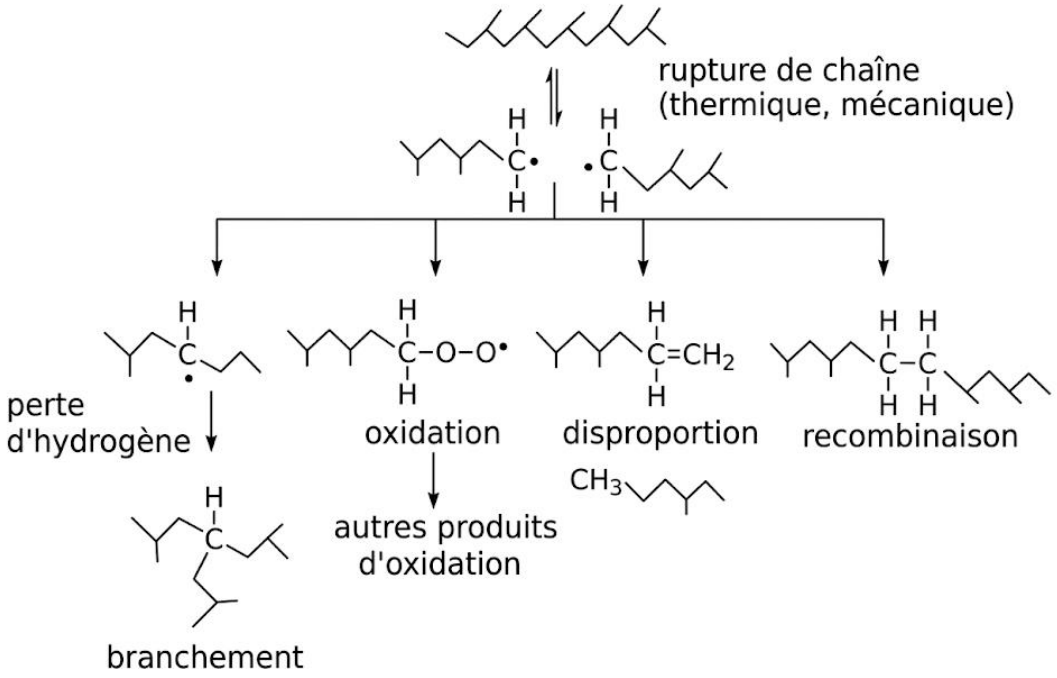
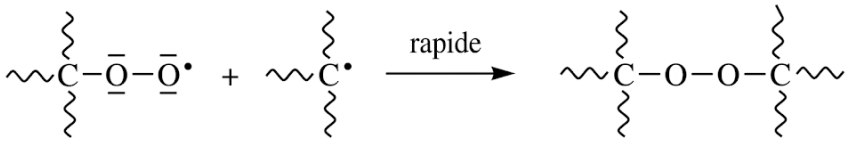


Figure II.4 : Les réactions après traitement thermique du polypropylène.

2.5. Dégradation oxydante

L`oxygène entrant en réaction est pratiquement toujours situé dans les zones amorphes. La vitesse de la dernière réaction « R » varie avec la nature de l`hydrogène arraché, ainsi Rtert > Rsec >Rpri **[35].**

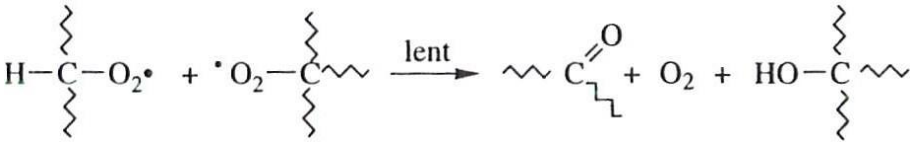
Le radical peroxy peut intervenir dans d`autres réactions :



Où :

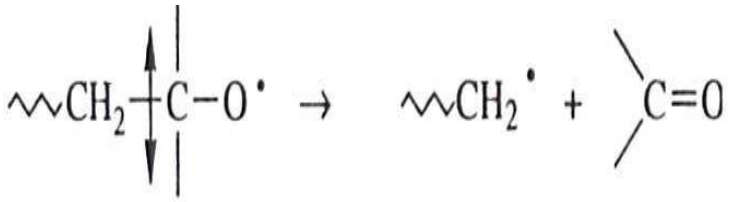


Une partie des radicaux ---C-O• S`additionnent entre eux pour former le peroxyde correspondant ---C-O-O-C---, on a également



La première espèce chimique thermiquement formée dans la plupart des dégradations oxydantes de polymères est le groupe hydroperoxyde qui est très labile car l`énergie de la liaison O-O est très faible.

Les macro-radicaux formés par coupure d`un hydro peroxyde ou d`un peroxyde peuvent arracher un hydrogène sur un des sites réactifs ou subir un clivage β :



2.6. Oxydation thermique du polypropylène

Le processus d'oxydation d'un matériau polymère nécessite l'adsorption initiale de l'oxygène à la surface, suivie de sa diffusion dans la matrice. Au sein des polyoléfines, cette cinétique est fortement dépendante de la morphologie : les régions amorphes présentent une perméabilité et une solubilité à l'oxygène supérieures à celles des domaines cristallins.

La stabilité du polypropylène vis-à-vis de l'oxydation thermique varie considérablement selon sa configuration stéréochimique. Le polypropylène isotactique, caractérisé par une configuration méso prédominante des séquences de monomères, manifeste une sensibilité élevée à la dégradation thermo-oxydative. À l'inverse, la présence de structures racémiques dans les polypropylènes atactique et, plus encore, syndiotactique, semble inhiber significativement ce phénomène. Hatanaka souligne ainsi une stabilité thermo-oxydative accrue pour la configuration syndiotactique par rapport aux variantes atactique et isotactique **[41]**.

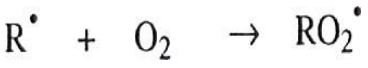
Cette disparité de comportement entre les configurations isotactique et syndiotactique est attribuée à deux facteurs déterminants **[36]** :

- **Différence d'énergie de dissociation :** Une variation de l'énergie nécessaire à la rupture de la chaîne principale.
- **Effets stériques :** Dans la structure syndiotactique, l'alternance de la position des atomes d'hydrogène tertiaires (situés de part et d'autre de la chaîne) entrave la cinétique de scission de la chaîne principale.

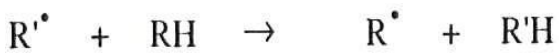
La complexité de la thermo-oxydation des polyoléfines, et particulièrement celle du polypropylène, est accentuée par la présence de résidus issus des catalyseurs de polymérisation. Des études par microscopie UV sur des films obtenus par compression ont mis en évidence le caractère catalytique de ces résidus. Il apparaît que leur influence est régie par la température, laquelle conditionne le mécanisme de décomposition des hydroperoxydes : alors que cette décomposition est purement thermique à haute température, la présence de résidus métalliques permet son activation dès des températures significativement plus faibles **[42]**.

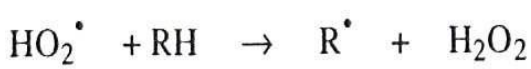
L`oxydation directe par l`oxygène est un processus radicalaire en chaînes :

• Amorçage :

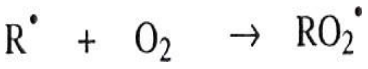


• Amorceur 2fR' :





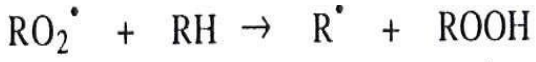
• Conversion des radicaux :

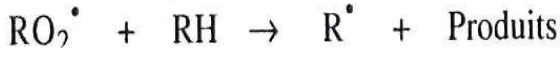


La transformation des radicaux primaires en radicaux peroxyde est extrêmement

rapide.

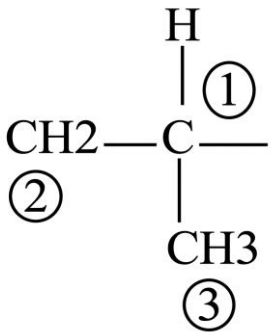
• Propagation :





Chapitre II : Mécanismes de Dégradation du Polypropylène

L'étape limitante de la vitesse de propagation est la réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène de la chaîne polymérique. La sélectivité du site d'attaque oxydative est dictée par les énergies de dissociation des liaisons C-H : les sites présentant les énergies de liaison les plus faibles constituent, par conséquent, les zones de réactivité préférentielle pour l'initiation de l'oxydation.



La réactivité chimique au sein de la chaîne de polypropylène présente une forte sélectivité. La grande majorité des processus radicalaires impliquent prioritairement l'atome d'hydrogène porté par le carbone tertiaire (position 1), tandis que l'arrachement au niveau du groupement méthylène (position 2) demeure secondaire. En revanche, l'abstraction d'hydrogène sur le groupement méthyle (position 3) est négligeable, compte tenu de son énergie de dissociation plus élevée **[36]**.

-Décomposition des Hyperpéroxides et ramification des chaînes :

$$ROOH \rightarrow f(RO^{\bullet} + HO^{\bullet}) + (1 - f)(R''O + H_2O)$$

$$RO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + ROH$$

$$HO^{\bullet} + RH \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$$

-Terminaison

$$R^{\bullet}, RO_2^{\bullet}, \text{etc.} \rightarrow \text{Produits}$$

Outre les étapes élémentaires classiques de la thermo-oxydation, le polypropylène, à l'instar des autres polyoléfines, présente des mécanismes spécifiques. Ceux-ci incluent notamment des étapes de conversion radicalaire consommatrices d'oxygène — favorisant la stabilisation des espèces intermédiaires — ainsi que des processus de ramification (branchement) de la chaîne.

Par ailleurs, les mécanismes de terminaison de la dégradation oxydante demeurent encore partiellement élucidés. Il est néanmoins admis que, au sein des milieux à forte viscosité caractéristiques de l'état solide du polymère, la cinétique de terminaison obéit majoritairement à un ordre monomoléculaire **[35]**.

2.7. Dégradation mécanique

Les transformations chimiques induites par des contraintes mécaniques au sein d'une matrice polymérique couvrent un champ d'étude étendu, que l'on peut scinder en deux catégories principales **[35]** :

- **La mécano-chimie :** Ce terme désigne la rupture intentionnelle de chaînes macromoléculaires sous contrainte mécanique afin de synthétiser de nouvelles structures. Par exemple, le malaxage de polymères au sein d'une extrudeuse permet, par scission et recombinaison radicalaire, la formation de copolymères greffés ou séquencés.
- **La dégradation mécanique :** Ce concept regroupe les phénomènes de dégradation dont les mécanismes initiaux sont souvent complexes ou mal identifiés. Elle englobe diverses manifestations telles que les déformations irréversibles, la microfissuration, la rupture, ainsi que la fatigue sous contrainte dynamique ou statique. Ces phénomènes surviennent lors des étapes de mise en œuvre ou d'utilisation du matériau, particulièrement lorsque celui-ci est soumis à un couplage de contraintes mécaniques et environnementales.

Il convient de noter que la dégradation mécanique s'accompagne fréquemment d'une dissipation thermique (échauffement). Par conséquent, il est souvent ardu de distinguer les contributions respectives de la dégradation thermique et mécanique au sein du processus global ; dans ce contexte, l'analyse chimique des produits de dégradation constitue un outil diagnostic essentiel pour caractériser les mécanismes en présence **[43]**.

2.7.1. Processus de dégradation mécanique

À l'instar des autres modes de dégradation, la scission primaire des chaînes macromoléculaires constitue l'étape cinétique prépondérante de la dégradation mécanique. Toutefois, ce phénomène est systématiquement précédé par des altérations physico-chimiques structurelles spécifiques, incluant la rupture ou la formation de liaisons secondaires, ainsi qu'une modification profonde de la conformation des chaînes et de leur état d'enchevêtrement. À cet égard, Peterlin a modélisé la distribution des contraintes au sein d'un réseau polymérique soumis à une extension, tel qu'illustré dans la figure 5 **[40]**.

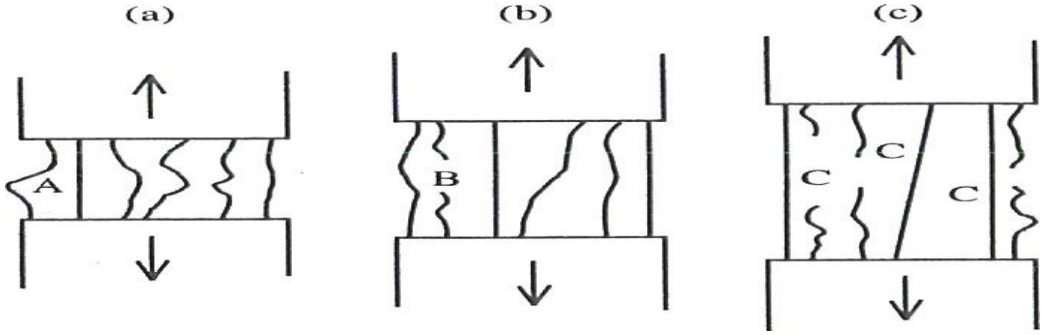


Figure II.5 : Distribution des charges sur les différentes chaînes au cours de l'étirement.

La figure 5 illustre la redistribution progressive des contraintes mécaniques au sein du réseau macromoléculaire :

- **Étape (a) :** La contrainte externe est supportée exclusivement par la chaîne A, qui subit alors une tension maximale.
- **Étape (b) :** Suite à la rupture de la chaîne A, le transfert de charge s'opère vers les chaînes adjacentes (B), qui assurent alors la reprise de la contrainte.
- **Étape (c) :** Après la rupture des chaînes B, la contrainte est transférée aux molécules C, illustrant ainsi le processus séquentiel de transfert de charge jusqu'à la défaillance structurelle du matériau.

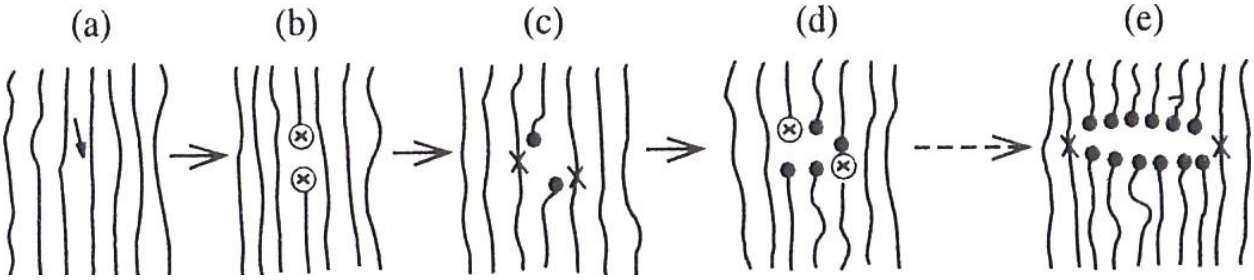


Figure II.6 : Modèle de Zurkov pour la formation de zones de rupture submicroscopique.

(a) : rupture d'une chaîne.

(b) : scission d'une chaîne avec formation de radicaux terminaux X.

(c) : capture d'hydrogène avec formation de groupes terminaux stables et de radicaux intra chaînes X ;

(d) : scission des chaînes porteuses des radicaux transférés en (c)

(e) : formation d'une zone de rupture submicroscopique.

La figure 6 illustre la distribution des contraintes selon le modèle proposé par Zhurkov. Ce modèle postule que la rupture macromoléculaire est initiée par une réaction mécano-chimique localisée, entraînant la scission d'une chaîne et la formation concomitante de deux radicaux libres. Ces entités radicalaires induisent, par des mécanismes de transfert, la rupture séquentielle des chaînes adjacentes.

Une caractéristique notable de ce processus est la cinétique de génération des défauts : alors que le nombre de radicaux libres actifs dans la zone de microfissuration demeure constant (égal à deux), la densité d'extrémités de chaînes augmente de manière exponentielle, témoignant d'une dégradation structurelle progressive **[35]**.

2.7.2. Dégradation durant l'extrusion

L'extrusion constitue l'un des procédés de transformation les plus sévères pour les polymères. La combinaison de forces de cisaillement élevées et de températures de consigne importantes induit une scission simultanée des chaînes macromoléculaires par voies thermique et mécanique, générant des extrémités radicalaires qui amorcent des réactions de propagation en chaîne.

Bien que la mise en œuvre soit réalisée au-dessus de la température de fusion mais en deçà de la température de décomposition nominale, des processus de dégradation persistent durant cette étape critique **[44]** :

- **Dégradation thermique :** Le cisaillement intense généré par friction induit des échauffements locaux pouvant dépasser la température nominale du procédé. Cette accumulation thermique sollicite les liaisons chimiques jusqu'à leur rupture.
- **Dégradation mécanique :** Lorsque la vitesse de déformation imposée aux liaisons chimiques excède la cinétique de relaxation des macromolécules, l'énergie d'activation nécessaire à la rupture des liaisons diminue. Par conséquent, le temps d'induction de la dégradation (ti) est inversement proportionnel à l'intensité des contraintes appliquées.

La synergie de ces mécanismes thermomécaniques, illustrée par la figure 7, conduit inévitablement à une réduction de la masse molaire moyenne, pouvant diviser la masse molaire initiale par un facteur de 2, 4, voire 8 **[45]**.

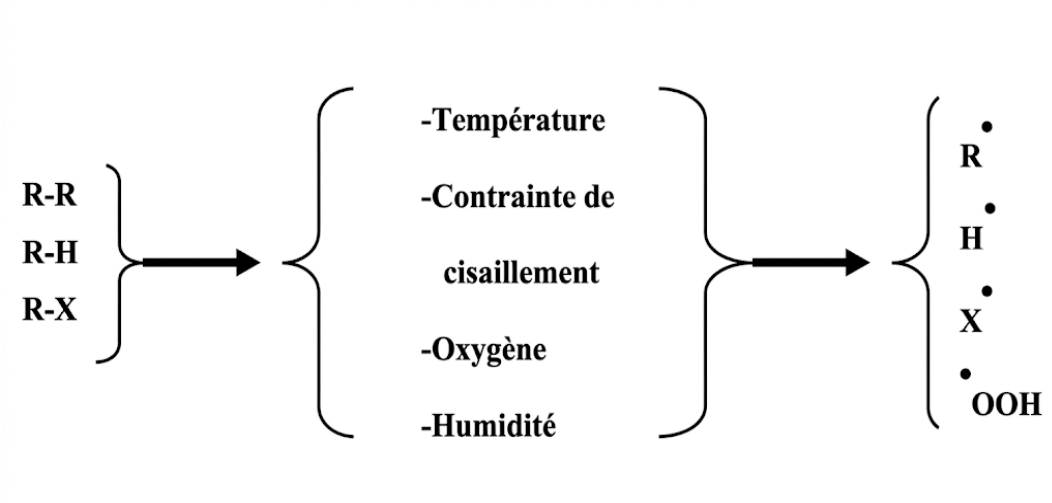


Figure II.7 : Les facteurs affectant la dégradation thermo mécanique.

3. Conclusion

La demande croissante en matériaux organiques, caractérisés par une fiabilité et une performance accrue, impose une approche rigoureuse de la durabilité à chaque étape du cycle de vie du produit, de sa conception à sa mise en œuvre. La dégradation structurelle demeure l'obstacle majeur à la pérennité de ces matériaux, se manifestant par une altération des propriétés physico-chimiques et une perte de l'intégrité moléculaire initiale **[46][47]**.

Cette problématique est particulièrement saillante dans des domaines exigeants tels que le dessalement de l'eau. Dans ce contexte, l'incorporation de charges carbonées, qu'elles soient native's ou fonctionnalisées, offre une stratégie prometteuse pour renforcer les performances mécaniques et la stabilité thermique des matrices polymériques. Cette approche constitue, par ailleurs, le socle de la solution technique proposée dans cette étude pour optimiser le recyclage du polypropylène et pallier les pertes de propriétés induites par les cycles de transformation successifs.

1. Introduction

Assurer la durabilité et la réduction des coûts du PP sans compromettre ses propriétés mécaniques et rhéologiques constitue un objectif majeur en science des polymères. À cette fin, les propriétés physiques, mécaniques et rhéologiques du polypropylène recyclé (rPP) et son utilisation dans différentes structures représentent un sujet de recherche important.

Ces recherches portent généralement sur les propriétés mécaniques et rhéologiques du rPP **[48]** et **[51]**, des mélanges de rPP **[52]** et **[54]** et de ses structures composites **[55]** et **[61]**

Les structures composites de rPP, telles que le composite rPP/cellulose microcristalline **[56]**, le composite rPP/farine de bois d'hévéa **[57]**, le composite rPP/bois **[58]**, le composite rCF / (rPP + polypropylène greffé à l'anhydride maléique) **[59]**, le composite rCF/rPP **[60]** et le composite rPP/chanvre **[61]**, présentent des propriétés supérieures à celles du PP pur en termes de traction, de flexion et de fluage.

Aurrekoetxea et al. **[48]** ont étudié les effets du recyclage sur la microstructure et les propriétés mécaniques du PP isotactique.

Ils ont déterminé que la viscosité à l'état fondu est le principal paramètre affecté par le recyclage, en raison de la diminution de la masse moléculaire.

Le PP recyclé présente une vitesse de cristallisation, une cristallinité et une température de fusion à l'équilibre supérieures à celles du PP vierge.

Le module d'élasticité et la limite d'élasticité augmentent avec le nombre d'étapes de recyclage, tandis que l'allongement à la rupture et la ténacité diminuent.

Rogueda-Berriet et al. **[49]** ont mené une étude sur les effets du processus de recyclage sur le comportement mécanique du polypropylène (PP)/élastomère, chargé et non chargé de particules de talc. Ils ont appliqué différents tests tels que la traction (faible et grande déformation), la flexion et le fluage.

Les résultats des tests de fluage ont montré que la vitesse d'impact était moins importante avec le polymère chargé de talc. Stoian et al. **[50]** ont étudié l'amélioration de la stabilité thermique et de la transformabilité à l'état fondu du PP recyclé.

Des mélanges de déchets de PP et de PP vierge ont été préparés et l'effet des déchets de PP sur les propriétés thermiques et mécaniques a été étudié. Tous les mélanges de polymères ont présenté une meilleure stabilité thermique que le PP vierge.

Leurs résultats recommandent les mélanges contenant 30 à 50 % de PP vierge pour le recyclage des déchets de PP issus du raphia dans des applications hautes performances. Szpieg et al. **[51]** ont développé et caractérisé un matériau composite constitué de polypropylène modifié par greffage d'anhydride maléique et de CFR entièrement recyclé. Le comportement viscoélastique

du matériau présentait une tendance linéaire tandis que la déformation viscoplastique suivait une loi de puissance.

De plus, les résultats des essais de traction à vitesse de contrainte constante étaient compatibles avec le modèle de matériau, même au voisinage de la contrainte de rupture. Zdiri et al. **[62]** ont étudié l'effet du renforcement du PP recyclé par l'ajout de nanoparticules.

Différentes nanocharges, telles que $CaCO_3$, SiO_2, carbone et nanotubes de carbone (CNT), ont été incorporées à la structure du rPP. Il en ressort que ces nanocharges peuvent avoir un effet positif sur le rPP, notamment en améliorant ses propriétés mécaniques et rhéologiques.

Dans cette étude, l'effet du recyclage sur les propriétés mécaniques et rhéologiques d'un homopolymère de PP de deux masses moléculaires différentes a été étudié.

Les résultats sont présentés comparativement pour le PP vierge et pour chacune des formes recyclées. Cette étude permettra de mieux comprendre les propriétés mécaniques et de fluage du PP de différentes masses moléculaires au cours de son processus de recyclage.

2. Matériel et Méthode

2.1. Matériau

Deux homopolymères de polypropylène isotactique de qualité industrielle ont été utilisés dans cette étude.

Leurs indices de fluidité à l'état fondu (MFI) étaient respectivement de 11 g/min et 2,5 g/min. Ces deux échantillons seront désignés par PP3 (210 000 g/mol) et PP4 (300 000 g/mol) dans la suite de cette étude.

2.2. Méthode

Afin de simuler le processus de recyclage, l'homopolymère de polypropylène vierge a été soumis à cinq cycles d'extrusion et de granulation.

Les échantillons ont été préparés dans une extrudeuse synchrone à double vis équipée d'un granulateur.

La vis avait un diamètre de 16 mm et un rapport L/D de 40. Le profil de température était de 185–220–230–240 °C, de la zone d'alimentation à la filière.

Tous les granulés ont été séchés à l'étuve à 60 °C pendant 24 h avant la mise en œuvre. Propriétés rhéologiques et de tension à l'état solide, poids moléculaires et distribution des poids moléculaires (en termes d'indice de polydispersité - (PDI)) des échantillons mesurés (ou calculés) après chaque étape.

Les essais rhéologiques ont été réalisés à l'aide d'un rhéomètre oscillatoire dynamique rotatif à plateaux parallèles de 25 mm de diamètre.

Les mesures ont été effectuées à 200 °C, avec un écartement interplanaire de 1000 µm. Un essai de balayage de déformation dynamique a d'abord été réalisé sur les échantillons afin de déterminer leur domaine viscoélastique linéaire (DVL). Un essai de balayage de fréquence a ensuite été effectué entre 600 et 0,1 rad/s à une déformation correspondant à 1 % du DVL. Par ailleurs, des essais de fluage à l'état solide ont été menés sous une contrainte constante de 5 MPa.

Un essai de traction a été appliqué conformément à la norme ASTM 882-02 à différentes températures (30, 40 et 50 °C) pour chaque échantillon, à l'aide d'un rhéomètre rotatif hybride équipés des mors de traction.

Les essais ont été réalisés à une vitesse de 3 mm/min jusqu'à un allongement de 100 %. L'analyse mécanique dynamique (DMA) en mode tension a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre hybride à une fréquence de 1 Hz à une température comprise entre 30 et 200 °C avec une vitesse de chauffage de 3 °C/min.

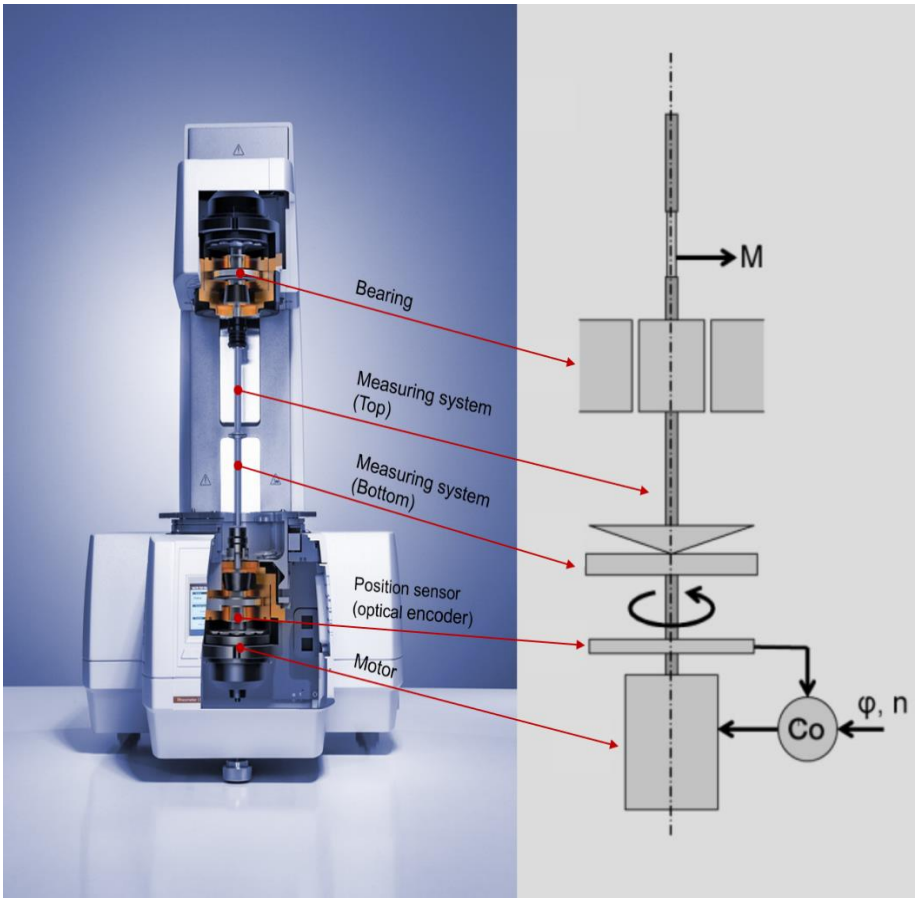


Figure III 1 : Rhéomètre oscillatoire dynamique rotatif (25 mm).

3. Résultats et discussion

Les figures 1a et 1c, ainsi que les figures 1b et 1d, présentent respectivement G'-ω et G"-ω. Les deux modules diminuent dans tous les échantillons avec la diminution de la fréquence angulaire. Cette diminution s'explique par les caractéristiques de relaxation des chaînes polymères. La valeur plus élevée du module aux hautes fréquences est due au comportement rigide des chaînes polymères non réorganisées. À l'inverse, la faible valeur du module aux basses fréquences est due à la déformation visqueuse, plus marquée lors de déformations prolongées.

On observe également sur les graphiques que les modules diminuent à chaque cycle de recyclage. Cette différence est particulièrement visible aux basses fréquences. Enfin, la réduction des modules est plus importante lors du premier cycle de recyclage que lors des cycles précédents, et la valeur de G', indicateur des propriétés élastiques, diminue davantage que celle de G". De ce point de vue, on peut conclure que la capacité des matériaux à stocker l'énergie de manière élastique lors de ces cycles est limitée. La déformation diminue à chaque cycle de recyclage et le caractère visqueux s'accentue.

La figure 2 présente l'évolution de la masse moléculaire et de l'indice de polydispersité (PDI), calculés à partir des résultats du test de balayage de fréquence modélisé au cours du recyclage. L'évaluation de la variation de la masse moléculaire montre une diminution à chaque cycle, particulièrement marquée lors du premier recyclage. De plus, l'absence de résistance mécanique suffisante pour la fabrication d'un film après le troisième recyclage suggère que les PP recyclés ne conviennent pas aux applications cinématographiques lorsque la masse moléculaire (Mw) descend en dessous d'environ 70 000 g/mol. Enfin, l'analyse de la distribution des masses moléculaires dans les chaînes polymères, à travers le paramètre PDI (Mw/Mn), révèle une diminution du PDI à chaque recyclage, même pour différents dérivés de PP, après le troisième recyclage.

La figure 3 illustre le comportement de la viscosité en fonction du taux de cisaillement. La viscosité diminue avec le nombre de recyclages, du fait de la diminution de la masse moléculaire des échantillons. On observe également un comportement newtonien. La plage de vitesses de cisaillement des échantillons s'élargit avec le processus de recyclage, probablement en raison d'une diminution de l'indice de polydispersité (PDI).

Les résultats des essais de fluage des échantillons sont présentés sur la figure 4. Seuls les échantillons de PP-3 issus du premier et du deuxième recyclage ont pu être testés, les autres échantillons recyclés, N’ayant pas permis la formation d'un film polymère stable. Aucune zone de fluage tertiaire n'a été observée, les essais ayant été réalisés dans le domaine viscoélastique linéaire. La comparaison des valeurs de déformation maximale montre que les échantillons de polypropylène recyclé présentent généralement une déformation maximale inférieure à celle des échantillons vierges. Dans le cas du PP-3, la première forme recyclée présente une valeur de déformation maximale légèrement supérieure à celle de l'échantillon d'origine. Ce comportement pourrait s'expliquer par une orientation moléculaire insuffisante de la première forme recyclée,

empêchant une cristallinité optimale. Par conséquent, la déformation est plus importante que celle du PP-3 d'origine. En revanche, les autres formes d'échantillons présentent une déformation moindre, leur structure moléculaire se réorientant après chaque recyclage, ce qui entraîne une augmentation de leur cristallinité. Il existe une relation inversement proportionnelle entre la cristallinité et la déformation maximale.

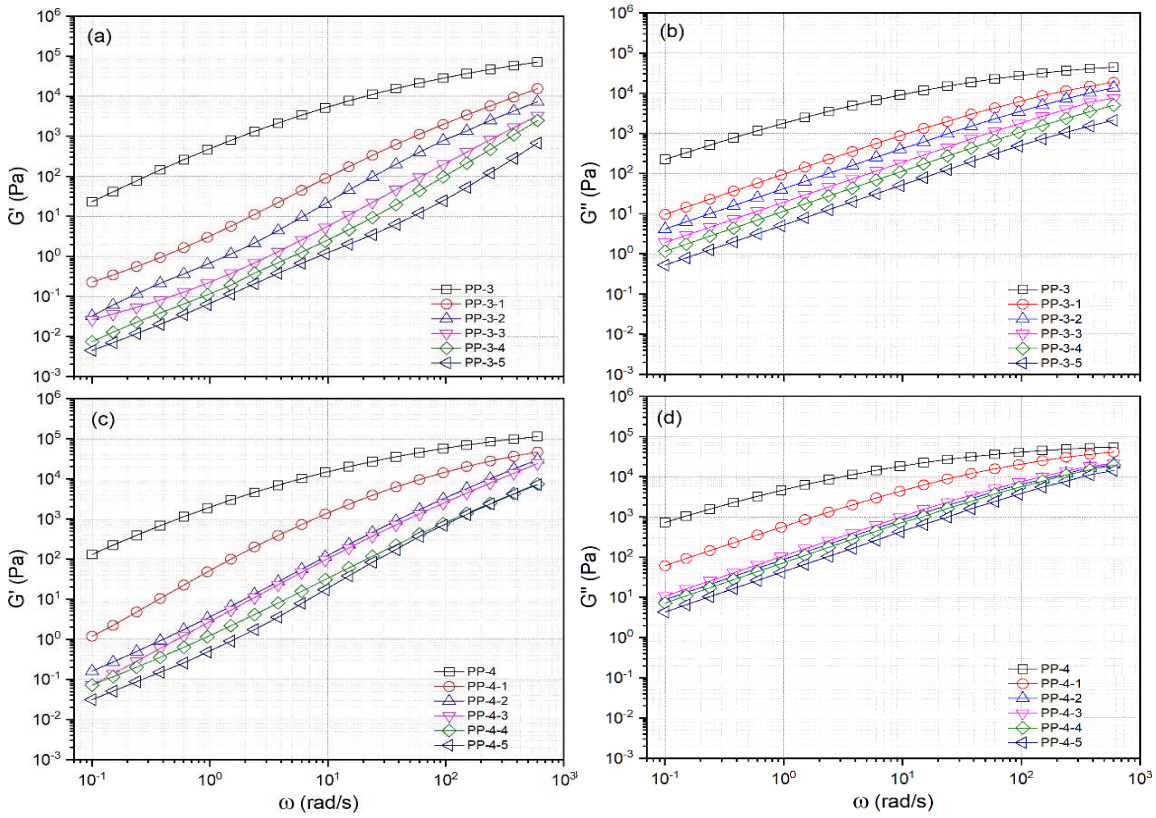


Figure III 2 : Graphiques G'-ω et G"-ω des PP purs et recyclés. **[63]**

Pour cette figure, vous pouvez écrire :

G′ = f(ω) et G″ = f(ω)

Si vous souhaitez distinguer chaque sous-figure :

- **(a) G′ = f(ω) pour les PP-3**
- **(b) G″ = f(ω) pour les PP-3**
- **(c) G′ = f(ω) pour les PP-4**
- **(d) G″ = f(ω) pour les PP-4**

Avec **ω (rad/s)** représentant la fréquence angulaire.

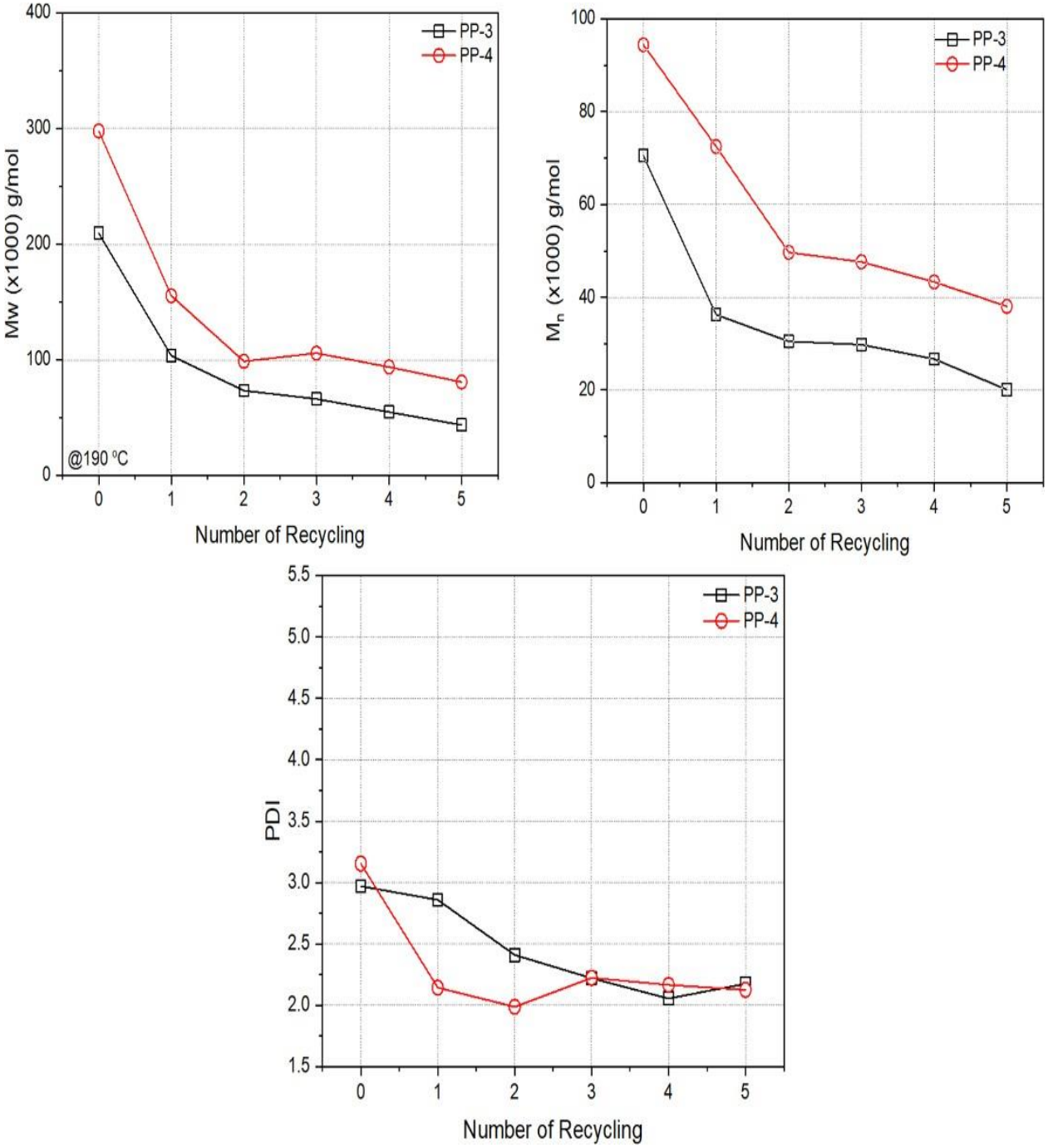


Figure III 3 : Les valeurs de Mw, Mn et PDI varient en fonction du nombre de cycles de recyclage. **[62]**

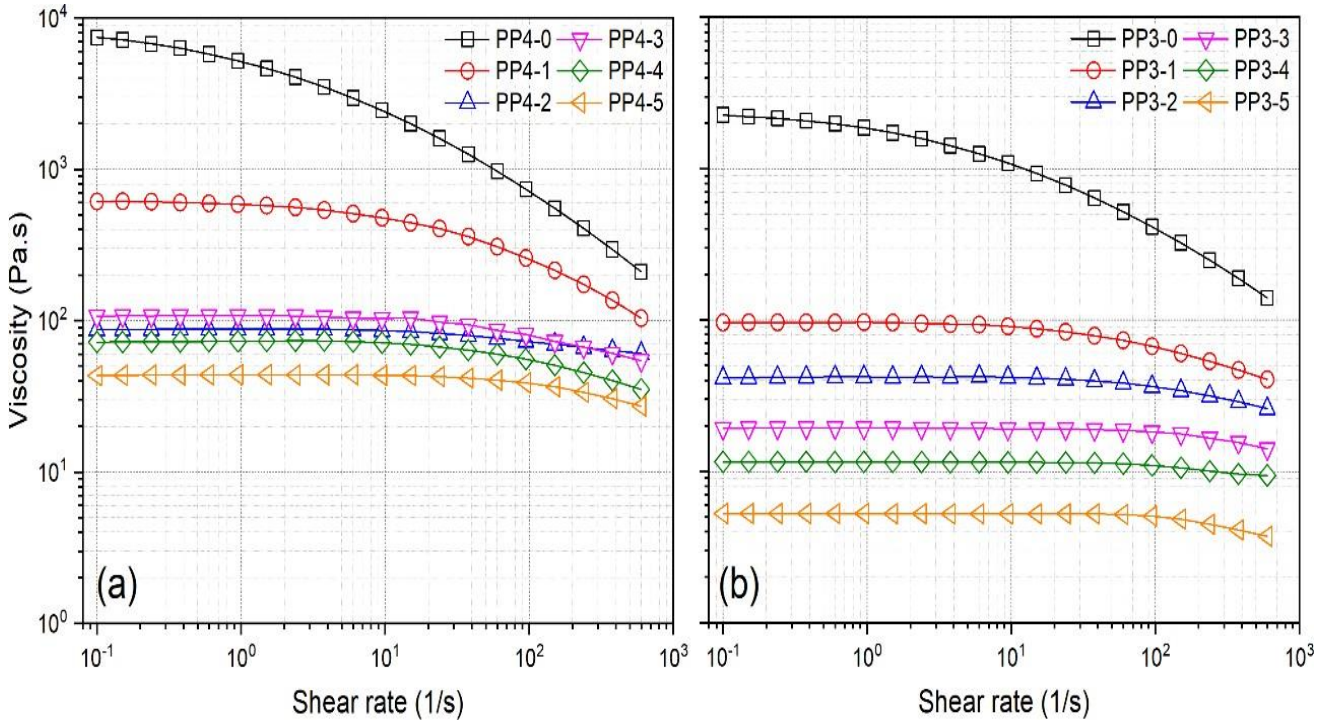


Figure III 4 : Propriétés rhéologiques des PP purs et recyclés. **[62]**

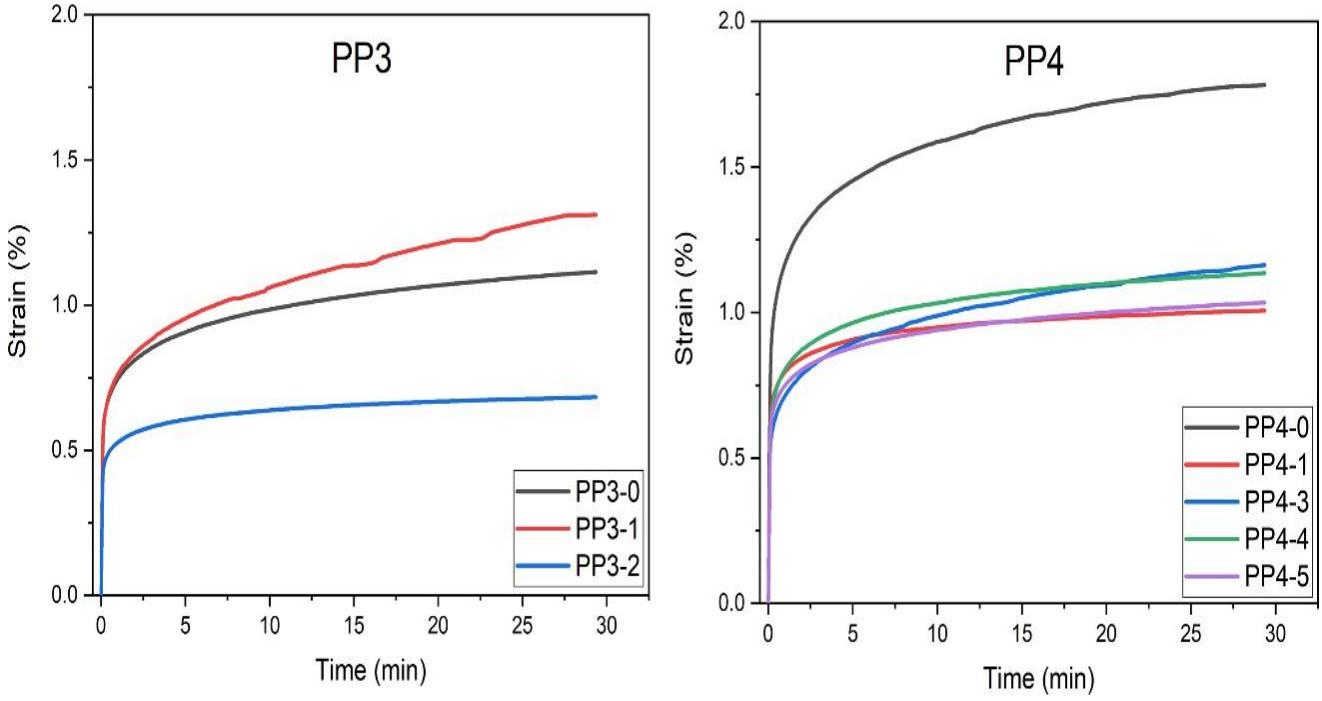


Figure III 5 : Résultats du test de fluage des PP purs et recyclés. **[63]**

Chapitre III : Effet du recyclage sur les propriétés du Polypropyléne

Le tableau 1 résume les résultats des essais de traction des échantillons à 30 °C. Les valeurs de déformation à la rupture des échantillons peuvent être comparées afin de comprendre leur comportement mécanique à chaque étape. Les échantillons de PP de faible masse moléculaire, recyclés 4 et 5 fois, n'ont pas pu être testés en raison de leur extrême fragilité. En revanche, le PP de masse moléculaire élevée a pu être testé et a conservé son élasticité même après cinq recyclages. On observe dans le tableau 1 que le module d'élasticité du PP4 augmente avec le nombre de recyclages. Ce comportement peut s'expliquer par le fait que les chaînes polymères du PP4 peuvent s'organiser de manière optimale. Ainsi, le PP de masse moléculaire élevée peut être considéré comme plus respectueux de l'environnement car il résiste à un plus grand nombre de recyclages sans altérer ses propriétés mécaniques.

Les figures 5 et 6 présentent les courbes contrainte-déformation pour chaque polymère aux températures de 30, 40 et 50 °C. Comme mentionné précédemment, le PP3 est devenu si fragile après trois recyclages qu'il n'a pas pu être testé. Le comportement mécanique du PP3 est cohérent avec le nombre de recyclages. Son comportement élastique diminue avec le nombre de recyclages. Comme prévu, son comportement devient plus visqueux avec l'augmentation du nombre de recyclages. La figure 6 montre que le PP4 conserve ses propriétés élastiques à haute température. Ce comportement est dû à sa structure de masse moléculaire élevée, qui lui permet de maintenir son agencement de chaînes même à des températures supérieures à la température ambiante. Les polymères recyclés présentent de meilleures caractéristiques que leurs formes vierges grâce à la recristallisation de leur structure après chaque recyclage. Cette recristallisation leur confère une rigidité et une résistance à la traction supérieures à celles du polymère vierge. Il a été constaté que les propriétés élastiques des échantillons présentés sur la figure 2 disparaissaient après leur deuxième recyclage. Cependant, les figures 5 et 6 montrent une amélioration du comportement élastique, notamment pour le PP4. Cette différence s'explique par les tests et les formes des échantillons. Lors des essais de traction, les échantillons étaient sous forme de films et soumis à une force de traction. Grâce à la recristallisation et à la réorientation de leurs chaînes polymères, les échantillons ont pu présenter une résistance accrue.

La figure 7 présente l'évolution du module de conservation en fonction de la température pour le PP3 et le PP4. Les échantillons de PP3 recyclés quatre et cinq fois n'ont pas pu être testés en raison de leur forte cristallinité. Le module de conservation du PP3 reste stable jusqu'à son troisième recyclage. On observe une diminution de la valeur du module à partir du troisième échantillon recyclé, jusqu'à environ 90 °C. Au-delà de cette température, tous les échantillons, purs et recyclés, présentent un comportement similaire, car la structure cristalline se dégrade et leur comportement devient totalement visqueux. En revanche, le PP de haut poids moléculaire (PP4) ne présente pas de dégradation importante ni de diminution significative du module, car il conserve ses propriétés élastiques même après cinq recyclages. Une échelle a été ajoutée au graphique du PP4, car les six courbes sont très proches. L'analyse du second détail du graphique du PP4 permet de conclure qu'il existe une légère différence entre le PP4 recyclé cinq fois et les autres, due à l'augmentation de la cristallinité. Les températures de fusion des échantillons ont été déterminées

à partir des graphiques de la figure 7. La température de fusion correspond au point où l'on observe une chute brutale du module de conservation. Ainsi, les températures de fusion des échantillons PP3 et PP4 sont respectivement de 160 °C et 175 °C.

Tableau 10 : Résultats des essais de traction des échantillons à 30 °C **[62]**

Exemple de code	E' (MPa)	Contrainte ultime (MPa)	Déformation à la rupture (%)
PP-3	7.4	19.7	Non
PP-3-1	6.78	20.43	12.18
PP-3-2	7.07	19.2	6.88
PP-3-3	5.43	7.53	1.92
PP-4	6.53	14.94	Non
PP-4-1	6.91	16.06	Non
PP-4-2	7.58	20.09	Non
PP-4-3	7.61	15.2	Non
PP-4-4	7.64	18.52	Non
PP-4-5	8.52	13.18	13.3

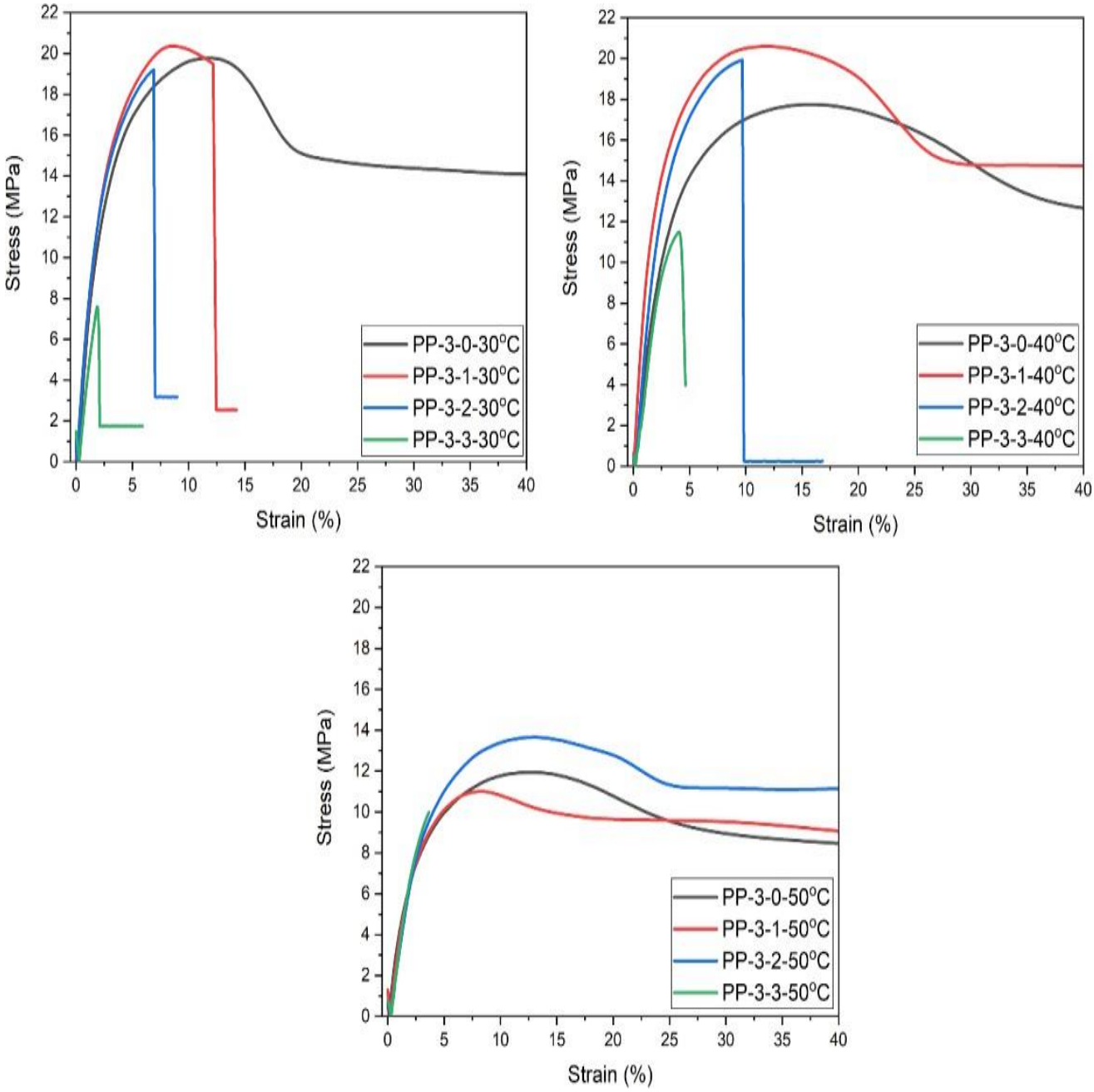


Figure III 6 : Résultats des essais de traction de l'échantillon PP3 pour chaque recyclage à différentes températures. **[62]**

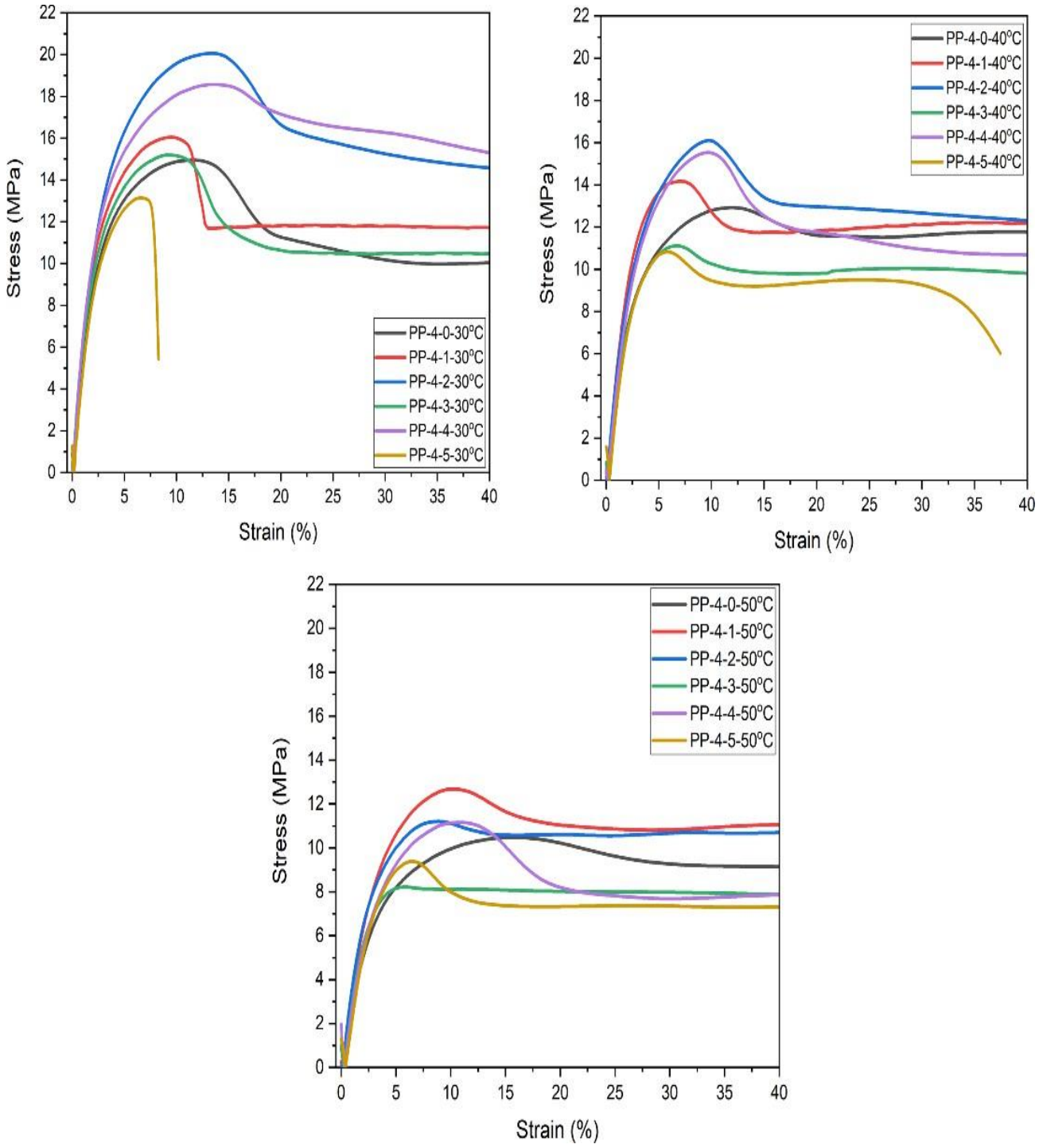


Figure III 7 : Résultats des tests de traction de l'échantillon PP4 pour chaque recyclage à différentes températures. **[63]**

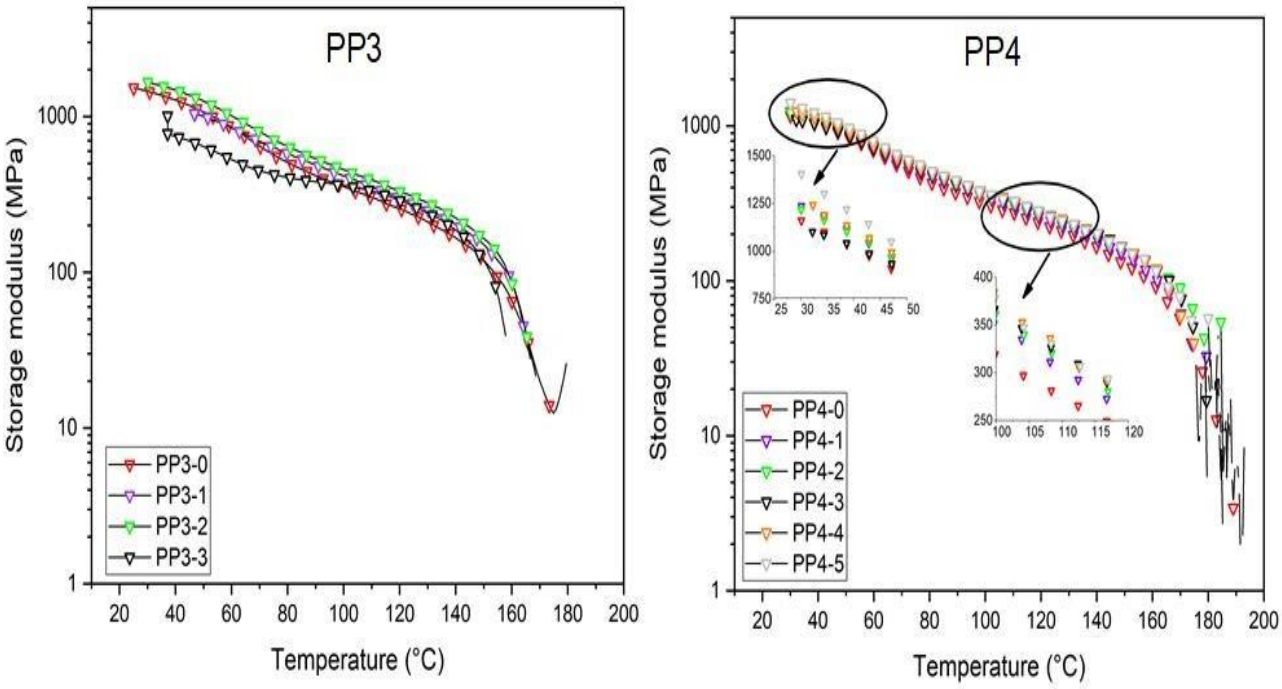


Figure III 8 : Résultats des tests DMA des échantillons PP3 et PP4 pour chaque recyclage à différentes températures. **[63]**

4. Conclusion

Les résultats de cette étude montrent que le polypropylène (PP) de masse moléculaire élevée présente de meilleures caractéristiques en termes de propriétés mécaniques et rhéologiques. Avec l'augmentation du nombre de recyclages, les échantillons présentent une fragilité accrue due à une cristallinité plus élevée. Malgré cela, les échantillons de masse moléculaire élevée résistent mieux à la charge, même après quatre ou cinq recyclages.

Ces résultats offrent une nouvelle perspective sur les enjeux environnementaux. Par exemple, l'utilisation d'un polypropylène de masse moléculaire supérieure à une valeur définie pourrait être une condition nécessaire pour permettre plusieurs cycles de recyclage.

Conclusion Générale

Le polypropylène (PP) joue aujourd'hui un rôle essentiel dans de nombreux secteurs industriels grâce à ses propriétés mécaniques remarquables, sa faible densité, sa bonne résistance chimique et sa facilité de transformation. Cependant, l'augmentation spectaculaire de la consommation de plastique a engendré l'accumulation d'énormes quantités de déchets, posant un défi environnemental majeur. Dans ce contexte, le recyclage du polypropylène constitue une solution cruciale pour réduire l'impact environnemental des déchets plastiques et préserver les ressources naturelles.

Notre contribution a porté sur l`étude des propriétés du polypropylène vierge et recyclé, ainsi que les différents mécanismes de dégradation susceptibles de se produire lors de la transformation et du recyclage. Une analyse exhaustive de la littérature scientifique a été menée afin de présenter les propriétés générales du polypropylène, ses propriétés physiques, thermiques, mécaniques, électriques et chimiques, ainsi que les différentes méthodes de recyclage utilisées dans l'industrie des polymères.

L'étude a également révélé que le polypropylène subit plusieurs types de dégradation, notamment thermique, oxydative et mécanique. Ces phénomènes entraînent principalement la rupture des longues chaînes moléculaires, ce qui conduit à une diminution de la masse molaire et à une modification significative des propriétés du matériau. Les contraintes thermiques et mécaniques appliquées lors des procédés d'extrusion et de recyclage accélèrent ces mécanismes de dégradation.

Les résultats expérimentaux ont mis en évidence l'impact direct de multiples cycles de recyclage sur les propriétés rhéologiques, mécaniques et viscoélastiques du polypropylène. Un nombre croissant de cycles de recyclage entraîne généralement une diminution de la résistance mécanique et une modification du comportement rhéologique du matériau. Les essais de traction, les analyses DMA et les mesures rhéologiques ont confirmé que les performances du polypropylène recyclé dépendent fortement des conditions de traitement et du degré de dégradation du matériau.

Malgré cette dégradation progressive, les résultats montrent que le polypropylène recyclé conserve des propriétés acceptables pour de nombreuses applications industrielles, notamment lorsque les paramètres de traitement sont correctement maîtrisés. Par conséquent, le recyclage mécanique du polypropylène apparaît comme une solution efficace, économique et respectueuse de l'environnement pour valoriser les déchets plastiques tout en réduisant la consommation de matières premières initiales.

Enfin, cette étude ouvre des perspectives prometteuses pour les recherches futures, notamment l'amélioration de la stabilité thermique du polypropylène recyclé par l'ajout d'additifs et de stabilisants, le développement de nouveaux composites à base de polypropylène recyclé et l'optimisation des procédés de recyclage afin d'améliorer les performances finales du matériau. Ces travaux contribueront au développement durable et à une meilleure gestion des déchets plastiques dans les applications industrielles futures.

Références bibliographiques

[1] Karger-Kocsis, Jozsef, éd. Polypropylène : une référence de A à Z. Vol. 2. Springer Science & Business Media, 2012

[2] Karian, Harutun, ed. Handbook of polypropylene and polypropylene composites, revised and expanded. CRC press, 2003.

[3] Tripathi, Devesh. Practical guide to polypropylene. iSmithers Rapra Publishing, 2002.

[4] Busico, Vincenzo et Roberta Cipullo. "Microstructure du polypropylène." Progress in Polymer Science 26.3 (2001): 443-533

[5] Karger-Kocsis, József, and Tamás Bárány. "Polypropylene handbook." Switzerland: Springer Nature (2019).

[6] Maier, Clive, and Theresa Calafut. Polypropylene: the definitive user's guide and databook. William Andrew, 1998.

[7] Mittal, V. (2018). Polypropylene: Structure, blends and composites. William Andrew Publishing

[8] Rosato, Dominick V. Plastics engineered product design. Elsevier, 2003.

[9] Parameswaranpillai, Jyotishkumar, et al. Handbook of epoxy blends. Springer International Publishing, 2017.

[10] Z. Wei, W. Zhang, C. Guangyi, J. Liang, S. Yang, P. Wang. « Crystallization And Melting Behavior of Isotactic Polypropylene Nucleated with Individual and Compound Nucleating Agents ». Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.102, p 775-783,2010.

[11] A. J. Peacock. « Handbook Of Polyethylene: Structures, Properties and Applications », Marcel. Dekker, New York, 2001.

[12] D. Li, Y. You, R. Li, X Deng. « Effects Of Nanometer-TiO2 Surface Modification and Concentration on The Mechanical Performances of Polypropylene/Polyamide Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene Composite », Journal of Reinforced Plastics and Composites, Vol.32, p 1807-1820, 2013.

[13] J.P.Trotignon, J.Verdu, A.Dobraczynski, M. Piperaud. « Précis De Matières Plastiques : Structure, Propriétés, Mise En OEuvre, Et Normalisation », Nathan, Paris, 1996.

[14] J.Reault. « Les Polymères Solides », Cépadués, Paris, 2002.

[15] https://www.researchgate.net/publication/395422427_Polymeres_semi-cristallins_-Cas_du_polypropylene_PP_et_du_polyethylene_haute_densite_PEHD_11_Polymeres_semi-cristallins

[16] U. Pagga, D.B. Beimborn, M. Yamamoto. Biodegradability and compostability of polymers-test methods and criteria for evaluation. J. Environ. Polym. Degrade. Vol 4 No 3 (1996) 173-178

[17] S. Kinzy, R. Falcone, « Thermogravimétric analysis of polymers », In: H. Labo and J. V. Bonilla (Ed.), Handbook of lastics Analysis, Marcel Dekker, New York, (2003).

[18] Jean Pierre Mercier Ernest maréchal, « Chimie des Polymères », vol. 13, chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993

[19] U. Bach, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissö, M. Grätzel. « Solid-State Dye-Sensitized Mesoporous TiO2 Solar Cells with High Photon-To-Electron Conversion Efficiencies», Nature, Vol. 395, p 583-585, 1998.

[20] Mary Beth Shriver, Kurt Beiter and Kos Ishii, "Characterisation of recycled Injection molded plastics for material life-cycle analysis", SPE ANTEC Proceedings, May, 1994.

[21] A. Colbeaux, "Compatibilisation de mélanges PP/PE par extrusion réactive", thèse de doctorat. Laboratoire des Matériaux Macromoléculaire de l'INSA de Lyon. 2001

[22] Alexandre Thomas, bretagne-energie.fr 2021, Recyclage du polypropyléné, https://www.bretagne-energie.fr/materiaux/recyclage-plastique-polypropylene-pp/ consulté le 28/03/2023 à 22h 15 min

[23] Patrick Di Marco,Charles F. Eubanks and Kos Ishii, "Compatibility Analysis of Product Design for Recyclability and Reuse", ASME Computers In Engineering Conference, Ohio State University, 1994, p105-112.

[24] Ehring J.R.," Plastic Recycling Products and Processes", Ed.Carl Hanser : New York, 1992,

[25] Papaspyrides C., D. Poulakis J.G., "The Polymeric Materials Encyclopedia", Salamone J.C.Ed., 1996, p7403.

[26] Desarnaults J., "Plastic Waste Recovery-Objectives for the Year 2002", ELF Atochem.

Recycle, Environnemental Technologies Davos, 1995.

[27] Bockhom H., Hornung A., et Hornung U., "Stepwise Pyrolisis for recycling of plastic mixtures", Macromolecular symposia, 1998, vol. 135, p35-41.

[28] Guy L., « Contribution au recyclage des Polyéthylenes par une thermolyse Ménagée en solution : Controles, Mécanismes et Valorisation ». Thèse d'Etat de l'Université Claude

Bernard-Lyon, 1997, p182.

[29] T. Kossentini Kallel, « Etude de mélanges PE/PS : Contribution au recyclage ». Thèse d'Etat de l'Institut national des Sciences Appliquées de Lyon, 2003, p8.

[30] Centre National du Recyclage, « Les emballages plastiques : de la fabrication à la valorisation », Rapport1999, p18.

[31] G. Edward, M. O'shea, G. Peeters, K. Thomson, A. Postona and R. Rosu, "Creating new recycling options for post-consumer bottle grade HDPE ", Cooperative Research Center for Polymers, Report N°CRC-P-TR-032, 2001.

[32] G.Tetris, "Degradation of polyolefines during various recovery processes", Macromolecular symposia, 1999, vol.144, p471-479

[33] P. Miller, "Linearity and nonlinearity of mechanical properties in blends of virgin and recycled HDPE", Journal of Applied Polymer Science, vol 82(14), 3505 – 3512, 2001.

[34] https://www.scribd.com/document/689074463/Incineration-Et-Recyclage-Des-Dechets

[35] Jean Pierre Mercier Ernest maréchal, « Chimie des Polymères », Vol .13, chap.10, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes ,1993.

[36] J.Verdu, " Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux" , Techniques de l'Ingénieur,

[37] T. Hatanaka, M. Toreno, "Thermo-oxidative degradation of molten state polypropylene with a variety of tacticity", Materials life, vol.9, p.180 (1997)

[38] S. Moss, H. Zweifel, "Polymer Degradation and Stability",1989, 25, p217.

[39] W.W. Wright, Macromolecular Chemistry, 1982, 2, p305

[40] A. Peterlin, J.Polym. Sci. C32, 297, (1971) in [1]

[41] T. Hatanaka, "Investigation of the mechanisme of thermo-oxidative degradation of polypropylene with a variety of primary structures" IUPAC,37th international symposiumof macromolecules (1998)

[42] A.Hamidi, S.Halim Hamid, "Handbook of polymer degradation" New York Marcel Dekker , p292,295, 2000

[43] Bonte, Y. and Schweda, R., "Polypropylene [PP] ", Kunststoffe Plast Europe, v.91(10), p. 262-266, 2001

[44] C.N. Kartalis, C.D. PaPasPyrides, R. Pfaender, K.Hoffmann , H.Herbst, " Closed- loop recycling of postulated PP-filled garden chairs using the restabilization technique", Journal of Applied Polymer Science, 1999, Vol.73 N°9, p1775.

[45] R.J.Wrozynski, M.Rubinsztajn, R.A. Potyrailo, "Evaluation of process degradation of polymer formulations utilising high throughput preparation dual analysis methods"

Macromolecular rapid communication, vol 25, issue 1, p264-269,2004

[46] C. Christiani, C. Kason, R. Shishoo, "The effect of reprocessing of polypropylene on fiber spinning", Journal of appl. pol. Sc., vol.73, p.1859-1867, (1998)

[47] L. Incarnato, P. Scarfato, D.Acieno, "Rheological and mechanical properties of recycled polypropylene", Polm. Eng. Sc., vol.23, p. 463 (1999)

[48] Aurrekoetxea, J., Sarrionandia, M.A., Urrutibeascoa, I. (2001). Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene, *Journal of Materials Science*, 36, 2607-2613.

[49] Rogueda-Berriet, C., Bahlouii, N., Pessey, D., Rémond, Y. (2011). Mechanical Behavior of Recycled Polypropylene Composites Under Tensile, Bending, and Creep Loading: Experimental and Modeling, *Journal of Engineering Materials and Technology*, 133 (3), 1-7.

[50] Stoian, S.A., Gabor, A.G., Albu, A.M., Nicolae, C.A., Raditoiu, V., Panaitescu, D.M. 2019. Recycled polypropylene with improved thermal stability and melt processability, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138 (4), 2469-2480.

[51] Incarnato, L., Scarfato, P., Acierno, D. (1999). Rheological and Mechanical Properties of Recycled Polypropylene, *Polymer Engineering and Science*, 39 (4), 749-755.

[52] Brachet, P., Hoydal, L.T., Hinrichsen, E.L., Melum, F. (2008). Modification of mechanical properties of recycled polypropylene from post-consumer containers, *Waste Management*, 28, 2456-2464.

[53] Zander, N.E., Gillan, M., Burckhard, Z., Gardea, F. (2019). Recycled polypropylene blends as novel 3D printing materials, *Additive Manufacturing*, 25, 122-130.

[54] Matei, E., Rapa, M., Andras, A.A., Predescu, A.M., Pantilimon, C., Pica, A., Predescu, C. (2017). Recycled Polypropylene Improved with Thermoplastic Elastomers, *International Journal of Polymer Science*, 2017, 1-10.

[55] Szpieg, M., Wysocki, M., Asp, LE. (2011). Mechanical performance and modelling of a fully recycled modified CF/PP composite, *Journal of Composite Materials*, 46 (12), 1503-1517.

[56] Zulkifli, N.I., Samat, N., Anuar, H., Zainuddin, N. (2015). Mechanical properties and failure modes of recycled polypropylene/microcrystalline cellulose composites, *Materials and Design*, 6956, 114-123.

[57] Homkhiew, C., Ratanawilai, T., Thongruang, W. (2014). Time–temperature and stress dependent behaviors of composites made from recycled polypropylene and rubberwood flour, *Construction and Building Materials*, 66, 98-104.

[58] Hung, K., Wu, T., Chen, Y., Wu, J. (2016). Assessing the effect of wood acetylation on mechanical properties and extended creep behavior of wood/recycled-polypropylene composites, *Construction and Building Materials*, 108, 139-145.

[59] Szpieg, M., Giannadakis, K., Asp, L.E. (2011). Viscoelastic and viscoplastic behavior of a fully recycled carbon fiber-reinforced maleic anhydride grafted polypropylene modified polypropylene composite, *Journal of Composite Materials*, 46 (13), 1633-1646.

[60] Giannadakis, K., Szpieg, M., Varna, J. (2011). Mechanical Performance of a Recycled Carbon Fibre/PP Composite, *Experimental Mechanics*, 51, 767-777.

[61] Kakroodi, A.R., Leduc, S., Rodrigue, D. (2012). Effect of Hybridization and Compatibilization on the Mechanical Properties of Recycled Polypropylene-Hemp Composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 2494-2500.

[62] Zdiri, K., Elamria, A., Hamdaouia, M., Harzallah, O., Khenoussi, N., Brendlé, J. 2018. "Reinforcement of recycled PP polymers by nanoparticles incorporation", *Green Chemistry Letters and Reviews*, 11 (3), 296-311.

[63] Ali İmran AYTEN1, Gökçe KURT1. Investigation of Rheological and Mechanical Properties of Polypropylene During Recycling Processes. Yalova University/Polymer Materials Engineering Department/Yalova Universitesi, Merkez Kampusu,77200, Yalova, TURKEY