



HAL
open science

Procédé de recyclage de mélanges ABS-PC issus de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)

Sandrine Ausset

► **To cite this version:**

Sandrine Ausset. Procédé de recyclage de mélanges ABS-PC issus de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2013. Français. NNT : 2013BOR14760 . tel-00943822

HAL Id: tel-00943822

<https://theses.hal.science/tel-00943822>

Submitted on 9 Feb 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 4760

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGENIEUR

par

Sandrine AUSSET

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : MECANIQUE

PROCEDE DE RECYCLAGE DE MELANGES ABS-PC ISSUS DE DECHETS
D'EQUIPEMENTS ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES (DEEE)

Soutenue le 8 février 2013

Devant la commission d'examen formée de :

M.	Y. GROHENS	<i>Professeur des Universités</i>	<i>Université de Bretagne-Sud</i>	<i>Rapporteur</i>
M.	M. TAHA	<i>Professeur des Universités</i>	<i>Université de Saint-Etienne</i>	<i>Rapporteur</i>
Mme	F. FENOUILLOT	<i>Maitre de conférences</i>	<i>INSA de Lyon</i>	<i>Présidente</i>
M.	J.J. FLAT	<i>Docteur Ingénieur R&D</i>	<i>ARKEMA Cerdato</i>	<i>Examineur</i>
Mme.	B. OHL	<i>Ingénieur R&D</i>	<i>Schneider Electric, Grenoble</i>	<i>Examineur</i>
M.	M. DUMON	<i>Professeur des Universités</i>	<i>Université de Bordeaux 1</i>	<i>Directeur de thèse</i>
M.	J.M. LOPEZ CUESTA	<i>Professeur des Universités</i>	<i>Ecole des Mines d'Alès</i>	<i>Co-Directeur de thèse</i>
M.	O. MANTAUX	<i>Maître de conférences</i>	<i>Université de Bordeaux 1</i>	<i>Encadrant</i>

A mon père,

A ma mère,

.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de l'Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux (I2M) et en étroite collaboration avec le Centre de recherche matériaux de grande diffusion (CMGD). Il a pu voir le jour grâce au financement du Fonds Unique Interministériel (FUI).

Je tiens tout d'abord à remercier M. Michel DANIS, ancien directeur du LGM²B et M. Olivier CAHUC, responsable du département Matériaux, Procédés, Interactions (MPI) pour m'avoir accueillie et permis de réaliser mes travaux de recherche dans leur laboratoire.

Je souhaite remercier M. Michel DUMON, mon directeur de thèse et M. Olivier MAUTAUX pour leur encadrement, leur disponibilité ainsi que leurs conseils scientifiques qui ont été complémentaires. Mes remerciements vont également à M. Marie-José LOPEZ CUESTA, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir permis de réaliser une partie de mes travaux au sein de son laboratoire, pour sa disponibilité ainsi que pour m'avoir fait partager son expérience dans le domaine de l'ignifugation. Je souhaite les remercier également pour la confiance qu'ils ont su m'accorder ainsi que l'autonomie que j'ai pu acquérir au cours de ces années enrichissantes.

Je suis honorée de la présence de M. Yves GOHENS et M. Mohamed TAHA dans mon jury. Je vous remercie d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je remercie également Mme Françoise FENOUILLOT qui a accepté la présidence de mon jury de thèse. Mes remerciements vont également à M. Jean-Jacques FLAT et Mme Brigitte OHL qui ont accepté de faire partie de ce jury. Je remercie tous les membres de ce jury pour leurs remarques pertinentes et pour avoir mis en relief le côté original de mon travail.

Je tiens à remercier Rodolphe SONNIER, chercheur à l'Ecole des Mines d'Alès, pour son accueil chaleureux au sein du CMGD, et qui m'a aidée dans mes recherches et m'a donné accès aux équipements du CMGD. Cette collaboration m'a permis de donner une vision supplémentaire à mes travaux. Je joins à ces remerciements l'ensemble des personnes du CMGD qui m'ont aidée ou que j'ai rencontrée lors de mes séjours à Alès.

Je remercie la société ENVI2E, qui nous a généreusement livré les carters d'ordinateurs et grâce à qui j'ai pu réaliser des mélanges issus de matière recyclée.

Dans le cadre du projet VALEEE dans lequel s'inscrit ma thèse, j'ai travaillé plus particulièrement avec SCHNEIDER ELECTRIC et ARKEMA. Je remercie M. Brigitte OHL pour s'être intéressée et avoir suivi l'évolution de mes travaux de recherche. Je suis reconnaissante à M. Pierre GERARD et M. Jean-Jacques FLAT pour avoir partagé avec moi leur savoir-faire. J'ai également eu l'occasion d'échanger avec divers autres acteurs appartenant notamment à SITA, RODHIA, PLASTIC OMNIUM, PELLENC ST,.... Je tenais à remercier l'ensemble de ces personnes qui m'ont permis d'avoir un point de vue critique sur les différents enjeux et problématiques liés au cycle de recyclage des polymères.

Je voudrais remercier M. Etienne GONTIER et Mme Méлина PETREL du pôle imagerie de l'Université Bordeaux 2 d'avoir eu la patience de réaliser autant de coupes de qualité pour l'observation de mes différents mélanges au microscope électronique en transmission.

Un merci très spécial à M. Matthieu PEDROS pour m'avoir transmis son savoir-faire et surtout tous ses « truc et astuces » pour apprivoiser les équipements de la plasturgie ainsi que pour ces conseils avisés, sa bonne humeur et son soutien. Je remercie M. Jean-Marc TALLON pour ses fameuses préparations chimiques et ses encouragements.

Je remercie M. Patrice LOEUILLET pour son aide pour les essais au choc Charpy et les essais de traction.

Ma sympathie et mes meilleurs sentiments d'amitié s'adressent à tous les membres du laboratoire ainsi que tout le personnel de l'IUT du département Sciences et Génie des Matériaux (SGM) pour leur sympathie, leur aide et leur soutien. Je les remercie de m'avoir accueillie dans une ambiance très conviviale et chaleureuse.

J'aimerais particulièrement remercier toutes les personnes avec qui j'ai pu partager de grand moment et qui ont toujours été là.

Je commencerais donc par Ma Saucisse, Aurélie PILATO (et oui maintenant toi aussi tu as ton surnom dans un document officiel), un grand merci à toi de m'avoir soutenue jusqu'à la ligne d'arrivée... Grace à toi (...et aux dinosaures), mes dernières années en tant qu'étudiante auront été très animées, et ça, grâce à ta bonne humeur.

Julie LECOMPTE pour ce partage d'informations et de découvertes en tout genre...qui t'ont parfois amené à commander des choses saugrenus. Un jour, promis, on jouera au frisby mais pour le moment je te souhaite plein de courage pour la suite de ta thèse.

M. POMPIDOU (ou M. Stéphane pour les intimes) et M. FIX pour leurs encouragements et leurs conseils atypiques mais toujours précieux qu'ils ont su me prodiguer au moment opportun.

Je tiens également à remercier Christophe BOIS et Jean Christophe Wahl pour leurs humours piquants mais subtils et plein de grâce.

Je n'oublierais pas non plus de remercier Fabienne RONGIER, Raynald LAHEURTE (et son document maître magique, merci pour ton aide et ta patience), Catherine FONFRIDE et Marion PRINCAUD.

Je remercie les thésards que j'ai pu côtoyer durant ses années ... : Marie-Lise (qui m'a passé le flambeau et qui j'espère restera longtemps à Bordeaux), Guillaume, Junior, Chan, Erwan (a qui je souhaite bonne chance), Jean-Philippe, Emna...et à Dimitri LERAY et Camille TELLIEZ nos ingénieurs à tous épreuves.

Je remercie aussi l'équipe des filles de la Bordelaise avec lesquelles j'ai pu associer sport et bavardage en tout genre.

Un grand merci à mes amis de longue date (ma Nathalie,...) et à mes amies de l'A7 : Alicia, Cécile, Charlotte, Hélène, Krijou et Poutrelle pour tous ces week end mémorables que j'ai partagé avec vous au quatre coins de la France.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer toute ma famille, et notamment à mes parents et ma sœur. Merci à mon papa et à ma maman pour m'avoir soutenu durant toutes ces années. Sans leur aide et leurs encouragements, ce projet n'aurait pas pu aboutir. Je leur serai toujours redevable de tous les efforts qu'ils ont fournis à mon égard. Je ne vous remerciais jamais assez. Je remercie également mes mamies Alzira et Yvonne qui ont toujours été gentilles et attentionnées à mon égard. J'ai également une pensée pour mes papys André et Antonio.

Ces remerciements ne seraient pas complets sans mentionner Mathieu, Merci pour ton soutien au quotidien et ta patience. Merci de m'avoir supporté et d'avoir été là quand j'en avais besoin.

Table des matières :

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	----------

CHAPITRE I	5
-------------------------	----------

CONTEXTE ET ETAT DE L'ART DES MELANGES ET ALLIAGES ABS/PC

I.1	Contexte de l'étude : le projet VALEEE	7
I.2	Le recyclage des DEEE	10
I.2.1	Réglementation concernant les DEEE	10
I.2.2	Voies de traitement des DEEE	12
I.2.3	État du gisement des DEEE	13
I.2.4	Tri et séparation des polymères	14
I.2.5	Méthodes de valorisation des plastiques et contraintes	15
I.2.6	Contraintes du recyclage mécanique	16
I.2.6.1	Contraintes liées à la présence de différents grades de polymères et de composés toxiques	16
I.2.6.2	Contraintes liées à la présence d'impuretés	17
I.2.6.3	Contraintes liées à la dégradation des polymères à recycler	17
I.2.6.4	Solutions répondant aux problèmes de l'utilisation des polymères recyclés..	19
I.3	Les Mélanges ABS/PC	20
I.3.1	Rappel de quelques définitions sur le mélange des polymères	20
I.3.2	Synthèse des ABS-PC	23
I.3.3	Miscibilité de l'ABS/PC	25
I.3.4	Morphologie des mélanges ABS/PC	26
I.3.4.1	Influence de la composition	26
I.3.4.2	Influence de la mise en œuvre	30
I.3.5	Propriétés des mélanges ABS/PC	35
I.3.5.1	Résistance au choc	35
I.3.5.1.1	Mécanismes de déformation	35

I.3.5.1.2	Renforcement au choc	37
I.3.5.1.3	Application aux mélanges ABS/PC	37
I.3.5.2	Résistance à la traction	41
I.3.5.3	Comportement au feu	44
I.3.5.3.1	Principe de l'ignifugation.....	45
I.3.5.3.2	Généralités sur les retardateurs de flamme	45
I.3.5.3.3	Mode d'action des retardateurs de flamme	46
I.3.5.3.4	Retardateurs de flamme des ABS-PC	48
I.3.6	Thermo oxydation et photo dégradation des ABS/PC	50
I.3.7	Influence du recyclage sur les propriétés des ABS/PC	51
I.4	Objectifs de la thèse	52

CHAPITRE II..... 57

MATERIAUX, METHODES ET PROCEDES DE MISE EN ŒUVRE

II.1	Caractéristiques des Matériaux utilisés.....	58
II.1.1	L'Acrylonitrile Butadiène Styrène-Polycarbonate (ABS-PC)	58
II.1.2	Procédé de recyclage réalisé dans le cadre de notre étude	61
II.1.3	Impuretés.....	62
II.1.3.1	Polystyrène choc (HIPS).....	62
II.1.3.2	Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS).....	63
II.1.3.3	Polycarbonate (PC).....	63
II.1.3.4	Polypropylène (PP).....	64
II.1.4	Compatibilisants.....	65
II.2	Techniques de caractérisation	70
II.2.1	Techniques de caractérisation mécaniques	70
II.2.1.1	Choc Charpy	70
II.2.1.2	Essais de traction	71
II.2.2	Microscopie électronique	73
II.2.2.1	Microscopie électronique en balayage (MEB)	73
II.2.2.2	Microscopie électronique en transmission (MET)	75
II.2.3	Analyses thermiques	77

II.2.3.1	Analyse Enthalpique Différentielle (AED ou DSC).....	77
II.2.3.2	Analyse thermogravimétrique (ATG).....	78
II.2.4	Analyse du comportement au feu.....	78
II.2.4.1	Cône calorimètre.....	78
II.2.4.2	Microcalorimètre de combustion (PCFC)	79
II.3	Procédés de mise en œuvre.....	80
II.3.1	Extrudeuse monovis	80
II.3.2	Presse à injecter.....	81
II.4	Plan d'expériences	83
II.4.1	Plan d'expériences de Doehlert.....	83
II.4.2	Analyse statistique.....	85
II.4.3	Méthodologie des surfaces de réponse.....	87
II.4.4	Plan factoriel complet.....	87

CHAPITRE III 89

INFLUENCE D'IMPURETE ET D'UNE COMPATIBILISATION SUR LES PROPRIETES DE L'ABS-PC VIERGE NON IGNIFUGE

III.1	Introduction.....	91
III.2	Mélanges d'alliages commerciaux ABS-PC.....	92
III.2.1	Mélange d'alliages commerciaux ABS-PC d'un même fournisseur et de teneurs en PC différentes	92
III.2.2	Mélange d'alliages ABS-PC provenant de fournisseurs différents et de teneurs en PC identiques.....	95
III.3	Influence d'impuretés dans un alliage ABS-PC	98
III.3.1	Morphologie observée par MEB et MET de mélanges vierges d'ABS-PC contenant une impureté	98
III.3.2	Propriétés mécaniques de l'ABS-PC contenant une impureté	109
III.3.2.1	Propriétés en traction de mélanges ABS-PC/impureté.....	109
III.3.2.2	Propriétés au choc de mélanges ABS-PC/impureté.....	112
III.3.3	Conclusions sur l'effet d'ajout d'une impureté.....	113
III.4	Compatibilisation de mélanges ABS-PC vierge/impureté.....	115

III.4.1	Influence de la compatibilisation sur les propriétés de mélanges ABS-PC contenant l'impureté HIPS.....	116
III.4.1.1	Morphologie des mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté HIPS observée par MEB et MET	116
III.4.1.2	Résilience des mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté HIPS	127
III.4.1.3	Transitions vitreuses dans les mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté HIPS	130
III.4.2	Influence de la compatibilisation sur les propriétés de mélanges ABS-PC contenant l'impureté PP	132
III.4.2.1	Morphologie des mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté PP par MEB et MET	132
III.4.2.2	Résilience des mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté PP.....	138
III.4.2.3	Transitions vitreuses dans les mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté PP	139
III.5	Conclusion	139

CHAPITRE IV 143

MISE EN PLACE D'UN PROCÉDE DE RECYCLAGE ROBUSTE SUR DIFFÉRENTS MÉLANGE ABS-PC VIERGES OU RECYCLÉS

IV.1	Introduction.....	145
IV.2	Optimisation des paramètres d'injection du mélange ABS-PC vierge contenant une impureté HIPS	146
IV.2.1	Réponse du plan d'expériences sur le mélange ABS-PC vierge avec l'impureté HIPS	146
IV.2.2	Analyse statistique et équation polynomiale de la réponse expérimentale du mélange ABS-PC vierge avec l'impureté HIPS	148
IV.2.3	Analyse graphique de la réponse du mélange ABS-PC vierge avec l'impureté HIPS	151
IV.2.4	Variation de la morphologie du mélange ABS-PC vierge avec l'impureté HIPS en fonction des paramètres de mise en œuvre	154

IV.2.4.1	Influence de la vitesse d'injection sur la morphologie de la structure cœur/peau.....	156
IV.2.4.2	Influence de la température d'injection sur la morphologie de la structure cœur/peau.....	161
IV.2.4.3	Influence de la morphologie sur la résistance au choc entaillé	165
IV.3	Efficacité des paramètres d'injection choisis précédemment sur le mélange ABS-PC avec l'impureté PP	171
IV.3.1	Réponse du plan d'expérience du mélange ABS-PC vierge avec l'impureté PP..	171
IV.3.2	Analyse statistique et équation polynomiale de la réponse expérimentale sur le mélange ABS-PC vierge avec l'impureté PP	172
IV.3.3	Optimisation du mélange compatibilisé ABS-PC vierge avec l'impureté PP	173
IV.3.3.1	Résistance au choc du mélange compatibilisé ABS-PC vierge avec l'impureté PP injecté avec les paramètres optimaux	173
IV.3.3.2	Morphologie des faciès de rupture du mélange compatibilisé ABS-PC vierge avec l'impureté PP injecté avec les paramètres optimaux.....	174
IV.4	Vérification de l'efficacité des paramètres d'injection choisis précédemment sur un mélange ABS-PC vierge ignifugé	178
IV.4.1	Réponse du plan d'expérience sur l'ABS-PC FR vierge	178
IV.4.2	Analyse statistique de la réponse expérimentale sur l'ABS-PC FR vierge.....	178
IV.4.3	Variation de la morphologie sur l'ABS-PC FR vierge en fonction des paramètres de mise en œuvre	180
IV.5	Optimisation des paramètres d'extrusion et d'injection sur un mélange d'alliages d'ABS-PC ignifugés issus de carters d'ordinateur.....	182
IV.5.1	Réponse du plan d'expériences sur le mélange d'alliages d'ABS-PC FR Recyclé	182
IV.5.2	Analyse statistique et équation polynomiale de la réponse expérimentale sur l'ABS-PC FR recyclé	183
IV.5.3	Influence de la vitesse d'injection sur un mélange d'ABS-PC FR issu de carters d'ordinateurs.....	186
IV.6	Conclusions.....	187

CHAPITRE V 189

***APPLICATION AU RECYCLAGE D'ABS-PC IGNIFUGES VIERGE ET
VIEILLI ISSU DE DECHETS REELS***

V.1 Simulation du recyclage sur un polymère modèle ABS-PC FR vierge 191

 V.1.1 Influence des impuretés sur un ABS-PC FR vierge 192

 V.1.1.1 Morphologies des mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté par MET
 et MEB 192

 V.1.1.2 Propriétés mécaniques des mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté
 198

 V.1.1.2.1 Propriétés en traction 199

 V.1.1.2.2 Résilience 199

 V.1.1.3 Etude du comportement au feu des mélanges ABS-PC FR contenant 5%
 d'impureté 201

 V.1.1.3.1 Essai au cône calorimètre de mélanges ABS-PC FR contenant 5%
 d'impureté 202

 V.1.1.3.2 Microcalorimètre de combustion (PCFC) sur les mélanges ABS-PC FR
 contenant 5% d'impureté 203

 V.1.1.3.3 Mesure ATG/DTG 204

 V.1.1.4 Conclusion 205

 V.1.2 Compatibilisation de mélanges ABS-PC FR vierge contenant 5% d'impureté 207

 V.1.2.1 Morphologies des mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté
 compatibilisés par MET et MEB 207

 V.1.2.1.1 Mélanges compatibilisés ABS-PC FR contenant 5% d'HIPS 207

 V.1.2.1.2 Mélanges compatibilisés ABS-PC FR contenant 5% de PP 210

 V.1.2.2 Propriétés mécaniques de mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté
 compatibilisés 213

 V.1.2.2.1 Propriété en traction 213

 V.1.2.2.2 Résilience 214

 V.1.2.3 Comportement au feu des mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté
 compatibilisés 217

 V.1.2.3.1 Essais au cône calorimètre 217

V.1.2.3.2	Microcalorimètre de combustion (PCFC)	219
V.1.2.3.3	Mesure ATG/DTG.....	220
V.1.2.4	Conclusion	222
V.2	Recyclage de polymères issus d'un gisement réel mélange d'ABS-PC FR recyclés ...	223
V.2.1	Influence des impuretés sur le mélange ABS-PC FR Recyclé.....	224
V.2.1.1	Morphologies des mélanges ABS-PC FR recyclé contenant 5% d'impureté par MET et MEB	224
V.2.1.2	Propriétés mécaniques des mélanges ABS-PC FR recyclés contenant 5% impureté.....	229
V.2.1.2.1	Propriétés en traction	229
V.2.1.2.2	Propriétés au choc, résilience de mélanges ABS-PC FR recyclé/5% impureté	230
V.2.1.3	Comportement au feu	231
V.2.1.4	Conclusion	232
V.2.2	Compatibilisation de mélanges ABS-PC FR recyclé contenant 5% d'impureté ..	233
V.2.2.1	Morphologies des mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté compatibilisés par MEB.....	233
V.2.2.1.1	Mélanges compatibilisés ABS-PC FR recyclé contenant 5% HIPS.....	233
V.2.2.1.2	Mélanges compatibilisés ABS-PC FR recyclé contenant 5% PP.....	235
V.2.2.2	Propriétés mécaniques de mélanges ABS-PC FR recyclé contenant 5% impureté compatibilisés	238
V.2.2.2.1	Propriétés en traction	238
V.2.2.2.2	Résistance au choc	239
V.3	Conclusion	241

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 245

BIBLIOGRAPHIE 255

ANNEXE 1 278

ANNEXE 2	279
ANNEXE 3	282
ANNEXE 4	283
ANNEXE 5	285

Acronymes

ABS	<i>Acrylonitrile-Butadiène-Styrène</i>
ABS-GMA	<i>ABS-Méthacrylate de glycidyle</i>
ABS-g-MA	<i>Anhydride Maléique greffé a l'ABS</i>
ABS-PC	<i>Alliage commercial Acrylonitrile-Butadiène-Styrène-Polycarbonate</i>
ABS/PC	<i>Mélange Acrylonitrile-Butadiène-Styrène/Polycarbonate</i>
ADEME	<i>Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie</i>
AED ou DSC	<i>Analyse Enthalpique Différentielle ou Differential Scanning Calorimetry</i>
AN	<i>Acrylonitrile</i>
ATG	<i>Analyse Thermogravimétrique</i>
ATH	<i>Trihydroxyde d'aluminium</i>
BDP	<i>Bis-phénol A Bis(diphényl phosphate)</i>
BSE	<i>Electrons rétrodiffusés</i>
CdC	<i>Cahier des Charges</i>
CFC	<i>Chlorofluorocarbure</i>
DEEE	<i>Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques</i>
DTG	<i>Thermogravimétrie dérivative</i>
EAA	<i>Ethylène/acide acrylique</i>
EDS	<i>Spectrométrie de Dispersion des Energies des Rayons X</i>
EEE	<i>Equipements Electriques et Electroniques</i>
E_0	<i>Module d'Young</i>
EMA	<i>Ethylène acrylate de méthyle</i>
EVOH	<i>Alcool de polyvinyle</i>

FR ou RF	<i>Flame Retardant ou Retardateur de Flamme</i>
GEM F	<i>Gros Electroménager Froid</i>
GEM HF	<i>Gros appareils Electroménager Hors Froid</i>
GMA	<i>Ethylène-acrylate de méthyle-méthacrylate de glycidyle</i>
GPC ou SEC	<i>Chromatographie par perméation de gel ou chromatographie d'exclusion stérique</i>
HB	<i>Horizontal Burn</i>
HIPS	<i>High Impact Polystyrène (ou Polystyrène Choc)</i>
IRTF	<i>Infrarouge à transformée de Fourier</i>
LIPS	<i>Spectroscopie Plasma Induite par Laser</i>
MBS	<i>Méthyle Méthacrylate Butadiène Styrène</i>
MDH	<i>Dihydroxyde de magnésium</i>
MeABS	<i>Acrylonitrile butadiène greffé α-méthyle styrène/méthacrylate de méthyle</i>
MEB	<i>Microscope Electronique en Balayage</i>
MeSAN	<i>Acrylonitrile/ α-méthyl styrène/ méthacrylate de méthyle</i>
MET	<i>Microscope Electronique en Transmission</i>
MFR	<i>Melt Flow Rate ou Indice de fluidité</i>
MMA-g-rubber	<i>Méthyle Méthacrylate greffé polybutadiène</i>
MPS	<i>Matière Première Secondaire</i>
MVR	<i>Melt Flow Volume</i>
NBR	<i>Elastomère d'acrylonitrile-butadiène</i>
octaBDE	<i>octabromodiphényléther</i>
OLED	<i>Diode Electroluminescente Organique</i>
PA6	<i>Polyamide 6</i>
PAM	<i>Petits Appareils en Mélange</i>
PB	<i>Polybutadiène</i>

<i>PB_{ABS}</i>	<i>Polybutadiène de l'ABS</i>
<i>PB_{HIPS}</i>	<i>Polybutadiène de l'HIPS</i>
<i>PBB</i>	<i>Polybromobiphényle</i>
<i>PBDE</i>	<i>Polybromodiphényléther</i>
<i>PBT</i>	<i>Polybutylène téréphtalate</i>
<i>PC</i>	<i>Polycarbonate</i>
<i>PCB</i>	<i>Polychlorobiphényle</i>
<i>PCFC</i>	<i>Microcalorimètre à flux de combustion par pyrolyse (Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter)</i>
<i>PE</i>	<i>Polyéthylène</i>
<i>PET</i>	<i>Polyéthylène téréphtalate</i>
<i>pentaBDE</i>	<i>Penta bromodiphényléther</i>
<i>pHRR</i>	<i>Pic du débit calorifique</i>
<i>P_{inj}</i>	<i>Pression d'injection</i>
<i>PMMA</i>	<i>Polyméthacrylate de méthyle</i>
<i>POM</i>	<i>Polyoxyméthylène</i>
<i>PP</i>	<i>Polypropylène</i>
<i>PPE</i>	<i>Polyphénylène éther</i>
<i>PP-g-AA</i>	<i>Polypropylène-g-Acide Acrylique</i>
<i>PP-g-HEMA</i>	<i>Polypropylène-greffé-2-Hydroxyle Ethyle Méthacrylate</i>
<i>PP-g-MA</i>	<i>Polypropylène-greffé-Anhydride Maléique</i>
<i>PP-g-SAN</i>	<i>Polypropylène -g-Styrène-Acrylonitrile</i>
<i>PS</i>	<i>Polystyrène</i>
<i>PTFE</i>	<i>polytétrafluoroéthylène</i>
<i>PU</i>	<i>polyuréthane</i>
<i>PVC</i>	<i>Polychlorure de vinyle</i>
<i>RDP</i>	<i>Resorcinol Bis(diphényl phosphate)</i>

RDX	<i>Resorcinol Bis(2.6-dixylényl phosphate)</i>
REACH	<i>Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances</i>
REP	<i>Responsabilité Etendue du Producteur</i>
RoHS	<i>Restriction of the use of Hazardous Substances</i>
SAA	<i>Styrène-b-Acide Acrylique</i>
SAN	<i>Styrène-Acrylonitrile</i>
SBM	<i>Polystyrène-b-poly(butadiène)-b-polyméthacrylate de méthyle</i>
SEBS	<i>Styrène-éthylène- butylène-styrène</i>
SBS	<i>Styrène-Butadiène-Styrène</i>
SE	<i>Electrons secondaires</i>
SERCOMI	<i>Service Commun de Microscopie</i>
SITA	<i>Société Industrielle des Transports Automobiles</i>
SMA	<i>Styrène-Anhydride Maléique</i>
SMMA	<i>Styrène Méthyle Méthacrylate</i>
T_e	<i>Température d'extrusion</i>
T_g	<i>Température de transition vitreuse</i>
THR	<i>Quantité de chaleur totale dégagée</i>
T_{inj}	<i>Température d'injection</i>
TPP	<i>Tri Pényl Phosphate</i>
TRIPLE	<i>TRI des PLastiques des Équipements</i>
TTI	<i>Temps d'ignition</i>
VALEEE	<i>VALorisation des matières issues du tri du gisement de Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques</i>
V_e	<i>Vitesse de rotation de la vis (extrusion)</i>
V_{inj}	<i>Vitesse d'avancée de la vis d'injection</i>
UP	<i>Polyester insaturé</i>

Symboles

δ_a	<i>Paramètres de solubilité du polymère A</i>
ε_B	<i>Allongement à la rupture</i>
ε_y	<i>Allongement au seuil d'écoulement</i>
ΔG_m	<i>Variation de l'énergie libre de mélange</i>
ΔH_m	<i>Variation de l'enthalpie de mélange</i>
ΔS_m	<i>Variation de l'entropie de mélange</i>
k	<i>Constante de Boltzmann</i>
χ_{ab}	<i>Paramètre d'interaction de Flory</i>
σ_M	<i>Contrainte maximale</i>
σ_B	<i>Contrainte à la rupture</i>
σ_y	<i>Contrainte au seuil d'écoulement</i>
Φ_a	<i>Concentration du polymère A</i>

Introduction générale

Introduction générale

La forte croissance de la production des équipements électriques et électroniques et leur faible durée de vie entraînent une augmentation du volume des Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE). En raison de la présence de substances dangereuses (comme par exemple les retardateurs de flamme halogénés) contenues dans les DEEE, leur fin de vie peut entraîner des problèmes environnementaux s'ils ne sont pas correctement traités. Afin de répondre à cette problématique, des directives européennes ont été instaurées avec pour objectif de réglementer la collecte, le traitement et de promouvoir le recyclage et la valorisation des matières composant les DEEE. La réglementation, traduite en droit français en 2006, fixe des objectifs différenciés à atteindre pour les catégories des DEEE, notamment en termes de taux de recyclage matière : 65% et de valorisation : 75%. Par ailleurs, une augmentation régulière de ces objectifs initiaux de 5% est prévue. Parallèlement, les DEEE contiennent environ 20% en masse de polymères qui sont aujourd'hui très peu recyclés. Les fournisseurs d'équipements électriques et électroniques doivent donc se préoccuper de la fin de vie de leurs produits et s'intéressent à la création d'une filière du recyclage des plastiques qui les composent pour satisfaire les réglementations.

La mise en place d'une filière de recyclage des polymères issus des DEEE ne sera pas immédiate car cela demande au préalable la levée de certains verrous scientifiques. Le gisement de DEEE est composé d'environ une dizaine de polymères différents. Avec les méthodes de tri actuelles post-broyage, il est particulièrement difficile d'assurer une séparation idéale et donc d'avoir un polymère exempt d'impuretés pour son recyclage. Les contraintes liées au gisement (fluctuation, grades différents) et au procédé de remise en forme (extrusion et injection) doivent également être prises en compte. Il existe alors principalement deux principaux verrous technologiques à lever. Le premier consiste à limiter les effets des impuretés sur les propriétés mécaniques de la matière recyclée. Le second est d'homogénéiser les caractéristiques mécaniques de la matière recyclée malgré les fluctuations du gisement.

Dans cette optique, le projet VALEEE (VALorisation des matières plastiques issues du tri du gisement de Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques) a été mis en place

au sein du pôle AXELERA afin de réaliser les études scientifiques permettant de lever les verrous qui limitent encore les opportunités de recyclage. Ce projet est lié au projet TRIPLE (TRI des PLastiques des DEEE) consacré à l'optimisation des performances de tri des polymères issus des DEEE.

Le projet VALEEE se décompose en quatre lots de travail ayant pour objectif : 1) l'établissement de cahiers des charges des utilisateurs finaux de la matière recyclée, 2) l'étude des voies de valorisation, 3) la validation industrielle des mélanges précédemment élaborés et 4) la valorisation des matières non recyclées par d'autres voies. Les travaux de cette thèse réalisée au laboratoire de l'I2M de l'Université de Bordeaux 1 interviennent principalement dans le deuxième lot.

Les objectifs de cette thèse consistent à déterminer l'influence du procédé de tri et de recyclage sur les propriétés des plastiques recyclés, à optimiser le recyclage mono-matière et mettre en place des procédés robustes de recyclage, à formuler et caractériser les plastiques recyclés *compatibilisés* pour atteindre les performances fixées dans les cahiers des charges définis par le premier lot. Une des originalités de cette thèse réside dans l'idée de partir du besoin exprimé par les industriels pour définir les propriétés attendues du matériau. Le matériau recyclé sera mis en œuvre en fonction de cet objectif au lieu de tenter d'améliorer toutes les propriétés de la matière recyclée simultanément. Une autre originalité a été de travailler simultanément sur des polymères vierges qui serviront de « déchets-modèles », et sur des *polymères recyclés issus du gisement réel*.

Parmi les polymères présents dans les DEEE, certains font partie de la famille des polymères dits « techniques ». Il s'agit, de l'ABS (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène), de l'HIPS (High Impact Polystyrène) et de l'ABS-PC (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène-Polycarbonate). Nous avons choisi dans cette thèse d'étudier le recyclage de l'ABS-PC pour plusieurs raisons. Ce matériau possède de très bonnes propriétés mécaniques et c'est un alliage dont la composition peut être ajustée pour maîtriser certaines de ses caractéristiques. De plus, l'ABS-PC ignifugé contient des retardateurs de flamme phosphorés tolérés par la directive RoHS (Restriction of Hazardous Substances) admis comme peu impactants sur l'environnement, à l'inverse des composés halogénés. Enfin, le recyclage de ce matériau très technique a été encore peu étudié. Ces particularités apportent de grandes opportunités de remise sur le marché de l'ABS-PC recyclé en tant que matière première secondaire.

Afin de minimiser les impacts environnementaux de l'ABS-PC de seconde génération, nous envisagerons exclusivement son recyclage mécanique. Cette méthode est en général préférable à d'autres procédés en termes d'optimisation de la consommation énergétique et de minimisation d'émissions de gaz à effet de serre.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré à l'état de l'art du recyclage des polymères issus des DEEE et plus particulièrement de l'ABS-PC. Ce chapitre est divisé en quatre parties. La première partie présente le contexte de l'étude et le projet VALEEE. La seconde est consacrée au recyclage des polymères des DEEE et à ses contraintes. La troisième décrit les mélanges ABS/PC, leurs propriétés morphologiques, mécaniques et leurs comportements au feu. Enfin, les objectifs de la thèse y sont détaillés.

Le second chapitre de la thèse « *Matériaux, Méthodes et Procédés de mise en œuvre* » présente les matériaux utilisés à savoir les différents alliages ABS-PC avec ou sans retardateur de flamme, vierges et recyclé, les impuretés et les compatibilisants. Les différentes méthodes de caractérisation, les procédés et les conditions de mise en œuvre sont détaillés ainsi que la méthode des plans d'expériences proposée.

Le troisième chapitre « *influence d'impureté et d'une compatibilisation sur les propriétés d'ABS-PC vierge non ignifugé* » est consacré dans un premier temps à l'étude de l'influence d'une impureté introduite dans un ABS-PC sur les propriétés mécaniques et morphologiques de celui-ci. Cette étape vise à déterminer les seuils de tolérance à une impureté polymère de l'ABS-PC et l'éventuelle nécessité d'étapes de tri supplémentaires. Il s'agira de comprendre et d'expliquer le rôle d'une fraction polymère minoritaire présente dans un alliage multiphasique sur les propriétés mécaniques (résilience). La caractérisation et l'analyse des morphologies nous donneront des éléments de réponse sur l'interaction entre la morphologie et la résistance au choc. Cela consistera entre autre à localiser l'impureté et à qualifier la nature de l'adhésion entre l'impureté et la matrice. Dans une seconde phase, une étude de la compatibilisation des mélanges ABS-PC/impureté est réalisée afin de compenser les « effets négatifs » des impuretés sur les propriétés ciblées de la matière. L'objectif étant de restaurer les propriétés mécaniques des mélanges en vue du recyclage de déchets réels sans augmenter le nombre d'étapes de tri. Il s'agira de comprendre et d'expliquer le rôle et le mode d'action du compatibilisant sur les propriétés mécaniques, en partie à travers les changements des propriétés morphologiques et thermiques dans des mélanges multicomposants contenant une fraction minoritaire de polymère.

Le quatrième chapitre « *mise en place d'un procédé de recyclage robuste sur différents mélanges ABS-PC vierges et recyclés* » a pour objectif, dans un premier temps, de déterminer les conditions de mise en œuvre optimales permettant de « masquer » la présence d'impuretés grâce à l'utilisation d'un plan d'expériences (Doehlert). Une relation entre les paramètres de mise en œuvre et la résistance au choc sera établie pour le mélange ABS-PC/impureté. L'observation de la morphologie sera réalisée afin de proposer des explications sur la relation entre les paramètres de mise en œuvre et la résistance au choc. Les paramètres précédemment déterminés seront ensuite vérifiés sur différents mélanges.

Le cinquième chapitre « application au recyclage d'ABS-PC ignifugés vierge et vieilli issu de déchets réels » est principalement réalisé dans l'optique de se rapprocher au mieux de la matière présente dans le gisement. Il s'agit ici d'appliquer les différentes solutions établies dans les chapitres III et IV afin de masquer la présence d'impureté pour régénérer l'ABS-PC ignifugé vierge. Cette démarche est également appliquée à un mélange d'ABS-PC ignifugé recyclé issu de carters de matériels informatiques naturellement vieillis. Il s'agira ici de comprendre le rôle de l'impureté, ainsi que du compatibilisant sur les propriétés mécaniques des ABS-PC FR vierges ou recyclés. L'évolution du comportement au feu de l'ABS-PC FR vierge est également caractérisée en présence d'une impureté et d'un compatibilisant. Le comportement au feu de l'ABS-PC FR recyclé sera également analysé.

Le manuscrit se termine sur une conclusion générale qui ouvre sur des perspectives pour la poursuite des travaux.

- Chapitre I -

Contexte et état de l'art des mélanges et alliages ABS/PC

I.1 Contexte de l'étude : le projet VALEEE

Les avancées technologiques du secteur de l'industrie des équipements électriques et électroniques liées à leur faible durée de vie et à l'évolution des modes de consommation engendrent une forte croissance de leur production avec un fort taux de remplacement. Un tel mode de fonctionnement, individuel et collectif, représentatif du mode de vie des pays industrialisés ou en cours d'industrialisation entraîne inévitablement une augmentation du volume des Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE). Ces équipements contiennent principalement de :

- métaux ferreux et non ferreux;
- matériaux inertes : verre, bois...;
- matières plastiques contenant ou non des retardateurs de flamme;
- Composants spécifiques: gaz à effet de serre (comme les chlorofluorocarbones), piles, tubes cathodiques...

Jusqu'en 2006, ces déchets étaient enfouis en décharge ou incinérés sans traitement préalable. Depuis une dizaine d'années, des directives européennes relatives aux DEEE ont été adoptées visant à réduire l'emploi de certaines substances dangereuses et à mieux gérer ce type de déchets [2002/95/CE, 2003; 2002/96/CE, 2003]. Un moyen permettant de réduire leur accumulation et leur augmentation consiste à valoriser les matériaux qu'ils contiennent.

Dans cette optique, le projet VALEEE (VALorisation des matières issues du tri du gisement de Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques par voies chimique, physico-chimique, mécanique et énergétique) a été mis en place. Son objectif consiste à optimiser la valorisation spécifique des matières plastiques issues des DEEE en combinant les trois voies suivantes :

- Le *recyclage mécanique* afin d'obtenir un plastique de seconde génération,
- Le *recyclage chimique* des molécules constitutives (monomères, retardateurs de flammes...) permettant la réutilisation de certaines substances,
- La *valorisation énergétique* consistant à utiliser les déchets plastiques comme combustibles afin de produire de l'énergie.

Ce projet devrait donc permettre de répondre aux attentes des industriels soumis, d'une part aux réglementations européennes et d'autre part, à la réglementation REACH (Registration Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals substances) visant à assurer une utilisation sûre des produits chimiques d'un point de vue sanitaire et environnemental. En outre, certaines substances toxiques font l'objet de restrictions spécifiques. C'est pourquoi, certains industriels anticipent les prochaines restrictions à venir, notamment sur le polybromobiphényle (PBB) et le polybromodiphényléther (PBDE) ainsi que sur le polychlorure de vinyle (PVC). Leur objectif est de remplacer ces matières probablement bientôt réglementées par des matières plus respectueuses de l'environnement. Les procédés de valorisation mis au point lors du projet doivent surtout tenir compte des Cahiers des Charges des utilisateurs finaux (annexe 1) et permettre de garantir la qualité des polymères recyclés afin d'en assurer les débouchés industriels immédiats.

Le projet VALEEE fédère une quinzaine de partenaires, à la fois des groupes industriels (Schneider Electric, SITA Suez, Arkema, Rhodia, Plastic Omnium, Faurecia, SEB, PPC), des PME (AD Majoris, Ionisos, Atanor, Baikowski) et des laboratoires publics de recherche dont l'I2M de l'Université de Bordeaux I, le Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA), le SERAM de Chambéry et l'IMP de Saint-Etienne.

L'originalité de ce projet consiste à formuler des *matières plastiques recyclées ayant une réelle application finale* répondant ainsi aux attentes des industriels. Le projet prend particulièrement en compte l'hétérogénéité des matériaux à recycler.

Par ailleurs, le projet VALEEE est associé à un autre projet scientifique, le projet TRIPLE (TRI des PLastiques des Équipements). Ce projet est dédié à optimiser les performances de tri des plastiques mélangés issus des DEEE. Dans le cadre de ce travail, les matières à recycler auraient du être fournies par les acteurs du projet TRIPLE.

Le projet VALEEE se décompose en 4 lots de travail (figure I-1).

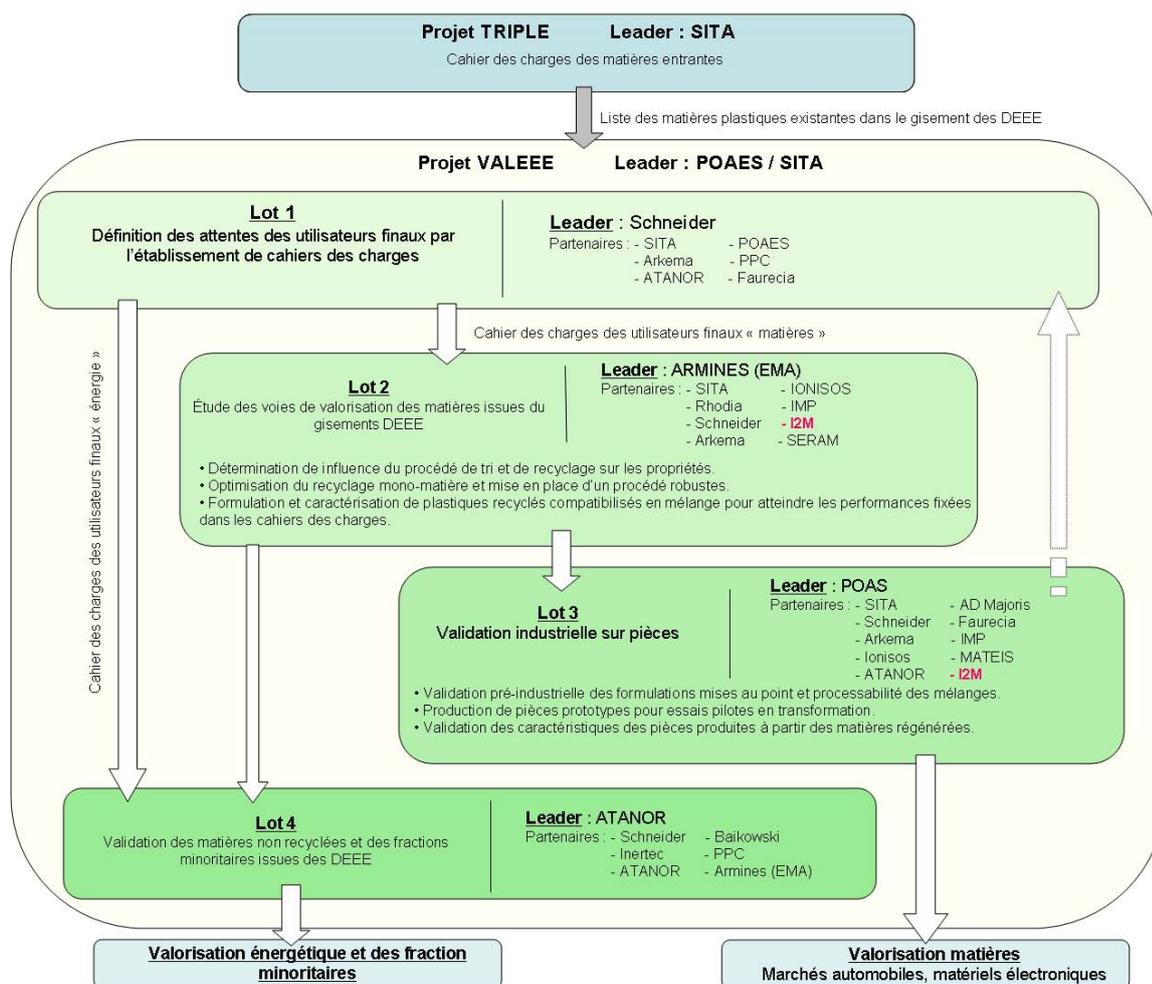


figure I-1 : Structuration du projet VALEEE

Le premier lot a pour objectif de définir les attentes des utilisateurs finaux par l'établissement de *Cahiers des Charges*. Les industriels qui souhaitent substituer leurs matériaux plastiques à impact négatif sur l'environnement par des matériaux recyclés y contribuent. Leur rôle consiste donc à définir précisément les propriétés attendues de ces matériaux de substitution.

Le second lot regroupe des laboratoires, dont l'I2M, et des groupes industriels. Il a pour but de déterminer : i) l'influence du procédé de tri et de recyclage sur les propriétés des plastiques recyclés ; ii) d'optimiser le recyclage mono-matière et mettre en place des procédés robustes de recyclage ; iii) de formuler et de caractériser les plastiques recyclés *compatibilisés* pour atteindre les performances fixées dans les cahiers des charges définies par le lot 1.

Le troisième lot consiste à passer de l'échelle du laboratoire à celle de l'industrie. Afin de réaliser des essais sur un gisement réel, le projet TRIPLE doit fournir des matières recyclées et préalablement séparées issues d'un gisement réel. Des pièces prototypes doivent

être réalisées avec ces plastiques sous forme de granulés et formulés suivant les données du lot 2.

Le *quatrième lot* doit permettre de valoriser les matières non encore recyclées et les fractions minoritaires ou toxiques. Pour cela, le recyclage chimique et la valorisation énergétique sont des options possibles de traitement des résidus ultimes.

Dans ce projet, l'I2M intervient dans les lots 2 et 3 (figure I-1).

I.2 Le recyclage des DEEE

Cette partie permet de situer le projet dans le contexte actuel du recyclage des DEEE. L'aspect réglementaire concernant les DEEE et l'état du gisement y sont développés. Le cycle de recyclage et les différentes méthodes de valorisation des plastiques contenus dans les DEEE sont détaillés.

I.2.1 Réglementation concernant les DEEE

On appelle Equipements Electriques et Electroniques (EEE) *tous les équipements fonctionnant grâce à des courants électriques ou à des champs électromagnétiques ainsi que les équipements de production, de transfert ou de mesure de ces courants et champs, conçus pour être utilisés à une tension ne dépassant pas 1000 volts en courant alternatif et 1500 volts en courant continu* [2002/96/CE, 2003; ADEME *et al.*, 2010]. Les Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE), sont quant à eux, des appareils arrivant en fin de vie.

Plusieurs directives, notamment européennes, ont ainsi été élaborées afin de contrôler la gestion de ces déchets. La directive européenne 2002/96/CE du 27 janvier 2003 avait pour objectif prioritaire «la prévention des DEEE». Elle imposait ainsi leur collecte sélective et leur traitement ainsi que celles des substances dangereuses qu'ils contenaient. Elle préconise également la réutilisation, le recyclage et la valorisation des ces déchets [2002/96/CE, 2003]. La directive européenne 2002/95/CE RoHS (Restriction of Hazardous Substances) du 27 janvier 2003, vise à restreindre, voir à interdire l'utilisation de substances dangereuses dans les EEE, notamment certains retardateurs de flamme tel que le PBB et le PBDE [2002/95/CE, 2003]. Elle a pour objectif d'obliger au remplacement de ces substances par des produits plus respectueux de l'environnement tout en garantissant au moins le même niveau de protection du consommateur. Ces deux directives ont été transposées en droit français par le décret du 20 juillet 2005 [2005-829, 2005]. Il a pour objectif de promouvoir la valorisation des DEEE dans

le sens où les EEE doivent être conçus et fabriqués de manière à faciliter leur démantèlement et de favoriser la réutilisation et le recyclage plutôt que leur destruction. La gestion des déchets doit être améliorée par la mise en place de collectes sélectives et d'un traitement adapté des DEEE en séparant certains composants, tout en évitant la dispersion des substances dangereuses. Ce décret impose aux producteurs (fabricants, vendeurs, revendeurs et importateurs) d'être responsables (Responsabilité Étendue du Producteur REP) de la collecte, du traitement et de la valorisation des DEEE. La quantité des DEEE devait également être réduite. Le premier objectif fixé par ce décret était d'atteindre un taux de collecte de 4 kg /hab/an à la fin 2006. Cet objectif a été rempli. Cependant, en 2010, la quantité de déchets passait à 6,4 kg/hab/an. C'est pourquoi des objectifs encore plus ambitieux ont été fixés pour la période 2010-2014, le taux de collecte devant atteindre 10kg/hab/an pour 2014 [Jouanno *et al.*, 2010]. Cette directive s'applique à tous les équipements électriques et électroniques, qu'ils soient ménagers ou professionnels, appartenant à l'une des dix catégories suivantes :

- 1/ Gros appareils ménagers
- 2 /Petits appareils ménagers
- 3/ Équipements informatiques et de télécommunications
- 4/ Matériels grand public
- 5/ Matériels d'éclairage
- 6/ Outils électriques et électroniques
- 7/ Jouets, équipements de loisir et de sport
- 8/ Dispositifs médicaux
- 9/ Instruments de surveillance et de contrôle
- 10/ Distributeurs automatiques

Par ailleurs, la réglementation a fixé des objectifs à atteindre pour fin 2006 en termes de recyclage des matières et de réutilisation des produits ou des pièces pour chacune de ces catégories [ADEME *et al.*, 2011; Baudry *et al.*, 2008]. Le tableau I-2 permet de comparer les taux de recyclage/valorisation des matériaux obtenus en 2010 aux objectifs fixés. Excepté pour la catégorie «matériel d'éclairage», les objectifs ont été atteints. Actuellement, la France répond aux attentes fixées par les directives européennes. En revanche, les prévisions montrent une augmentation de 5% de l'objectif réglementaire à partir de 2010 [Jouanno *et al.*, 2010]. On voit donc l'importance à mettre au point de nouvelles techniques de recyclage.

Catégorie d'équipements	Réutilisation et recyclage		Valorisation (valorisation énergétiquement + recyclage + réutilisation par pièces)	
	Taux de réutilisation et de recyclage	Objectif réglementaire	Taux de valorisation	Objectif réglementaire
Gros appareils ménagers	81 %	75 %	86 %	80 %
Petits appareils ménagers	76 %	50 %	82 %	70 %
Équipement informatiques/télécommunications	81 %	65 %	86 %	75 %
Matériel grand public	85 %	65 %	88 %	75 %
Matériel d'éclairage	-	50 %	0 %	70 %
Lampes à décharge	95 %	80 %	95 %	-
Outils électriques et électroniques	77 %	50 %	82 %	70 %
Jouets, équipements de loisir et sport	77 %	50 %	82 %	70 %
Dispositifs médicaux	75 %	-	77 %	-
Instruments de surveillance et de contrôle	77 %	50 %	82 %	70 %
Distributeurs automatiques	90 %	75 %	94 %	80 %

tableau I-1 : Taux de réutilisation, de recyclage et de valorisation obtenues en 2010 des différentes catégories d'équipement en fonction des objectifs réglementaires.

I.2.2 Voies de traitement des DEEE

Une fois collectés, les déchets sont traités selon 5 voies (figure I-2) [Hopewell *et al.*, 2009; Jofre *et al.*, 2005] :

Le *réemploi*, ou réutilisation des équipements entiers qui a pour but de remettre en état de marche et de revendre l'équipement d'occasion pour le même usage que celui de départ,

La *réutilisation en pièces* qui consiste à récupérer des pièces détachées sur un appareil hors service afin de réparer d'autres équipements ou bien de les réintégrer à la fabrication de nouveaux EEE,

Le *recyclage*, ou *valorisation* de la matière qui consiste à démanteler, à dépolluer, à broyer et puis à trier les différentes matières. Après avoir subi une remise en forme, la matière peut être utilisée comme matière première secondaire (MPS). La *valorisation énergétique*, ou incinération avec récupération d'énergie qui permet par le biais d'un traitement thermique des déchets non recyclables de récupérer une partie de leur contenu énergétique à condition que ceux-ci ne contiennent pas de substances dangereuses (par exemple les retardateurs de flamme bromés) [Schlummer *et al.*, 2007],

La *destruction* qui consiste à éliminer le déchet sans valorisation (mise en décharge ou incinération sans récupération d'énergie).

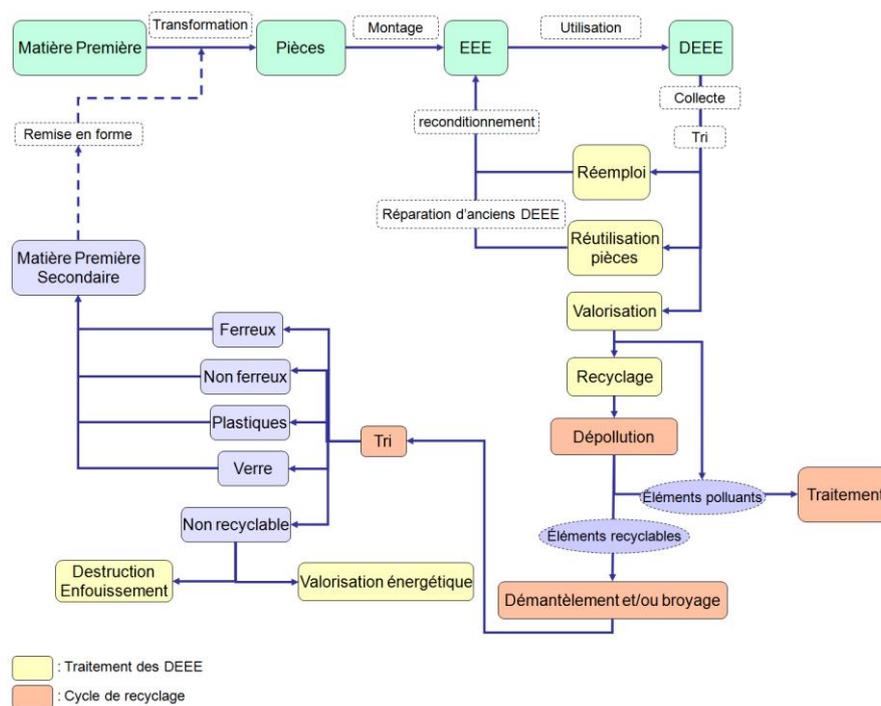


figure I-2 : Schéma du cycle de vie d'un EEE.

I.2.3 État du gisement des DEEE

Chaque année, environ 1,6 million de tonnes d'équipements, soit environ 641 millions d'équipements, sont mis sur le marché français, soit 25 kg/hab/an, dont plus de 80% de ces équipements sont de type ménager [ADEME *et al.*, 2011]. L'augmentation du taux de recyclage rend nécessaire la connaissance de la composition des matériaux composants les DEEE.

La figure I-3 donne une moyenne des proportions de matériaux ferreux, non ferreux, plastiques et de matériaux non récupérables présents dans les DEEE hors écrans et lampes. En France, le recyclage des métaux ferreux et non ferreux est maîtrisé et constitue une source d'approvisionnement de matière première secondaire (MPS) [Berreur *et al.*, 2005]. Parallèlement, les matières plastiques, qui représentent environ 20% en masse des DEEE, ne sont actuellement pas recyclées mais incinérées. Il est donc pertinent de s'intéresser à leur recyclage. Cependant, comme le montre la figure I-4, ces matières plastiques sont composées d'environ une dizaine de polymères. Trois polymères sont majoritairement présents : l'ABS et ses alliages ABS-PC, le PP (Polypropylène) et le PS (Polystyrène principalement sous la forme HIPS) [Martinho *et al.*, 2012]. En raison d'un si grand nombre de polymères utilisés, il est particulièrement difficile d'en assurer une séparation idéale et donc d'un recyclage exempt d'impuretés. Actuellement, aucune filière de retraitement des plastiques n'est en mesure

d'assurer un tri aussi sélectif. C'est dans cet état d'esprit que le projet VALEEE s'inscrit afin de proposer des méthodes de recyclage efficaces plus industriellement transposables.

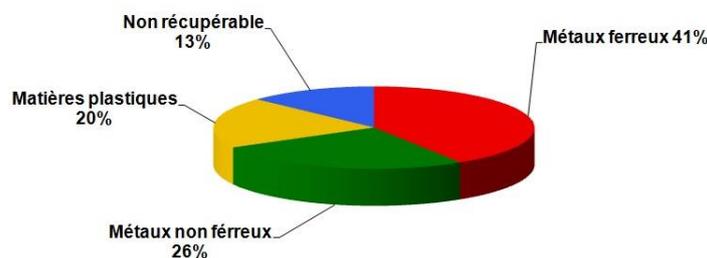


figure I-3 : Type et proportion de matériaux existant dans les DEEE [Flahaut et al., 2004]

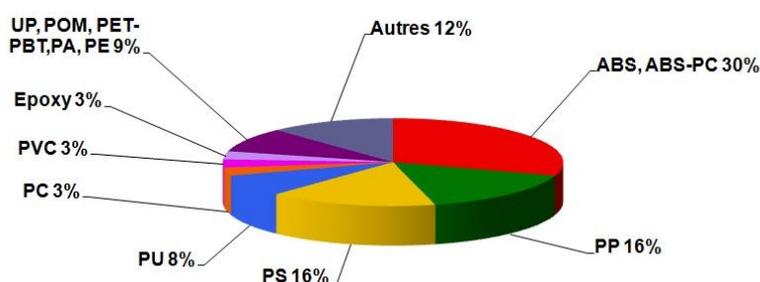


figure I-4 : Proportion des plastiques selon leur nature dans les DEEE [ADEME et al., 2005]

I.2.4 Tri et séparation des polymères

Le gisement de plastiques issus des DEEE est constitué d'environ 15 polymères différents dont une partie est constituée d'alliages de polymères. Lors de leur arrivée sur la chaîne de tri, ces plastiques préalablement broyés, se retrouvent mélangés. Or ce gisement ne peut pas être recyclé tel quel car la plupart des polymères ne sont pas miscibles entre eux. C'est pourquoi, plusieurs auteurs [Al-Salem *et al.*, 2009; Brachet *et al.*, 2008; Fu *et al.*, 2008; Gupta; Hagberg *et al.*, 1997; Hopewell *et al.*, 2009] insistent sur le fait que le tri est l'une des étapes primordiales du recyclage pour réduire l'effet de contamination par d'autres polymères. Ainsi, la très grande diversité de polymères présents dans ce gisement requiert le développement de techniques de tri automatique, rapides, économiques et efficaces. Les procédés les plus répandus sont le tri automatique par voie sèche comme la spectroscopie infra rouge, proche infra rouge et Raman ou par voie humide basée sur la différence de densité ou de solubilité [Al-Salem *et al.*, 2009; Brachet *et al.*, 2008; Chancerel *et al.*, 2009; Hopewell *et al.*, 2009; Menad *et al.*, 2012; Taurino *et al.*, 2010]. Les techniques actuelles de tri admettent un taux d'impureté de 1 à 5%. Obtenir un polymère pur à 99% nécessite plusieurs étapes de tri, ce qui implique un surcoût et par conséquent une mauvaise rentabilité. Il faut considérer que la présence d'impuretés est donc inévitable. Par la suite, le terme

impureté sera défini comme étant un polymère ou un mélange de polymères présent dans un autre polymère à un taux maximum de 5% en masse.

I.2.5 Méthodes de valorisation des plastiques et contraintes

Deux grandes méthodes de valorisation des plastiques existent : la valorisation énergétique et la valorisation de la matière. En terme de valorisation de la matière qui seule nous intéresse ici, deux types de procédés de recyclage peuvent être envisagés: le *recyclage chimique* et le *recyclage mécanique* [ADEME *et al.*, 2005; Hopewell *et al.*, 2009; Siddique *et al.*, 2008].

Le *recyclage chimique* consiste à décomposer le polymère en constituants de base (monomères, oligomères). Les processus classiquement utilisés font appel à la pyrolyse, l'hydrogénation, la gazéification, la décomposition chimique par voie liquide (hydrolyse, alcoololyse...) [Al-Salem *et al.*, 2009; Siddique *et al.*, 2008]. Les matières premières sont alors réutilisables dans les raffineries ou dans les filières de la pétrochimie et de la chimie [Kallel, 2003]. Ces techniques de décomposition sont bien adaptées à des polymères « purs » comme le polyuréthane, le polyéthylène téréphtalate, le polyamide et le polyméthacrylate de méthyle. Il est en revanche beaucoup plus complexe et coûteux de produire des matières premières réutilisables, de manière rentable, lorsqu'il s'agit de polymères de commodité, de mélanges ou d'alliages de polymères. De plus, certaines techniques comme la dissolution par voie liquide possèdent un gros inconvénient car elles nécessitent l'utilisation de solvants [Achilias *et al.*, 2009; Arostegui *et al.*, 2006], même si certaines études proposent une solution pour recycler le solvant [García *et al.*, 2009].

Le *recyclage mécanique* consiste, après avoir éliminé les constituants dangereux puis broyer le polymère sous forme de paillettes, à le ramollir sous l'effet de la chaleur par extrusion. Le jonc ainsi obtenu est ensuite réduit sous forme de granulés [Hopewell *et al.*, 2009]. Cette méthode apparaît de loin comme la voie la plus appropriée pour le traitement des polymères issus des DEEE. Des études montrent que le recyclage mécanique est en général préférable à d'autres procédures en terme d'optimisation de la consommation énergétique et de la minimisation d'émissions de gaz à effet de serre [Hopewell *et al.*, 2009; Siddique *et al.*, 2008; Vilaplana *et al.*, 2008]. Il s'avère, par ailleurs, moins coûteux que le recyclage chimique. Ces transformations peuvent toutefois engendrer, par exemple, des dégradations

thermomécaniques de la matière causées par des températures et des taux de cisaillement élevés durant la mise en œuvre [González *et al.*, 2009; Tiganis *et al.*, 2002].

Ainsi, pour que la matière plastique recyclée soit commercialisée, il faut qu'elle réponde à deux critères : un critère technique garantissant la qualité de la matière recyclée en terme de performance et d'exigences de santé et de sécurité ; un critère commercial correspondant à ce qu'est prêt à dépenser l'acheteur pour avoir un produit à base de polymère recyclé. L'ensemble de ces contraintes liées au recyclage mécanique, qui seul nous intéresse, sera décrit dans le paragraphe suivant.

I.2.6 Contraintes du recyclage mécanique

I.2.6.1 Contraintes liées à la présence de différents grades de polymères et de composés toxiques

Un polymère peut se décliner suivant différents grades (masse molaire, viscosité, composition, ignifugeants et additifs...). Les différents grades d'un même polymère ne sont pas forcément miscibles entre eux. Or, lors du recyclage il est impossible de les distinguer et de les séparer.

Une grande partie des plastiques contient des additifs tels que des *pigments* (TiO_2 , ZnO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 ...), des *stabilisants* ou des *plastifiants* (composés de Ba, Cd, Pb, Sn, Zn, ou polychlorobiphényle (PCB)) [Dimitrakakis *et al.*, 2009; Schlummer *et al.*, 2007] et des *retardateurs de flamme* (souvent des composés phosphorés ou bromés combinés à Sb_2O_3 ou au PCB). Certains de ces composants sont toxiques et interdits par les directives comme le PBDE et le PBB. Il est donc essentiel de détecter la présence de ces retardateurs de flamme et de les exclure de la chaîne de recyclage. Les techniques d'identification des retardateurs de flamme sont la spectroscopie de fluorescence X, la spectroscopie Raman, l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (EDS) associée à un microscope électronique à balayage ou encore la spectroscopie plasma induite par laser (LIPS) [Taurino *et al.*, 2010; Vilaplana *et al.*, 2008]. Ces techniques ne sont pas disponibles sur une ligne de tri industrielle, il est donc actuellement difficile de séparer les composés dangereux des autres polymères.

De plus, durant la phase de vie et de recyclage du matériau, ces additifs peuvent avoir subi des transformations chimiques ou avoir migré [Vilaplana, 2008]. Le polymère de base issu des déchets, ne possède donc plus la même stabilité vis-à-vis des contraintes extérieures qu'un polymère vierge.

Il convient donc de vérifier la « recyclabilité » des polymères en mélangeant volontairement différents grades d'un même polymère.

I.2.6.2 Contraintes liées à la présence d'impuretés

Peu d'études ont été réalisées sur l'influence de la présence d'impuretés et sur leurs effets sur les propriétés et la morphologie des polymères présents dans les DEEE. Liang *et al.* (2001, 2002), Mnif (2008) ont étudié l'influence du pourcentage d'impuretés présent dans un polycarbonate et un poly (acrylonitrile-butadiène-styrène) recyclé provenant de carters d'ordinateurs ou d'imprimantes. Ils montrent que certaines propriétés comme la résistance à l'impact et l'allongement à la rupture en sont affectées dès l'ajout de 2% d'impuretés.

De plus, la nature chimique de l'impureté est également un paramètre important car suivant la miscibilité du polymère avec l'impureté, les propriétés en mélange n'évoluent pas de la même manière. Dans leur review, Vilaplana *et al.* (2008) ont listé toutes les études concernant les mélanges entre polymères provenant de déchets. Ils montrent que la plupart de ces études ont été réalisées sur des mélanges de polymères dont le composant minoritaire est présent au minimum à 10% en masse du mélange. Devant le peu d'études existantes dans ce domaine, une étude sur l'influence de la nature et de la quantité d'impuretés introduite dans un polymère sur ces propriétés mécaniques, thermiques et morphologique est donc primordiale afin d'estimer l'efficacité du recyclage mécanique d'un polymère.

I.2.6.3 Contraintes liées à la dégradation des polymères à recycler

Le polymère subit des dégradations chimiques et physiques d'une part durant son cycle de vie et d'autre part durant sa retransformation [Boldizar *et al.*, 2003; Gillen *et al.*, 2000; Grassie, 1981; Pérez *et al.*, 2010].

Ces dégradations sont dues au vieillissement naturel qui est un phénomène complexe influencé par différents facteurs environnementaux comme la température, les rayons UV, l'humidité relative ou encore des contraintes mécaniques. Il peut s'agir par exemple de réactions d'oxydation générant de nouveaux groupes fonctionnels augmentant la sensibilité à la thermo et photo dégradation ou diminuant la stabilité à long terme. Ces réactions de dégradation chimique entraînent également une altération des chaînes telle que leur scission ou leur réticulation [Arnold *et al.*, 2009; Balart *et al.*, 2005; Balart *et al.*, 2006; Diepens *et al.*, 2011; Haghghi-Yazdi *et al.*, 2011; Tang *et al.*, 2008; Tiganis *et al.*, 2002; Vilaplana *et al.*, 2008; Vilaplana *et al.*, 2006; Vishwa Prasad *et al.*, 1998]. Cela explique pourquoi les

propriétés mécaniques des polymères recyclés issus de déchets sont souvent différentes de celles des polymères vierges.

Dans un second temps, les polymères peuvent être dégradés lors de leur retransformation durant le processus de recyclage. Ainsi, durant les procédés d'extrusion et d'injection, le polymère est soumis à des températures élevées et des contraintes de cisaillement qui peuvent induire des dégradations [Aurrekoetxea *et al.*, 2001; Boronat *et al.*, 2009; Eguiazabal *et al.*, 1990; Karahaliou *et al.*, 2009a; b; Luzuriaga *et al.*, 2006; Mantoux *et al.*, 2004; Salari *et al.*, 2008; Vilaplana *et al.*, 2006]. La résistance au choc, l'allongement à la rupture et la viscosité sont parmi les propriétés les plus affectées par la mise en œuvre des polymères. Plusieurs auteurs ont aussi combiné un vieillissement accéléré suivi d'une mise en œuvre [Barthès, 2010; Boldizar *et al.*, 2003; Luzuriaga *et al.*, 2006; Vilaplana *et al.*, 2008] ou inversement [Pérez *et al.*, 2010]. Les premiers ont constaté qu'un traitement thermo-mécanique (extrusion) permettait de restaurer les propriétés mécaniques comme l'allongement à rupture ou la résilience d'un ABS ayant subi un vieillissement thermique ou d'un HIPS ayant subi une exposition aux rayons UV. Dans ces conditions, la remise en œuvre permet d'homogénéiser et de diluer la dégradation qui n'était présente qu'en surface du polymère avant extrusion (figure I-5 et figure I-6). Ce dernier aspect est confirmé par Tiganis *et al.* (2002) qui démontrent que la dégradation par thermo-oxydation d'un ABS a un effet prédominant à la surface de l'échantillon tandis qu'au cœur de l'échantillon, la structure moléculaire reste inchangée [Tiganis *et al.*, 2002].

Si les polymères issus des DEEE se dégradent durant leur utilisation, l'étape de remise en forme ou recyclage devrait permettre de les « régénérer » sans les dégrader d'avantage. C'est pourquoi, le choix du procédé de recyclage mécanique et des paramètres de remise en forme est très important.

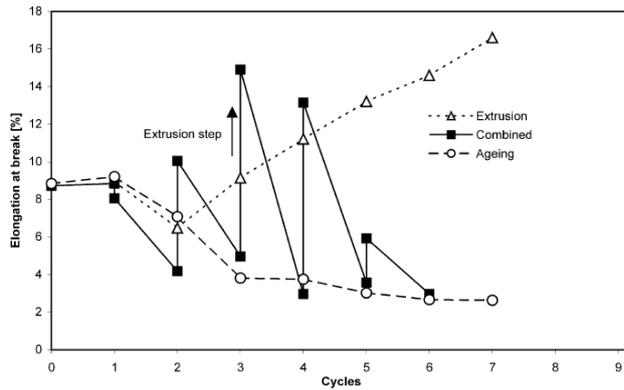


figure I-5 : Allongement à la rupture de l'ABS en fonction du nombre de cycles d'extrusion, du nombre de cycles de vieillissement (72h à 90°C) et de la combinaison de l'extrusion et du vieillissement. [Boldizar et al., 2003]

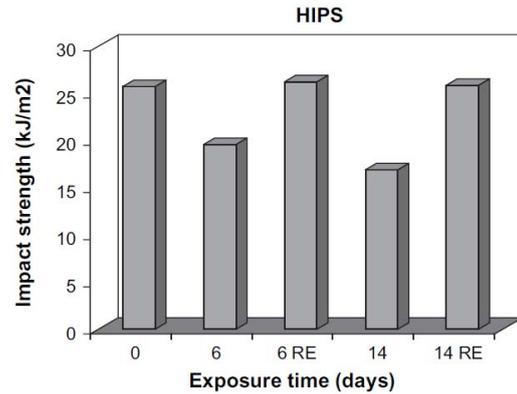


figure I-6 : Évolution de la résistance au choc d'une plaque HIPS exposée aux vieillissements aux rayons UV en fonction du temps et après extrusion (RE) [Luzuriaga et al., 2006]

I.2.6.4 Solutions répondant aux problèmes de l'utilisation des polymères recyclés

Afin d'améliorer les propriétés mécaniques d'un polymère recyclé, trois stratégies sont généralement appliquées :

- *Ajouter une quantité appropriée d'un matériau vierge au polymère recyclé (pureté élevée 99%) dans l'optique d'obtenir un matériau possédant les mêmes propriétés mécaniques et rhéologiques que le vierge équivalent [Barthès, 2010; Hopewell et al., 2009; Liang et al., 2001; 2002]*
- *Ajouter des additifs tels que des modificateurs d'impact [Elmaghor et al., 2004] ou des élastomères [Brachet et al., 2008], des compatibilisants [Vilaplana et al., 2008], des fibres de verre [Al-Mulla et al., 2006], du carbonate de calcium [Brachet et al., 2008] en vue d'améliorer les propriétés mécaniques.*
- *Mélanger deux polymères recyclés pour combiner leurs propriétés mécaniques [Arnold et al., 2010; Brennan et al., 2002; Tarantili et al., 2010].*

I.3 Les Mélanges ABS/PC

Ce paragraphe a pour objectif de présenter les caractéristiques des mélanges ABS/PC afin d'en déduire les propriétés que l'on peut attendre d'un ABS/PC recyclé. Les notions générales relatives aux mélanges de polymères seront tout d'abord présentées. La synthèse et les voies de compatibilisation seront succinctement évoquées. L'importance de certains facteurs, comme la composition et la mise en œuvre, sur la morphologie et les propriétés mécaniques de ces mélanges seront décrites ainsi que le comportement au feu, la thermo et la photo dégradation des mélanges ABS/PC.

I.3.1 Rappel de quelques définitions sur le mélange des polymères

Les termes employés pour décrire la relation existant entre deux polymères lors de leur mélange ont parfois une signification variable suivant les auteurs. Il est donc nécessaire de préciser la terminologie qui sera utilisé par la suite.

Un matériau est *homogène* si sa structure et sa composition chimique sont les mêmes dans tout son volume. Ceci implique qu'il y a qu'une seule phase observable, quelque soit l'échelle d'observation. A l'inverse, un matériau est *hétérogène* si sa structure ou sa composition chimique varie dans le volume du matériau, à une échelle d'observation qui peut être «petite».

A notre sens, un *mélange* de polymères est un mélange d'au moins deux substances macromoléculaires (polymère, copolymère) dans lequel l'un des deux composés est présent dans une fraction massique supérieure à 2 %. Il peut être composé d'une ou plusieurs phases. Une *phase* est considérée comme un milieu homogène si les propriétés chimiques, physico-chimiques et physiques sont identiques dans la phase. Lorsque deux phases sont en contact, elles sont séparées par une *interphase* ou *interface*. L'*interphase* est une zone de transition qui présente une épaisseur non nulle (c'est une phase à «part entière»). L'*interface* est plutôt considérée comme un plan, d'épaisseur nulle, qui sépare les deux phases.

Un mélange de polymères est dit *miscible* lorsque le mélange ou la dispersion sont homogènes à l'état moléculaire et ne comporte qu'une phase. Cela implique que les chaînes macromoléculaires des deux polymères sont interpénétrées (les pelotes sont enchevêtrées à une échelle de quelques nm) [Utracki, 2002]. Les macromolécules des deux polymères sont interchangeables. La *miscibilité* est une propriété thermodynamique qui est définie par un

diagramme de phase (ΔG_m , Φ) ou (T , Φ) qui régit les zones de miscibilité en fonction de la fraction volumique du polymère (Annexe 2), selon la température et la pression. La miscibilité peut être partielle. A l'inverse, un mélange de polymères est dit *immiscible* lorsque la différence de structure chimique respective des polymères mélangés rend l'enchevêtrement des chaînes impossible. Il y a donc ségrégation entre les macromolécules et le mélange présente deux ou plusieurs phases quelle que soit la composition et la température. En général, le mélange possède deux températures de transition vitreuse égales à celles des polymères de départ.

Un mélange de polymères est dit *partiellement miscible* lorsque le mélange possède au moins deux phases distinctes mais qu'une certaine quantité de chacun des polymères se dissout dans l'autre. Ce sont deux polymères (A et B) qui selon la température et la pression deviennent miscibles ou non miscibles (zone du diagramme de phase). Dans la zone de miscibilité, on n'observe qu'une seule phase. Dans la zone de séparation de phase, on observe plusieurs phases, chacune étant homogène avec une composition en A et B ($\Phi_a + \Phi_b = 1$).

Un mélange de polymères est considéré comme *compatible* lorsqu'il est « homogène macroscopiquement » et dont une ou plusieurs propriétés d'usages sont supérieures ou peu modifiées par rapport aux polymères de départ. Le mélange compatible peut être hétérogène à l'échelle microscopique. En effet, si le mélange de deux polymères immiscibles produit un mélange dont les propriétés sont supérieures à l'un des polymères alors les polymères seront qualifiés de « compatibles ».

Un *alliage* est un mélange de polymères immiscibles ou partiellement miscibles et dont les propriétés interfaciales ont été modifiées par des moyens chimiques et/ou physiques de telle manière à obtenir un mélange stable morphologiquement. En d'autres termes, tous les alliages sont des mélanges de polymères mais tous les mélanges de polymères ne sont pas des alliages.

Dans ce travail, une distinction sera faite entre « mélange » et « alliage » au niveau de la notation. Par exemple, pour un mélange entre un polymère A et un polymère B, la notation **A/B** sera utilisée. Tandis que pour l'alliage commercial du polymère A et B, **A-B** sera choisie.

En général, deux polymères différents sont souvent immiscibles entre eux. Lors de leur mélange, il se produit un phénomène de ségrégation des macromolécules engendrant la

formation de deux phases distinctes. Les théories de la thermodynamique de mélanges composés de deux polymères, rappelées en annexe 2, permettent de cerner les raisons de cette ségrégation et de tirer les solutions permettant de limiter ce phénomène.

L'origine de la non miscibilité des polymères peut être expliquée par la faible entropie d'un mélange de grandes molécules et par l'interaction répulsive qui existe entre ces deux polymères. La seule façon de « minimiser la non homogénéité » d'un mélange est de tendre vers les conditions de miscibilité, il faut donc que l'énergie libre de Gibbs soit minimale. Cela revient à augmenter le terme entropique (ΔS) en diminuant la masse molaire ou à améliorer l'interpénétration et l'enchevêtrement des chaînes de polymères (par une dispersion mécanique). Il est également possible de faire diminuer le terme enthalpique (ΔH) en faisant diminuer les interactions répulsives entre les composants du mélange. Pour cela, on peut ajouter des *agents compatibilisants* qui stabilisent les domaines séparés. Ces agents ont un double rôle, ils abaissent la tension interfaciale permettant une dispersion plus fine et améliorent l'adhésion entre les deux phases

Selon Utracki (1998, 2002), la *compatibilisation* est un procédé qui permet, par l'ajout d'un polymère, de modifier les propriétés interfaciales du mélange de polymères immiscibles [Utracki, 1998; 2002]. Cette addition a pour conséquence :

1. de diminuer le coefficient de tension interfaciale entre les phases, permettant ainsi une dispersion plus fine de la phase minoritaire,
2. de stabiliser la morphologie, lors de la mise en œuvre qui soumet le mélange à de fortes contraintes de cisaillement,
3. d'améliorer l'adhésion entre les phases du mélange à l'état solide.

Les méthodes de compatibilisations les plus fréquentes peuvent être réparties en deux catégories :

1. Compatibilisation par ajout d'un copolymère de nature et de structure adaptée capable d'interagir avec chacune des phases présentes dans le mélange (rôle de tensio-actifs, molécule amphiphile).

2. Compatibilisation réactive par l'ajout d'un copolymère ou polymère possédant des fonctions réactives qui, lors de l'extrusion, réagissent chimiquement avec les composés des phases du mélange [Colbeaux *et al.*, 2007; Majumdar, 2000; Sadik *et al.*, 2013; Zhao *et al.*, 2009].

Selon le type de compatibilisant utilisé et la méthode de compatibilisation choisie, les différents mécanismes précédents sont plus ou moins bien atteints. On citera quelques exemples de compatibilisants utilisés dans les matières plastiques et plus particulièrement dans les ABS/PC : Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) [Jin *et al.*, 1998; Kallel, 2003; Rybnicek *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 1999], le core-shell méthyl méthacrylate butadiène styrène (MBS) [Yang *et al.*, 1999], le polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) [Tjong *et al.*, 2000].

I.3.2 Synthèse des ABS-PC

L'alliage acrylonitrile-butadiène-styrène/polycarbonate (ABS-PC) est un mélange de polymères partiellement miscibles constitué de polycarbonate et d'un terpolymère d'acrylonitrile, de styrène et de butadiène [Utracki, 1998]. Ce mélange de deux thermoplastiques amorphes est constitué de trois phases (figure I-7) :

1. une phase composée par un copolymère Styrène/Acrylonitrile appelée SAN formant la matrice de l'ABS,
2. une phase élastomère discontinue, constituée de nodules de polybutadiène (PB) greffé styrène/acrylonitrile (SAN).
3. une troisième phase constituée de polycarbonate (PC)

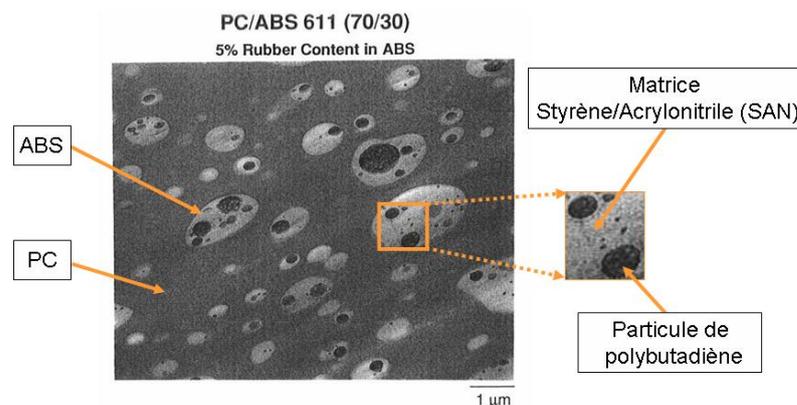


figure I-7 :Morphologie d'un ABS/PC (30/70) contenant 5% de polybutadiène dans la phase ABS observée par MET [Lombardo *et al.*, 1994]

Le PC et l'ABS sont synthétisés séparément et sont ensuite mélangés. Le PC est obtenu soit par polycondensation du bisphénol A et du phosgène (chlorure de carbonyle), soit par transestérification entre le bisphénol A et le carbonate de diphenyle [Dumont, 2007; Pham *et al.*, 2000]. Sa formule chimique est la suivante (figure I-8) :

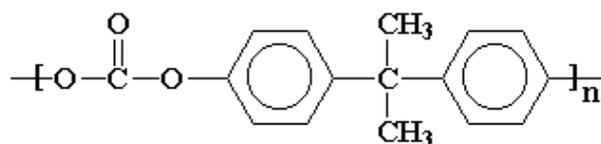


figure I-8 : formule chimique du polycarbonate

L'ABS est obtenu par copolymérisation du styrène, de l'acrylonitrile et du polybutadiène dont les formules sont présentées sur la figure I-9.

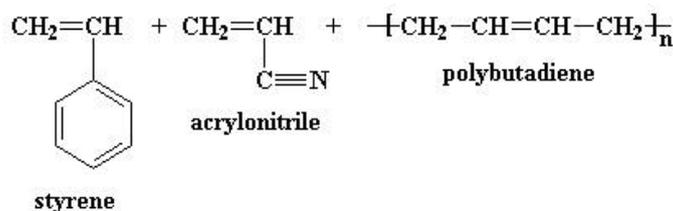


figure I-9 : Formules chimiques du styrène, de l'acrylonitrile et du polybutadiène.

Il existe deux voies principales de synthèse de l'ABS pouvant se résumer ainsi [Chang, 1997; Maul, 2001; Mercier, 1993; Sapin *et al.*, 1996].

1. la *polymérisation par émulsion aqueuse de l'ABS* (figure I-10a) elle consiste à préparer dans un premier temps la phase élastomère pour former le polybutadiène réticulé qui est ensuite greffé avec des copolymères styrène/acrylonitrile. Le latex obtenu subit une coagulation puis est nettoyé et séché. Avec cette technique, le taux de polybutadiène peut varier de 10% à 80% et la taille des particules est comprise entre 0.1 à 0.3 μm de diamètre [Chang, 1997; Maul, 2001]. Les particules de polybutadiène peuvent aussi être polydispersées sous la forme de fines particules de 0.1 à 0.3 μm de diamètre et de particules de diamètre plus grande de l'ordre de 1 μm contenant des inclusions de SAN [Lombardo *et al.*, 1994];

2. par *polymérisation en masse de l'ABS* (figure I-10b): elle consiste à dissoudre le latex d'élastomère non réticulé dans un mélange de monomères styrène et acrylonitrile additionné d'un amorceur de polymérisation radicalaire. Durant cette

étape, le mélange est pré polymérisé et le système se sépare en deux phases. Il se produit ensuite une inversion de phase se traduisant par le passage du SAN en phase continue et la phase élastomère devient discontinue. Les particules de polybutadiène formées contiennent alors des petites inclusions de SAN. Ces particules de PB sont stables durant la polymérisation car les chaînes de SAN se greffent à elles agissant comme un émulsifiant. A cause des limites de viscosité, la quantité d'élastomère ne peut pas dépasser les 20% et la taille des particules de PB est de 0,5 à 2 μm de diamètre [Kulich, 2001; Lombardo *et al.*, 1994; Maul, 2001].

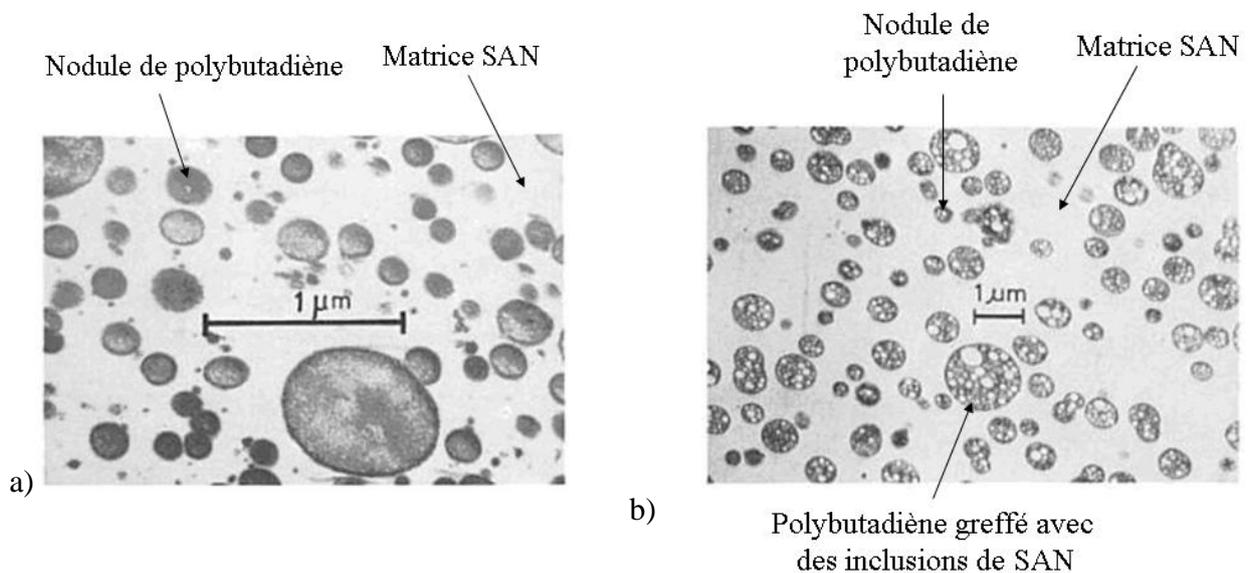


figure I-10 : Microstructure d'un ABS vue au MET : a) synthétisé par polymérisation par émulsion et b) synthétisé par polymérisation en masse [Mercier, 1993]

I.3.3 Miscibilité de l'ABS/PC

Dans un mélange ABS/PC, c'est la phase SAN de l'ABS qui interagit avec le PC qui n'est pas compatible avec le PB [Carrega, 2000; Greco *et al.*, 2000; Keitz *et al.*, 1984; Kim *et al.*, 1990; Santana *et al.*, 1998]. La miscibilité entre l'ABS et le PC est dépendante de la teneur en acrylonitrile dans le SAN et elle est maximale pour des teneurs en acrylonitrile comprises entre 25 et 30% [Hanafy, 2004; Keitz *et al.*, 1984; Kolarik *et al.*, 1993]. Dans ces conditions, l'adhésion à l'interface entre le PC et le SAN est maximale. L'ensemble de ces études montre que le PC et le SAN sont partiellement miscibles sans ajout de compatibilisant spécifique.

Pour certaines applications commerciales (annexe 3) qui nécessitent d'obtenir des propriétés mécaniques particulières, l'interaction à l'interface du PC et du SAN est insuffisante. Afin d'améliorer la miscibilité, deux méthodes sont utilisées dans l'industrie : la première consiste à modifier l'ABS en y introduisant un anhydride d'acide comme l'anhydride maléique, ou encore des composés acryliques ou époxydiques. Ces groupements sont capables de réagir avec un groupement hydroxyle du PC améliorant ainsi la compatibilité et créant une dispersion plus fine du mélange. L'un des ABS modifiés le plus largement utilisé pour des applications techniques est l'ABS-GMA obtenu par copolymérisation de l'ABS avec le méthacrylate de glycidyle. La seconde méthode repose sur l'ajout d'un ou plusieurs compatibilisants dans le mélange ABS/PC tel qu'un copolymère contenant un groupement acide [Utracki, 1998]. Différents brevets indiquent la teneur et la nature des compatibilisants ajoutés par le fabricant [Dietz, 1978; Dumont, 2007; Engelsing, 2001; Gallucci, 1989; Grigo, 1984; Jones, 1987; Kress, 1987; Laughner, 1992; Lee, 2004; Vilasagar *et al.*, 1994].

I.3.4 Morphologie des mélanges ABS/PC

La morphologie des mélanges ABS-PC est influencée par différents paramètres tels que la miscibilité, la composition, le rapport de viscosité, la tension interfaciale, les conditions de mise en œuvre et la présence d'un agent à l'interface. Dans le cadre de ce travail, seuls seront traités les effets de la composition et de la mise en œuvre.

I.3.4.1 Influence de la composition

Selon les proportions massiques dans le mélange de chacun des composants d'un ABS-PC, trois types de morphologies peuvent être décrites : les morphologies de type *dispersion*, à *structure co-continue* et *fibrillaire* [Favis, 2000].

- *Morphologie de type dispersion* : dans ce cas, la quantité de l'un des deux composés, ABS ou PC doit être comprise entre 0 et 40 % en masse. La structure obtenue est alors formée d'une phase dispersée de particules de forme nodulaires, plus ou moins sphériques, ellipsoïdales ou allongées, appelée phase minoritaire et d'une matrice représentée par la phase majoritaire (figure I-11 à figure I-13).
- *Morphologie à structure co-continue* : il s'agit de la région où les phases ABS et PC sont continues. On rencontre cette structure lorsque le mélange ABS-PC est proche de la composition 50/50 (figure I-11 à figure I-13).

-
- *Morphologie fibrillaire* : la phase dispersée ou minoritaire est sous forme de fibrilles ou quasi-fibrilles. Cette morphologie dépend des conditions de cisaillement lors de la mise en œuvre et de la composition du mélange. On la rencontre notamment lorsque la morphologie de l'ABS-PC passe de la morphologie dispersée à co-continu. Les nodules coalescent et se déforment pour former des fibrilles (figure I-12).

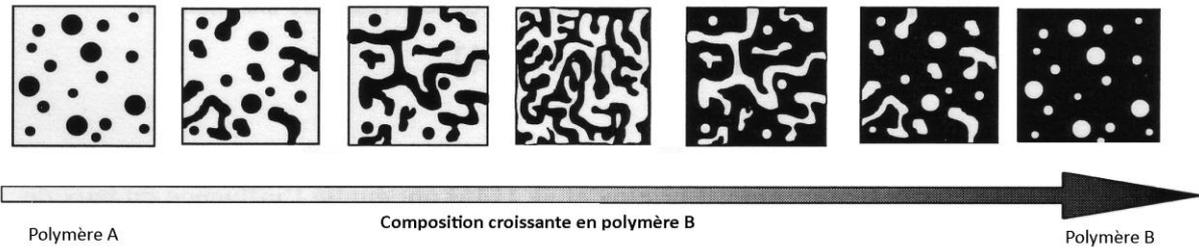


figure I-11 : Évolution de la morphologie d'un mélange d'ABS/PC (A/B) en fonction de sa composition [Favis, 2000].

Ces différentes morphologies sont observables par microscopie électronique en balayage (MEB) après attaque de l'une des deux phases du mélange soit par une solution d'hydroxyde de sodium pour dissoudre le PC, soit par une solution d'acide sulfochromique pour dissoudre l'ABS (figure I-12).

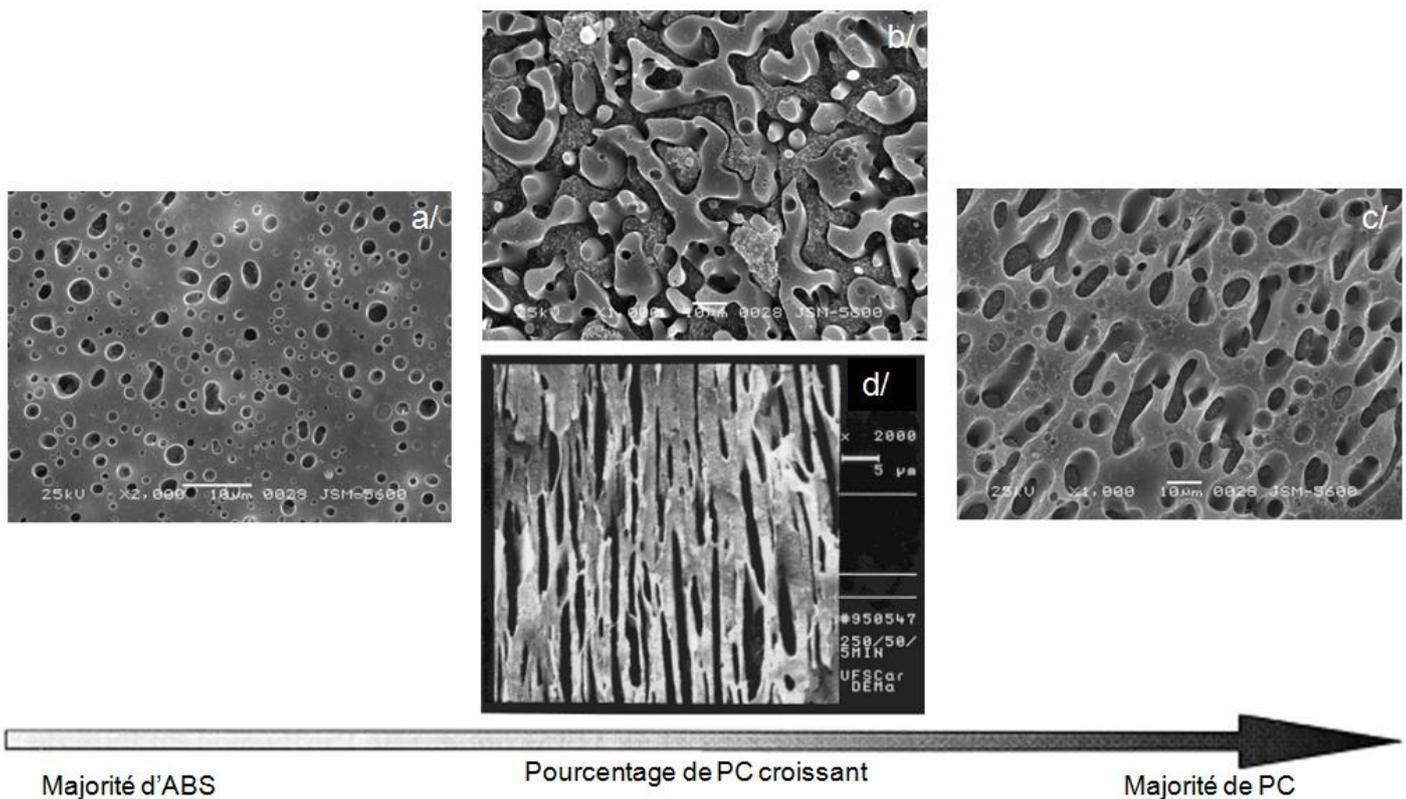


figure I-12 : Différents types de morphologie d'ABS/PC observés par MEB sur des faciès polis et attaqués chimiquement : a/ ABS/PC (70/30) de morphologie de type dispersion contenant des nodules de PC (noir) dispersés dans la matrice ABS (gris) ; b/ABS/PC (50/50) à morphologie co-continue, l'ABS étant la phase éliminée par dissolution apparaissant en creux ; c/ ABS/PC (30/70) de morphologie de type dispersion contenant des nodules d'ABS (noir) dispersés dans la matrice PC (gris) [Tan et al., 2006] .d/ ABS/PC (45/55) à morphologie fibrillaire, la phase ABS étant la phase éliminée par dissolution (noir) [Chaudhry et al., 1998].

A des grossissements plus élevés, par microscopie en transmission, il est également possible d'observer des structures plus fines à l'intérieur de l'ABS/PC présentant des morphologies identiques observées à faible grossissement. On observe ainsi des nodules de polybutadiène, de taille nanométrique, dispersés dans la phase ABS. Ces nodules sont entourés de la phase SAN qui apparaît en blanc (figure I-13). L'ensemble de ces observations indique que la dispersion est différenciée selon deux échelles. Cela signifie, entre autre, que la dispersion des composés l'un dans l'autre est extrêmement fine.

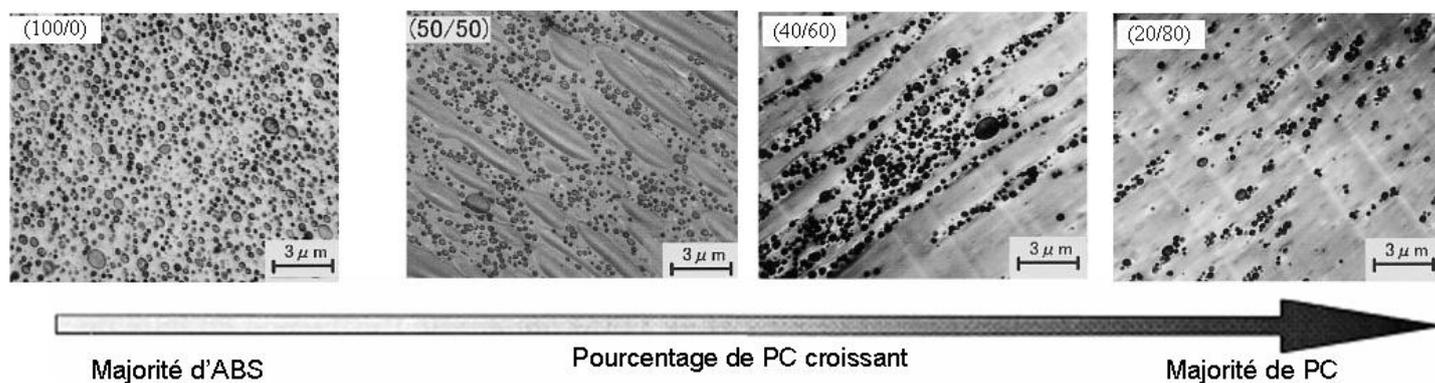


figure I-13 : Évolution de la morphologie du mélange ABS/PC, observé par MET, lorsque le pourcentage en polycarbonate augmente au sein du mélange, (PC en gris foncé, SAN en blanc et PB en noir) [Husaini et al., 2001]

Il a également été montré que la morphologie de l'ABS/PC variait en fonction du mode de polymérisation de l'ABS (figure I-14) et de la quantité de polybutadiène dans l'ABS (figure I-15). Dans le cas d'une polymérisation en masse, la phase ABS se distribue à la fois sous la forme de plages de grande taille, plus ou moins allongées, contenant des nodules de PB ainsi que de plages de plus petites dimensions dépourvues de ces mêmes nodules. Dans le cas d'une polymérisation par émulsion avec une phase polybutadiène polydispersée, les observations sont différentes. Les plages d'ABS se présentent sous la forme de vésicules ellipsoïdales selon une distribution granulométrique peu étendue. Dans ce cas, les nodules de PB sont systématiquement présents dans la phase SAN. Dans le cas d'une polymérisation par émulsion avec une phase polybutadiène monodispersée, les nodules de PB s'agglomèrent à l'intérieur de la phase SAN conduisant à la formation de plages d'ABS plus ou moins allongées. En raison de ce phénomène d'agglomération, la répartition des nodules de PB n'est pas homogène ce qui entraîne la présence de phases de SAN dépourvues de ces mêmes nodules [Lombardo et al., 1994].

Lorsque la quantité de polybutadiène augmente, la dispersion de la phase minoritaire, qu'il s'agisse d'ABS ou de PC, est plus fine [Tan et al., 2006; Wu et al., 1994]. Le fait d'augmenter la quantité de PB a pour conséquence d'élever la viscosité de l'ABS qui se rapproche alors de celle du PC, induisant une meilleure dispersion des phases entre elles [Pham et al., 2000; Tan et al., 2006].

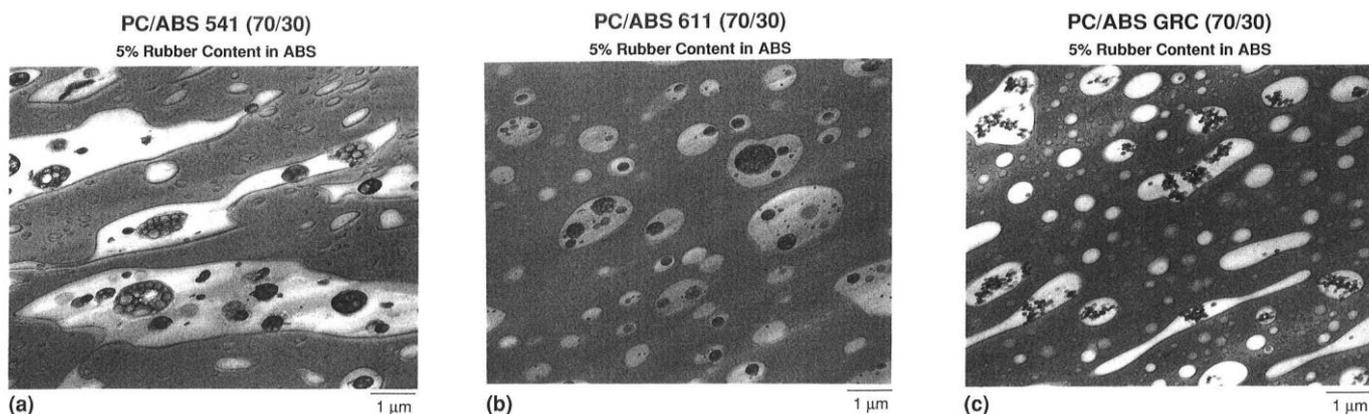


figure I-14 : Micrographie MET de mélanges ABS/PC (30/70) et SAN/PB (95/5). (a) ABS polymérisé par masse suspension, (b) ABS polymérisé par émulsion avec PB polydispersé (en noir), (c) ABS polymérisé par émulsion avec PB monodispersé [Lombardo et al., 1994].

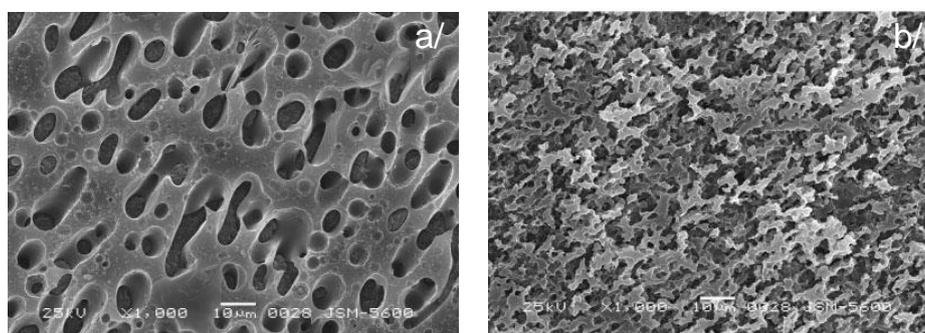


figure I-15 : Micrographies MEB (faciès polis + attaque à l'acide sulfochromique) de mélanges ABS/PC (30/70) avec un ABS contenant : a/ 15% de PB et b/ 55% de PB [Tan et al., 2006].

I.3.4.2 Influence de la mise en œuvre

La morphologie d'un mélange de polymères non ou partiellement miscibles dépend également fortement de la technique de mise en œuvre [Favis, 2000]. On distingue ainsi quatre techniques de mise en œuvre. Ces techniques sont décrites de façon très succinctes et on s'attache plus particulièrement à décrire les observations macro et micro-morphologiques faites sur les mélanges obtenus.

Le *mélangeur interne* est un appareil constitué de deux rotors contrarotatifs tournant à des vitesses différentes. Le degré de malaxage est lié à la vitesse du rotor et au temps de malaxage. Le mélangeur est caractérisé par une zone de contrainte en cisaillement élevée dans laquelle le mélange sera homogène et dispersé. La réduction de la taille des particules se fait essentiellement au cours des premières minutes de mise en œuvre. La morphologie finale reste grossière.

L'*extrudeuse mono-vis* est un appareil qui conduit à un mélangeage faiblement distributif de par sa faible vitesse de cisaillement. Lorsque le polymère est ramolli, la taille

des particules de la phase dispersée diminue très rapidement. Ces particules se transforment en des fines lamelles pour donner ensuite des fibrilles pouvant se rompre en nodules. La morphologie, dépend notamment des conditions de cisaillement et de la température.

L'extrudeuse bi-vis co-rotative ou contrarotative est un appareil à haute capacité de malaxage. Pour des mélanges avec des rapports de viscosités élevés, la morphologie de la phase dispersée est très fine en comparaison à celle obtenue par mélangeur interne.

Globalement, pour des rapports de viscosités faibles, la taille de la phase dispersée est identique quelque soit le procédé utilisé. D'autre part, Hausnerova *et al.* (2010) montrent que l'extrusion bivis permet d'obtenir une morphologie plus fine de la phase dispersée comme le montre la figure I-16.

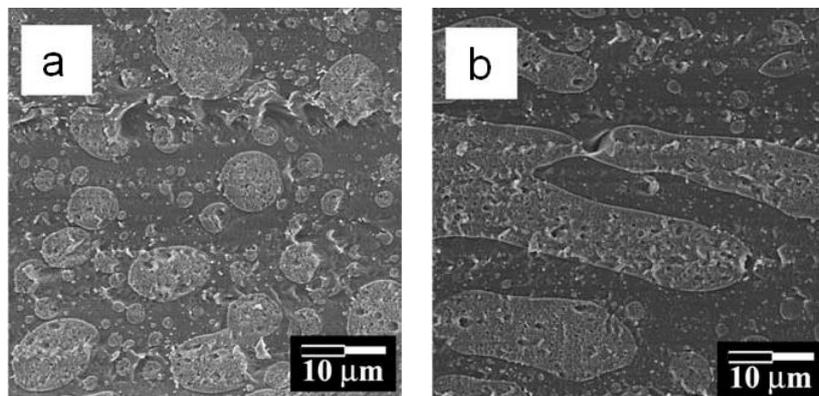


figure I-16 : Micrographies par MEB d'un mélange ABS/PC (40/60) préparé, (a) avec une extrudeuse bivis et (b) avec une extrudeuse monovis. L'ABS apparaît en gris et le PC en noir [Hausnerova *et al.*, 2010]

Le moulage par injection est une technique de fabrication de pièces en grande ou très grande série. Il consiste à ramollir la matière plastique, à l'injecter dans un moule pour le mettre en forme et à la refroidir. L'injection-moulage est caractérisée par un écoulement complexe et non-isotherme au sein d'un moule refroidi. Lors du remplissage du moule, le polymère en contact avec les parois froides de celui-ci est refroidit brutalement figeant ainsi les particules dans un état étiré dans le sens de l'écoulement qui forme ainsi une «peau». Du fait du refroidissement rapide de la peau et de la faible conductivité thermique des polymères, il existe un fort gradient de température à travers l'épaisseur de la pièce moulée [Engelsing, 2001]. La matière située au cœur refroidit plus lentement. Les contraintes ont donc le temps de se relaxer et les particules sont moins déformées. Il s'agit d'une structure anisotrope [Favis, 2000; Fellahi, 1996]. D'autre part, le polymère subit à l'intérieur du système, des contraintes de cisaillement qui sont maximales au contact de la paroi [Namhata, 1999] et qui varient le long du flux d'injection, d'une part, et de l'épaisseur de l'éprouvette, d'autre part.

De plus, le profil du front d'écoulement dans la direction perpendiculaire au flux d'injection, que l'on appelle «effet fontaine», est parabolique et caractéristique du mode de remplissage de la cavité d'injection (figure I-17). L'ensemble des contraintes thermiques et mécaniques génère une structure «cœur/peau».

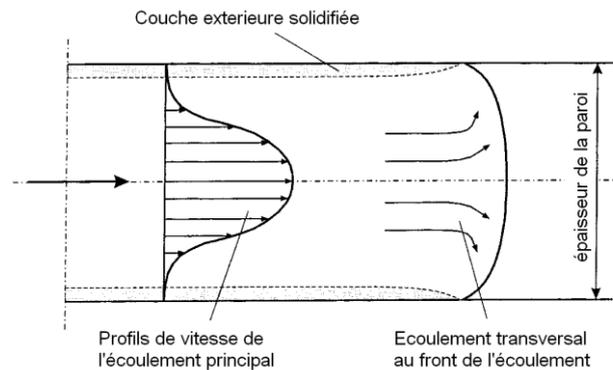


figure I-17 :Schéma du profil de l'écoulement lors de l'injection [Engelsing, 2001]

En raison de ces contraintes, les particules déformées sont présentes près de la peau tandis que les particules sphériques sont dans le cœur du matériau (figure I-18). Cette structure cœur/peau peut être divisée en 4 régions distinctes [Zhong, 2005]

- La *peau* (skin) est la couche périphérique qui s'est solidifiée en premier et contenant peu de particules de la phase dispersée,
- La couche cisailée ou *sous peau* (subskin) est située sous la peau. Les particules de la phase dispersée sont de forme allongée voire fibrillaire et sont disposées parallèlement au flux d'injection.
- La *couche intermédiaire* (intermediate layer) représente la zone de transition entre la couche cisailée et le cœur. Cette couche contient des petites particules plus ou moins arrondies ou ellipsoïdales.
- Le *cœur* (core) contient des particules de forme sphériques qui ont eu le temps de relaxer.

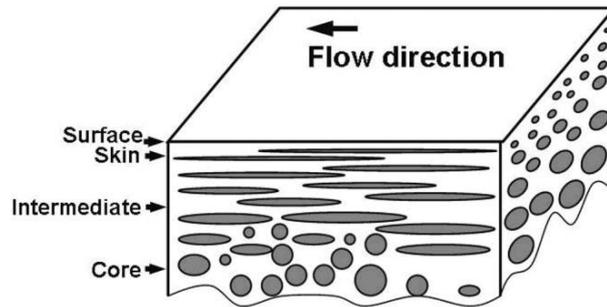


figure I-18 : Schéma représentant la hiérarchie de la morphologie d'un mélange de deux polymères le long du flux d'injection [Zhong, 2005]

Zhong *et al.* (2005), Lee *et al.* (1992a et b) confirment que la structure de l'ABS/PC (30/70) est orientée le long de la direction du flux (figure I-20) [Lee *et al.*, 1992a; b]. Ils montrent que la *sous-peau*, proche des parois, où la vitesse de cisaillement est la plus importante, est constituée de fibrilles d'ABS. Knobel *et al.* (1994) ont aussi montré que, lors de l'écoulement dans un rhéomètre capillaire, l'augmentation de la vitesse de cisaillement, d'un mélange du type matrice/phase dispersée permet le passage d'une morphologie nodulaire à une morphologie fibrillaire, lamellaire voir même co-continue (figure I-19) [Knobel, 1994]. Une description plus fine fait apparaître la présence de fines gouttelettes qui provient probablement de la rupture des fibrilles, en raison d'un cisaillement élevé proche des parois du moule. Ce phénomène est décrit par Favis (2000) sous le terme de mécanismes d'instabilité capillaires. Lee *et al.* (1992 a et b) décrivent le cœur du mélange comme constitué de particules de forme elliptiques et sphériques. Au niveau du front d'écoulement (figure I-21), les particules s'étalent sous l'effet du cisaillement pour former des particules d'aspect fibrillaire.

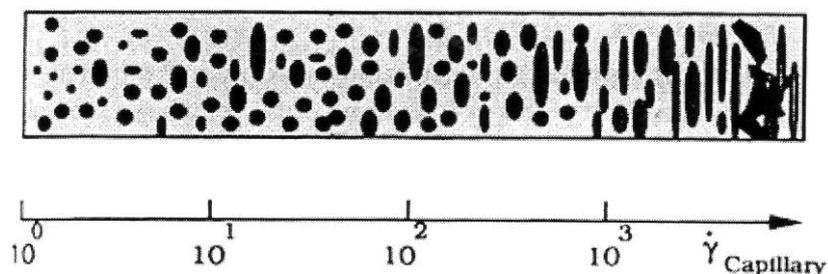


figure I-19 : Morphologie en fonction de la vitesse de cisaillement dans un capillaire. Des morphologies fibrillaires, lamellaires puis co-continues sont observées lors de l'augmentation des taux de cisaillement [Favis, 2000; Knobel, 1994]

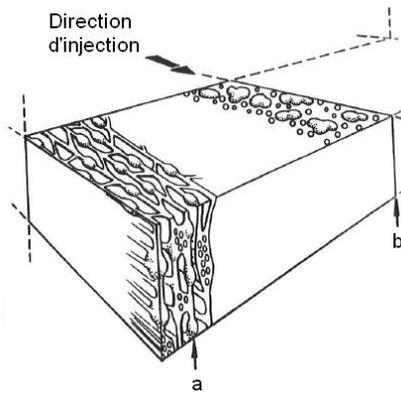


figure I-20 : Représentation schématique de la morphologie du mélange ABS/PC (30/70) le long de l'épaisseur. zone a : sous peau, zone b : cœur.[Lee et al., 1992b]

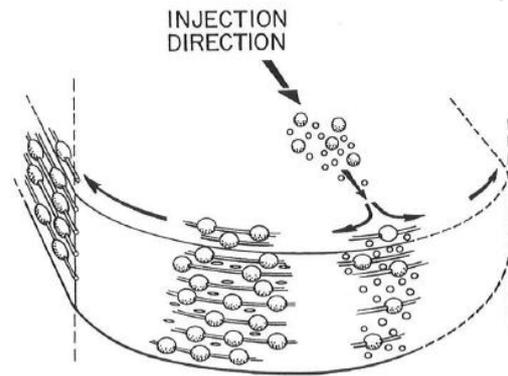


figure I-21 : Représentation schématique de la formation de la structure «fibrilles/gouttelettes» au niveau du front d'écoulement[Lee et al., 1992a]

Il a également été montré que l'épaisseur des couches variait le long du flux d'injection. Li *et al.* (2004) et O-Charoen *et al.* (2008) montrent que l'épaisseur de la sous couche diminue alors que celle de la couche intermédiaire reste constante et que celle du cœur augmente [Li, 2004a; O-Charoen *et al.*, 2008]. En outre, dans la sous couche, le diamètre des particules de la phase dispersée proche du point d'injection est plus grand que celui des particules présentes loin du point d'injection. Le phénomène inverse se produit au cœur du mélange (figure I-22). En effet, la couche solidifiée se forme de manière continue jusqu'à la fin du remplissage. La sous-couche à l'entrée du point d'injection reste plus longtemps en contact avec le moule froid que la zone en fin de moule. Par conséquent, le temps de refroidissement de la zone à l'entrée est plus long que celui en fin du moule.

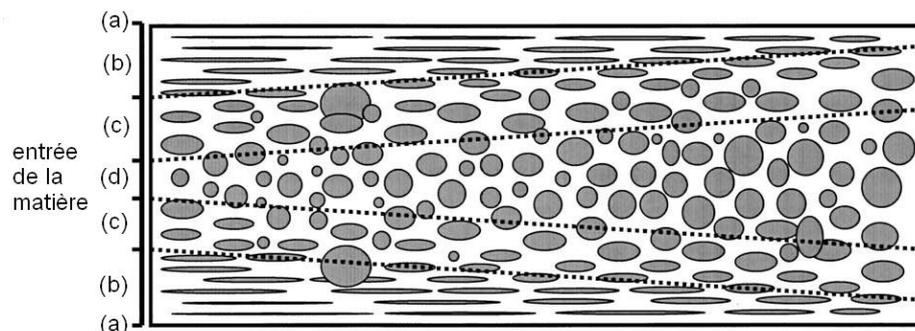


figure I-22 : schéma représentant la morphologie de la section d'une éprouvette le long de la direction du flux : (a) peau, (b) sous couche, (c) couche intermédiaire, (d) cœur [Li, 2004a].

La forme, la taille des particules de la phase dispersée ainsi que l'épaisseur des couches dépendent également des paramètres d'injection (température d'injection, vitesse d'injection, température du moule, pression d'injection...). [Li, 2005; 2004a; Li, 2004b; Namhata, 1999; O-Charoen *et al.*, 2008; Son *et al.*, 2000; Ulcer, 1996; Zhong, 2005].

I.3.5 Propriétés des mélanges ABS/PC

Après le recyclage des matières plastiques, certaines propriétés mécaniques se révèlent importantes à connaître afin de valider leur réutilisation. Il s'agit en particulier de la résistance au choc, dont il a été montré qu'elle était discriminante [Barthès, 2010], et aux essais de traction qui varient en fonction d'un certain nombre de paramètres comme la composition et la mise en œuvre. Ces propriétés ainsi que l'influence de la composition et de la mise en œuvre sont décrites dans les paragraphes suivants. Ils serviront à interpréter les essais réalisés au cours de cette étude.

I.3.5.1 Résistance au choc

La *résistance au choc* est un paramètre qui donne une mesure de la ténacité (ou résilience, capacité d'un matériau à absorber de l'énergie avant de se rompre) ou de la capacité d'un matériau à résister à la rupture sous l'effet d'un impact à grande vitesse. Il s'agit de l'énergie nécessaire à la rupture du matériau [Kaush, 2001]. La rupture peut se produire soit par *rupture fragile* soit par *rupture ductile*. La *rupture fragile* d'un matériau est une rupture qui a lieu sans aucun mécanisme préalable d'endommagement. Tandis que la *rupture ductile* est liée à des phénomènes d'endommagement. La déformation plastique fait notamment partie de ces phénomènes d'endommagement [Oudet, 1994]. Elle est irréversible et dissipe de l'énergie [Lalande, 2007]. Pour un polymère amorphe, une rupture se produit essentiellement au niveau des liaisons intermoléculaires, là où la cohésion des systèmes macromoléculaires est faible (liaison de Van der Waals, liaison hydrogène, liaison ionique).

I.3.5.1.1 Mécanismes de déformation

Les mécanismes de déformation d'un polymère impliquent des processus de déformation viscoélastique et plastique [Chaudray, 2003]. Ces phénomènes de déformation, grands consommateurs d'énergie mécanique, rendent la propagation d'une fissure plus difficile et contribuent à la résistance du matériau à la rupture. Ils sont principalement de deux types [Combette *et al.*, 2005]:

- *Formation de craquelures ou « crazing »*

Les craquelures sont la conséquence d'un phénomène de cavitation propre aux polymères. Elles apparaissent lorsqu'il y a nucléation de microvides (cavitation) en des points où la concentration de contrainte est maximale (figure I-23a). Une fois les microcavités

développées dans la direction perpendiculaire à la contrainte appliquée, les craquelures ressemblent à de petites fentes dont les deux bords sont reliés par un ensemble de fibrilles. La présence de ces fibrilles (d'environ 10 nm de diamètre) permet d'assurer la continuité du transfert des efforts dans la direction perpendiculaire à ses faces. La formation de craquelures entraîne une augmentation du volume du matériau. Même si la formation de craquelures absorbe de l'énergie lors de l'amorçage et de la propagation, elles restent un moyen d'initier une fissure [Combette *et al.*, 2005; Kaush, 2001; Lemaignan, 2003; Oudet, 1994].

- *Bandes de cisaillement ou « shear yielding »*

Au cours d'une intense déformation plastique, donc irréversible, de fortes hétérogénéités de déformation apparaissent en fonction du mode de déformation ou des caractéristiques hétérogènes du matériau lui-même. La déformation se localise alors en bandes, appelées *bandes de cisaillement*. L'apparition des *bandes de cisaillement* est localisée et est en général associée à un écoulement des chaînes macromoléculaires du matériau. Cet écoulement implique un déplacement relatif des macromolécules par glissement. Elles sont généralement orientées à approximativement 45° par rapport à la direction d'une contrainte uniaxiale (figure I-23b).

En général, les craquelures s'observent lors de sollicitations en traction tandis que les bandes de cisaillement apparaissent d'avantage lors de sollicitations en compression. Néanmoins, ces deux mécanismes existent simultanément et sont en compétition. Cependant l'apparition de bandes de cisaillement permet de stopper la croissance de craquelures.

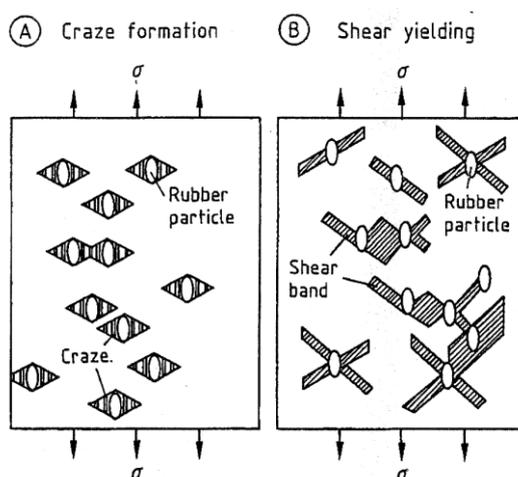


figure I-23 : (a) Phénomènes de formation de craquelures et (b) d'écoulement sous cisaillement [Maul, 2001]

1.3.5.1.2 Renforcement au choc

Le *renforcement au choc* se fait généralement par l'ajout d'une phase élastomère dans le matériau. La présence de particules d'élastomère entraîne un accroissement local de la contrainte au voisinage de ces particules dont le module d'Young est plus faible que celui de la matrice. La concentration de contrainte favorise les mécanismes de déformation comme l'initiation, la propagation ou la fin de croissance des craquelures ou la formation de bandes de cisaillement dans le matériau. L'ajout de telles particules améliore la résistance à l'impact en augmentant la consommation d'énergie lors de la phase d'amorçage ou de propagation de fissures. En effet, ces particules aident à stabiliser le craquelage ou à confiner le cisaillement, retardant ainsi la fissuration qui conduira à la rupture. Compte tenu des contraintes internes, les particules sont dans un état de tension triaxial, ce qui peut favoriser la cavitation à l'intérieur des particules ou à l'interface.

1.3.5.1.3 Application aux mélanges ABS/PC

Le polycarbonate possède un comportement ambivalent car il présente une rupture ductile sans entaille et fragile avec une entaille [Seelig *et al.*, 2007]. L'ABS, quant à lui, moins sensible à l'entaille, possède une résilience relativement élevée liée à la présence de nodules de polybutadiène. Il a été montré que les particules de polybutadiène de grande taille permettaient de dissiper l'énergie par la création de craquelures alors que les petites particules de PB permettaient de dissiper l'énergie par la cavitation qui favorise alors la déformation par cisaillement [Bucknall *et al.*, 2009]. Par conséquent, un ABS réalisé par polymérisation en émulsion avec des particules de PB polydispersées possède une résilience supérieure à un ABS ne contenant que des particules de PB monodispersées [Chang, 1997; Lombardo *et al.*, 1994; Yu Z. *et al.*, 2009].

Dans le cas de l'ABS/PC, il a été montré que les mécanismes de déformation lors de la rupture étaient à la fois dus à la formation de craquelures et de bandes de cisaillement [Lombardo *et al.*, 1994; Seidler *et al.*, 1993]. Le mécanisme de déformation majeur est lié à la formation de bandes de cisaillement lorsque la teneur en PC est majoritaire. Inversement, lorsque la teneur en ABS est majoritaire, le mécanisme de déformation prédomine sous la formation de craquelures [Greco *et al.*, 1994].

Les essais de résilience répertoriés dans la littérature sont réalisés suivant différentes techniques, différents types d'éprouvettes, différents types de composition, différents types de

mise en œuvre... Il est donc difficile de comparer les résultats entre eux. On donne simplement dans ce qui suit une tendance de l'évolution de la résilience en fonction de ces différents paramètres.

En fonction de la composition des ABS/PC, différents comportements ont été observés. Le plus répandu, montre que, lorsque la teneur en polycarbonate augmente, la résilience diminue jusqu'à un minimum puis augmente (figure I-25). Ce minimum se situe entre 10 et 50% en polycarbonate en fonction des études. Pour les mélanges riches en PC (entre 70 et 90%), la résilience peut présenter un maximum, puis diminuer jusqu'à se stabiliser pour atteindre celle du polycarbonate pur (figure I-24 (ABS 541) à figure I-26) [Chiang *et al.*, 1987; Greco *et al.*, 1994; Khan *et al.*, 2005; Lombardo *et al.*, 1994; Nigam *et al.*, 2005; Suarez *et al.*, 1984; Wildes *et al.*, 1999]. Ces études montrent que pour des teneurs en ABS, aux alentours de 30%, la résistance au choc est maximale en raison de la présence des particules de PB, incluses dans le SAN, dont le module de Young est peu élevé. Ces particules jouent le rôle de concentrateurs de contrainte et engendrent un mécanisme d'écoulement local. De plus, dans ces conditions, l'adhésion et l'intermiscibilité entre les phases sont elles-mêmes optimales. Plus rarement, il a également été montré que la résilience augmentait de manière quasi-linéaire lorsque la teneur en PC augmentait (figure I-24 (ABS GRC)) [Lombardo *et al.*, 1994]. Enfin, Wildes *et al.* (1999) montrent que la masse molaire du PC a aussi une influence sur la résilience (figure I-27). En effet, lorsque celle-ci augmente, la résistance au choc du mélange augmente.

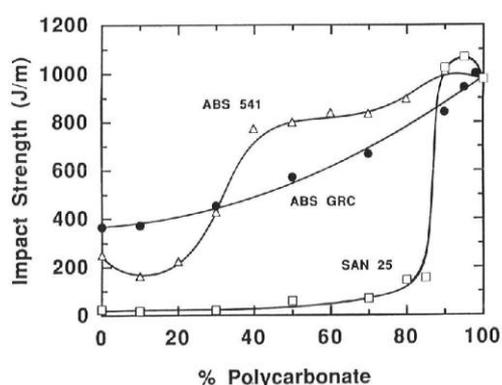


figure I-24 : Résistance choc (Izod entaillé) du mélange PC avec SAN 25 (contenant 25% acrylonitrile), ABS 541 et ABS GRC en fonction du pourcentage de PC.[Lombardo *et al.*, 1994]

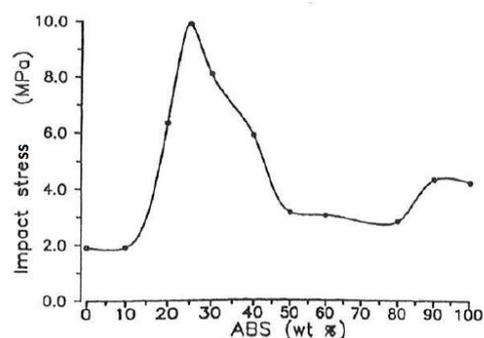


figure I-25 : Contrainte choc (Charpy entaillé) en fonction du pourcentage d'ABS [Greco *et al.*, 1994]

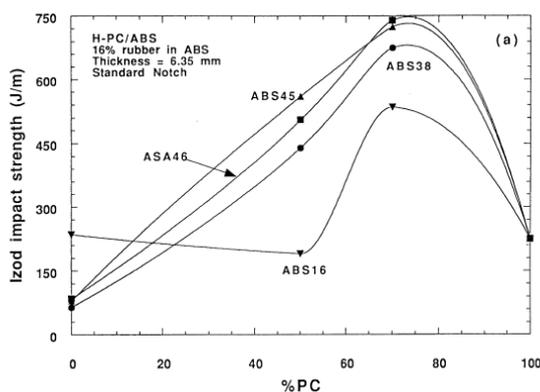


figure I-26 : Résistance choc (Izod entaillé) en fonction de la teneur en PC dans un mélange ABS/PC contenant 16% de PB dans l'ABS. [Wildes et al., 1999]

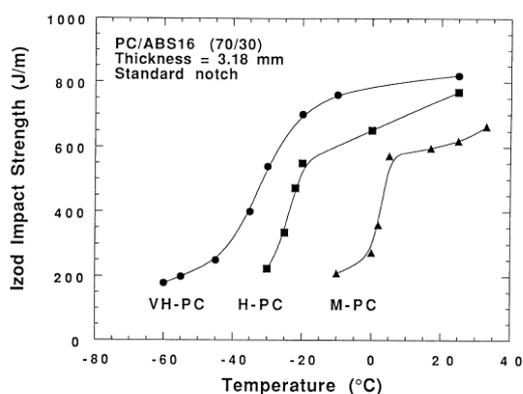


figure I-27 Résistance Izod entaillé de mélanges ABS/PC (30/70) en fonction de la température et de la masse moléculaire du PC ; VH-PC : $M_w=36\ 000\text{g/mol}$; H-PC : $M_w=32\ 000\text{g/mol}$; M-PC : $M_w=23\ 700\text{g/mol}$ [Wildes et al., 1999].

L'influence des teneurs en polybutadiène a été étudiée par de nombreux auteurs [Chiang et al., 1987; Inberg et al., 2002; Jin et al., 1998; Lombardo et al., 1994; Nigam et al., 2005; Tan et al., 2006; Wildes et al., 1999; Wu et al., 1994]. Ils ont montré que la résilience des mélanges ABS/PC augmentait avec la teneur en polybutadiène pour atteindre un maximum qui reste plus ou moins constant (figure I-28). Lorsque la teneur en élastomère dépasse la valeur conduisant à la résilience maximale, la distance entre les particules diminue. Ces particules auront alors tendance à s'agglomérer ou à s'interpénétrer ce qui diminue leur capacité à renforcer la matrice SAN et donc diminue la résilience [Tan et al., 2006]. En fonction des auteurs, ce maximum se situe entre 4 et 30% de PB.

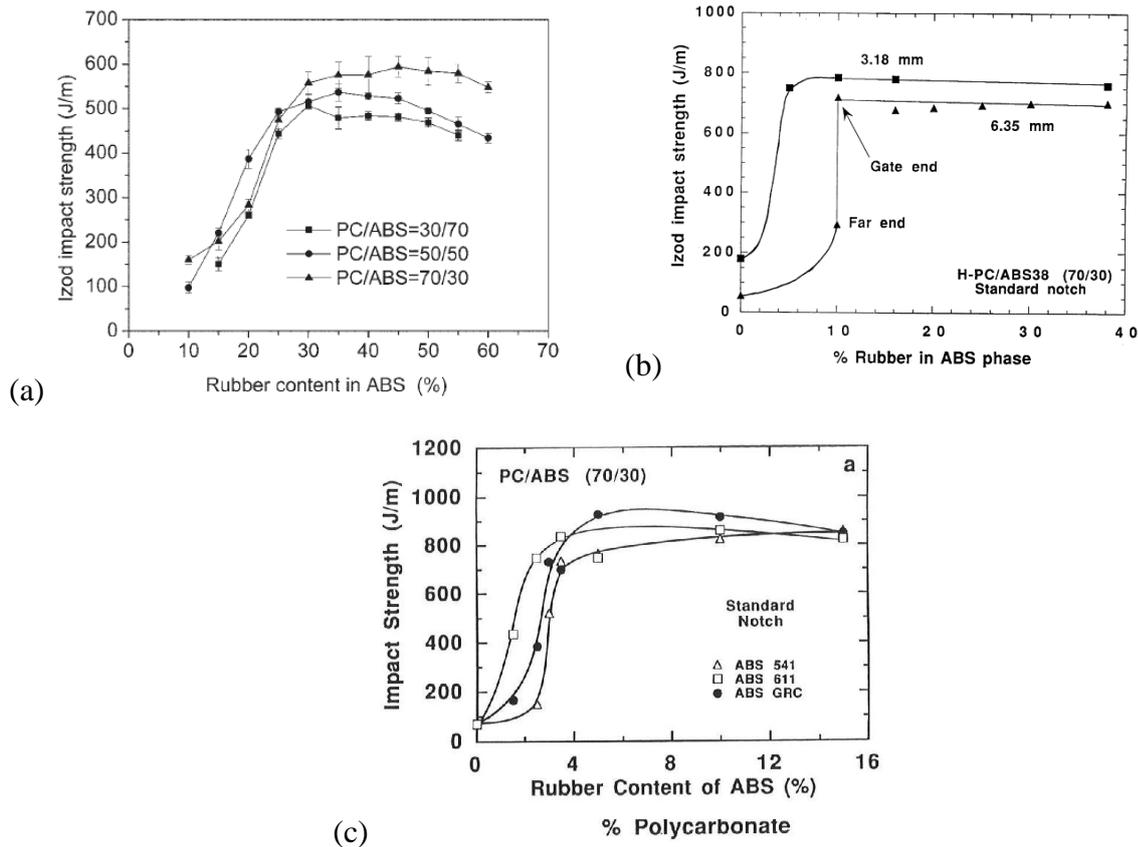


figure I-28 : Influence du taux de polybutadiène contenu dans l'ABS sur la résistance au choc Izod sur des éprouvettes entaillées de mélanges ABS/PC : (a) [Tan *et al.*, 2006];(b) ABS/PC (30/70) avec un ABS contenant à la base 38% de PB [Wildes *et al.*, 1999];(c) ABS/PC (30/70) avec ABS 541 contenant à la base 16% de PB dans l'ABS masse suspension, ABS611 contenant à la base 40% de PB dans l'ABS émulsion polydispersée, ABS GRC contenant à la base 50% de PB dans l'ABS émulsion monodispersée [Lombardo *et al.*, 1994]

Le mode de fabrication de l'ABS par polymérisation en émulsion ou en masse, qui génère des particules de PB de granulométrie et de forme différentes, influe sur la résilience [Lombardo *et al.*, 1994]. Les particules polydispersées permettent d'atteindre une résilience maximale. Néanmoins, pour pouvoir atteindre ce maximum, il faut trouver le bon ratio entre petites et grosses particules de polybutadiène [Yu Z. *et al.*, 2009]. On rappelle que les petites particules participent à la formation des bandes de cisaillement alors que les grosses initient la formation de craquelures [Bucknall *et al.*, 2009].

Les effets de la mise en œuvre peuvent également avoir des impacts non négligeables sur la résilience des mélanges ABS/PC. La morphologie des mélanges de polymères injectés est anisotrope et peut être facilement affectée lors de la mise en œuvre. En effet, des différences dans les conditions d'injection induisent une différence de l'orientation moléculaire et de la structure cœur/peau comme indiqué dans le paragraphe I.3.4.2 [Ho, 1999]. Des études montrent que la modification des paramètres d'injection altère l'orientation moléculaires et les contraintes résiduelles une fois mis en œuvre [Dietz, 1978].

Rafizadeh *et al.* (2005) ont déterminé la relation entre les paramètres de mise en œuvre, la composition et la résilience d'un mélange ABS/PC en utilisant la méthode de Taguchi [Rafizadeh *et al.*, 2005]. Ils ont choisi de faire varier un certain nombre de paramètres tels que la composition du mélange, la vitesse de rotation de la vis et la température dans l'extrudeuse puis dans la presse à injecter, la température d'injection, la pression d'injection et la température du moule. Ils constatent qu'en augmentant la vitesse de la vis, la résilience est améliorée car la phase minoritaire est sans doute mieux dispersée au sein de la matrice. En revanche, au delà d'une certaine vitesse, la résilience n'est plus améliorée. Pour obtenir une résilience optimale, la vitesse d'extrusion doit être assez rapide pour permettre la dispersion de la phase minoritaire alors qu'au delà de cette valeur l'amélioration de la résilience n'est plus aussi évidente. La température d'extrusion doit être telle que le rapport des viscosités doit être proche de 1. La température du moule doit être assez élevée (100°C) tandis que la température d'injection doit être la plus faible possible (280°C) afin de réduire la différence de température entre la matière et le moule pour réduire la présence de contraintes résiduelles.

I.3.5.2 Résistance à la traction

De nombreux auteurs [Balakrishnan *et al.*, 1998; Chiang *et al.*, 1987; Greco *et al.*, 1994; Khan *et al.*, 2005; Lombardo *et al.*, 1994; Nigam *et al.*, 2005; Suarez *et al.*, 1984] ont étudié l'influence de la composition d'un mélange ABS/PC sur ses propriétés en traction.

Le comportement en traction des mélanges ABS/PC, représenté sur la figure I-29, est de nature ductile si *le taux de PC* est compris entre 80 et 90%, alors que le comportement est fragile pour des teneurs de 50 à 70% de PC et enfin, le comportement du mélange s'apparente à celui de l'ABS pour un taux de PC inférieur ou égal à 40% [Greco *et al.*, 1994].

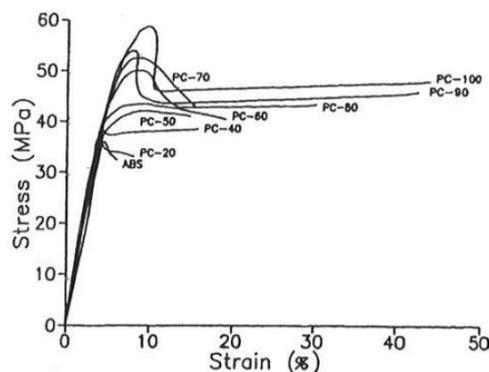


figure I-29 : Courbes de contrainte-déformation de différents mélanges ABS/PC [Greco *et al.*, 1994]

Lorsque la teneur en PC augmente au sein du mélange, la valeur du *module d'Young* (figure I-30), la *contrainte à la rupture* (figure I-31), la *limite élastique* (« yield strength ») (figure I-32) et la *contrainte maximale* (« tensile strength ») augmentent (figure I-31) sans obéir à une loi des mélanges. [Chiang *et al.*, 1987; Greco *et al.*, 1994; Khan *et al.*, 2005; Lombardo *et al.*, 1994; Nigam *et al.*, 2005; Suarez *et al.*, 1984].

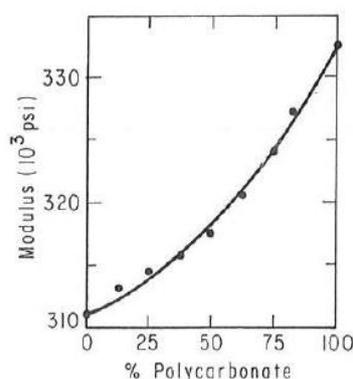


figure I-30 : Module d'Young du mélange ABS/PC en fonction du pourcentage de PC (1 psi=6894Pa) [Suarez *et al.*, 1984]

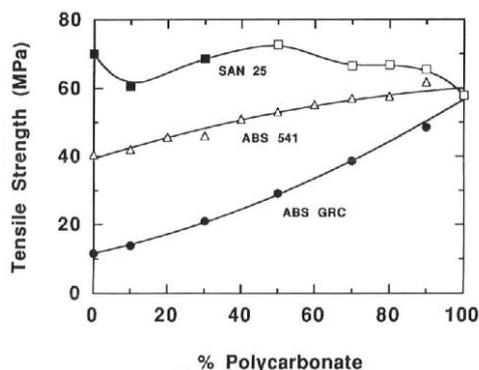


figure I-31 : Contrainte maximale du mélange ABS/PC en fonction du pourcentage de PC. (avec ABS 541 contenant 16% de PB; ABS GRC contenant 50% de PB). [Lombardo *et al.*, 1994]

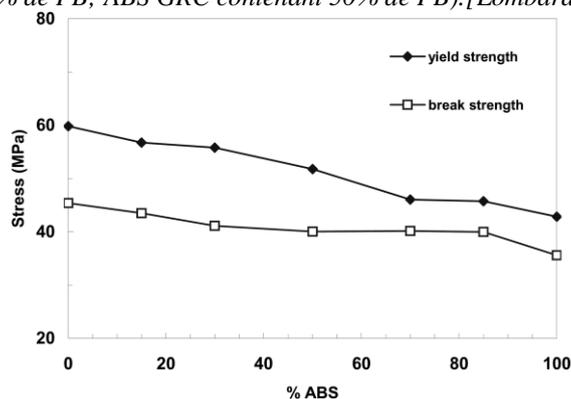


figure I-32 : Limite d'élasticité et contrainte à la rupture du mélange ABS/PC en fonction de la teneur en ABS. [Khan *et al.*, 2005]

En ce qui concerne *l'allongement à la rupture*, celui-ci diminue lorsque la teneur en PC augmente jusqu'à atteindre un minimum, variable selon les auteurs, puis celui-ci

augmente. Ce minimum est obtenu pour une teneur en PC comprise entre 30% [Chiang *et al.*, 1987; Lombardo *et al.*, 1994] et 50% [Nigam *et al.*, 2005; Suarez *et al.*, 1984].

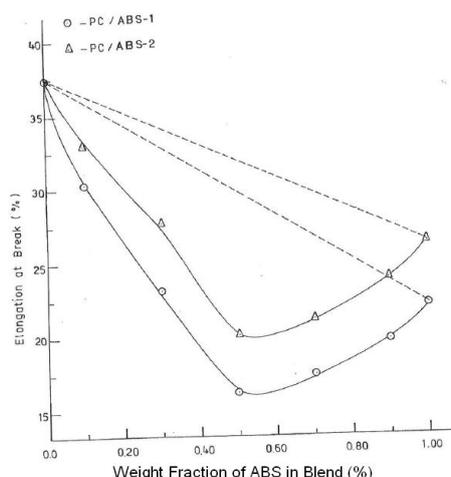


figure I-33 : Allongement à la rupture du mélange ABS/PC en fonction de la teneur en ABS. (avec ABS 1 : 24% AN, 16,5% PB et 59,2% de styrène et ABS 2 : 21,5% AN, 30% de butadiène et 49,5% de styrène) [Nigam *et al.*, 2005]

Il a été montré que la teneur en polybutadiène avait également une influence sur les propriétés en traction d'un ABS/PC riche en PC. Les études montrent que lorsque la teneur en polybutadiène augmente, le module d'Young et la contrainte maximale diminuent (figure I-34) tandis que l'allongement à la rupture augmente (figure I-35) [Chiang *et al.*, 1987; Jin *et al.*, 1998; Lombardo *et al.*, 1994; Nigam *et al.*, 2005; Tan *et al.*, 2006; Wu *et al.*, 1994].

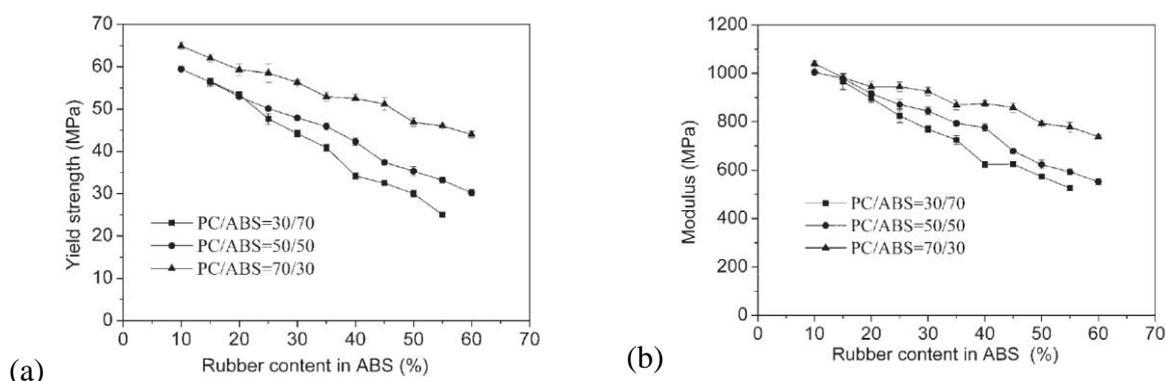


figure I-34 : Influence du taux de polybutadiène dans l'ABS (a) sur la limite d'élasticité et (b) sur le module d'Young de mélanges d'ABS/PC [Tan *et al.*, 2006].

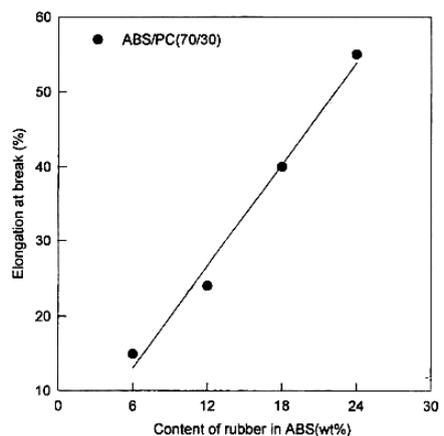


figure I-35 : Allongement à la rupture du mélange ABS/PC (30/70) en fonction du taux de polybutadiène dans l'ABS [Jin *et al.*, 1998]

Lorsque l'ABS a une faible teneur en polybutadiène, celui-ci possède alors une matrice plus riche en SAN. Or, d'après Tan *et al.* (2006), la limite d'élasticité et le module d'Young du polybutadiène sont plus faibles que ceux du SAN ou du PC. Par conséquent, lorsque le taux d'élastomère augmente, cela fait chuter la limite d'élasticité et le module d'Young [Tan *et al.*, 2006]. De plus, le PC et le SAN sont connus pour être partiellement miscibles tandis que le PC et le PB sont immiscibles. La compatibilité entre l'ABS et le PC dépend donc de la quantité de polybutadiène dans l'ABS. Un mélange ABS/PC avec un ABS contenant une teneur en polybutadiène trop élevée aura une faible résistance à la traction à cause d'une mauvaise interaction au niveau de l'interface PC/ABS [Chiang *et al.*, 1987; Nigam *et al.*, 2005]. En revanche, l'allongement à la rupture sera plus élevé.

En conclusion, les propriétés mécaniques en traction de l'ABS/PC telles que le module d'Young, la contrainte à la rupture, la limite d'élasticité varient peu en fonction de la composition du mélange alors que la contrainte maximale et l'allongement à la rupture sont très sensibles à cette variation. En revanche, la variation de la teneur en PB contenu dans l'ABS modifie aussi les propriétés en traction.

I.3.5.3 Comportement au feu

Ce paragraphe traite du principe de l'*ignifugation* et des différents modes d'action des *retardateurs de flamme* (RF) contenu dans les thermoplastiques et plus particulièrement ceux du mélange ABS/PC. Les effets de ces retardateurs de flamme sur les propriétés thermiques, mécaniques et le comportement au feu sont également traités.

1.3.5.3.1 Principe de l'ignifugation

L'*ignifugation* des polymères a comme principal objectif de limiter la propagation d'un feu en réduisant leur combustion émettrice de fumées toxiques. C'est pourquoi, il est recommandé, en fonction des applications recherchées, d'ajouter un système retardateur de flamme dans la matrice des polymères afin d'améliorer leur résistance au feu. Les propriétés au feu des polymères sont caractérisées par la fusibilité (capacité à goutter lors de leur inflammation), l'auto-extinguibilité (capacité à s'éteindre après leur inflammation), l'inflammabilité (caractérisée par le temps qu'ils mettent pour s'enflammer) et le débit calorifique (quantité de chaleur dégagée pendant leur combustion) [Swoboda, 2007]. Les retardateurs de flammes sont introduits pour réduire le risque d'incendie et améliorer la sécurité dans les habitations et les lieux publics [Friederich, 2011]. Leur rôle doit permettre à la fois de minimiser la fusibilité, le débit calorifique et l'inflammabilité et de maximiser l'auto-extinguibilité des polymères lors de leur combustion.

1.3.5.3.2 Généralités sur les retardateurs de flamme

Le développement d'un feu est conditionné par la présence simultanée d'une source de chaleur, d'un comburant (l'oxygène de l'air) et d'un combustible (le polymère) qui sont les constituants du *triangle du feu* représenté figure I-36.

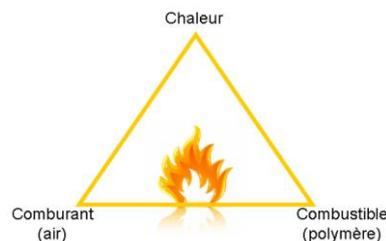


figure I-36 : Triangle du feu

L'extinction d'un feu peut être réalisée en limitant ou en supprimant l'un des éléments, ou en les isolant les uns des autres. Lors de la propagation du feu, des réactions chimiques en chaîne non réfrénées se produisent à l'intérieur de la flamme et à la surface du combustible. L'objectif des retardateurs de flamme consiste à perturber le cycle de combustion.

Pour mieux comprendre les mécanismes d'action des retardateurs de flamme, il convient de décrire le mécanisme du feu (la combustion) schématisé sur la figure suivante (figure I-37) :

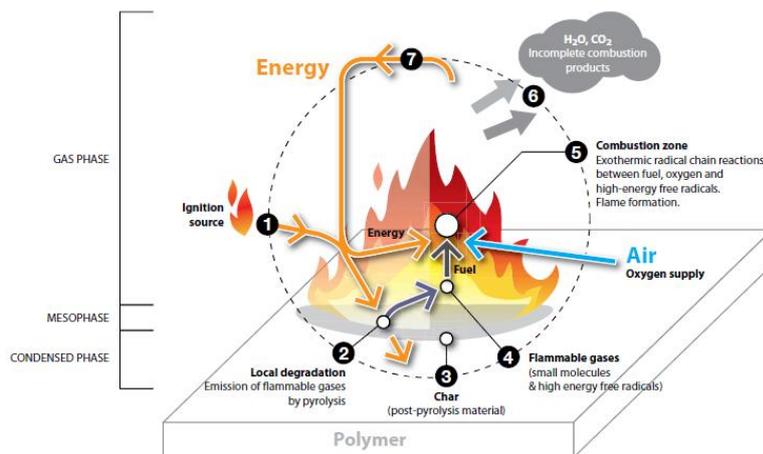


figure I-37 : Schéma du mécanisme de la combustion d'un polymère organique [Salémis et al., 2011]

Le début du cycle démarre lorsqu'une source de chaleur (flamme ou objet incandescent) initie l'inflammation du polymère (1). L'énergie transmise au polymère par la source d'inflammation provoque sa dégradation par pyrolyse (2) qui décompose ses chaînes en petites molécules d'hydrocarbures et en substances volatiles dans la phase gazeuse (4). Dans la phase condensée (3) se trouve, dans certain cas, la matière carbonée incomplètement brûlée appelée « char ». Les gaz chauds se mélangent à l'air et peuvent s'enflammer. Une partie de la chaleur produite s'échappe sous forme de fumées généralement toxiques contenant des particules issues d'une combustion incomplète (suies), de gouttelettes liquides et de gaz (CO, HCN, HCl, HAP...) (6). Dans la zone de combustion (5) ont lieu les réactions chimiques exothermiques entre les radicaux libres (tel que H[•] et OH[•]), le combustible et l'oxygène. La chaleur produite durant les réactions exothermiques est transmise à l'élément combustible et entretient le processus de pyrolyse (7).

1.3.5.3.3 Mode d'action des retardateurs de flamme

Un retardateur de flamme intervient soit par *voie physique*, soit par *voie chimique* dans au moins une des phases dans lesquelles se déroule la combustion [Bourginot, 2006; Friederich, 2011]. L'action physique des retardateurs de flamme se produit ou par refroidissement du matériau, ou par dilution des gaz combustibles, ou par la formation d'une couche protectrice. L'action chimique permet de piéger les radicaux libres ou de favoriser la formation d'une couche carbonnée. Ces deux mécanismes peuvent avoir lieu soit dans la *phase gazeuse*, soit dans la *phase condensée* (figure I-37) [Friederich, 2011; Swoboda, 2007].

Le mode d'action dans la *phase gazeuse* consiste à :

-
- *Diluer les gaz combustibles* par libération de gaz inertes permettant la diminution de la concentration de gaz combustibles dans la zone de la flamme. La température de la flamme diminue alors plus rapidement que la chaleur n'est engendrée, provoquant un refroidissement puis une extinction de la flamme.
 - *Piéger les radicaux libres* intervenant dans les mécanismes de combustion. La réaction de combustion est alors ralentie. Les retardateurs correspondant à cette action sont souvent des composés halogénés ou des oxydes métalliques.
 - *Réduire la diffusion de l'oxygène* vers le matériau.

Le mode d'action en *phase condensée* à pour objectif de :

- *Refroidir le matériau* en incorporant dans le polymère un additif qui se décompose via une réaction endothermique en limitant la formation de gaz combustibles. La température diminue de manière à ce qu'elle soit inférieure à celle nécessaire au processus de combustion. Ces retardateurs sont généralement des hydroxydes métalliques (trihydroxyde d'aluminium), des hydroxycarbonates ou encore la mélamine.
- *Limiter la mobilité des chaînes* minimisant ainsi la formation de composés volatiles en augmentant par exemple la viscosité. Les charges minérales comme le talc ou les argiles sont le plus souvent utilisées pour cette application.
- *Former une couche charbonnée* (char) créant ainsi une barrière protectrice limitant d'une part les transferts de chaleur et empêchant d'autre part les échanges de matière entre la surface du polymère et l'atmosphère. Cet effet barrière freine les mécanismes de combustion en limitant l'émission des gaz de dégradation du polymère vers l'extérieur.

Plusieurs familles de retardateurs de flamme sont utilisées dans les polymères (tableau I-2). Ils correspondent à différents types d'éléments chimiques : halogènes, azote, phosphore, bore et métaux sous forme d'hydroxydes [Laoutid *et al.*, 2009].

Type de Retardateurs	Mode d'action / commentaires	Consommation des RF en Europe (% massique) Total : 498 kT
Trihydroxyde d'aluminium (ATH)	Phase condensée : refroidissement du matériau par décomposition endothermique (libération d'eau) et formation d'une couche protectrice	53%
Dihydroxyde de magnésium (MDH)	Phase gazeuse : dilution des gaz combustibles	4%
Phosphorés	Phase condensée : contribue à la formation d'une couche carbonnée permettant d'inhiber la pyrolyse. Phase gazeuse: dilution des gaz combustibles et des radicaux par libération de NH ₃ et H ₂ O	8%
Trioxyde d'antimoine	Associé au RF halogénés procurant un effet synergétique.	3%
Composés chlorés	Phase gazeuse par émission de radicaux libres piégeant les radicaux libres formés lors de la combustion. Pour le Brome, formation d'un «char». Les composés bromés sont plus efficaces que les composés chlorés. Ils tendent à disparaître car néfastes pour l'environnement et la santé.	9%
Composés bromés		10%
Cyanurate de mélamine	Phase gazeuse et condensée : composant stable à haute température empêchant la pyrolyse du polymère. Les rejets de gaz inerte (NH ₃) diluent les gaz combustibles et empêche la réaction exothermique radicale de prendre place. Favorise également la formation d'un char	3%
Autres		10%

tableau I-2 : Retardateurs de flamme et leurs modes d'action d'après[Friederich, 2011; Pinfa, 2009]

En ce qui concerne les polymères utilisés dans les EEE, les retardateurs de flamme les plus employés sont les RF bromés introduits plus particulièrement dans les polymères styréniques tel que l'ABS ou l'HIPS. Ils sont généralement combinés à un oxyde métallique. Les RF phosphorés sont quant à eux introduits dans le PC et ses mélanges majoritaires mélanges ABS/PC ou PPE/HIPS [Salémis *et al.*, 2011].

1.3.5.3.4 Retardateurs de flamme des ABS-PC

Les retardateurs de flamme les plus efficaces dans les ABS-PC étaient, jusqu'à il y a encore quelques années, des composés halogénés ou phosphorés. Leur efficacité et leur faible coût leur procuraient un avantage certain. Cependant, depuis l'application des directives RoHS, certains composés halogénés (PolyBromoDiphénylEthers PBDE) ont été interdits en raison de leur toxicité. Les fabricants de polymères ignifugés ont donc tendance aujourd'hui à limiter voire à éliminer leur utilisation au profit de composés phosphorés [Schlummer *et al.*, 2007]. Par ailleurs ces derniers génèrent moins de gaz toxiques et de fumées que les composés halogénés [Cho, 1998; Shieh *et al.*, 2000].

Les composés phosphorés agissent principalement dans la phase condensée mais peuvent agir également en phase gazeuse. En phase condensée, le dérivé phosphoré se décompose thermiquement en acide phosphorique qui se condense pour donner des composés pyrophosphates avec dégagement d'eau [Levchik, 2001; 2000; Lyons, 1970]. L'eau agit en phase gazeuse en diluant les gaz inflammables. Il y a alors formation de composés insaturés favorisant la formation d'une couche carbonnée. En phase gazeuse, le composé phosphoré est vaporisé sous forme de radicaux (PO \cdot) qui inhibe partiellement les mécanismes de combustion en piégeant les radicaux H \cdot [Green, 1996; Hastie, 1973].

Il existe un nombre important de RF phosphorés commerciaux [Levchik *et al.*, 2005; Levchik *et al.*, 2006] car le phosphore peut prendre plusieurs degrés d'oxydation (figure I-38) : les oxydes de phosphine (a), les phosphinates (b), les phosphonates (c), les phosphates (d), les phosphoniums (e), les phosphites (f) et le phosphore rouge.

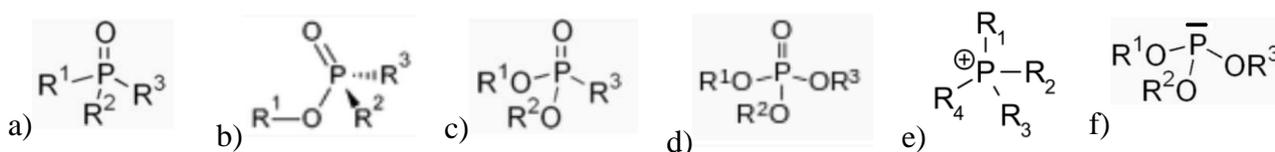


figure I-38 : a) oxyde de phosphine ; b) phosphinate ; c) phosphonates ; d) phosphates.

Parmi eux, les plus courants utilisés dans les ABS-PC, on citera :

- Tri phenyl phosphate (TPP)
- Resorcinol Bis(diphenyl phosphate) ou RDP
- Bis-phénol A Bis(diphenyl phosphate) ou BDP
- Resorcinol Bis(2.6-dixylylène phosphate) ou RDX

Les agents phosphorés sont généralement introduits entre 8 et 15% en masse du mélange [Swoboda, 2007]. Par exemple, l'utilisation du bisphénol A bis (BDP) réduit les caractéristiques de propagation de la flamme et la quantité totale de chaleur émise (figure I-39a). Néanmoins, seuls, ces agents phosphorés ne permettront pas en général, d'obtenir un classement V0 au test UL94. Ces composés sont souvent associés avec un co-additif comme un agent anti-goutte tel que le polytétrafluoroéthylène (PTFE) introduit à 0.5% en masse. Pawlowki *et al.* (2007) montrent l'importance du PTFE qui en tant qu'additif augmente la viscosité de l'ABS-PC. L'addition du PTFE seul a également tendance à réduire la rapidité de la croissance d'un incendie et permet d'abaisser le pic pHRR mais ne diminue toutefois pas la

quantité totale de chaleur émise (figure I-39a). La combinaison du PTFE aux agents phosphorés (BDP, TPP, RDP) induit un comportement au feu supérieur (figure I-39b).

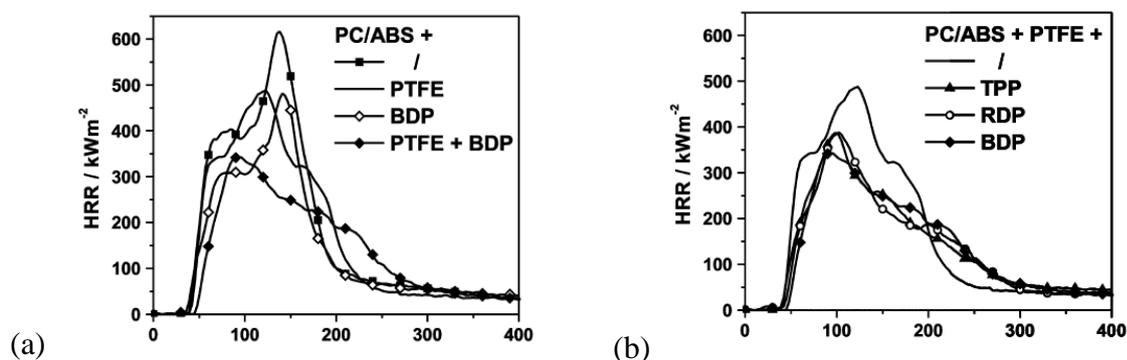


figure I-39 :HRR (Heat release rate) flux de chaleur de 50kW/m² sur ABS/PC ignifugés [Pawlowski et al., 2007]

I.3.6 Thermo oxydation et photo dégradation des ABS/PC

Le vieillissement est un phénomène complexe influencé par différents facteurs notamment par les rayons UV de la lumière et par la température qui provoque respectivement une *photo dégradation* et une *thermo oxydation*. Il existe beaucoup de données sur le vieillissement de l'ABS seul et du PC seul mais peu d'études ont été réalisées sur le vieillissement de l'ABS/PC en mélange.

La *photo-oxydation* peut agir sur les doubles liaisons carbone-carbone du polybutadiène de l'ABS qui sont sensibles à la photo oxydation et peuvent être détruites lors de la réaction avec l'oxygène [Chang, 1997]. La photo-oxydation agit également sur les liaisons covalentes du PC pour former des radicaux libres. Ces liaisons, une fois rompues sont sensibles à l'oxydation et conduisent à la formation de composés bisphénol. Par exemple, les radicaux phénoxyles peuvent oxyder le bisphénol pour donner des composés colorés quinoïdes provoquant le jaunissement du PC ce qui peut rendre son comportement fragile [Pickett, 2011]. Pour les mélanges ABS/PC, la photo dégradation peut se produire selon trois mécanismes distincts : le réarrangement de photo-Fries et la photo oxydation du PC et la dégradation des doubles liaisons carbone du polybutadiène de l'ABS engendrant un jaunissement du matériaux [Pickett et al., 1997].

La *thermo oxydation* provoque une rupture chimique de la double liaison du polybutadiène dans l'ABS induisant des modifications des propriétés physiques comme la baisse de la ténacité, du module et de la limite élastique. Elle provoque également la rupture

du groupement insaturé de l'acrylonitrile pour former l'imide chromophore responsable du jaunissement de l'ABS. En ce qui concerne le PC, des dégradations telles que le jaunissement et la diminution de la masse molaire sont provoquées à haute température et en présence d'eau, d'oxygène ou de bases fortes. La présence de bases peut être la cause de jaunissement ou de réticulation. Sous l'action combinée d'une température et d'une humidité élevées, l'hydrolyse du PC se produit et dégradant ses propriétés mécaniques [Pham *et al.*, 1997]. Lors du vieillissement de l'ABS/PC, Tang *et al.* (2008) ont montré que la phase butadiène s'oxydait, et qu'il y avait formation de produits de dégradation tels que l'hydroxyle et le carbonyle [Tang *et al.*, 2008]. La présence de l'ABS dans le mélange semble empêcher le réarrangement du PC trans-cis en trans-trans. Guest *et al.* (1995) ont montré que la résilience de l'ABS/PC après vieillissement à haute température est diminuée, en raison de l'oxydation de la phase polybutadiène.

1.3.7 Influence du recyclage sur les propriétés des ABS/PC

Un certain nombre d'auteurs ont étudié les effets du recyclage mécanique et le vieillissement sur les propriétés des *mélanges ABS/PC*. Pour cela, ils ont réalisés des mélanges contenant un ABS vierge ou recyclé et un PC vierge ou recyclé puis ont caractérisé leurs propriétés [Balart *et al.*, 2005; Barthès, 2010; Jung *et al.*, 2009; Khan *et al.*, 2007; Liang *et al.*, 2002; Liu *et al.*, 1999; Rybnicek *et al.*, 2008; Tarantili *et al.*, 2010]. Tous montrent que les mélanges ABS/PC issus de déchets possèdent des propriétés mécaniques inférieures aux mélanges de polymères vierges. Cette diminution provient en partie de la dégradation du polybutadiène de l'ABS. De même, qu'après un vieillissement à haute température, la résistance au choc est diminuée à cause de l'oxydation de la phase polybutadiène [Guest *et al.*, 1995].

Dans le cas des *alliages ABS-PC commerciaux* contenant ou non des retardateurs de flamme, peu d'études ont été réalisées sur l'efficacité et le maintien de leurs propriétés après recyclage [Dawson *et al.*, 2005; Eguiazabal *et al.*, 1990; Imai, 2003; Tang *et al.*, 2008]. Après avoir subi plusieurs mises en œuvre, les propriétés mécaniques les plus affectées sont les propriétés à la rupture (*i.e.* résistance au choc et allongement à la rupture) et le comportement au feu. Cette diminution des propriétés est causée par l'oxydation et/ou la réticulation du polybutadiène. Cette dégradation rend les particules de PB inefficaces pour le renforcement du mélange et engendre des changements majeurs au niveau de la morphologie avec la création d'une nouvelle interphase [Eguiazabal *et al.*, 1990; Imai, 2003].

Après avoir subi un vieillissement dans des conditions d'humidité élevée et une remise en œuvre (extrusion puis injection), le comportement au feu des polymères contenant des RF non halogénés sont clairement dégradés [Imai, 2003]. Dawson *et al.* (2005) observent les mêmes dégradations du comportement au feu pour un ABS-PC contenant du RDP lorsque celui est recyclé après un vieillissement artificiel [Dawson *et al.*, 2005]. De plus, les composés phosphorés sont sensibles à l'hydrolyse et se décomposent en acide après une exposition prolongée à haute température où à l'humidité qui peut dégrader le polycarbonate en réduisant sa masse moléculaire et par conséquent certaines de ces propriétés mécaniques. C'est pourquoi, des additifs sont utilisés pour stabiliser le composé phosphoré, notamment pour le RDP plus sensible à l'hydrolyse que le BDP et le RDX. Ils montrent enfin que la conservation des propriétés mécaniques d'un polymère contenant un retardateur de flamme phosphoré dépend de la nature du polymère et de la nature du retardateur de flamme après recyclage.

I.4 Objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse découle directement de celui du projet. Il consiste à identifier les problématiques scientifiques générales liées au *recyclage des ABS-PC issus des DEEE* et à proposer des expériences ou des mesures destinées à comprendre les phénomènes observés afin d'optimiser leurs propriétés après recyclage.

Il s'agit de fournir aux industriels des polymères à faible impact environnemental tout en respectant les propriétés physico-chimiques des matériaux définies dans le cahier des charges. On peut estimer que les polymères recyclés issus des DEEE possèdent un plus faible impact environnemental pour deux raisons essentielles : d'une part, l'utilisation de matière recyclée réduit l'utilisation de ressources fossiles non renouvelables puisque le recyclage demande moins d'énergie que l'extraction et la transformation de matière première en polymère, et d'autre part, leur réutilisation contribue à la diminution du volume de déchets. Parmi les polymères les plus répandus contenus dans les DEEE, certains font partie de la famille des polymères dits « techniques ». Il s'agit, de l'ABS (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène), de l'HIPS (High Impact Polystyrène) et de l'ABS-PC (Acrylonitrile-Butadiène-Styrène-Polycarbonate) [ADEME *et al.*, 2005].

En ce qui concerne l'ABS et l'HIPS, ceux-ci, jusqu'au début des années 2000, contenaient des retardateurs de flamme halogénés considérés comme toxiques. Son recyclage a déjà été étudié et ne satisfait pas le cahier des charges [Barthès, 2010; Brennan *et al.*, 2002].

En revanche, l'alliage ABS-PC contient des retardateurs de flamme phosphorés tolérés par la directive RoHS. Il peut donc potentiellement répondre aux exigences environnementales et techniques. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier son recyclage. Les ABS-PC les plus répandus dans le gisement des DEEE sont les ABS-PC dont la teneur en PC est comprise entre 60 et 80%. C'est donc ce type d'alliage qui sera utilisé tout au long de cette étude.

En ce qui concerne le procédé de recyclage, le choix s'est porté sur le *recyclage mécanique*. Celui-ci doit permettre d'obtenir un matériau ayant des propriétés stables et robustes tout en prenant en compte les contraintes liées au gisements (fluctuation, grades différents), au tri automatique (présence d'impuretés), ainsi qu'au procédé de remise en forme (extrusion et injection). Ces contraintes doivent affecter le moins possible les propriétés du polymère (mécaniques, thermiques, comportement au feu) afin de permettre son utilisation comme matière première secondaire dans des produits de grandes consommations.

Afin de répondre à l'ensemble de ces problématiques, quatre grands axes de recherche sont développés:

1 - dans un premier temps, une étude de faisabilité est réalisée. Cette étape consiste à vérifier les possibilités existantes à pouvoir *mélanger des ABS-PC vierges et commerciaux* de grades différents et évaluer les *modifications* éventuelles de leurs *propriétés mécaniques et morphologiques*.

Pour les 3 axes suivants, résumés dans le tableau I-3, l'étude sera réalisée sur trois types d'ABS-PC : i) un ABS-PC vierge; ii) un ABS-PC vierge contenant un retardateur de flamme ; iii) un mélange de plusieurs ABS-PC, avec retardateur de flamme, provenant des DEEE.

2 - dans un second temps, des impuretés polymères ont été incorporées à ces 3 types d'ABS-PC. Leur influence sur leurs propriétés mécaniques, thermiques, morphologiques ainsi que sur le comportement au feu des mélanges obtenues, a été étudiée. Les impuretés suivantes, ABS, PC, HIPS et PP ont été introduites séparément à des concentrations de 1, 3 et 5% en masse dans des ABS-PC (30/70). Les effets positifs ou négatifs de chacun d'entre eux

seront discutés. De plus, cette étape devrait permettre de savoir s'il est possible ou non de s'affranchir de la présence de ces impuretés lors du tri des déchets.

3 - la troisième phase de cette étude consistera à compenser les effets négatifs des impuretés incorporées. Différents *compatibilisants* ont ainsi été testés afin de tenter de restaurer les propriétés mécaniques des mélanges. Les changements des propriétés morphologiques (macro, micro et nanométrique) et thermiques liés à la présence des compatibilisants permettront en partie d'expliquer leur rôle au sein du mélange. Cela permettra également de justifier de leur efficacité ou non.

4 - dans un dernier temps, en appliquant *un plan d'expérience* (Doehlert), on tentera de montrer dans quelle mesure, la mise en œuvre pourrait jouer un rôle efficace ou non, permettant de s'exempter de certaines étapes du tri des DEEE. En outre, une relation entre les propriétés mécaniques et plus particulièrement la résistance au choc, et les paramètres de mise en œuvre sera établi. Nous essaierons d'expliquer le lien qui relie ces deux « variables » entre eux grâce à l'étude morphologique.

Limitations technologiques du recyclage des polymères	Objectif technologique de VALEEE (Lot 2)	Approche scientifique
Limites des méthodes de tri Erreurs dans l'identification des spectres IR → Capacité de tri entre 95 et 99 % de pureté.	Détermination de l'influence du procédé de tri et de recyclage sur les propriétés <ul style="list-style-type: none"> • Définir le seuil d'une impureté polymère tolérable par le matériau recyclé. • Déterminer les effets d'une impureté polymère sur les propriétés. 	<ul style="list-style-type: none"> • Comprendre le rôle d'une impureté polymère en fonction de sa nature et de sa teneur sur les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques. • Aborder le problème de variation des propriétés d'un mélange complexe à faible taux d'un composant.
Variation de la nature du gisement	Optimisation du recyclage mécanique <i>mono-matière</i> et mise en place d'un procédé robustes. <ul style="list-style-type: none"> • Détermination des conditions de mise en œuvre optimale afin d'obtenir les propriétés mécaniques proche du CdC. (plan d'expérience). 	<ul style="list-style-type: none"> • Rechercher des relations entre les paramètres de mise en œuvre, la morphologie et les propriétés mécaniques (résistance au choc Charpy).
	Formulation et caractérisation de plastiques recyclés compatibles <i>en mélange</i> pour atteindre les performances fixées dans le CdC. <ul style="list-style-type: none"> • Amélioration de la tolérance aux impuretés avec l'ajout d'un compatibilisant. 	<ul style="list-style-type: none"> • Comprendre le rôle des compatibilisants dans des mélanges multicomposants sur les propriétés mécaniques et morphologiques. • Optimiser la résistance au choc et comprendre comment augmenter celle-ci en jouant (indépendamment ou pas) sur la morphologie, la mise en œuvre et la compatibilisation.

tableau I-3 : Résumé des objectifs technologiques et scientifiques de la thèse

- Chapitre II -

Matériaux, Méthodes et Procédés de mise en œuvre

Ce chapitre a pour objectif de présenter les polymères employés dans le cadre de cette étude ainsi que leurs caractéristiques (mécaniques, morphologiques et thermiques) et de décrire les techniques expérimentales utilisées afin de caractériser les mélanges réalisés lors de cette étude. D'autre part, la méthode des plans d'expériences puis les plans d'expériences réalisés pour déterminer les conditions d'extrusion et d'injection optimales pour obtenir une résistance au choc Charpy maximale seront énoncées. Les procédés et les conditions de mise en œuvre utilisées lors de notre étude seront également décrits

II.1 Caractéristiques des Matériaux utilisés

II.1.1 L'Acrylonitrile Butadiène Styrène-Polycarbonate (ABS-PC)

Deux types d'alliages ABS-PC ont été utilisés : des alliages ABS-PC vierges commerciaux et des ABS-PC recyclés.

- Les alliages *ABS-PC vierges* commerciaux

Les alliages ABS-PC utilisés lors de cette étude doivent posséder des caractéristiques similaires à ceux entrant dans la fabrication des carters d'ordinateurs. Afin de représenter la diversité des ABS-PC présents au sein du gisement, ces matériaux doivent avoir des grades différents. Les alliages utilisés présenteront des teneurs de PC différents compris entre 65 et 85% ainsi que des additifs différents, provenant de différents fournisseurs. En outre, les alliages choisis peuvent contenir ou non des retardateurs de flamme.

Quatre alliages ABS-PC ont été retenus : l'alliage *Cycloy C1100HF* fournis par SABIC® et les alliages *Bayblend T65XF*, *T85XF* et *FR 3008 HR* fournis par BAYER®. Les trois premiers sont dépourvus de retardateur de flamme. A l'inverse et d'après les informations du fournisseur, le Bayblend FR 3008 HR contient 15% de BDP (Bis-phénol A-bis (diphényle phosphate)).

Les caractéristiques données par les fiches techniques des quatre produits sont regroupées sur le tableau II-1.

Nom commercial			Cycoloy C1100HF	Bayblend T65 XF	Bayblend T85 XF	Bayblend FR 3008HR
Propriétés	Méthode de test	Unité	ABS-PC	ABS-PC	ABS-PC	ABS-PC FR
Pourcentage de PC		%	-	60-70	80-90	80-90
Pourcentage de PC contrôlé par PHAZIR®		%	72 à 77	68-75	80-85	87
Indice de fluidité MFR à 260°C et 5kg	ISO 1133	g/10min ou cm ³ /10min	20,0	20,34 ou 18	21,66 ou 19	(240°C/5 kg) 13
Masse volumique	ISO1183-1	kg/m ³	1120	1130	1140	1180
Contrainte maximum 50mm/min	ISO 527	MPa	55,0	54	54	60
Contrainte à la rupture		MPa	45,0	47	50	50
Déformation à la rupture		%	120	>50	>50	>50
Module de traction, 1mm/min	ISO 527	MPa	2400	2400	2300	2800
Module de flexion, 2 mm/min	ISO 178	GPa	2,30	N.F.	N.F.	N.F.
Résistance au choc Charpy entaillé à 23°C à -30°C	ISO 179/1eA	kJ/m ² kJ/m ²	50 25	N.F.	N.F.	N.F.
Résistance au choc Izod avec entaille à 23°C à -30°C	ISO 180/1A	kJ/m ²	50	45	48	30
		kJ/m ²	25	35	35	10
Résistance au choc Izod sans entaillé à 23°C	ISO 180	kJ/m ²	N.B.	N.B.	N.B.	N.B.
Température VICAT 50N ; 50°C/h 50N ; 120°C/h	ISO 306	°C	126 128	118 120	128 130	101
Inflammabilité Degré d'inflammabilité-UL 1,5 mm 3,00 mm	UL 94		HB HB	HB		V-0 5VA
Température de séchage		°C	100	100	100	100

tableau II-1 : Caractéristiques des alliages ABS-PC C1100HF, T65XF, T85XF et FR 3008HR issues des fiches techniques fournisseurs (N.F.=non fourni ; N.B. = no break)

- Les ABS-PC recyclés

Les ABS-PC recyclés proviennent de plusieurs lots différents. Ils sont fournis par la société de démantèlement de DEEE Grenier (récemment rachetée par ENVI2E Aquitaine). Le lot nous a été livré sous la forme de carters d'ordinateurs non broyés. Une étape de décontamination, de nettoyage, de séchage et de broyage est nécessaire pour pouvoir recycler cette matière.

L'un des porteurs du projet, SITA, est spécialisé dans la collecte, le tri et les traitements des déchets. Il a pour tâche d'identifier la nature et la quantité de plastiques

présents dans les DEEE et de fournir aux laboratoires universitaires des polymères provenant de gisements réels de DEEE.

Pour cela, SITA a étudié un lot de petits électroménagers (PAM) constitué d'environ 70 appareils contenant du matériel informatique, culinaire, audio-vidéo, aspirateur, outillage, chauffage-climatisation, soins et jouets. Pour chaque appareil, la nature et la quantité de chaque polymère a été identifiée par rapport au poids initial du DEEE (avant démantèlement). Ce qui permet de déduire le pourcentage en poids de plastique contenu dans ce lot qui est de 40,2%. Ce pourcentage est clairement le double de celui trouvé par l'ADEME. Néanmoins, cela nous indique que la proportion de plastiques dans les DEEE peut fortement influencer la valeur du taux de recyclage. D'après les résultats de l'étude réalisée par SITA (figure II-1), la majorité des plastiques proviennent des aspirateurs (28%) et des appareils informatiques (23%). Ces derniers représentent donc une quantité non négligeable de matière plastique.

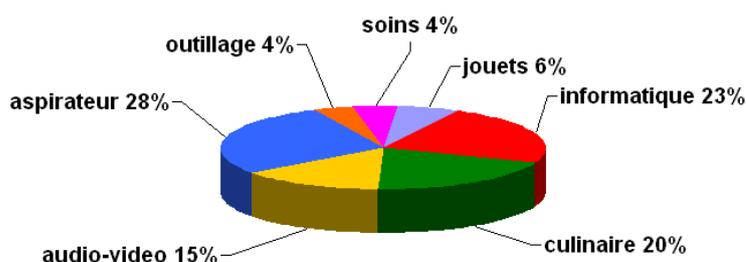


figure II-1 : Pourcentage de plastiques contenus dans chaque catégorie par rapport au poids total de plastiques (étude réalisée par SITA, 2011)

En ne considérant que la catégorie « informatique » de ce lot, les polymères présents majoritairement sont l'HIPS (33% en masse), l'alliage ABS-PC (23%) et l'ABS (18%) (figure II-2). En revanche, sur l'ensemble des catégories de ce lot, les résultats sont légèrement différents : l'ABS (21% en poids), l'HIPS (17%), le PP (15%), le SAN (9%) et l'alliage PC-ABS (7.4%). Cette différence est liée à la présence importante de polypropylène. C'est la raison pour laquelle, le PP sera utilisé comme impureté lors des essais menés dans cette étude.

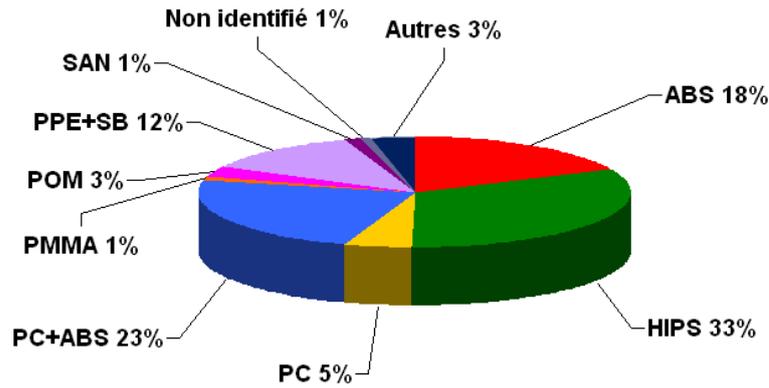


figure II-2 : Pourcentage en poids de polymère présents dans le lot « informatique » en fonction de leurs natures (étude réalisée par SITA, 2011)

En résumé, nous avons choisi de recycler des polymères issus de carters d'ordinateurs pour plusieurs raisons. Tout d'abord, l'approvisionnement en carters d'ordinateurs par les organismes de démantèlement est une source pérenne. De plus, la durée de vie des ordinateurs est comprise entre 3 et 5 ans par conséquent leur source d'approvisionnement reste plus ou moins constante. Enfin, les polymères utilisés dans les applications électroniques tels que l'ABS, l'HIPS et l'ABS-PC sont de polymères techniques avec des propriétés intéressantes leur promettant un avenir en tant que matière de seconde génération.

II.1.2 Procédé de recyclage réalisé dans le cadre de notre étude

Dans le cas des essais réalisés à l'I2M, la société ENVI2E s'occupe de la dépollution et du démantèlement des DEEE. Ils séparent les boîtiers en plastique des ordinateurs de leurs écrans (tubes cathodiques ou cristaux liquides, plasmas ou OLED).

Les carters d'ordinateurs sont ensuite décontaminés par nos soins. Les étiquettes, mousses, vis, caoutchoucs...sont enlevées. Les carters sont ensuite lavés à l'eau savonneuse pour enlever le maximum de poussières et de graisses. Une étude a montré que l'étape de décontamination permet d'obtenir un matériau dont les propriétés mécaniques sont supérieures de 200% à celles d'un matériau n'ayant pas subi l'étape de décontamination (Mantoux, 2008 Private result).

Les carters récoltés sont identifiés grâce à leur marquage et triés selon leur composition. Cependant, il est possible qu'un marquage ne corresponde pas au polymère. C'est pourquoi, chaque carter a été analysé par proche infrarouge. Cette mesure est réalisée par un spectromètre dans le proche infrarouge, le « Phazir ® ». Cet appareil est doté d'une base de données regroupant les spectres des principaux polymères. Il permet d'identifier la

nature du polymère en comparant le spectre collecté à ceux de la base de données. Quant aux marquages des polymères contenant des retardateurs de flamme, ceux-ci ne sont pas toujours systématiquement indiqués et leur nature jamais spécifiée. Leur présence et leur nature seront détectées par Microscopie Electronique Analytique en Balayage. Seuls ont été conservés les ABS-PC contenant un retardateur de flamme phosphoré. Ce mélange d'ABS-PC FR recyclé est exempt de toutes impuretés polymères car ils ont été triés manuellement.

II.1.3 Impuretés

L'un des problèmes liés au recyclage des polymères concerne la présence d'impuretés. Ces impuretés sont présentes après l'étape du tri automatique car la capacité de la machine n'est pas fiable à 100%. On estime en effet que le taux d'impureté est compris entre 1 et 5%.

Une impureté est définie comme étant un polymère seul ou un mélange de polymères présent à un taux maximum de 5% massique dans le matériau total. Dans notre étude, nous utiliserons de la matière neuve pour simuler la présence d'impureté.

Quatre impuretés différentes ont été utilisées : le *polystyrène choc* (HIPS), l'*acrylonitrile butadiène styrène* (ABS), le *polycarbonate* (PC) et le *polypropylène* (PP). Les trois premières impuretés ont été sélectionnées car certains pics de leurs spectres infrarouges sont présents dans le spectre de l'ABS-PC recyclé. Lors du tri automatique, la machine aura donc des difficultés à identifier et séparer l'ABS-PC de ces trois impuretés. Quant au PP, il a été choisi car il fait partie des polymères présents en quantité importante dans le gisement. [ADEME *et al.*, 2005].

II.1.3.1 Polystyrène choc (HIPS)

Le polystyrène choc (HIPS) fourni par BASF (Polystyrol 495F) est un copolymère de styrène et de butadiène (figure II-3). Ses propriétés sont présentées dans le tableau II-2.

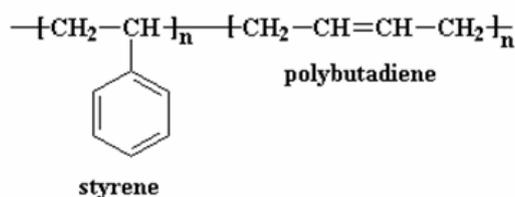


figure II-3 : Formule chimique de l'HIPS (copolymère)

Propriétés	Méthode de test	Unité	Polystyrol 495F HIPS
Masse volumique	ISO 1183	kg/m ³	1028
Indice de fluidité MFR 200°C/5kg	ISO 1133	g/10min cm ³ /10min	9,7 9,5
Résistance au choc Charpy entaillé à 23°C à -30°C	ISO 179/1eA	kJ/m ²	17 -
Module d'Young	ISO 527-2/1	MPa	2000
Allongement à la rupture	ISO 527-2/5	%	40
Contrainte rupture	ISO 527-2/50	MPa	26
Température de séchage		°C	80

tableau II-2 : Caractéristique de l'HIPS Polystyrol 495F (données fournisseurs)

II.1.3.2 Acrylonitrile Butadiène Styène (ABS)

L'ABS fourni par BASF (Terluran GP-35) est un terpolymère (figure II-4) et ayant les propriétés présentées sur le tableau II-3.

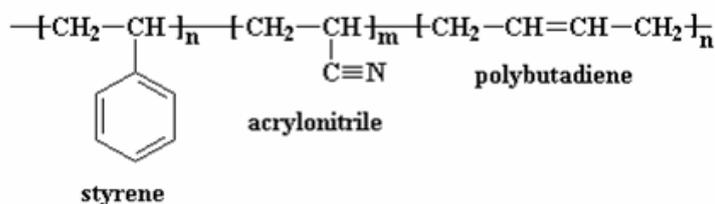


figure II-4 : formule chimique de l'ABS Terluran GP 35

Propriétés	Méthode de test	Unité	Terluran GP 35 ABS
Masse volumique	ISO 1183	kg/m ³	1040
Indice de fluidité MFR 220°C/10kg	ISO 1133	g/10min cm ² /10min	34
Résistance au choc Charpy entaillé à 23°C à -30°C	ISO 179/1eA	kJ/m ²	19 7
Module d'Young	ISO 527-2/1	MPa	2300
Allongement à la rupture	ISO 527-2/5	%	2,4
Contrainte maximale	ISO 527-2/50	MPa	44
Température de séchage		°C	85

tableau II-3 : Caractéristiques de l'ABS Terluran GP 35 (données fournisseurs)

II.1.3.3 Polycarbonate (PC)

Le polycarbonate (PC) est fourni par SABIC (Lexan 163R Resin MF). La fiche technique du produit est donnée tableau II-4 et la formule chimique figure II-5.

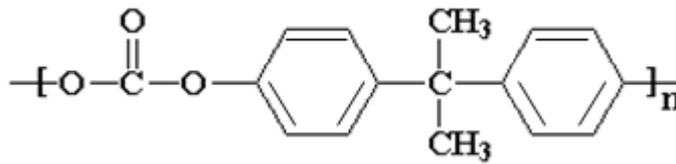


figure II-5 : formule chimique du polycarbonate Lexan 163R

Propriétés	Méthode de test	Unité	Lexan 163R PC
Masse volumique	ISO 1183	kg/m ³	1200
Indice de fluidité MFR 300°C/1.2kg	ISO 1133	g/10min cm ³ /10min	11,4 9,5
Résistance au choc Charpy entaillé à 23°C à -30°C	ISO 179/1Ea	kJ/m ²	73 14
Module d'Young	ISO 527-2/1	MPa	2350
Allongement à la rupture	ISO 527-2/5	%	120
Contrainte maximale	ISO 527-2/50	MPa	70
Température de séchage		°C	110°C

tableau II-4 : Caractéristiques du polycarbonate Lexan 163R (données fournisseurs)

II.1.3.4 Polypropylène (PP)

Le polypropylène (PP) est fourni par LyondellBasell Montell ; c'est un homopolymère (Moplen VM 6100H). Sa formule chimique est représentée figure II-6 et sa fiche technique est donnée tableau II-5.

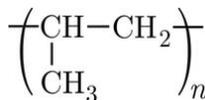


figure II-6 : formule chimique du polypropylène Moplen VM 6100H

Propriétés	Méthode de test	Unité	Moplen VM 6100H PP
Masse volumique	ASTM D792B	g/cm ³	0,9
Indice de fluidité MFR 230°C/2,16kg	ASTM D1238	g/10min	22
Résistance au choc Izod entaillé à 23°C	ASTMD 256A	J/cm	0,260
Module d'Young	N.F.	N.F.	N.F.
Allongement limite	ASTM D638	%	8
Contrainte maximale	ASTM D638	MPa	36
Inflammabilité Degré d'inflammabilité-UL 0,028 inches (0,7mm)			HB

tableau II-5 : Caractéristiques du Polypropylène Moplen VM 6100H (données fournisseurs)(N.F.= non fourni)

II.1.4 Compatibilisants

La résistance d'une interface ou l'adhésion interfaciale entre deux phases non miscibles peut être améliorée par l'ajout d'un tiers corps se localisant à l'interface et augmentant le degré d'enchevêtrement entre les deux phases. Ce polymère assure le contrôle de la morphologie et la stabilité du système biphasique en créant, de part et d'autre, des interactions avec les phases en présence. Ce tiers corps peut prendre différents noms : *agent de couplage*, *promoteur d'adhésion*, *compatibilisants* ou *agent interfaciale* [Kaush, 2001].

Les agents de compatibilisations cités dans cette partie ont été sélectionnés en fonction des interactions qu'ils sont susceptibles d'engendrer au sein d'un ABS-PC avec les impuretés de type HIPS, ABS, PC ou PP.

- *Le méthacrylate butadiène styrène ou MBS*

Le méthacrylate butadiène styrène, commercialisé par ARKEMA®, sous l'appellation clearstrength E920, est un modificateur d'impact sous forme de copolymère (*core-shell*). Les particules *core-shell* sont constituées d'un cœur élastomère réticulé, entouré par une « peau » rigide greffée au cœur. L'élastomère utilisé pour le cœur est le polybutadiène, copolymérisé avec le styrène. La couche extérieure est à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Le diamètre des particules de MBS est compris entre 100 et 300 nm et elles contiennent 70 à 80% de PB. Il est souvent utilisé dans les mélanges contenant du polycarbonate avec des polyesters (i.e. PBT) ou des ABS. Le MBS est représenté figure II-7 et II-8 et ses caractéristiques sont données dans le tableau II-6

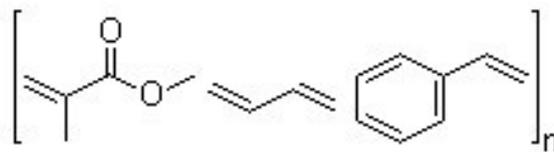


figure II-7 : formule chimique du MBS (clearstrength E920)

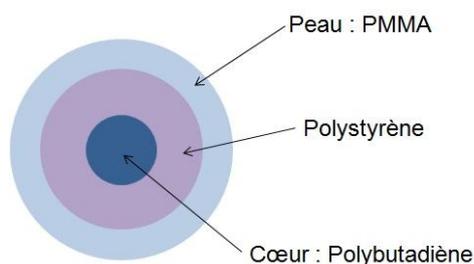


figure II-8 : Structure d'une particule « core-shell » : MBS (clearstrength E920)

Propriété	Méthode de test	Unité	Clearstrenght E920 MBS
Température de transition vitreuse détectée (Tg)	DSC	°C	<-70
Masse volumique		g/cm ³	0,39
Température de séchage		°C	85

tableau II-6 : Caractéristiques du MBS (données fournisseurs)

- Le polyméthacrylate de méthyle : PMMA

Le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), est commercialisé sous le nom d'Altuglas V825T fourni par ARKEMA®. Il s'agit d'un homopolymère (figure II-9) dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau II-7.

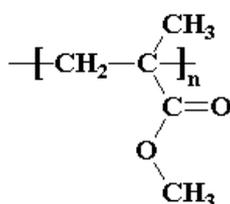


figure II-9 : formule chimique du PMMA

Propriété	Méthode de test	Unités	Altuglas V825T PMMA
MFI (230°C/3.8kg)	ISO 1133	g/10 mm	2,8
Température de transition vitreuse (Tg)	DSC	°C	108
Masse volumique	ISO 1183	g/cm ³	1.19
Résistance au choc Charpy non entaillé à 23°C	ISO 179-1	kJ/m ²	11
Résistance au choc Charpy entaillé à 23°C	ISO 179-1	kJ/m ²	2
Résistance à la traction	ISO 572-2	MPa	70
Allongement à la rupture	ISO 527-2	%	6
Température de séchage		°C	85

tableau II-7 : Caractéristiques du PMMA Altuglas V825T (données fournisseurs)

- Le copolymère statistique poly (styrène-*b*-méthacrylate de méthyle) : SMMA

Le Zylar 631 est un copolymère statistique acrylique styrène méthyle méthacrylate (SMMA) commercialisé par INEOS NOVAC® (figure II-10) dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau II-8.

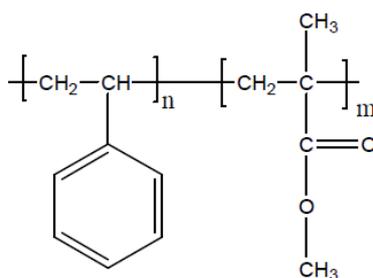


figure II-10 : formule chimique du SMMA

Propriété	Méthode de test	Unité	Zylar 631 SMMA
MFR (200°C/5kg)	ISO 1133	g/10 mm	5,8
Température de transition vitreuse (Tg)	DSC	°C	100
Densité	ISO 1183	g/cm ³	1,05
Résistance à la traction (50 mm/min)	ISO 572-2	MPa	39
Module d'Young (1 mm/min)	ISO 572-2	MPa	2120
Allongement à la rupture	ISO 527-2	%	36
Résistance au choc Charpy entaillé à 23°C	ISO 178 1Ea	kJ/m ²	3,4
Température de séchage		°C	65

tableau II-8 : Caractéristiques du SMMA Zylar 631 (données fournisseurs)

- Le copolymères de styrène et d'anhydride maléique : SMA

Les Xiran XZ-09-004-B, SZ26120 et SZ40005, commercialisés par Polyscope® sont des copolymères de styrène et d'anhydride maléique. Ils contiennent respectivement 8, 26 et 40 %wt d'anhydride maléique. La figure II-11 représente la formule chimique de ce copolymère. Leurs caractéristiques sont résumées dans les tableau II-9, à, tableau II-11

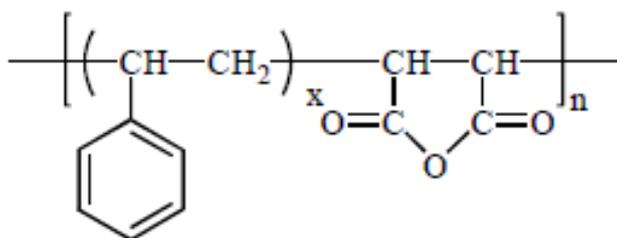


figure II-11 : formule chimique du SMA (Xiran)

Propriété	Méthode de test	Unité	Xiran XZ-09-004-B SMA X09
Pourcentage d'anhydride maléique		-	9wt%
MFR (230°, 2.16kg)	ISO1133	dg/min	12,5
Température de transition vitreuse (Tg)	DSC	°C	124
Masse moléculaire, Mw	GPC	g/mole	180000
Charpy à 23°C non entaillée	ISO179	kJ/m ²	6
Température de séchage		°C	80

tableau II-9 : Caractéristiques du SMA X09 Xiran XZ 09 004B (données fournisseurs)

Propriété	Méthode de test	Unité	Xiran SZ 26120 SMA X26
Pourcentage d'anhydride maléique	-	-	26wt%
MFR (230°, 2.16kg)	ASTM D1238	dg/min	1
Température de transition vitreuse (Tg)	DSC	°C	160
Densité	ISO 1183	kg/m ³	1160
Séchage (température, temps)		(°C,hrs)	80-90,2-3
Température optimal d'utilisation		°C	240-270

tableau II-10 : Caractéristiques du SMA X26 Xiran SZ 26120 (données fournisseurs)

Propriété	Méthode de test	Unité	Xiran SZ40005 SMA X40
Pourcentage d'anhydride maléique		-	40
Température de transition vitreuse (Tg)	DSC	°C	139
Masse moléculaire, Mw	GPC	g/mole	5000
Température de séchage		°C	80

tableau II-11 : Caractéristiques du SMA X40 Xiran SZ40005 (données fournisseurs)

- *Le polypropylène greffé anhydride maléique : PP-g-MA*

L'Orevac CA100 est un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA) produit par ARKEMA® (la figure II-12) dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau II-12.

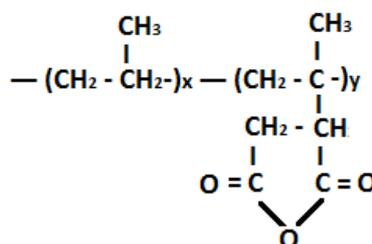


figure II-12 : formule chimique du PP-g-MA

Propriété	Méthode de test	Unité	Orevac CA100 PP-g-MA
MFR (230°C/2.16kg)	ISO 1133	g/10 mm	150-200
Teneur en anhydride maléique	FTIR	%	haute
Température de fusion (Tf)	DSC	°C	167
Densité	ISO 1183	g/cm ³	1,05
Résistance à la traction à rupture	ISO 572-2	MPa	22
Allongement à la rupture	ISO 527-2	%	12
Température de séchage		°C	85

tableau II-12 : Caractéristiques du PP-g-MA Orevac CA100 (données fournisseurs)

- *L'élastomère éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle: GMA*

Le Lotader AX 8900 est un élastomère terpolymère éthylène/acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) produit par ARKEMA®, présenté figure II-13 et dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau II-13. Il est utilisé comme additif permettant d'améliorer les propriétés de résistance au choc des polymères de certains polymères.

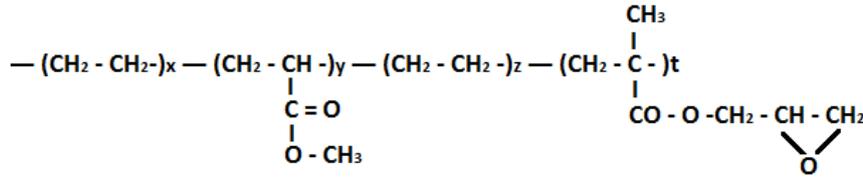


figure II-13 : formule chimique du GMA

Propriété	Méthode de test	Unité	Lotader AX 8900 GMA
MFR (190°C/2.16kg)	ISO 1133	g/10 mm	6
Température de fusion (Tf)	DSC	°C	65
Densité	ISO 1183	g/cm ³	0,94
Résistance à la traction à rupture	ISO 572-2	MPa	4
Allongement à la rupture	ISO 527-2	%	1100
Température de séchage		°C	60

tableau II-13 : Caractéristiques du GMA Lotader AX8900 (données fournisseurs)

- Le copolymère d'éthylène acrylate de méthyle : EMA

Le copolymère d'éthylène acrylate de méthyle, Lotryl 24 MA 005 produit par ARKEMA® est présenté figure II-14. Les caractéristiques sont reportées dans le tableau II-14.

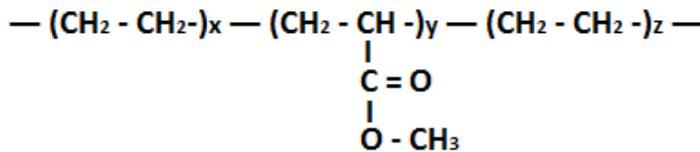


figure II-14 : Formule chimique de l'EMA

Propriété	Méthode de test	Unité	Lotryl 24 MA 005 EMA
MFR (190°C/2.16kg)	ISO 1133	g/10 mm	0,5
Température de fusion(Tf)	DSC	°C	72
Densité	ISO 1183	g/cm ³	0,94
Résistance à la traction à rupture	ISO 572-2	MPa	17
Allongement à la rupture	ISO 527-2	%	750
Température de séchage		°C	60

tableau II-14 : Caractéristiques de l'EMA Lotryl 24 MA 005(données fournisseurs)

- Le copolymère à blocs : SBM

Le copolymère à blocs polystyrène-b-poly(butadiène)-b-poly(méthacrylate de méthyle) (SBM), Nanostrength X432 produit par ARKEMA®. Sa formule chimique est figure II-15. La composition de copolymère tribloc est la suivante, 52wt% styrène, 30wt%

butadiène et 18wt% méthacrylate de méthyle. Ses températures de transition vitreuse sont 53°C et 109°C. La température de séchage est de 80°C.

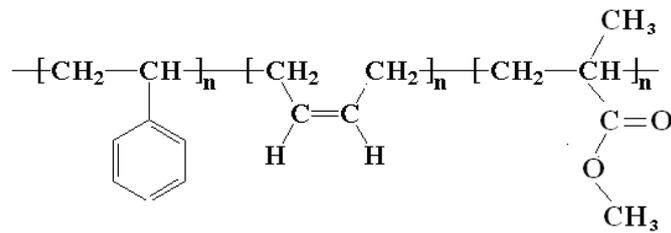


figure II-15 : formule chimique du SBM (Nanostrength X432)

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.1 Techniques de caractérisation mécaniques

II.2.1.1 Choc Charpy

Les *essais au choc Charpy* sont des essais simples et rapides qui permettent d'évaluer la résistance au choc d'un matériau. Le choc Charpy est défini comme étant l'énergie absorbée par l'éprouvette lors de sa rupture par un seul choc. Les essais sont réalisés à l'aide d'un mouton-pendule Charpy à une température de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ sur des éprouvettes injectées et entaillées et respectant la norme ISO 179/1eA [ISO179-1, 2010]. Les éprouvettes ont les dimensions de 80x10x4 mm avec une entaille en V centrée d'une profondeur de 2 mm. Pour chaque mélange, un minimum de 15 éprouvettes seront testées. (figure II-16)

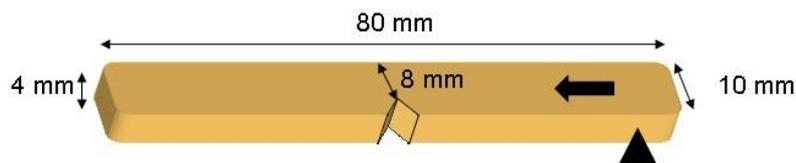


figure II-16 : Schéma d'une éprouvette entaillée. La flèche noire correspond à la direction du flux d'injection et le triangle noir représente le point d'injection

Le marteau vient percuter l'éprouvette reposant sur deux appuis sur la face opposée à l'entaille. L'appareil fournit alors l'énergie nécessaire à la rupture de l'échantillon. Le calcul de l'énergie de rupture est basé sur des lois mécaniques simples qui correspondent au calcul de la perte d'énergie potentielle du pendule lorsqu'il percute l'échantillon. Si le pendule est lâché d'une hauteur h_0 et qu'il remonte à une hauteur h_f , la perte d'énergie W (en J) vaut :

$$W = m.g.(h_0 - h_f) \quad (II-1)$$

avec m masse du pendule et g l'accélération de la pesanteur.

Le calcul de la résilience, exprimée en kJ/m^2 , s'obtient avec la formule :

$$Kc = \frac{W}{a.(b-e)} \times 10^3 ; \quad (II-2)$$

avec a : épaisseur de l'éprouvette, b : sa largeur et e : la profondeur de l'entaille.

II.2.1.2 Essais de traction

Les *essais de traction* permettent de déterminer les caractéristiques de résistance et de déformation d'un matériau. La procédure consiste à placer une éprouvette en forme d'haltère entre les mors de la machine de traction et à la soumettre à une force agissant dans son axe longitudinal. Sous l'effet de la charge appliquée, l'éprouvette s'allonge et se déforme. Au cours de l'essai, la force appliquée et l'allongement sont acquis via le logiciel « Test Works ». On peut alors tracer la contrainte en fonction de la déformation. Les grandeurs caractéristiques de résistances sont déduites de cette courbe et permet d'obtenir le comportement mécanique du matériau sous sollicitation simple [Ehenstein, 2000] :

- La contrainte au seuil d'écoulement σ_y , définie comme la contrainte en traction pour laquelle la pente de la courbe contrainte-déformation s'annule pour la première fois.
- La résistance en traction σ_M (ou contrainte maximale en traction), qui caractérise la contrainte maximale supportée par l'éprouvette pendant l'essai de traction.
- La contrainte à la rupture σ_B , déterminée à la rupture de l'éprouvette.

De même, il est possible de définir, de façon analogue aux grandeurs de résistance, les caractéristiques de déformation correspondantes :

- L'allongement au seuil d'écoulement ε_y , correspondant à la contrainte au seuil d'écoulement σ_y .
- L'allongement à la rupture ε_B , correspondant à la contrainte à la rupture σ_B .

- Le module d'Young, E_0 , ou module d'élasticité, qui décrit la relation entre la contrainte et la déformation associée, dans le domaine linéaire où la loi de Hooke est valable,

$$\sigma = E \times \varepsilon \quad (II-3)$$

avec σ correspondant à la contrainte et ε représentant la déformation. Dans notre cas, le module d'Young est déduit de la formule ISO527-1,

$$E_0 = \frac{\sigma_{0.25} - \sigma_{0.05}}{\varepsilon_{0.25} - \varepsilon_{0.05}} \quad (II-4)$$

dans laquelle, ε_x équivaut à un allongement de

$$\Delta l = \varepsilon_x \times 100 \times l_0 \quad (II-5)$$

Dans cette étude, le comportement mécanique des mélanges a été étudié à partir d'essais en traction uniaxiale sur une machine de traction INSTRON MTS (100kN) à une température de $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Les essais de traction sont réalisés avec une vitesse de déformation constante sur un minimum de 5 éprouvettes haltères obtenues par injection dont la dimension est indiquée sur la figure II-17 et respectant la norme ISO 527-2/1B [ISO527-2, 1996].

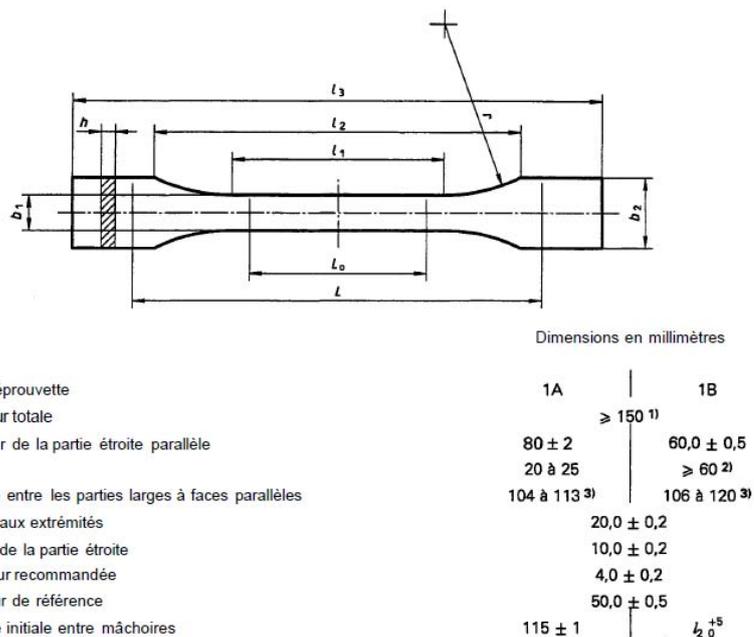


figure II-17 : forme et dimension d'une éprouvette de traction injectée [ISO527-2, 1996].

La déformation est mesurée à l'aide d'un extensomètre pour les essais se déroulant à une vitesse de 1 mm/min pour déterminer le module de Young. La contrainte à la rupture σ_B , la contrainte maximale σ_M et la déformation à la rupture ε_B sont déterminées avec une vitesse de déplacement de 50 mm/min. On considère que la machine possède une raideur élevée, la déformation du montage est donc négligée devant celle de l'éprouvette.

II.2.2 Microscopie électronique

II.2.2.1 Microscopie électronique en balayage (MEB)

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par un canon à électrons et de l'interaction de ces derniers avec un échantillon. Lors de l'impact des électrons incidents sur l'échantillon, divers rayonnements sont émis, dont [Eberhart, 1997; Martin, 1998; Wittmann, 1990]:

Les *électrons secondaires* (SE : Secondary Electrons) sont émis et éjectés de l'échantillon sous l'impact du faisceau primaire. Leur énergie est dispersée suivant un spectre étendu avec un maximum aux faibles énergies de l'ordre de 50eV. Par conséquent, seuls ceux émis par les couches superficielles seront détectés (< 10 nm de profondeur). Grâce à leur faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier par une faible différence de potentiel et les collecter en grand nombre. Les électrons secondaires permettent alors la formation d'une image en pseudo 3D apportant des informations sur la topographie de l'échantillon.

Les *électrons rétrodiffusés* (BSE : Backscattered Electrons) sont des électrons du faisceau primaire qui ont interagi de façon élastique ou quasi-élastique avec les atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie. Ces électrons ont donc une énergie plus élevée que celle des électrons secondaires et proviennent d'une plus grande profondeur. Les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Les zones formées d'atomes possédant un numéro atomique élevé apparaîtront plus brillantes alors que celles provenant d'atomes plus légers apparaîtront plus foncées. La juxtaposition de ces différentes zones permet la formation d'images dites de contraste de phase. Cette méthode permet une analyse qualitative de l'homogénéité chimique d'un échantillon. Couplée à un spectromètre de dispersion des énergies des rayons X (EDS), il est possible de réaliser des analyses chimiques

élémentaires. L'analyse chimique permettra d'identifier la nature des retardateurs de flamme dans les ABS-PC vierges et recyclés étudiés.

Dans le cadre de cette étude, les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope de marque Hitachi S3000N (tension d'accélération : 20kV, courant de sonde : 130 μ A, distance de travail : 12 à 15 mm). L'observation a été réalisée sur deux types de surfaces :

- La surface du *faciès de rupture* de l'éprouvette injectée après avoir subi un choc Charpy à température ambiante. Cette surface observée est représentée sur la figure II-18. L'observation du faciès de rupture permet d'avoir une information sur les mécanismes de rupture et la qualité des interfaces entre les différents composés.

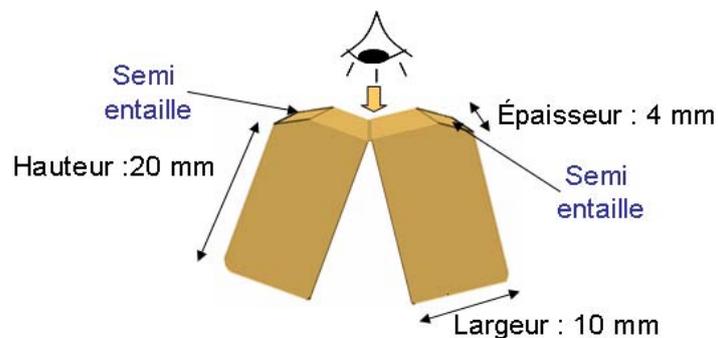


figure II-18 : Observation du faciès de rupture d'une éprouvette choc entaillé après rupture.

- La surface d'une éprouvette injectée après découpage, enrobage, polissage et attaque chimique. Trois orientations différentes sont observées : i) en *coupe transversale* dans le sens perpendiculaire au flux d'injection (figure II-19) ; ii) en *coupe longitudinale* dans le sens parallèle au flux (figure II-19) et iii) en *coupe centrale*, l'éprouvette est découpée suivant deux plans (y, z) pour pouvoir observer le plan (x,y) au centre de l'éprouvette (figure II-20)

L'observation de la surface d'une éprouvette permet de déterminer le type de morphologie du mélange. Une fois enrobée dans un mélange de résine époxy (Buehler epoxicure resin N° 20-8130-032) et de durcisseur (Epoxicure hardener), l'échantillon est poli à l'aide de papiers abrasifs à grains de carbure de silicium SiC, du plus grossier (grade : 400) au plus fin (grade : 1200). La finition est réalisée à l'aide de suspensions diamantées de granulométrie 3 μ m puis 0,05 μ m. Entre chaque changement d'abrasif, les échantillons sont soigneusement nettoyés par passage dans une cuve à ultrasons.

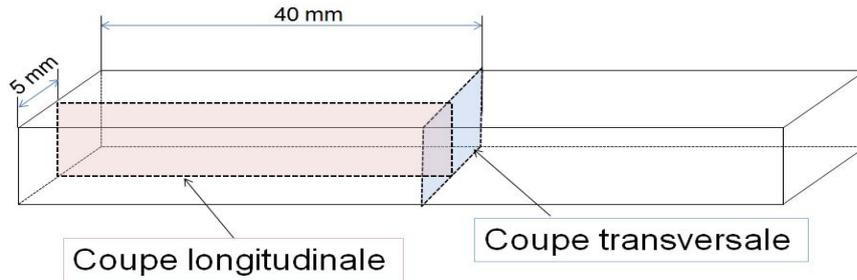


figure II-19 : éprouvette « choc » : coupe transversale et longitudinale.

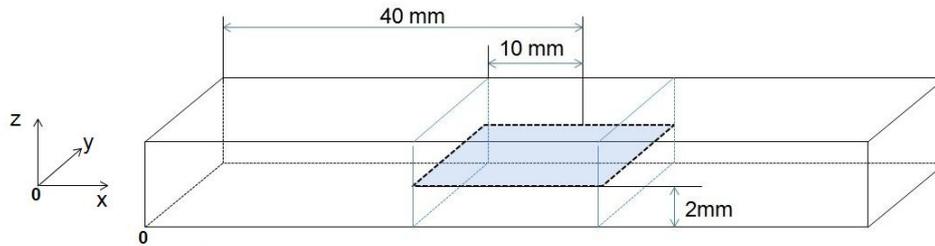


figure II-20 : éprouvette « choc » : coupe centrale, dimensions et zone observées

Après séchage, la morphologie est révélée par une attaque à l'acide sulfochromique dont la composition est la suivante: 120ml de H_2SO_4 + 5g de CrO_3 + 30ml H_2O [Balakrishnan *et al.*, 1998; Greco *et al.*, 1994]. La durée de l'attaque chimique est de 6 min à 85°C. Cette opération permet de dissoudre uniquement la phase ABS. L'observation de la surface permettra alors de révéler des « trous » laissés par la dissolution de l'ABS.

Les polymères étant des matériaux intrinsèquement isolants, ils seront recouverts d'un film fin d'or (quelques dizaine d'Å d'épaisseur) afin de rendre leur surface conductrice, de faciliter l'écoulement des électrons à la surface de l'échantillon pour éviter les effets d'accumulation de charges électriques et d'échauffement.

Enfin, certaines micrographies obtenues ont subi une analyse par traitement d'image à l'aide du logiciel ImageJ. Ce traitement consiste à réaliser un seuillage afin d'obtenir une image binarisée en noir et blanc. Ce traitement permet de mettre en évidence les différentes phases et leurs proportions dans les mélanges étudiés.

Certaines de ces morphologies sont également observées à l'aide d'un microscope numérique VHX-1000 Keyence équipé d'une caméra CDD en utilisant la juxtaposition d'image.

II.2.2.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission est basé sur l'interaction des électrons incidents, produits par chauffage d'un filament de tungstène,

avec l'échantillon [Eberhart, 1997; Martin, 1998; Wittmann, 1990]. L'échantillon peut être observé soit en mode image soit en mode diffraction. Dans cette étude, seul le mode image a été utilisé.

En *mode image*, les électrons incidents traversent l'échantillon et sont diffusés. Leur flux passe à travers un diaphragme de contraste puis est focalisé par des lentilles électromagnétiques pour former une image sur un écran fluorescent. Plus l'échantillon est épais ou constitué d'éléments lourds plus la diffusion est grande, et par conséquent, l'image sera plus sombre (Champ clair)

Les matériaux polymères posent un problème particulier lié à la composition chimique. En effet, les polymères sont constitués d'éléments légers tels que C, H, O...qui diffusent très peu les électrons. Par conséquent, il est nécessaire de les colorer ou les marquer avec des atomes lourds comme le tétr oxyde d'osmium (OsO_4) ou le tétr oxyde de ruthénium (RuO_4). Ces colorants viennent se fixer à un endroit précis de la molécule du polymère et confèrent à l'objet un contraste d'absorption. *Le tétr oxyde d'osmium se fixe préférentiellement sur les doubles liaisons C=C non conjuguées (figure II-21) tandis que le tétr oxyde de ruthénium se fixe sur les doubles liaisons conjuguées des cycles aromatiques* [Hosoda *et al.*, 1989; Kato, 1967; Sue *et al.*, 1991; Trent *et al.*, 1981; Trent *et al.*, 1983].

La morphologie des mélanges élaborés dans cette étude a été observée à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) Hitachi H7650 sous une tension d'accélération de 80kV du Service commun de microscopie de Bordeaux2 (SERCOMI). Le microscope est équipé d'une caméra Orius CDD permettant de capturer les images. L'observation est réalisée sur des éprouvettes de choc découpées perpendiculairement à la direction de propagation du flux de matière lors de l'injection (figure II-19 en bleu). Des sections ultrafines de 70 nm d'épaisseur de cette surface ont été préparées à l'aide d'un ultramicrotome cryogénique à couteau de diamant. Les sections ont été prélevées au centre de la face perpendiculaire au flux d'injection, c'est-à-dire dans la zone du cœur. Lors de la coupe, l'échantillon est porté à -45°C et le couteau à -10°C . Les coupes ultrafines sont ensuite déposées sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone puis colorées par des vapeurs d'une solution aqueuse à 1% de tétr oxyde d'osmium (OsO_4) pendant 18h. Les doubles liaisons C=C du polybutadiène sont en particulier colorées par OsO_4 . Elles apparaissent en noir lors de l'observation. La même grille subit une seconde coloration par des vapeurs d'une solution aqueuse à 0.5% de tétr oxyde de ruthénium (RuO_4) pendant

20min. Le RuO_4 colore les cycles aromatiques. Le PC apparaît alors en gris sur les micrographies observées au MET. La phase SAN ne possédant qu'un cycle aromatique (styrène) sera la phase la plus claire. Cette double technique de coloration permet d'observer à la fois la phase PC, SAN et les particules de polybutadiène.

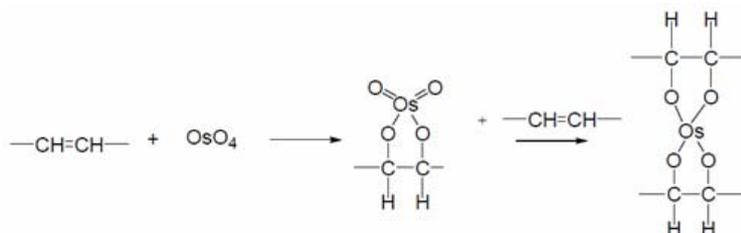


figure II-21 : Principe de coloration au tetroxyde d'osmium sur les doubles liaisons C=C.

II.2.3 Analyses thermiques

II.2.3.1 Analyse Enthalpique Différentielle (AED ou DSC)

L'analyse enthalpique différentielle (ou differential scanning calorimetry) consiste à soumettre un échantillon à un cycle thermique contrôlé (en général un balayage en température dans une atmosphère neutre) et à comparer, en continu, la différence de flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. La référence étant une capsule vide placée dans le même four que l'échantillon. La DSC permet d'avoir accès aux caractéristiques thermiques liées au changement d'état physique (transition vitreuse, fusion/cristallisation) ou chimique (figure II-22).

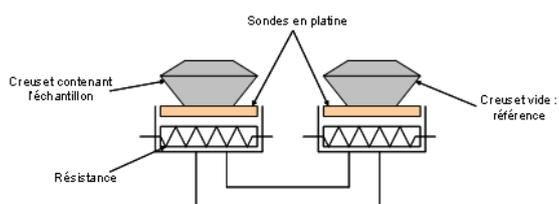


figure II-22 : Schéma de fonctionnement d'une DSC

L'appareil utilisé est une DSC Netzsch calibré avec de l'indium. Des morceaux de polymères sont prélevés sur les éprouvettes de choc (environ 10 mg), et sont introduits dans une capsule en aluminium $25\mu\text{l}$ munie d'un couvercle percé. Un premier balayage en température est réalisé, de 20°C à 200°C à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ avec maintien à 200°C pendant 2 min afin d'effacer l'histoire thermo-mécanique du matériau. L'échantillon est ensuite refroidi de 200°C à 20°C à $-10^\circ\text{C}/\text{min}$ puis chauffé une seconde fois dans les mêmes conditions. Le balayage est réalisé sous un gaz inerte (argon) afin d'éviter toute réaction du matériau avec l'oxygène. La température de transition vitreuse est mesurée lors du second passage.

II.2.3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique consiste à suivre la perte de masse d'un composé en fonction de la température de chauffe. L'analyse thermique différentielle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un composé est chauffé. La courbe met en évidence les phénomènes d'oxydation et de dégradation de la matière. Elle permet ainsi l'étude de la stabilité thermique des matériaux.

L'appareil utilisé est une ATG Pyris 1 TGA de marque Perkin-ELMER. Des morceaux de polymères sont prélevés sur les éprouvettes de choc (environ 10 mg), et sont introduits dans un creuset en céramique. Les essais sont réalisés à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère inerte (azote), la plage de température choisie est de 30°C à 900°C.

II.2.4 Analyse du comportement au feu

II.2.4.1 Cône calorimètre

Le principe du cône calorimètre est basé sur la mesure de la diminution de la concentration en oxygène dans les gaz de combustion d'un échantillon soumis à un flux thermique donné (de 10 à 10 kW/m² en général). La figure II-23 illustre cet appareil de mesure. Une plaque de dimensions 100 x 100 x 4 mm est exposée à un flux de chaleur fourni par un cône chauffant, la combustion est alors initiée par une étincelle et est maintenue par l'action du cône chauffant. L'échantillon est placé sur une balance permettant de suivre l'évolution de la masse durant l'essai. Les gaz émis sont collectés par une hotte puis aspirés dans un conduit dans lequel sont mesurés le débit gazeux, la concentration en oxygène ainsi que celles en CO et CO₂. La quantité de chaleur dégagée par unité de temps et de surface, HRR (Heat Released Rate), est déduite du débit gazeux et de la concentration en oxygène. En effet, le calcul de HRR est basé sur l'observation empirique que la chaleur libérée est directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée pendant la combustion. Le coefficient de proportionnalité pour la plupart de matériaux organiques est égal à 13,1 10³ kJ par kg d'oxygène consommé. L'intégration de la courbe exprimant l'évolution de HRR en fonction du temps donne la quantité de chaleur totale dégagée THR (Total Heat Release) en kJ/m². Le maximum du HRR ou pic de débit calorifique (pHRR) est un paramètre représentatif de l'intensité maximale d'un feu causé par le matériau étudié, il définit sa capacité de propagation. D'autres paramètres sont mesurés au cours de la combustion tels

que le temps d'ignition (TTI : Time to ignition), le temps d'extinction (TOF : Time of flame-out) [Laoutid *et al.*, 2009].

Les tests de comportement au feu des mélanges à base d'ABS-PC RF ont été réalisés à l'aide d'un cône calorimètre (Fire Testing Technology) sous une irradiation externe de 50kW/m².



figure II-23 : Schéma d'un cône calorimètre [Laoutid *et al.*, 2009]

II.2.4.2 Microcalorimètre de combustion (PCFC)

La microcalorimétrie de combustion permet de déterminer la vitesse de dégagement de chaleur (Heat Release Rate W.g⁻¹), la capacité de dégagement de la chaleur (HRC en J/g.K), et la chaleur totale dégagée (THR en kJ/g) d'un matériau pendant la dégradation en utilisant une quantité très faible de matériau (entre 1 et 2 mg). L'échantillon est pyrolysé avec une vitesse de montée en température de 1°C/s dans une chambre balayée sous azote. Les gaz issus de cette pyrolyse sont entraînés dans la chambre à combustion où ils sont oxydés en présence d'un mélange d'oxygène et d'azote 20/80. Les gaz de combustion sont ensuite filtrés pour éliminer le CO₂, l'eau et les gaz acides. La concentration en oxygène et le flux de gaz de combustion sont mesurés et servent à déterminer la consommation en oxygène qui a eut lieu durant le processus de combustion. Le HRR est ensuite déduit de ces mesures.

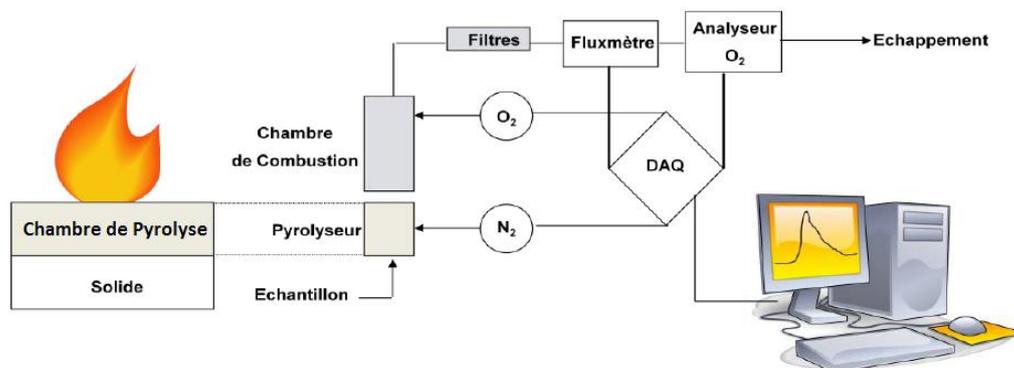


figure II-24 : Représentation schématique du microcalorimètre de combustion [Vahabi, 2011]

Les meilleurs résultats sont obtenus pour une température au pic la plus grande possible et des valeurs pour les THR, HRC et pHRR les plus faibles possibles.

II.3 Procédés de mise en œuvre

II.3.1 Extrudeuse monovis

L'extrudeuse monovis est composée d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau régulé en température par un système de chauffe et de refroidissement. L'extrudeuse permet de produire un mélange à température contrôlée et à débit régulier. Dans notre cas, l'extrusion permet d'avoir une bonne dispersion des polymères en mélanges. L'extrudeuse possède trois zones différentes correspondant à trois zones de fonctionnement (figure II-25) [Carrega, 2000; Vergnes *et al.*, 2002; Wippler, 1979] :

- La *zone de convoyage ou d'alimentation* destinée à transporter et à compacter le polymère initialement sous forme de granulés vers les autres zones.
- La *zone de plastification* dans laquelle le polymère se trouve à la fois sous forme solide et sous forme fluidifiée permet de transformer la matière solide en « fluide ». Le polymère, en contact avec le fourreau, est « fondu » par conduction. Lorsque la quantité de matière plastifiée et la pression sont suffisamment importantes ce polymère déjà « fondu » va venir déformer le polymère solide compacté dans le chenal de la vis, ce qui, par conduction et dissipation d'énergie du cisaillement, va enrichir la zone de polymère « liquide ».
- La *zone de pompage* dans laquelle la pression du polymère « fondu » est progressivement élevée jusqu'à la pression nécessaire à l'extrusion. Cette élévation progressive de la pression est due à une augmentation du diamètre interne de la vis entre la zone d'alimentation et la zone terminale de l'extrudeuse.

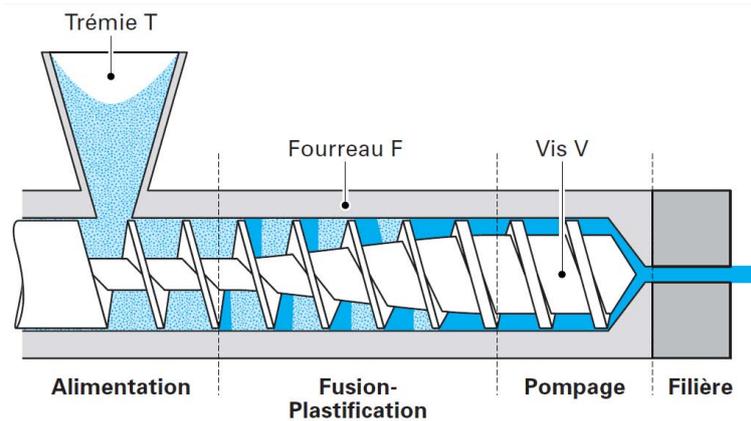


figure II-25 :Schéma d'un extrudeuse monovis [Vergnes et al., 2002]

Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'une monovis SCAMEX VM30-26, selon le profil de température représenté dans le tableau II-15. L'extrudeuse utilisée ne possède ni d'embout malaxeur si de zone de dégazage. Les caractéristiques de la vis sont : diamètre $D = 30 \text{ mm}$ et longueur $L = 780 \text{ mm}$ ($L = 26D$) et sa vitesse de rotation est de $60\text{tr}/\text{min}$.

Zones			
Alimentation	Plastification	Pompage	Filière
165°C	185°C	215°C	225°C

tableau II-15 : Profil de température du fourreau

Avant d'introduire le mélange de granulés dans la trémie, la matière est étuvée sous vide à une température propre à chaque matériau pendant 1h (chauffage pendant 30 min et passage sous vide pendant 30min). Les granulés des différents polymères sont alors mélangés à « sec » dans un récipient après avoir été préalablement pesés. Une fois extrudée, le mélange sous forme de jonc est refroidi dans l'eau et granulé par un granulateur.

II.3.2 Presse à injecter

Le procédé d'injection [Agassant *et al.*, 2000; Carrega, 2000; Wippler, 1979] permet de fabriquer des pièces de forme précise et complexe en une seule opération. La presse à injecter est composée d'une vis sans fin en rotation à l'intérieur d'un fourreau réglé en température par un système de chauffe, d'un clapet de retenue annulaire et d'un moule (figure II-26). La matière introduite dans la trémie est plastifiée et est transportée et dosée en tête du cylindre, grâce au recul progressif de la vis et à l'obturation de la buse du fourreau. Lorsque la quantité de matière dosée est suffisante, la vis fonctionne comme un piston et se déplace vers l'avant, et injecte à grande vitesse la matière chaude dans un moule fermé et plus froid (phase de remplissage ou injection). Une fois le moule rempli, la presse continue à comprimer la

matière pour la compacter au cours du refroidissement ce qui a pour effet de limiter le retrait. La tête de vis étant équipée d'un clapet de retenue annulaire, la matière ne reflue pas. Une fois que le canal reliant la buse de la presse au moule est solidifié, le compactage est terminé. La pièce continue son refroidissement dans le moule puis est éjectée à température ambiante.

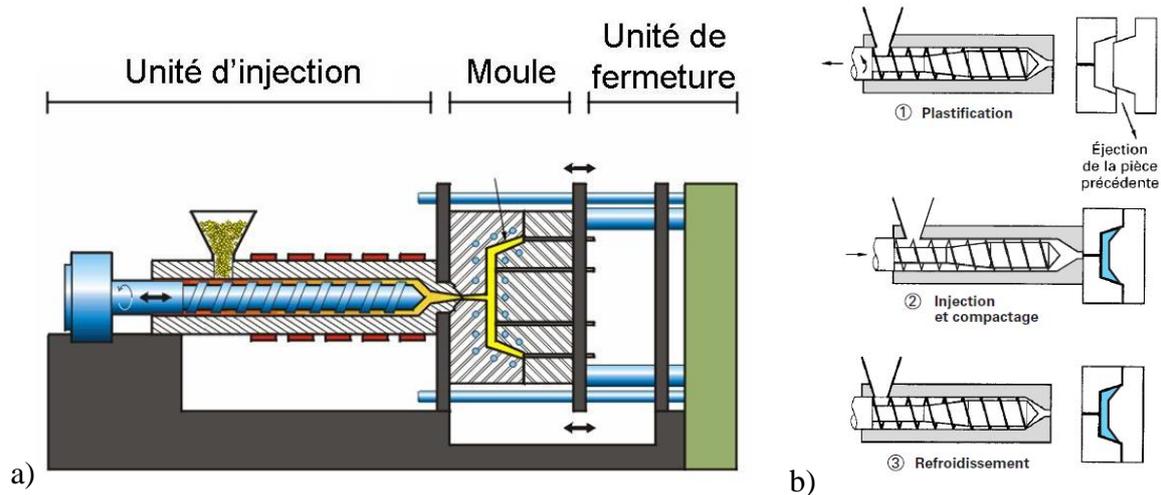


figure II-26 : a) Schéma d'une presse à injecter ; b) les différentes phases du cycle d'injection [Agassant et al., 2000]

Avant injection, les granulés obtenus par extrusion, sont étuvés à une température et une durée similaire à l'étuvage près extrusion. La matière est ensuite injectée à l'aide d'une presse à injecter (Le Guen Hemidy) DK 50/200 NGH.

Tous les mélanges étudiés dans chapitre III, ont été injectés avec une température de buse de 260°C et une vitesse d'injection de 80mm/s. Les paramètres d'injection standard sont récapitulés dans le tableau II-16.

T_{buse}	T_1	T_2	T_3	T_{moule}
260°C	255°C	240°C	230°C	50°C
$P_{\text{injection}}$	P_{maintien}	$t_{\text{refroidissement}}$	t_{maintien}	$V_{\text{injection}}$
100bar	60bar	25s	5s	80mm/s

tableau II-16 : Paramètres d'injection

On cherchera à l'aide d'un plan d'expérience (§ II.4 et Chapitre IV) à affiner les paramètres d'injection de la presse à injecter afin de réaliser des mélanges dont les propriétés mécaniques sont optimisées.

II.4 Plan d'expériences

La méthode des plans expériences est une technique permettant de définir et d'optimiser une série ordonnée d'essais à réaliser. L'objectif de cette méthode consiste à établir une relation entre des variables modifiables appelées *facteurs*, X_{ij} , et une grandeur physique appelée *réponse* Y . Les facteurs sont les grandeurs supposées « influencer » sur les variations de la réponse. Cette relation se traduit par une formule mathématique reliant la *réponse* aux différents *facteurs*.

Le principal avantage d'une telle méthode réside dans le fait qu'elle permet l'étude de nombreux facteurs tout en ayant un nombre d'essais raisonnable. Cette approche permet donc de diminuer le nombre d'essais, d'augmenter le nombre de facteurs à étudier et de détecter une éventuelle interaction entre les facteurs. Elle permet également une optimisation de la réponse.

Dans notre cas, le plan d'expériences sera utilisé afin de déterminer les conditions optimales de mise en œuvre (extrusion et/ou injection) des mélanges étudiés dans le but d'obtenir une résistance au choc optimale. Afin d'établir un plan d'expériences adapté, il est nécessaire d'identifier les facteurs à étudier et de délimiter le champ des expérimentations. Différents types de plans d'expériences existent. Les principaux sont : les plans factoriels complets, fractionnaires, les tables de Taguchi, les plans de Doehlert... [Franco, 2008; Goupy, 1990; 1997; Vivier, 2002]. C'est ce dernier qui a été choisi dans le cadre de cette étude.

II.4.1 Plan d'expériences de Doehlert

Le *plan d'expériences de Doehlert* a été choisi car il permet de générer des points uniformément repartis dans l'espace. La figure II-27 donne la disposition de ces points pour un plan à 3 facteurs. Une des caractéristiques importantes est de permettre une démarche séquentielle dans l'étude. En effet, il est possible d'élargir le domaine d'étude et de construire autour de l'un des points du plan un nouvel ensemble d'expériences qui comprend une partie des expériences déjà effectuées. Sur le même principe, il est également possible d'augmenter le nombre de facteurs au cours de l'étude sans perdre la qualité du modèle. Ce qui n'est pas le cas pour d'autres plans d'expérience comme les plans factoriels. De plus, ce plan d'expériences est celui qui propose le minimum du nombre d'expériences.

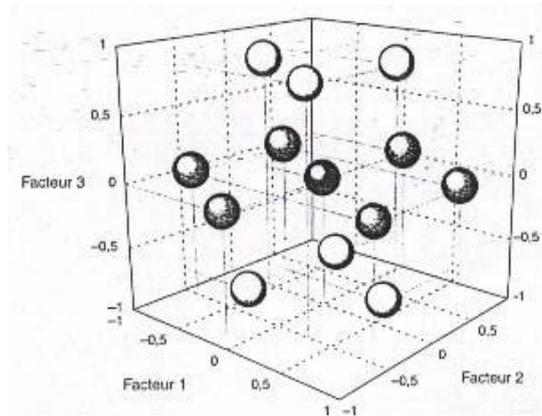


figure II-27 : Distribution des points expérimentaux dans l'espace, selon la matrice Doehlert, pour trois facteurs.

Le nombre minimal de points distincts (ou d'expériences), n , d'un plan Doehlert pour un nombre de facteurs k donné est $n=k^2+k+1$. Ainsi, pour $k=3$, le nombre d'expériences à réaliser est de 13 essais. Il est souvent conseillé de réaliser 16 essais pour que le modèle soit plus représentatif de la réalité.

Ainsi, pour pouvoir réaliser les différents essais, il faut associer à chaque facteur une valeur réelle appelé x_{ij} possédant une borne inférieure x_{iinf} et une borne supérieure x_{isup} . Une fois que le domaine d'étude a été défini pour chaque paramètre, leur centre x_{ic} et le pas Δi sont calculés suivant les équations suivantes :

$$x_{ic} = (x_{iinf} + x_{isup})/2 \quad (II-6)$$

$$\Delta i = (x_{isup} - x_{ic})/\alpha \quad (II-7)$$

Où α est égal à 1 ; 0.866 et 0.816 pour le premier, second et troisième facteur respectivement.

Néanmoins, pour pouvoir comparer « le poids » de chaque paramètre entre eux, il convient de ne pas utiliser les *variables réelles* x_{ij} qui dépendent des unités utilisées. Pour cela, des *variables codées* X_{ij} , normalisées et donc sans dimension, sont utilisées dont l'origine correspond au centre du domaine expérimental (avec i le nombre du facteur et j le numéro de l'essai). Chaque plan possède sa propre matrice permettant de définir la série d'essais à réaliser. La matrice du plan de Doehlert pour trois facteurs est représentée sur le tableau II-17. Le facteur 3 est au niveau zéro pour les 7 premiers essais, ce qui signifie que l'étude du facteur 3 ne nécessite que 6 essais supplémentaires si les 2 premiers facteurs ont été étudiés. On constate également que le facteur 1 possède 5 Niveaux, le facteur 2 en possède 7 et le facteur 3 en possède 3.

N° essai	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3
	X ₁ 5 Niveaux	X ₂ 7 Niveaux	X ₃ 3 Niveaux
1	0	0	0
2	1	0	0
3	0,5	0,866	0
4	-0,5	0,866	0
5	-1	0	0
6	-0,5	-0,866	0
7	0,5	-0,866	0
8	0,5	0,289	0,816
9	-0,5	0,289	0,816
10	0	-0,577	0,816
11	0,5	-0,289	-0,816
12	-0,5	-0,289	-0,816
13	0	0,577	-0,816

tableau II-17 : Plan de Doehlert pour établir un modèle du second degré avec trois facteurs.

On peut alors calculer la valeur des variables réelles que prendra chaque paramètre pour chaque essai grâce à l'équation suivante :

$$x_{ij} = X_{ij} \cdot \Delta_i + x_{ic} \quad (II-8)$$

avec X_{ij} la valeur du facteur ou de la variable codée i pour l'expérience j , x_{ij} la valeur de la variable réelle i à l'expérience j .

II.4.2 Analyse statistique

Les analyses de la régression multilinéaire sont réalisées à la fois sur un fichier Excel et par le programme JMP®. L'objectif de l'étude est d'optimiser la valeur de la résistance au choc Charpy du polymère en fonction des paramètres de mise en œuvre qui sont la température d'extrusion, la vitesse de rotation de la vis lors de l'extrusion et la température d'injection. Par conséquent, la réponse expérimentale obtenue est la résistance au choc Charpy (en kJ/m²). Cette réponse est représentée par une équation polynomiale du second degré, valable uniquement sur l'ensemble du domaine expérimental.

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 \quad (II-9)$$

Où, Y est la réponse expérimentale à optimiser, a_0 est un terme constant, a_1 , a_2 , a_3 sont les coefficients des termes linéaires, a_{11} , a_{22} et a_{33} sont les coefficients des termes carrés et a_{12} , a_{13} et a_{23} sont les coefficients des interactions ou rectangulaires entre deux des trois facteurs. Ces coefficients permettent de sélectionner les facteurs les plus influents, de déterminer les

interactions entre les facteurs et d'établir les relations entre la réponse et les facteurs. L'objectif étant de maximiser la résistance au choc, les coefficients a_{ij} ont donc intérêt à être négatif. Si tel n'est pas le cas, on imposera une valeur de X_i dans le domaine d'étude de manière à obtenir une réponse (ou un Y) maximale.

Pour calculer les coefficients a_{ij} , il faut résoudre le système matriciel suivant :

$$\mathbf{Y} = \mathbf{X} \hat{\mathbf{a}} \quad (II-10)$$

Avec \mathbf{Y} la matrice des réponses, \mathbf{X} la matrice du modèle et $\hat{\mathbf{a}}$ la matrice des coefficients. La résolution de ce système se fait par la méthode des moindres carrés en résolvant l'équation suivante :

$$\hat{\mathbf{a}} = (\mathbf{X} \cdot \mathbf{X})^{-1} \cdot \mathbf{X} \cdot \mathbf{Y} \quad (II-11)$$

Avec ${}^t\mathbf{X}$ la matrice transposée de \mathbf{X} .

Les équations permettant de calculer le coefficient de corrélation R^2 , la variance d'ajustement, la variance expérimentale, la variance des résidus et la précision des coefficients sont décrit dans l'annexe 4.

Pour optimiser la réponse, l'analyse canonique est nécessaire. Cette technique permet de déduire les coordonnées du point stationnaire du modèle. Le point stationnaire correspond au point théorique maximum ou minimum du modèle si les bornes du domaine d'étude ne sont pas prises en compte. Le point stationnaire se détermine à l'aide de l'équation suivante :

$$\mathbf{X}_s = -1/2 \mathbf{A}^{-1} \cdot \mathbf{a}_k \quad (II-12)$$

Avec, \mathbf{A} : la matrice centrale des termes rectangulaires et des termes carrés, \mathbf{a}_k : les coefficients des termes linéaires.

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12}/2 & \dots & a_{1k}/2 \\ a_{12}/2 & a_{22} & \dots & a_{2k}/2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{1k}/2 & a_{2k}/2 & \dots & a_{kk} \end{bmatrix} \quad (II-13) \quad \text{et} \quad \mathbf{a}_k = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_k \end{bmatrix} \quad (II-14)$$

II.4.3 Méthodologie des surfaces de réponse

La réponse peut être représentée par des courbes d'*isoréponses* qui permettent de visualiser, à l'intérieur du domaine expérimental, toutes les conditions opératoires aboutissant à une même valeur de réponse. Elles sont définies comme des courbes de niveau de la *surface de réponse*, telle que la fonction $y=f(X_i, X_j, \dots, X_k)$ soit égale à une constante. Les graphes sont réalisés par le logiciel JMP®, en fonction de deux variables, l'autre étant fixée à la valeur au centre du domaine. Lorsqu'une courbe est parallèle à un axe, le paramètre considéré n'exerce aucune influence sur la réponse, par contre, si celui-ci est perpendiculaire à cet axe, le paramètre joue un rôle prépondérant ; tandis que lorsqu'elle est oblique, il existe une interaction entre les deux facteurs retenus pour les axes x et y [Edima, 2007].

Le plan Doehlert sera appliqué à un mélange ABS-PC issus de carters d'ordinateurs ainsi qu'au mélange ABS-PC/5% HIPS. Ce plan d'expériences permettra de cibler les facteurs les plus importants et d'orienter le domaine d'étude.

II.4.4 Plan factoriel complet

Les plans factoriels complets sont moins complexes que le plan de Doehlert et plus facile à construire car chaque facteur ne prend que deux niveaux. Par conséquent, si le plan ne contient que deux facteurs, l'espace expérimental sera un plan (figure II-28). La matrice d'expériences est représentée sur le tableau II-18 et ne comprend que 4 essais. Ce plan nécessite la réalisation de très peu d'essais mais ne représente pas de manière homogène le domaine d'étude.

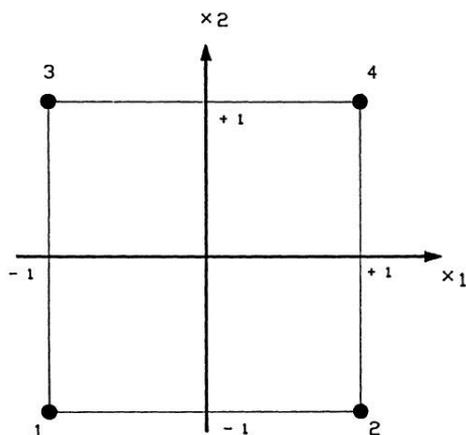


figure II-28 : Disposition des points expérimentaux d'un plan 2^2 [Goupy, 1990].

N° essai	Facteur 1 X_1 2 Niveaux	Facteur 2 X_2 2 Niveaux
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1

tableau II-18 : Matrice d'expériences avec les valeurs codées

Le modèle mathématique associé est un polynôme du premier degré :

$$Y=a_0+a_1X_1+a_2X_2+ a_{12}X_1X_2 \quad (II-15)$$

Afin de simplifier l'étude, le plan factoriel complet sera appliqué sur les mélanges ABS-PC contenant 5% de PP et sur l'alliage ABS-PC FR vierge. Ce plan d'expérience est réalisé afin de vérifier si les résultats obtenus sur le mélange ABS-PC/5%HIPS par le plan Doehlert sont valable pour les mélanges cité précédemment.

- Chapitre III -

**Influence d'impureté et d'une
compatibilisation sur les propriétés de
l'ABS-PC vierge non ignifugé**

III.1 Introduction

Comme il a été décrit dans la bibliographie, les polymères issus des DEEE contiennent des *impuretés* (sous forme notamment autres polymères) après l'étape de tri. De nombreux auteurs ont ainsi montré que leur présence a tendance à modifier les propriétés mécaniques et qu'ils sont donc un obstacle au recyclage.

L'un des objectifs de cette étude consiste à déterminer quelles influences peuvent avoir ces impuretés sur les propriétés mécaniques (traction uniaxiale et choc Charpy) et morphologiques d'un alliage particulier, l'ABS-PC. Parallèlement, il est important de vérifier si la matière peut être recyclée telle quelle, ou si une opération de tri supplémentaire est nécessaire. Dans le cas où ces impuretés dégraderaient les propriétés de l'alliage, l'ajout d'un compatibilisant sera l'une des solutions étudiées et proposées dans ce chapitre. D'après les informations fournies par PELLENC ST, société spécialisée dans les techniques de tri automatique des matériaux, la nature des impuretés polymères de l'ABS-PC a été identifiée. Les impuretés principales de l'ABS-PC, déjà présentées dans le chapitre II et prises en compte ici sont le poly(acrylonitrile-butadiène-styrène), le polycarbonate, le polystyrène choc (high impact polystyrène) et le polypropylène.

L'objectif du chapitre est de relier les *changements observés sur la morphologie* de ces mélanges contenant une fraction minoritaire d'un polymère (impuretés, compatibilisants) *aux propriétés mécaniques et plus particulièrement à la résistance au choc*. Dans ce chapitre, la stratégie consiste :

1. *dans un premier temps, à valider la « compatibilité » de mélanges d'ABS-PC commerciaux vierges.*
2. *dans un seconde temps, à étudier l'influence de l'ajout d'une impureté dans un alliage ABS-PC commercial vierge.*
3. *dans un troisième temps, à étudier l'influence de l'ajout de compatibilisant dans un mélange ABS-PC commercial contenant une impureté.*

III.2 Mélanges d'alliages commerciaux ABS-PC

Il existe une multitude de grades commerciaux d'ABS-PC qui diffèrent selon leurs pourcentages massiques en PC, selon la nature de l'ABS, de celle du PC et des additifs qu'ils contiennent. On peut aisément imaginer que lors du recyclage des alliages ABS-PC, la complexité du mélange sera amplifiée. C'est pourquoi, il convient de vérifier si lors de tels mélanges les propriétés mécaniques sont conservées, améliorées ou au contraire dégradées et s'ils sont « compatibles ». Cette « compatibilité » sera vérifiée par l'observation des morphologies du mélange. On parle de « recyclabilité » d'un mélange d'alliages d'ABS-PC lorsque le mélange de ces polymères conduit à la conservation des propriétés mécaniques et morphologiques.

La « recyclabilité » entre divers ABS-PC sera étudiée d'une part en mélangeant deux ABS-PC provenant du même fournisseur mais possédant des teneurs en PC différentes, d'autre part en mélangeant deux ABS-PC provenant de deux fournisseurs différents mais contenant les mêmes teneurs en PC. Les ABS-PC les plus répandus dans le gisement des DEEE sont les ABS-PC ignifugés dont la teneur en PC est comprise entre 60 et 80%. Afin de simplifier l'étude, le type d'alliage qui sera utilisé tout au long de ce chapitre aura une teneur en PC comprise entre 60 et 80% mais sera non ignifugé.

III.2.1 Mélange d'alliages commerciaux ABS-PC d'un même fournisseur et de teneurs en PC différentes

D'après plusieurs auteurs, la variation de la teneur en PC modifie la morphologie [Favis, 2000; Husaini *et al.*, 2001; Lombardo *et al.*, 1994; Tan *et al.*, 2006] ainsi que les propriétés mécaniques [Chiang *et al.*, 1987; Greco *et al.*, 1994; Khan *et al.*, 2005; Lombardo *et al.*, 1994; Nigam *et al.*, 2005; Suarez *et al.*, 1984; Wildes *et al.*, 1999].

Afin de vérifier la recyclabilité de mélange d'ABS-PC, deux ABS-PC vierges provenant du même fournisseur mais contenant des teneurs en PC différentes ont été mélangés. Il s'agit du Bayblend T65XF (B65) et du Bayblend T85XF (B85) commercialisés par Bayer. Leurs indices de fluidité est de respectivement 20,3 et 21,6 g/10min (MFR à 260°C et 5kg). Leurs teneurs respectives en polycarbonate, non précisées par le fournisseur, ont été mesurées par spectrométrie proche infrarouge (Phazir) et sont respectivement de 72 et 83 % en masse. Ces deux polymères, sous forme de granulés, ont été mélangés par extrusion dans les proportions de 50/50 % en masse, puis injectés pour obtenir des éprouvettes. Le mélange

obtenu est appelé dans ce qui suit B65/B85. Les éprouvettes ont été découpées pour être observées par microscopie électronique en balayage (MEB) après attaque chimique (acide sulfochromique) afin d'observer leur morphologie selon des coupes transversales et longitudinales. Enfin des essais de traction et de choc Charpy sur des éprouvettes entaillées (respectivement 10 et 15) ont été réalisés.

Les images obtenues par MEB (figure III-1 et figure III-2) représentent respectivement les morphologies dans le sens transversal et longitudinal des alliages ABS-PC commerciaux B65, B85 et du mélange B65/B85. Après avoir été découpées et polies, les coupes ont été attaquées selon le protocole décrit dans le § II.2.2.1 du chapitre II. Ce traitement a pour effet de dissoudre l'ABS qui apparaît alors sous l'aspect de zones sombres tandis que le PC apparaît sous l'aspect de zones grises.

Les deux alliages présentent individuellement une morphologie de type « *dispersion* ». La phase ABS est dispersée dans la matrice PC sous la forme de particules sphériques ou ellipsoïdales dans le sens transversal (figure III-1a, b) et fibrillaires dans le sens longitudinal (figure III-2a, b). Les fibrilles sont orientées dans le sens du flux d'injection. Les conditions de cisaillement étant importantes, les particules d'ABS ont tendance à s'allonger pour devenir des fibres qui, par moment, se rompent pour former des gouttelettes. Ce phénomène est classique et a été observé par Favis *et al.* (2000). Ces morphologies sont typiques de celles des mélanges ABS/PC riches en PC comme l'a observé Tan *et al.* (2006). De plus, parce que le pourcentage de PC est plus élevé dans l'alliage B85 (83%) que dans le B65 (72%), les particules d'ABS sont plus petites dans le premier que dans le second. On notera que la teneur en PC du mélange B65/B85 présente une valeur intermédiaire de 77%.

En ce qui concerne le mélange d'ABS-PC B65/B85, d'après les figure III-1 c) et figure III-2 c), la morphologie est conservée et est de type *dispersée*. Les particules d'ABS s'y trouvent encore sous forme sphérique ou ellipsoïdale, dans le sens transverse, et sous forme *fibrillaire* dans le sens longitudinal.

Le traitement par analyse d'image des alliages B65, B85 et du mélange B65/B85 permet de déterminer la fraction surfacique de la phase PC (figure III-3). Les résultats de l'analyse d'image (tableau III-1) sont cohérents avec les mesures réalisées à l'aide du « Phazir ».

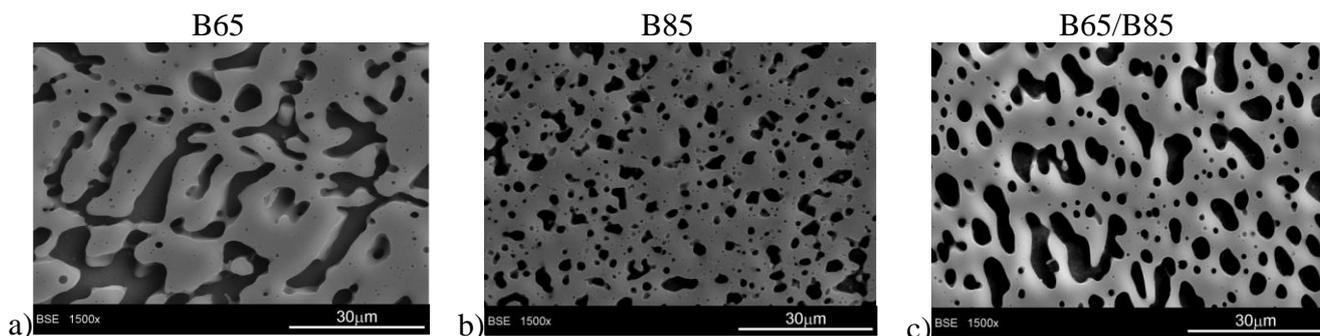


figure III-1 : Micrographies MEB réalisées sur des coupes transversales polies et attaquées à l'acide sulfochromique sur: a) B65, b) B85, c) B65/B85.

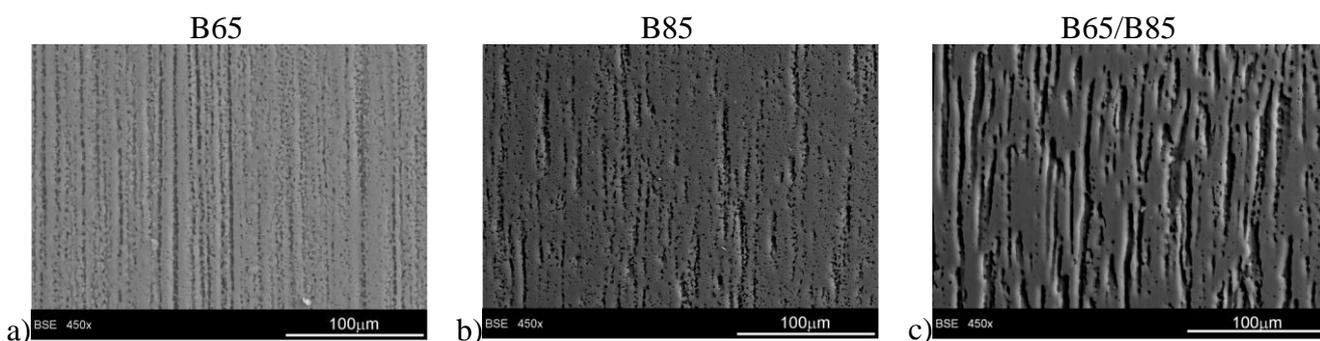


figure III-2 : Micrographies MEB réalisées sur des coupes longitudinales polies et attaquées à l'acide sulfochromique sur: a) B65, b) B85, c) B65/B85.

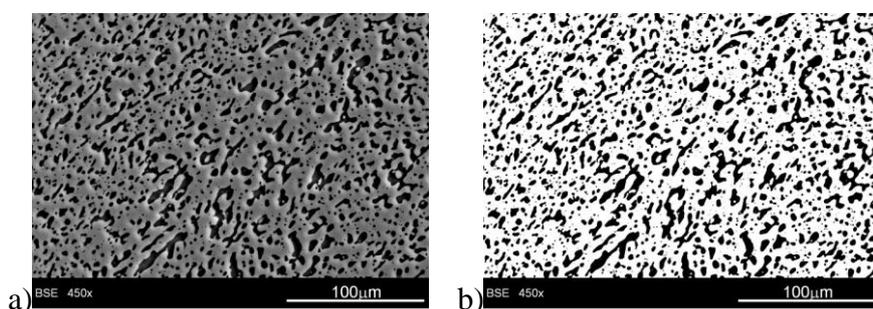


figure III-3 : Exemple d'une image digitalisée et binarisée du mélange B65/B85 : a) avant traitement ; b) après traitement à l'aide du logiciel ImageJ(en noir l'ABS et en blanc le PC).

Mélanges	B65	B85	B65/B85
Pourcentage de PC (%massique) par Phazir	72 ± 5	83 ± 5	77 ± 5
Pourcentage de PC (% surfacique) par traitement d'image	69 ± 5	78 ± 5	75 ± 5

tableau III-1 : pourcentage de PC dans le mélange ABS-PC

De manière générale, les propriétés mécaniques des mélanges dépendent non seulement de la composition du matériau et des propriétés mécaniques de chaque polymère mais également de l'interaction entre les constituants (tension interfaciale) et de la morphologie du mélange (dispersion, distribution de la taille des particules dispersées et anisotropie).

Le mélange du B65 au B85 à parts égales ne modifie ni la *contrainte à la rupture* ni la *contrainte maximale*. Ces mesures sont en accord avec celles de la littérature. En tenant

compte des incertitudes, le *module d'Young* et la *déformation à la rupture* du mélange sont compris dans l'intervalle des valeurs des ABS-PC seuls. La *résilience* du mélange B65/B85 est identique aux résiliences des produits seuls (tableau III-2). En conclusion, les propriétés mécaniques du mélange de deux ABS-PC ne possédant pas la même teneur en PC, bien que peu éloignées, sont similaires à celles des propriétés mécaniques des alliages seuls.

Propriétés mécaniques	B65	B85	B65/B85
Résilience Charpy entaillé (kJ/m ²)	44,1 ± 0,7	45,1 ± 0,5	44,5 ± 0,8
Module d'Young (GPa)	2,20 ± 0,20	2,08 ± 0,05	2,20 ± 0,20
Contrainte à la rupture (MPa)	43,0 ± 0,5	43,1 ± 0,9	43,4 ± 0,4
Contrainte max (MPa)	50,4 ± 0,3	49,4 ± 0,1	50,6 ± 0,2
Déformation à la rupture (%)	60 ± 25	75 ± 22	61 ± 10

tableau III-2 : Propriétés mécaniques du mélange B65/B85 et des ABS-PC : B65 et B85.

III.2.2 Mélange d'alliages ABS-PC provenant de fournisseurs différents et de teneurs en PC identiques

Le même protocole expérimental a été réalisé pour le mélange suivant : deux ABS-PC commerciaux contenant des teneurs identiques en PC mais provenant de deux fournisseurs différents, ont été mélangés dans des proportions de 50/50 en masse. Il s'agit du Bayblend T65XF (B65) et du Cycloy C1100HF (C1100) contenant respectivement 72 et 74% en masse de PC et avec un indice de fluidité de respectivement 20,3 et 20,0g/10min. Le mélange obtenu est appelé dans ce qui suit B65/C1100. Sa teneur moyenne en PC mesurée est de 73%. Comme l'indiquent les données bibliographiques de l'annexe 3, on peut supposer que les additifs utilisés pour stabiliser ou compatibiliser ces deux alliages sont de nature différente. C'est donc sur ce dernier critère, les additifs, que le mélange sera susceptible de voir ses propriétés améliorées ou dégradées.

Les images obtenues par MEB (figure III-4 et figure III-5) représentent respectivement la coupe transversale et longitudinale des morphologies des alliages B65, C1100 et du mélange B65/C1100. Pour les deux alliages commerciaux, la morphologie est de type *dispersé* avec des particules d'ABS dispersées dans la matrice pour la coupe transversale et *fibrillaire* pour la coupe longitudinale. Néanmoins, la morphologie de ces deux alliages est différente. Les nodules d'ABS sont plus petits, moins connectés et par conséquent plus nombreux dans le C1100 que dans le B65. En coupe longitudinale, aucune différence notable n'est à remarquer.

La morphologie du mélange B65/C1100 reste de type dispersé. L'observation en coupe transversale, montre que la phase ABS se distribue entre des nodules de grandes taille

et de petites taille laissant supposer que les ABS des deux alliages ne se mélangent pas. L'observation en coupe longitudinale montre des fibrilles plus larges que celles des ABS-PC commerciaux. Cette légère augmentation de la taille des nodules et des fibrilles pourrait s'expliquer par la différence des viscosités entre les ABS ou les PC des deux alliages. Cette donnée est néanmoins inaccessible car les ABS et PC utilisés dans cette étude sont déjà mélangés et sont redistribués lors du mélange.

Le traitement des images des alliages B65, C1100 et du mélange B65/C1100 permet de déterminer la fraction surfacique de la phase PC (figure III-6). Les résultats de l'analyse d'image (tableau III-3) sont proche des valeurs obtenues à l'aide du Phazir. Le mélange de deux alliages contenant la même teneur en PC conduit logiquement à un mélange possédant la même teneur en PC.

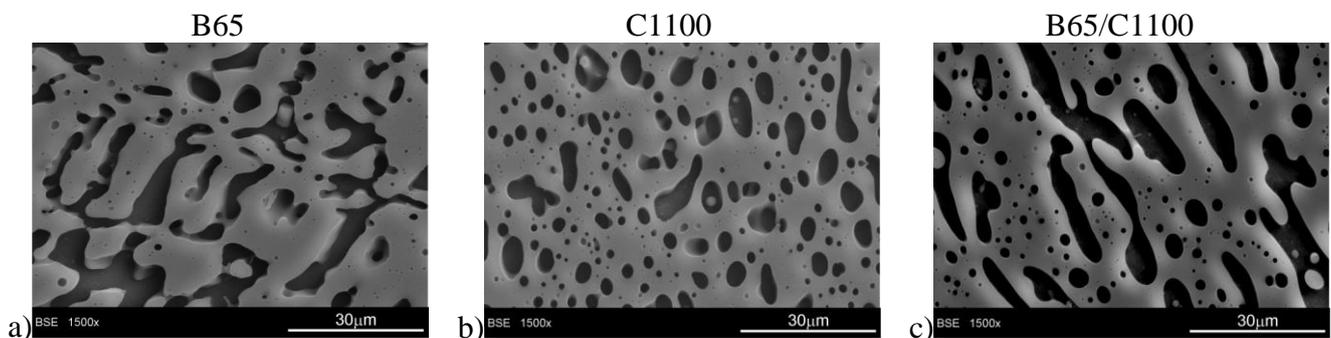


figure III-4: Micrographies MEB réalisées sur des coupes transversales polies et attaquées à l'acide sulfochromique sur: a) B65, b) C1100, c) B65/C1100.

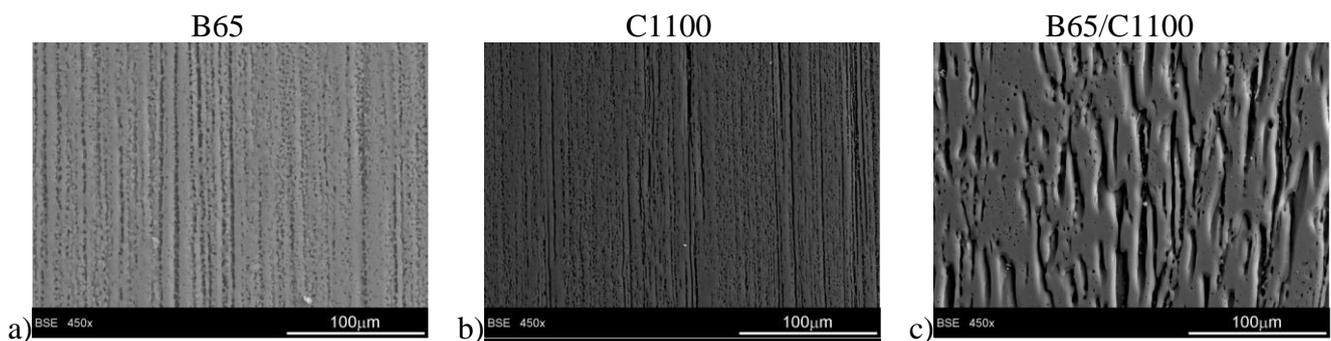


figure III-5: Micrographies MEB réalisées sur des coupes longitudinales polies et attaquées à l'acide sulfochromique sur: a) B65, b) C1100, c) B65/C1100.

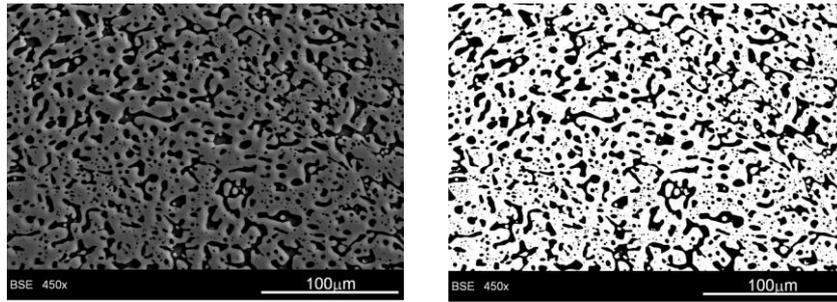


figure III-6 : Exemple d'une image digitalisée et binarisée du mélange B65/C1100 : a) avant traitement ; b) après traitement à l'aide du logiciel ImageJ(en noir l'ABS et en blanc le PC).

Mélanges	B65	C1100	B65/C1100
Pourcentage de PC (%massique) par Phazir	72 ± 5	74 ± 5	73 ± 5
Pourcentage de PC (% surfacique) par traitement d'image	69 ± 5	71 ± 5	69 ± 5

tableau III-3 : pourcentage de PC dans le mélange ABS-PC

En ce qui concerne les propriétés mécaniques du mélange B65/C1100, le module d'Young, la contrainte à rupture et la contrainte maximale sont identiques aux polymères de base. La résilience du mélange est égale à celle du B65. L'allongement à rupture du mélange présente une valeur intermédiaire entre à celles des deux ABS-PC (tableau III-4).

En mélangeant en proportions égales deux ABS-PC dont le pourcentage en PC et les propriétés mécaniques sont identiques, les polymères possèdent des propriétés sensiblement équivalentes à celles des alliages ABS-PC pris séparément.

Propriétés mécaniques	B65	C1100	B65/C1100
Résilience Charpy entaillé (kJ/m ²)	44,1 ± 0,7	47 ± 1	43,9 ± 0,9
Module de Young (MPa)	2,20 ± 0,20	2,11 ± 0,04	2,12 ± 0,05
Contrainte à la rupture (MPa)	43 ± 0,5	44,4 ± 0,8	42,8 ± 0,3
Contrainte max (MPa)	50,4 ± 0,3	52,9 ± 0,1	50,3 ± 0,1
Déformation à la rupture (%)	60 ± 25	74 ± 28	69 ± 14

tableau III-4 : Propriétés mécaniques des ABS-PC B65 et C1100 et du mélange B65/C1100.

En conclusion, c'est deux expériences préliminaires montrent que le mélange de deux ABS-PC commerciaux contenant une teneur en PC différente mais provenant d'un même fournisseur et le mélange de deux ABS-PC commerciaux contenant une teneur en PC identique mais provenant de fournisseur différents ne perturbent ni les propriétés mécaniques ni la morphologie dans le cas où la teneur en PC excède 70% en masse. Le mélange d'ABS-PC est donc bien recyclable.

III.3 Influence d'impuretés dans un alliage ABS-PC

L'objectif de la partie suivante est d'étudier l'influence d'impuretés sur les propriétés du mélange ABS-PC/impureté. Il s'agit d'impuretés modèles de type ABS, HIPS, PC ou PP, introduites volontairement dans un alliage ABS-PC (30-70) vierge. Des taux d'impureté variant de 1 à 5% en masse ont été introduits afin de déterminer le taux d'impureté maximal que peut contenir un alliage ABS-PC sans être dégradé d'un point de vue mécanique. Il s'agira aussi d'étudier la relation entre la morphologie des mélanges et certaines propriétés physiques.

III.3.1 Morphologie observée par MEB et MET de mélanges vierges d'ABS-PC contenant une impureté

Afin d'étudier l'influence d'ajout d'impuretés sur un alliage vierge ABS-PC (B65), le protocole suivant a été mis en place. Quatre types d'impureté modèle, HIPS, ABS, PC, PP ont été ajoutés séparément à l'alliage B65. Les granulés d'ABS-PC, ABS, HIPS, PC ont été préalablement et respectivement séchés à 100°C, 85°C, 85°C et 110°C pendant 1h. Le PP, hydrophobe, n'a pas besoin d'être étuvé. L'alliage B65 a ensuite été mélangé avec l'une des impuretés (ABS, HIPS, PC ou PP) à des teneurs de 1, 3 et 5% en masse. Les mélanges ont ensuite été extrudés à une température de 225°C pour une vitesse de rotation de la vis de 60 rpm. Une fois extrudé sous la forme de jonc, le polymère a été granulé et séché pour être ensuite injecté afin de former des éprouvettes de choc et de traction. La température d'injection est de 260°C, celle du moule de 50°C et la vitesse d'injection est de 80mm/s. La nomenclature a été simplifiée de la façon suivante : le mélange ABS-PC + 3% HIPS devient B65/H3, par exemple.

L'ajout d'un composé supplémentaire à l'alliage ABS-PC peut induire une modification de la morphologie. Cette nouvelle morphologie est notamment liée à la miscibilité et à l'interaction aux interfaces entre le tiers composant et l'ABS-PC. Les observations par microscopie électronique vont permettre de répondre à certaines de ces questions.

L'étude de la morphologie est réalisée uniquement sur des éprouvettes d'ABS-PC contenant 5% d'impureté par MEB, selon une coupe transversale après attaque à l'acide sulfochromique et selon la surface du *faciès de rupture* d'une éprouvette injectée et par MET, enfin, sur des coupes ultrafines colorées par OsO₄ et RuO₄.

1) Par MEB selon un plan de coupe transversale (figure III-7) :

Dans tous les cas, la morphologie du mélange est de type dispersé. L'ajout d'ABS tend à augmenter la taille des nodules d'ABS (figure III-7b). L'impureté ABS se disperse logiquement dans la phase ABS induisant le passage d'une morphologie *dispersée* à *co-continue*. Inversement, l'ajout de PC se disperse dans la phase PC et tend ainsi à réduire la taille des nodules d'ABS (figure III-7c). La morphologie conserve son aspect *dispersé*. L'attaque chimique avec une solution aqueuse d'acide sulfochromique attaque les styréniques, dont l'HIPS et l'ABS. La phase noire correspond alors à la phase ABS et HIPS. L'ajout de l'HIPS tend à affiner la morphologie des nodules dispersés (figure III-7d). En ce qui concerne le PP, celui-ci n'est pas dissout par l'attaque par l'acide sulfochromique, il n'est donc pas possible de localiser sa présence.

Ces observations ne permettent pas indiscutablement de déterminer dans quelle phase se localise l'impureté. Afin de préciser plus finement la localisation des composés du mélange, des observations au microscope électronique en transmission (MET) ont été réalisées.

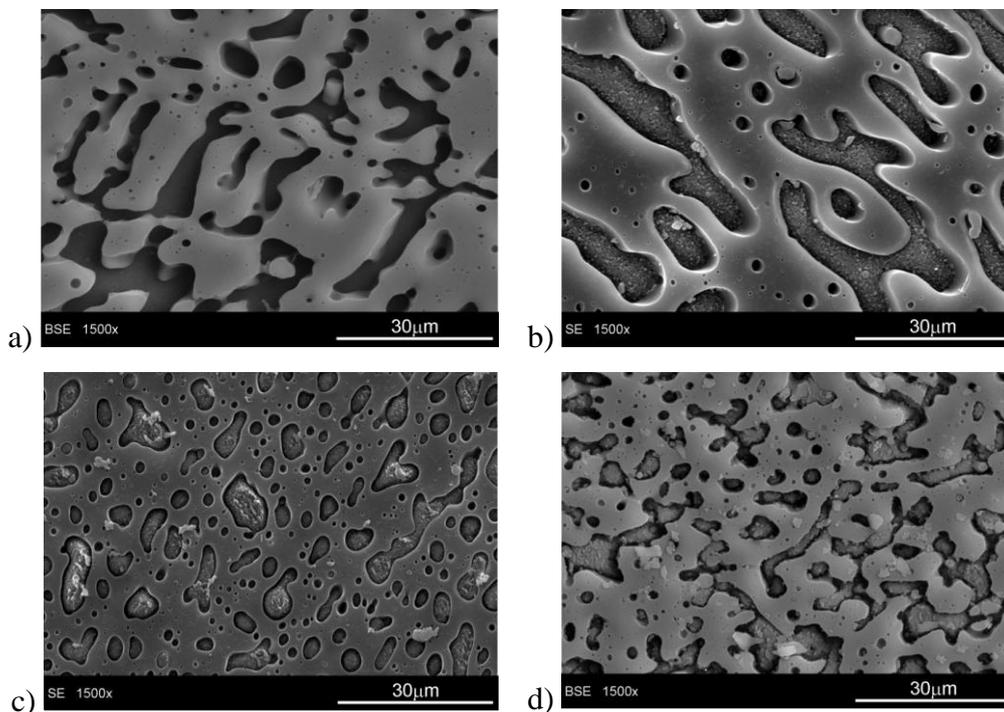


figure III-7 : Micrographies MEB (faciès polie et attaquée) de coupes transversales a) de l'ABS-PC seul ; des mélanges ABS-PC contenant 5% d'impureté en b) ABS, c) PC, d) HIPS, la phase noire représente la phase styrénique et la grise, la phase PC.

2) Par MET sur des coupes ultrafines colorées par OsO_4 et RuO_4 (figure III-8 à figure III-11)

La figure I-7 montre la répartition des différents composés de l'alliage B65 à partir d'une coupe ultrafine ayant subi des colorations successives au OsO_4 et RuO_4 localisés dans la zone du cœur de l'éprouvette dans le sens transversal. On rappellera ici que OsO_4 colore spécifiquement les doubles liaisons C=C du PB qui apparaissent en noir alors que RuO_4 colore les cycles aromatiques du PC qui apparaît alors en gris. Par différence de contraste, la phase SAN apparaît en blanc.

Les particules noires de PB contenues dans l'ABS sont polydispersées soit 1) sous forme de petites particules dont le diamètre est de l'ordre de $0,1 \mu m$ soit 2) sous forme de particules de PB plus grosses de diamètre compris entre $0,2$ à $0,5 \mu m$ et contenant des occlusions de SAN. Ces observations permettent d'affirmer que l'ABS est fabriqué par émulsion. Les particules de PB sont greffées à la matrice SAN lors de la synthèse de l'ABS.

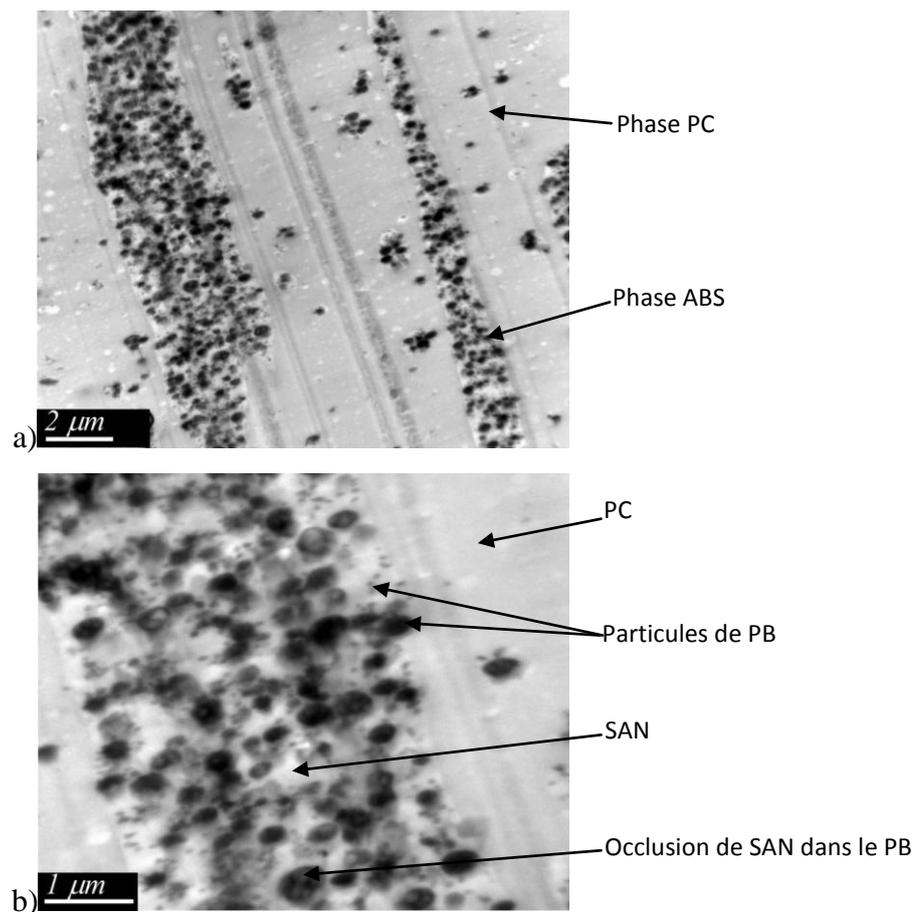


figure III-8 : Micrographies MET de l'alliage ABS-PC (B65) colorées OsO_4 et RuO_4 : a) $\times 10\,000$, et b) $\times 30\,000$

L'HIPS a été observé seul afin de caractériser sa morphologie (figure III-9) sur des coupes ultrafines colorées uniquement à l' OsO_4 . La taille des particules de PB (en noir) est de l'ordre de 0,5 à 2 μm ce qui indique que l'HIPS est fabriqué par polymérisation en masse. De plus, ces particules de PB possèdent des occlusions de polystyrène. Afin d'assurer la miscibilité des différentes phases, les particules de PB sont greffées au polystyrène lors de la fabrication.

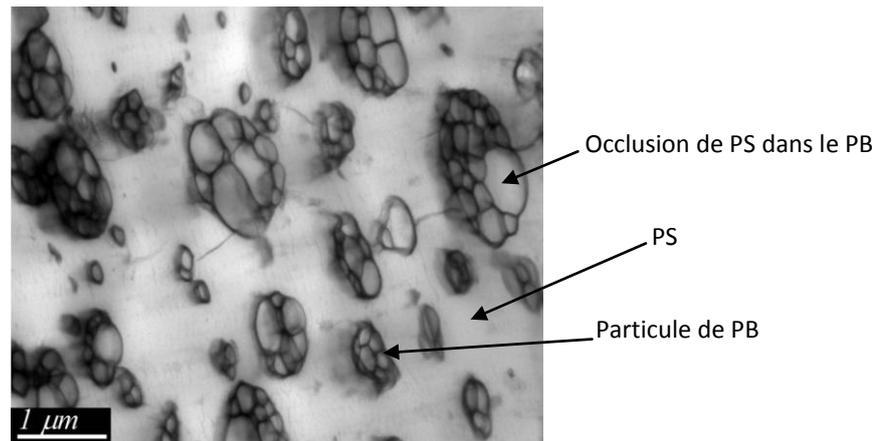


figure III-9 : Micrographie MET de l'HIPS seul colorée à l' OsO_4 (x30 000)

Comme le montre les figures III-8 et I-8, les particules de PB de l'HIPS (PB_{HIPS}) ont une taille et une forme différente de celles contenues dans l'ABS (PB_{ABS}). Cette différence morphologique permettra de les différencier lors de l'ajout de l'HIPS dans le B65.

La figure III-10 montre un mélange B65/H5. La phase polybutadiène de l'HIPS se situe dans la phase SAN de l'ABS sous forme de particules de 0,5 à 2 μm . Des nodules de polystyrène de l'HIPS, non miscibles au SAN, sont également observables dans la phase ABS (figure III-10a). Ces observations montrent une mauvaise miscibilité entre le PS de l'HIPS et le SAN de l'ABS ce qui pourrait laisser supposer de moins bonnes propriétés mécaniques dans le cas des mélanges ABS-PC/HIPS. Fekete *et al.* (2000) ont d'ailleurs montré que le mélange PS/SAN est immiscible quelque soit la composition du mélange [Fekete *et al.*, 2000].

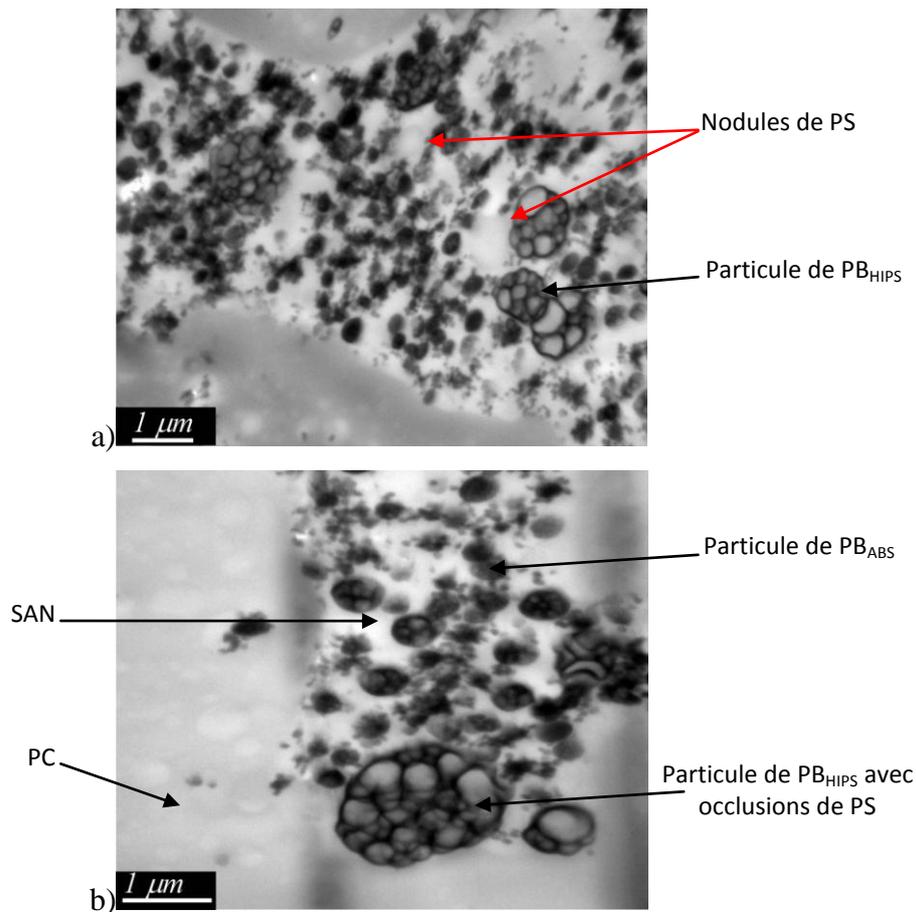


figure III-10 : Micrographie MET du mélange B65/H5: a) $\times 20\,000$, et b) $\times 30\,000$

Dans le cas du mélange B65/PP5, le PP n'est coloré ni par le OsO_4 , ni par le RuO_4 , puisqu'il ne possède ni doubles liaisons carbone, ni cycle aromatique. Il apparaît par conséquent en blanc sur les clichés MET. D'après les figure III-11-a et b, le PP s'insère préférentiellement dans la phase ABS. Les particules de PP sont de forme ellipsoïdale avec un grand axe compris entre 1 et $2,4\ \mu\text{m}$ et un petit axe compris entre $0,7$ à $1,2\ \mu\text{m}$. Les quelques particules de PP présentes dans la phase PC sont de forme sphérique et de dimension variant entre $0,3$ et $0,7\ \mu\text{m}$. Le PP, apolaire, n'est ni miscible au PC ni à l'ABS. Le PP aura tendance à se distribuer dans la phase la moins polaire qui est l'ABS. Les nodules de PB apolaire semblent entourer et stabiliser les amas de PP.

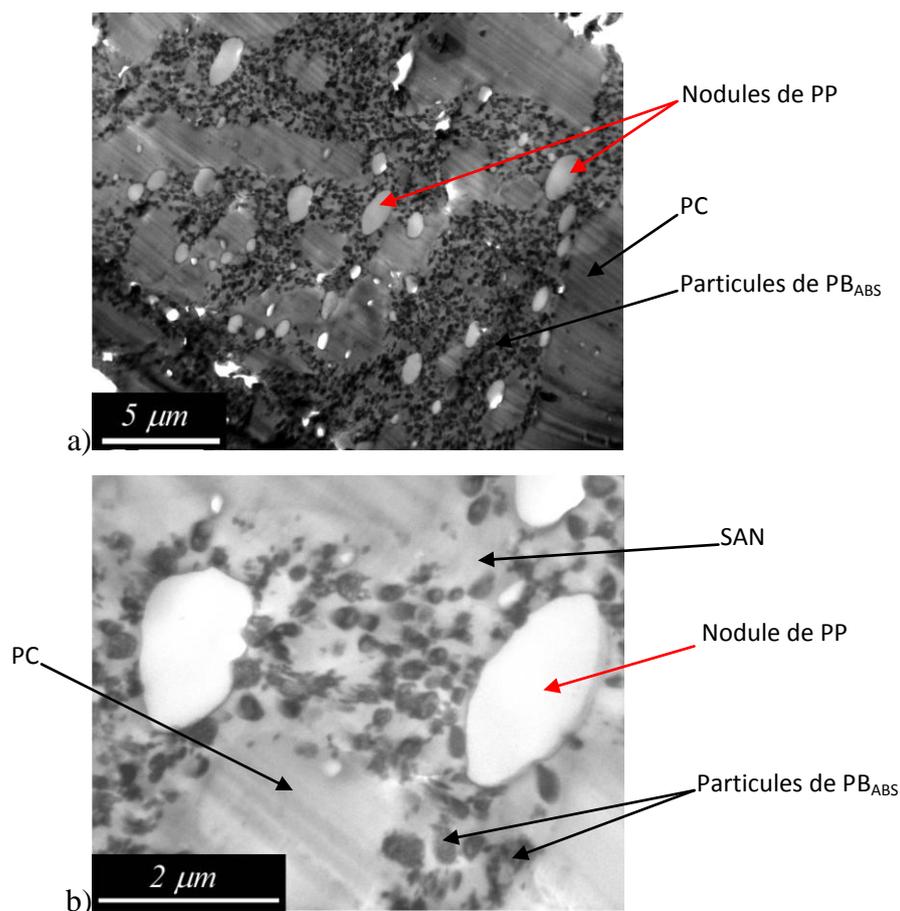


figure III-11 : Micrographies MET d'un mélange B65/PP : a) x7 000 ; b) x30 000

3) selon la surface du faciès de rupture d'une éprouvette injectée (figure III-13 à figure III-17)

Afin d'estimer la qualité de l'adhésion entre les différentes phases et de comprendre l'influence d'une impureté en mélange avec un alliage ABS-PC sur la résistance au choc, des observations au microscope en balayage ont été réalisées sur des faciès de rupture. Par ailleurs, on rappelle que le procédé d'injection produit une structure cœur/peau. Deux zones du faciès sont observées (figure III-12) : la zone située contenant la peau et la couche intermédiaire (1) puis le cœur de l'éprouvette (2).

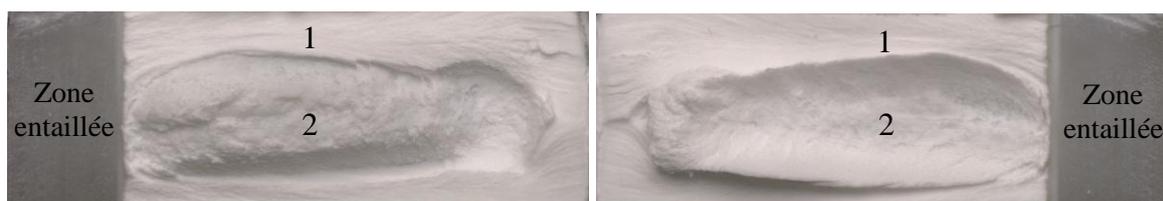


figure III-12 : faciès de rupture du mélange B65/H5 : 1 zone contenant la peau et la couche intermédiaire ; 2 : cœur (dimension 10x4 mm)

Faciès de rupture de l'ABS-PC seul

A l'échelle macroscopique, la face perpendiculaire à la surface de rupture présente une zone de blanchissement causée par la déformation plastique de l'alliage ABS-PC. Le faciès de rupture est très lisse et sans trop de relief avec quelques stries ressemblant à des sillons de rivière [Wu *et al.*, 1994].

A l'échelle microscopique (figure III-13a et b), la morphologie de l'ABS-PC seul révèle la présence de quelques marques circulaires. Ces marques sont créées par la formation de vides lors de la cavitation des particules de PB. La structure du faciès est de type fibrillaire orientée le long de la direction de la propagation de la fissure elle-même initiée par une déformation par cisaillement et un déchirement ductile. La déformation par cisaillement et la cavitation contribuent à la dissipation de l'énergie lors de l'impact. Toutes ces observations sont caractéristiques d'un comportement ductile. De plus, il est quasiment impossible de faire la distinction entre la matrice et la phase dispersée, ce qui tend à montrer que l'adhésion entre les deux phases est bonne dans cet alliage ABS-PC seul.

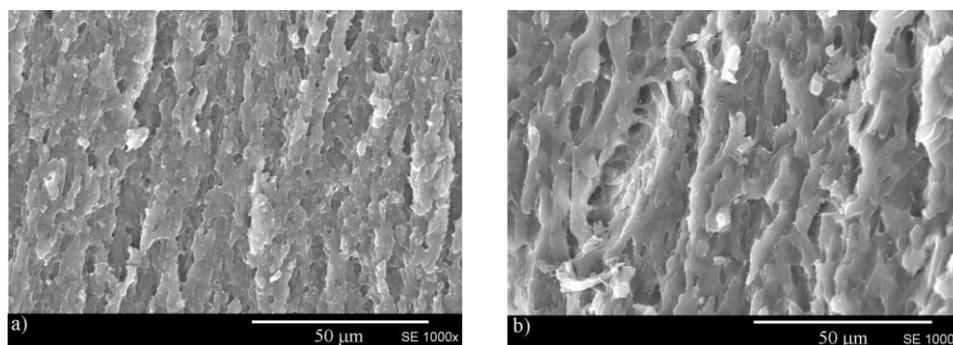


figure III-13 : Morphologie MEB des faciès de rupture de l'alliage ABS-PC B65 : dans la zone a)intermédiaire, b) au cœur

Faciès de rupture du mélange B65/A5

Le faciès de rupture du mélange B65/A5 présente une structure cœur/peau plus prononcée que pour l'alliage seul avec également une zone de blanchissement. Le cœur présente une structure rugueuse.

Le faciès de rupture du B65/A5 est présenté sur la figure III-14. A l'échelle microscopique, dans la zone entre la peau et la couche intermédiaire (figure III-14-a), la morphologie est similaire à l'ABS-PC seul avec présence de cavitation des particules de PB_{ABS}. La structure est fibrillaire causée par les bandes de cisaillement. Les figure III-14-b et

c montrent des zones de décohésion se créant probablement au niveau de l'interface SAN/PC. En comparant la figure III-14-c et la figure III-7-a, nous remarquons que la taille des particules arrachées est équivalente à celle des nodules d'ABS dans le mélange B65/A5. Par conséquent, la décohésion a lieu entre la phase ABS et PC. L'ajout d'ABS non compatibilisé a tendance à fragiliser l'interface ABS/PC et à diminuer l'adhésion entre le PC et l'ABS. Néanmoins, ce phénomène permet la dissipation d'une quantité d'énergie non négligeable durant cet essai. Cette observation pourrait expliquer la variation de certaines propriétés mécaniques.

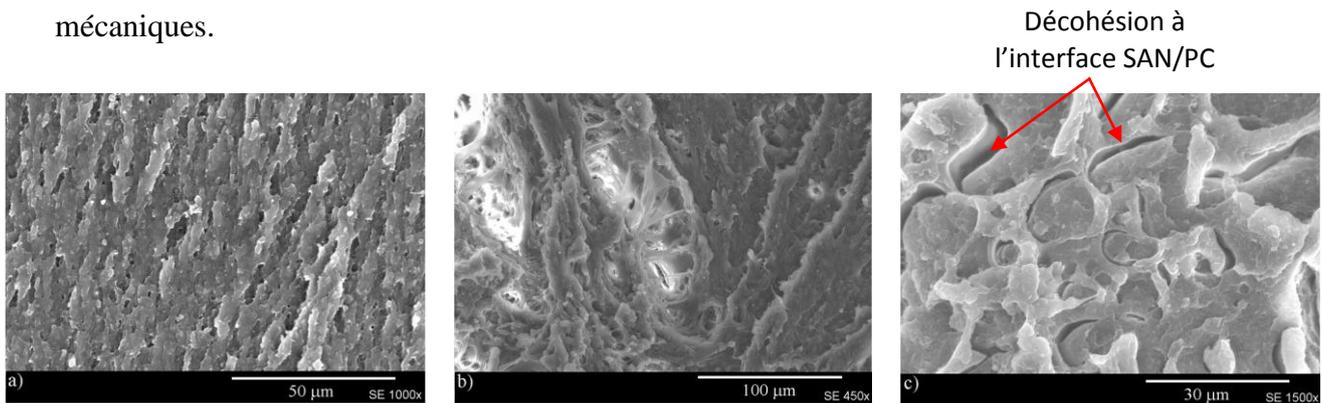


figure III-14 : Morphologie MEB des faciès de rupture du mélange B65/A5 : a) dans la couche peau-intermédiaire, b) et c) dans le cœur

Faciès de rupture du mélange B65/PC5

Le faciès de rupture du mélange B65/PC5 ne présente pas de structure cœur/peau. Il possède un faciès macroscopiquement lisse et des zones de blanchissement. Le faciès de rupture montre un comportement ductile.

La figure III-15-a montre une zone de déformation en cisaillement étendue formant des marques coniques ou chevrons. Ces marques représentent le point d'intersection entre le front d'une première fissure et d'une seconde. A plus fort grossissement (figure III-15-b), l'addition du PC dans l'ABS-PC ne perturbe pas le mécanisme de rupture. Le PC rajouté semble parfaitement miscible dans la matrice PC de l'ABS-PC car aucune particule n'est délogée de la matrice. Le PC est noyé dans la structure.

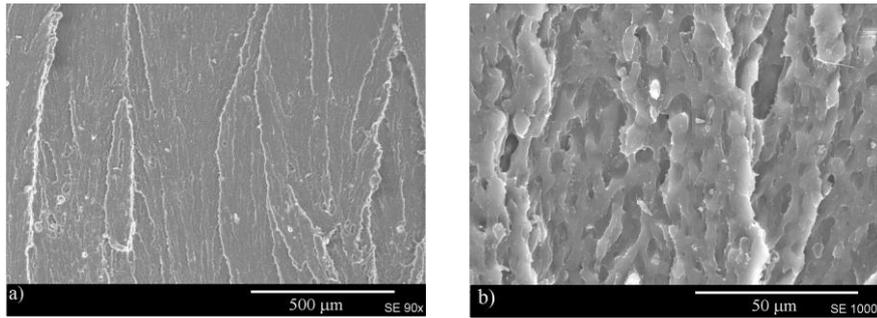


figure III-15 : Morphologies MEB de faciès de rupture d'un mélange B65/PC : a) observation de chevrons ; b) à cœur.

Faciès de rupture du mélange B65/H5

Les micrographies des faciès de rupture du mélange B65/H5 révèlent une surface rugueuse. Le profil du faciès de rupture présente une zone de blanchissement. La rupture est ductile.

Le faciès de rupture dans la zone peau/couche intermédiaire (figure III-16-a) possède beaucoup plus de cavités et est beaucoup plus rugueux que celui de l'alliage seul (figure III-13). Le cœur de l'éprouvette présente une décohésion entre l'ABS et le PC (figure III-16-b). Des cavités et des particules sont également observées au centre de l'éprouvette (figure III-16-c et d). Les particules arrachées ont un diamètre qui varie de 0,4 à 3 μm . La taille des particules de PB_{HIPS} observées au MET est du même ordre de grandeur. Par conséquent, il est très probable que les particules présentes sur le faciès de rupture soient des particules d'HIPS.

Les observations au MET ont révélé que l'HIPS était localisé dans la phase ABS de l'alliage ABS-PC. Or, l'HIPS et l'ABS ne sont pas miscibles, l'HIPS va alors perturber le mécanisme de rupture de l'ABS. En effet, l'ABS rompt de manière fragile (rupture franche) tandis que le PC subit une déformation par cisaillement (fibrilles étirées) (figure III-16-b-c et d). L'ajout d'HIPS fragilise la phase ABS de l'alliage. De même, il est probable que les cavités observées contenaient des particules d'HIPS arrachées à l'ABS lors de la rupture. Les particules d'HIPS ne possèdent aucun ancrage avec la matrice une adhésion médiocre entre l'HIPS et l'ABS qui devraient avoir une influence sur les propriétés mécaniques de ce mélange.

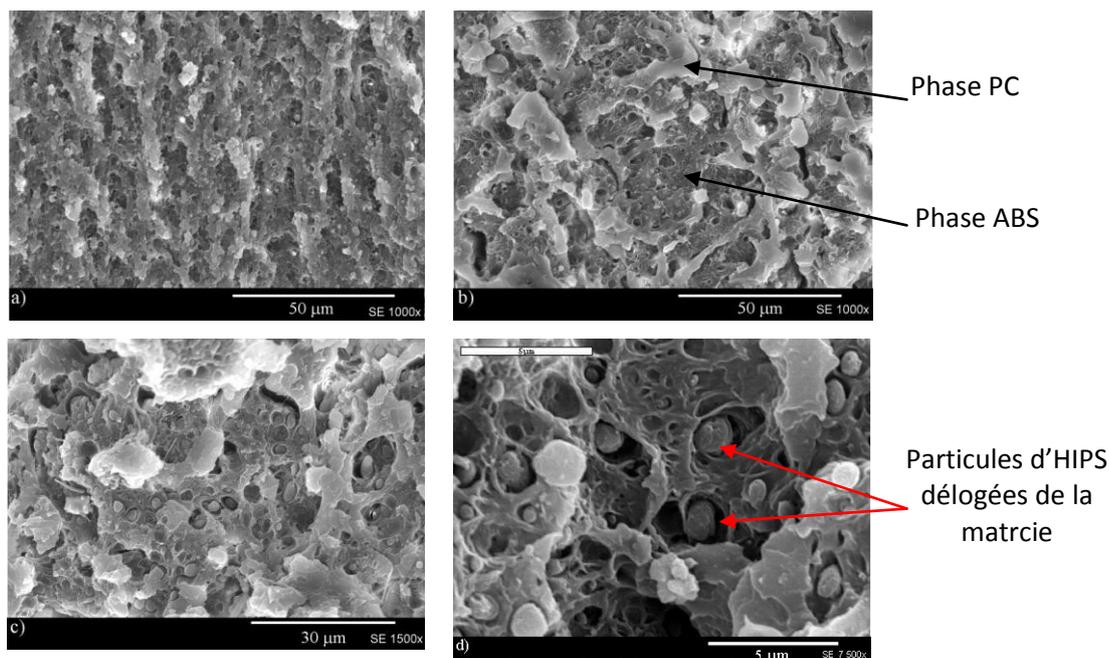


figure III-16 : Morphologies MEB du faciès de rupture d'un mélange B65/H5 : a) dans la couche peau/intermédiaire, b),c) et d) dans le cœur.

Faciès de rupture du mélange B65/PP5

La face perpendiculaire à la surface de rupture du mélange B65/PP5 présente un très petite zone de blanchissement ce qui est typique d'une rupture fragile.

La figure III-17 montre le faciès de rupture du mélange B65/PP5. Les micrographies révèlent une multitude de particules et de trous. La morphologie du cœur de l'éprouvette (figure III-17b, c et d) montre une rupture franche sous forme de strates. Les particules observées sont de forme ellipsoïdale (grand axe : entre 0,7 et 2,8 μm , petit axe : 0,5 et 2 μm). D'après les observations réalisées au MET sur le même mélange. La taille et la forme des particules de PP sont identiques à celles observées par MEB. Les particules ellipsoïdales observées par MEB sont probablement des particules de PP.

Ces particules ont été délogées de la matrice lors du choc laissant place à des cavités. Comme le montre la figure III-17d, aucun ancrage entre les particules et la matrice n'est visible. Ces micrographies (figure III-17) révèlent donc une décohésion entre l'interface du PP et de l'ABS-PC. Ces trous et particules sont dus à la faible adhésion interfaciale entre l'impureté et la matrice car l'ABS (ou PC) et le PP ne sont pas miscible. La fissure aura tendance à se propager à l'interface PP/(ABS-PC) car c'est par ce chemin que la propagation de la fissure sera le plus facile provoquant une rupture rapide et instable. La résistance au choc du mélange en sera probablement affectée.

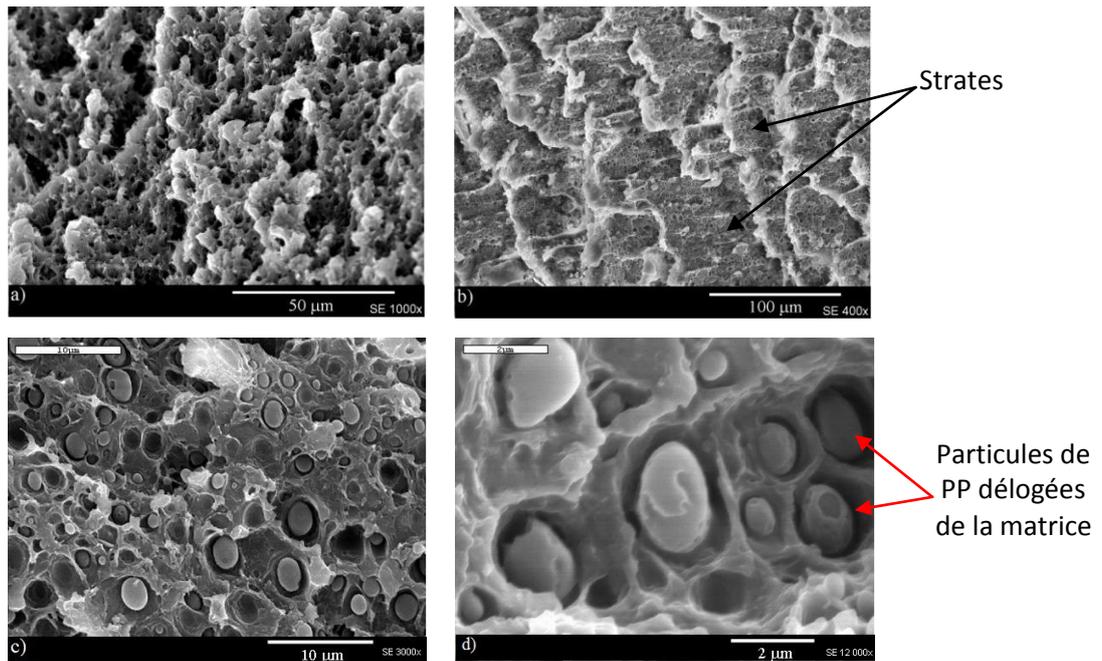


figure III-17 : Morphologie MEB du faciès de rupture d'un mélange B65/PP5 : a) peau/couche intermédiaire ; b),c) et d) cœur.

En somme, deux tendances semblent se dégager :

- *L'inclusion d'impureté « miscible » ou « compatible »* (ABS ou PC) à l'ABS-PC. La morphologie du faciès de rupture de ce mélange est très proche et présente les mêmes caractéristiques de celui de l'ABS-PC seul (zone de blanchissement, cavitation, déformation plastique, rupture ductile). Néanmoins, avec l'ABS, des décohésions à l'interface ABS/PC sont visibles
- *L'inclusion d'impureté immiscible* (HIPS ou PP) à l'ABS-PC. La morphologie du faciès de rupture est constituée de particules arrachées et de cavités. Ces particules arrachées sont probablement celle de l'impureté. Les particules n'ont aucune adhésion avec la matrice. Elles n'ont donc pas participé au mécanisme d'absorption d'énergie lors de la propagation de la fissure. En effet, l'adhésion à l'interface n'est pas suffisante pour permettre le transfert de contrainte. Au lieu de cela, les particules se comportent comme des vides dans la matrice, entraînant localement à leur proximité une concentration de contraintes favorisant la propagation de la fissure. Il n'y a eut aucune transmission de l'énergie entre la particule et la matrice. C'est pourquoi, l'adhésion entre l'impureté et la matrice est d'une importance cruciale pour éviter la propagation de la fissure.

Globalement, les impuretés polymères peuvent être classées suivant leur affinité avec l'ABS-PC. L'ABS est probablement miscible avec la phase ABS de l'ABS-PC tandis que le PC est miscible avec la matrice PC de l'ABS-PC. Quant à l'HIPS, celui-ci est autant immiscible avec le PC ainsi qu'avec l'ABS. Le polypropylène (PP) est également non miscible (très faible compatibilité) avec l'ABS et le PC. C'est ce que démontrent un grand nombre d'auteurs pour des mélanges moins complexes de deux polymères [Chen *et al.*, 2011; Dai *et al.*, 2008; Khare *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 1992; Kum *et al.*, 2007; Kunori *et al.*, 1980; Lee *et al.*, 2009; Ning *et al.*, 1997; Patel *et al.*, 2003; Sakellariou *et al.*, 1993; Šlouf *et al.*, 2007; Torres *et al.*, 2007].

La résistance au choc, lors de l'inclusion d'impureté miscible, sera probablement assez proche de celle de l'ABS-PC seul. En revanche, la résistance au choc diminuera probablement lors de l'addition d'une impureté non miscible.

III.3.2 Propriétés mécaniques de l'ABS-PC contenant une impureté

Dans cette partie, nous allons caractériser le comportement mécanique de mélanges ABS-PC pollués par l'un des polymères choisis précédemment. Les propriétés mécaniques d'un mélange dépendent fortement de la miscibilité des composants entre eux, de l'interaction aux interfaces et de la morphologie [Balakrishnan *et al.*, 1998; Chiang *et al.*, 1987; Majumdar, 2000]. Un mélange de polymères miscibles montre fréquemment des propriétés mécaniques régies par la loi des mélanges. *A contrario*, un mélange de polymères immiscibles conduit le plus souvent à un matériau possédant des propriétés mécaniques aux fortes déformations qui sont dégradées [Mishra *et al.*, 1995]. C'est ce que nous chercherons à démontrer dans les paragraphes qui suivent.

III.3.2.1 Propriétés en traction de mélanges ABS-PC/impureté

Dans ce paragraphe, les paramètres suivants ont été mesurés : *module d'Young*, *contrainte maximale*, *contrainte à la rupture et allongement à la rupture* pour l'ensemble des mélanges B65 contenant une seule impureté (ABS, PC, HIPS et PP) à des teneurs de 1, 3 et 5% en masse. L'ensemble des résultats sont reportés dans le tableau III-5 et les courbes décrivant l'évolution de la contrainte en fonction de l'allongement pour les différents mélanges sont représentées sur la figure III-18.

L'ajout d'impureté « *miscible* » (ABS ou PC) à très peu d'influence sur le module d'Young, la contrainte à la rupture et la contrainte maximale. Ces résultats sont en accord

avec la littérature, pour un mélange ABS/PC (30/70), une variation de 5% en PC à peu d'influence sur le module d'Young, la contrainte maximale et la contrainte à la rupture [Greco *et al.*, 1994; Lombardo *et al.*, 1994; Nigam *et al.*, 2005; Suarez *et al.*, 1984]. L'ABS et le PC étant miscible à l'ABS-PC, ces propriétés (E , σ_M , σ_R) suivent la loi des mélanges.

L'ajout d'une impureté *non miscible* telle que l'HIPS ne modifie quasiment pas le module d'Young, la contrainte à la rupture et la contrainte maximale. En revanche, l'ajout du PP fait chuter le module d'Young, la contrainte à la rupture et la contrainte maximale. Dans ce cas précis, la diminution de la contrainte maximale est probablement causée par la diminution de la section résistante provoqué par la mauvaise adhésion entre la matrice et l'impureté.

Le cas de l'allongement à la rupture sera traité à part. Seul des tendances seront données car pour interpréter ses valeurs, une étude approfondie sur la morphologie des éprouvettes de traction est nécessaire.

Une fois la contrainte maximale ou contrainte du seuil d'écoulement atteinte, une zone de striction apparaît et se propage le long de l'éprouvette. L'apparition de la striction est instable car liée à la présence de défauts. La valeur de l'allongement à la rupture est liée à la propagation de la striction. Or si celle-ci se propage peu cela va avoir directement un effet sur la valeur de l'allongement à la rupture. La présence de défauts peut interrompre la propagation de la striction et conduire à la rupture prématurée de l'éprouvette entraînant dans ce cas une disparité des valeurs des allongements à la rupture pour un même mélange.

L'ajout d'une impureté « *miscible* » (ABS ou PC) a tendance à faire diminuer ce paramètre. L'augmentation de la teneur en ABS dans un mélange ABS/PC (30/70) aura tendance à faire chuter l'allongement à la rupture, ce qui est conforme à ce que montrent les résultats. A l'inverse, l'augmentation de la teneur en PC aura tendance à augmenter l'allongement à la rupture [Chiang *et al.*, 1987; Lombardo *et al.*, 1994; Nigam *et al.*, 2005; Suarez *et al.*, 1984]. Cette affirmation est contradictoire avec les résultats obtenus. Néanmoins, la valeur des incertitudes est trop élevée pour pouvoir interpréter les résultats obtenus pour le mélange B65/PC.

L'ajout d'une impureté *non miscible* (HIPS ou PP) a tendance à augmenter l'allongement à la rupture. Ce phénomène peut s'expliquer par la mauvaise adhésion entre la

matrice et l'impureté qui lors de l'essai entraîne une décohésion à l'interface matrice/impureté. Ce qui crée des vides entre les particules d'impureté et la matrice. Les particules d'impureté peuvent également se déformer. Ces vides entraînent une augmentation de la déformation plastique de la matrice.

Mis à part l'allongement à la rupture, l'ajout d'une impureté (miscible ou non miscible) entraîne peu de variation sur les propriétés en traction. Sauf pour le PP qui entraîne une légère diminution du module d'Young, de la contrainte à la rupture et maximale. Les paramètres étudiés sont très peu discriminants pour l'étude de l'influence des impuretés dans un alliage ABS-PC.

Nomenclature	Module d'Young (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
B65	2,2 ± 0,2	43,0 ± 0,5	50,3 ± 0,3	60 ± 21
B65/A1	2,09 ± 0,04	42,0 ± 1 0	48,9 ± 0,4	29 ± 13
B65/A3	2,2 ± 0,2	41,5 ± 0,3	48,5 ± 0,2	25 ± 12
B65/A5	2,06 ± 0,04	41,5 ± 0,4	48,6 ± 0,2	20 ± 4
B65/PC1	2,07 ± 0,05	42,5 ± 0,8	49,0 ± 0,1	47 ± 39
B65/PC3	2,07 ± 0,02	42,1 ± 0,6	49,3 ± 0,3	39 ± 27
B65/PC5	2,10 ± 0,04	42,6 ± 0,5	49,3 ± 0,3	45 ± 26
B65/H1	2,2 ± 0,2	42,3 ± 0,4	48,7 ± 0,3	83 ± 22
B65/H3	2,07 ± 0,04	42,8 ± 0,5	48,8 ± 0,4	80 ± 32
B65/H5	2,2 ± 0,2	44,4 ± 0,7	48,0 ± 0,2	115 ± 6
B65/PP1	2,13 ± 0,03	43,1 ± 0,8	47,6 ± 0,2	96 ± 8
B65/PP3	2,02 ± 0,01	37,0 ± 3,0	45,5 ± 0,3	90 ± 15
B65/PP5	1,95 ± 0,02	37,6 ± 0,4	43,9 ± 0,1	40 ± 5

tableau III-5 : Propriétés mécaniques des mélanges ABS-PC contenant l'impureté ABS ou PC ou HIPS ou PP.

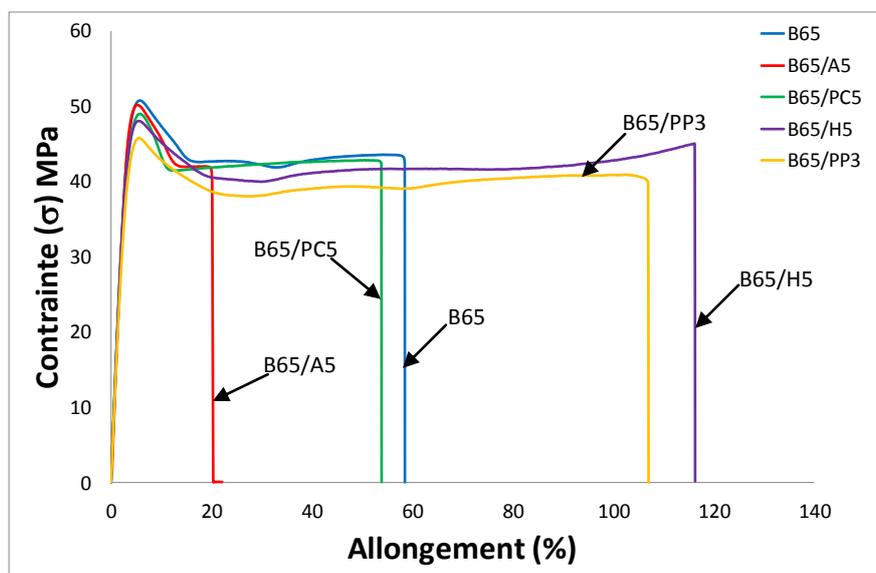


figure III-18 : Courbes de traction de l'alliage B65 et des mélanges B65/impureté

III.3.2.2 Propriétés au choc de mélanges ABS-PC/impureté

L'influence du pourcentage d'impureté introduite dans l'alliage ABS-PC sur la *résistance au choc Charpy entaillé* en fonction de la nature de chaque impureté est présentée sur la figure III-19.

La présence d'une impureté non miscible ou non compatible avec l'ABS-PC, comme l'HIPS et le PP, influence la résistance au choc du matériau. Une diminution de la résilience de l'ABS-PC de 26% est observée avec la présence de PP à 5%. Cette diminution est encore plus importante, de 37%, avec l'HIPS à 5 % (figure III-19-a et d). D'une manière générale, la résilience décroît lorsque la concentration en impureté augmente. Cette diminution peut s'expliquer par les observations morphologiques des faciès de rupture montrant une mauvaise interface entre l'ABS du B65 et le PP ainsi qu'avec l'HIPS. Dans ces conditions, les particules d'impureté se comportent comme des vides dans la matrice et ne contribuent pas au mécanisme d'absorption de l'énergie lors de la propagation de la fissure. La présence de ces particules favorise la propagation de la fissure.

En revanche, pour les impuretés « miscibles » ou « compatibles » avec l'ABS-PC, les résultats indiquent une augmentation de 12% lors de l'ajout de 3% de PC (figure III-19-c). La résilience augmente lors que la teneur en PC augmente. En ce qui concerne l'ABS, bien que miscible, on observe une diminution non négligeable de la résilience jusqu'à 13% pour un ajout de 5% d'ABS (figure III-19-b). L'étude morphologique a montré une décohésion entre la phase ABS et PC. L'ajout d'ABS, non compatibilisé ici, a tendance à fragiliser l'interface ABS/PC et à diminuer l'adhésion entre le PC et l'ABS, pouvant expliquer la diminution de la résilience.

Pour ces deux dernières impuretés, les résultats sont concordants avec ceux tirés de la littérature comme le montre la *figure I-25, chapitre I* [Greco *et al.*, 1994]. En effet, pour une teneur de 70% de PC dans le mélange ABS/PC, une augmentation de 3% de PC produit une augmentation de la résilience tandis qu'une diminution de 5% de PC engendre une diminution de la résilience.

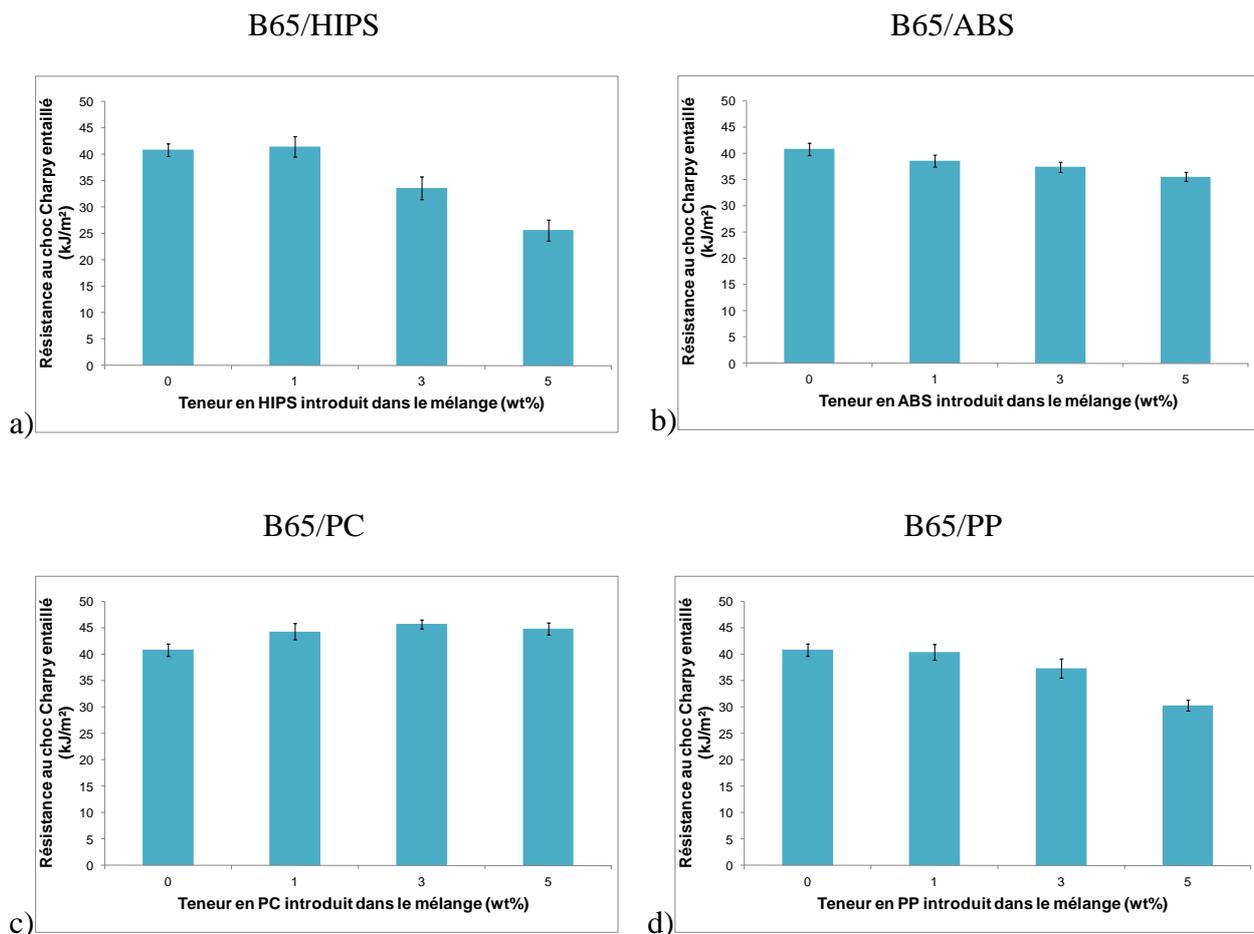


figure III-19 : Influence du pourcentage d'impureté introduit dans l'alliage B65 sur la résistance au choc Charpy entaillé en fonction de la nature de l'impureté : a) HIPS, b) ABS, c) PC, d) PP.

III.3.3 Conclusions sur l'effet d'ajout d'une impureté

En conclusion, cette étude préliminaire sur un alliage commercial vierge montre que les propriétés morphologiques et mécaniques (traction et choc Charpy entaillé) de mélanges ABS-PC/impureté dépendent fortement de la nature et de la quantité d'impureté introduite au sein de l'alliage. En effet, la nature de l'impureté est liée à sa miscibilité avec une des phases de l'ABS-PC. De manière plus précise, les observations MET permettent de localiser l'impureté et d'identifier les nouvelles interfaces créées, tandis que les observations des faciès de rupture permettent de qualifier la qualité de l'adhésion entre l'impureté et l'ABS-PC.

Dans le cas des mélanges ABS-PC/ABS, les morphologies illustrent une miscibilité partielle. Le faciès de rupture après choc montre une décohésion au niveau de l'interface ABS/PC mais aucun arrachement de particules d'ABS. Il est fort probable que l'ABS ajouté vienne se positionner à l'interface ABS/PC, mais étant donné que celui-ci n'est pas compatibilisé au PC, il n'existe aucune liaison chimique permettant de lier l'impureté à la

matrice. Par conséquent, lors de la rupture, la fracture se propage plus facilement à l'interface PC/ABS ce qui explique la diminution de la résistance au choc. L'ABS-PC peut donc tolérer un ajout de seulement 3% d'ABS.

Dans le cas des mélanges ABS-PC/PC, le PC est parfaitement miscible à l'ABS-PC. Sa présence ne dégrade pas les propriétés mécaniques de l'alliage notamment la résistance au choc. L'ABS-PC peut donc tolérer jusqu'à 5% de PC.

En ce qui concerne l'ajout de l'HIPS et du PP, les observations morphologiques montrent que ces impuretés se localisent dans la phase ABS de l'ABS-PC. Ces observations révèlent que l'adhésion à l'interface SAN/PS pour l'HIPS et l'interface SAN/PP sont mauvaises. Lors de la rupture, les particules de HIPS et de PP sont arrachées à la matrice créant ainsi des vides. Cette observation est vérifiée par la diminution de la résistance au choc de ces mélanges. Néanmoins, la présence de l'HIPS ne modifie ni le module d'Young, ni la contrainte à la rupture ni la contrainte maximale alors que l'ajout du PP diminue le module d'Young, la contrainte à la rupture et la contrainte maximale.

Ces résultats montrent que la résistance au choc Charpy entaillé est la propriété la plus sensible à l'ajout d'impureté dans l'ABS-PC. En effet, les propriétés en traction des mélanges ABS-PC/impureté ne sont quasiment pas modifiées sauf avec le polypropylène. Nous allons donc par la suite nous concentrer sur la propriété au choc Charpy entaillé et la morphologie des mélanges.

Les résultats indiquent que l'ABS-PC pourrait être recyclé avec de l'ABS ou du PC dans les limites fixées par cette étude (respectivement $\leq 3\%$ et $\leq 5\%$) sans que les propriétés mécaniques de ces mélanges n'en soient sensiblement affectées. Pour ce type de mélange, l'ajout d'un compatibilisant ne serait pas nécessaire.

Afin de pouvoir recycler l'ABS-PC sans que ses propriétés mécaniques ne soient perturbées par la présence d'impureté, un compatibilisant devra être ajouté pour stabiliser notamment la résistance au choc des mélanges ABS-PC/HIPS à 5% et ABS-PC/PP à 5%.

III.4 Compatibilisation de mélanges ABS-PC vierge/impureté

Comme il a été montré dans les paragraphes précédents, l'HIPS ou le PP sont immiscibles et incompatibles à l'alliage ABS-PC. Ils entraînent notamment la diminution de la résistance au choc de l'alliage. L'HIPS et le PP ont été localisés dans la phase ABS de l'alliage commercial. L'observation des faciès de rupture a permis, en outre, d'identifier la cause de la diminution de la résistance au choc liée à une mauvaise interface matrice/impureté.

Afin de permettre aux mélanges ABS-PC issus de DEEE d'être utilisés comme matière première secondaire, il faut que la présence de diverses impuretés ne soit pas perceptible vis-à-vis des propriétés mécaniques. La compatibilisation semble être une solution adaptée conduisant à une amélioration de l'adhésion entre les phases. Néanmoins, le choix d'un compatibilisant est rendue difficile par le nombre d'interfaces et le nombre de composants dont l'impureté minoritaire.

On rappelle brièvement ici le rôle d'un compatibilisant :

1. diminuer la tension interfaciale afin de faciliter la dispersion ;
2. stabiliser les morphologies au cours des étapes de transformation et de mise en œuvre ;
3. améliorer l'adhésion entre les phases à l'état solide favorisant ainsi le transfert des contraintes entre les phases pour améliorer les propriétés mécaniques du mélange.

La problématique posée lors de l'élaboration des mélanges ABS-PC/HIPS, consiste à améliorer l'interface entre le SAN de l'ABS et le PS de l'HIPS. De la même façon, pour un mélange ABS-PC/PP, l'objectif est d'améliorer l'interface entre le SAN de l'ABS et le PP.

Les compatibilisants utilisés dans cette partie ont été décrits dans le chapitre II.

Les compatibilisants choisis pour le mélange (ABS-PC)/HIPS sont :

- Un copolymère de polystyrène et d'anhydride maléique possédant un pourcentage variable d'anhydride maléique (SMAX09, SMAX26 et SMAX40 noté respectivement X09, X26 et X40)

-
- Un core/shell méthacrylate-Butadiène-Styrène (MBS)
 - Le Poly (Méthacrylate de Méthyle) (PMMA)
 - Le Poly (Styrène-b- Méthacrylate de Méthyle) statistique (SMMA)

Les compatibilisants choisis pour le mélange (ABS-PC)/PP sont :

- Un Polypropylène greffé à l'Anhydride Maléique (PP-g-MA)
- Un terpolymère Ethylène-acrylate de méthyle-méthacrylate de glycidyle (GMA)
- Un copolymère d'éthylène acrylate de méthyle (EMA)
- Un copolymère à bloc polystyrène-b-poly(butadiène)-b-poly(méthacrylate de méthyle) (SBM).

Cette partie est consacrée à l'étude de l'efficacité des compatibilisants sur les propriétés morphologiques, la résistance au choc et la température de transition vitreuse des mélanges (ABS-PC) avec impuretés.

Le protocole de préparation des mélanges ABS-PC /impureté/compatibilisant est identique à celui réalisé pour les mélanges ABS-PC /impureté. Les compatibilisants ont été introduits à 1, 3 à 5% en masse (voire 8%). L'ABS-PC utilisé est le Bayblend B65. L'impact des compatibilisants sera étudié sur les mélanges B65/HIPS (5%) et B65/PP (5 %). La même nomenclature sera utilisée.

III.4.1 Influence de la compatibilisation sur les propriétés de mélanges ABS-PC contenant l'impureté HIPS

III.4.1.1 Morphologie des mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté HIPS observée par MEB et MET

Les observations morphologiques sont divisées en deux parties, l'une concernant le mélange avec l'impureté HIPS et l'autre avec l'impureté PP.

L'étude morphologique a été réalisée uniquement sur des éprouvettes d'ABS-PC contenant 5% d'impureté et 5% de compatibilisant par MET sur des coupes ultrafines colorées par OsO₄ et RuO₄ et par MEB selon la surface du *faciès de rupture* d'une éprouvette injectée.

1) Mélange B65/H5/X09-5 (figure III-20 et figure III-21)

Le compatibilisant SMA X09 possède dans sa structure chimique un cycle aromatique. Il apparaît en gris au MET après coloration au RuO₄. Il est par conséquent impossible de le différencier du polystyrène. Ce mélange présente peu de modifications par rapport à la morphologie du mélange sans compatibilisant.

Ce qui diffère entre le mélange avec ou sans compatibilisant est la présence de halos gris foncé qui englobent les particules de PB_{HIPS} créant un éloignement entre les particules de PB_{HIPS} et celles de PB_{ABS}. Cet espacement est plus important lorsque le compatibilisant est présent dans le mélange.

Les mélanges contenant des copolymères possédant la même teneur en styrène sont miscibles [Nam *et al.*, 2003; Tacx *et al.*, 2002; Wästlund *et al.*, 1998]. Le X09 possède un taux de 89% massique de styrène. L'ABS possède quant à lui 75% de styrène [Grigo, 1984; Jones, 1987; Lindner *et al.*, 1981]. Par conséquent, l'ABS va avoir une affinité plus grande avec le X09 (89% de styrène) qu'avec le polystyrène (100% de styrène). Par conséquent, le X09 a de fortes chances de se positionner au niveau de l'interface PS/SAN. Si le X09 se place à l'interface PS/SAN et s'il fait diminuer la tension interfaciale, il pourra améliorer la résilience.

Le faciès de rupture du mélange B65/H5/X09-5 possède une structure cœur/peau et une zone de blanchissement à la fois sur le faciès de rupture et sur les bords de l'éprouvette. La structure du faciès dans la zone intermédiaire est une structure fibrillaire avec déchirement ductile. Elle présente également de petites cavités (figure III-21).

A cœur, on observe une rupture stratifiée. Quelques décohésions ainsi que des déchirements ductiles sont présents. L'observation majeure concerne la présence de particules blanches (1,5µm à 5µm de diamètre). Il s'agit très probablement de particules d'HIPS solidaires de la matrice. En l'absence de compatibilisant, ces mêmes particules n'adhéraient pas à la matrice (figure III-16a). On peut donc supposer que l'action et la localisation du compatibilisant se fait autour des particules d'HIPS confirmant les observations réalisées au MET. Enfin, la partie du faciès de la zone intermédiaire a subi davantage de déformations que celle du mélange B65/H5 tendant à montrer le mélange avec compatibilisant absorbe plus d'énergie que celui qui en est dépourvu.

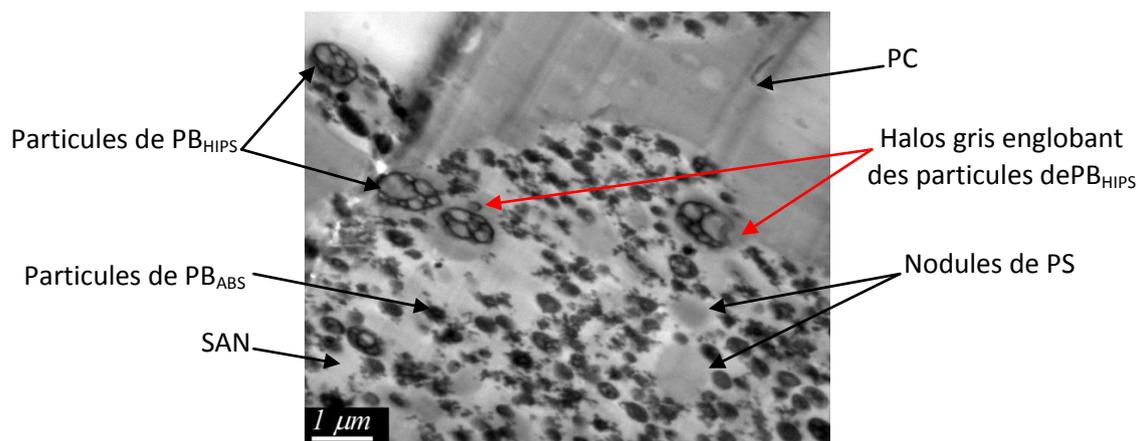


figure III-20 : Micrographies MET du mélange B65/H5/X09-5 : x20 000

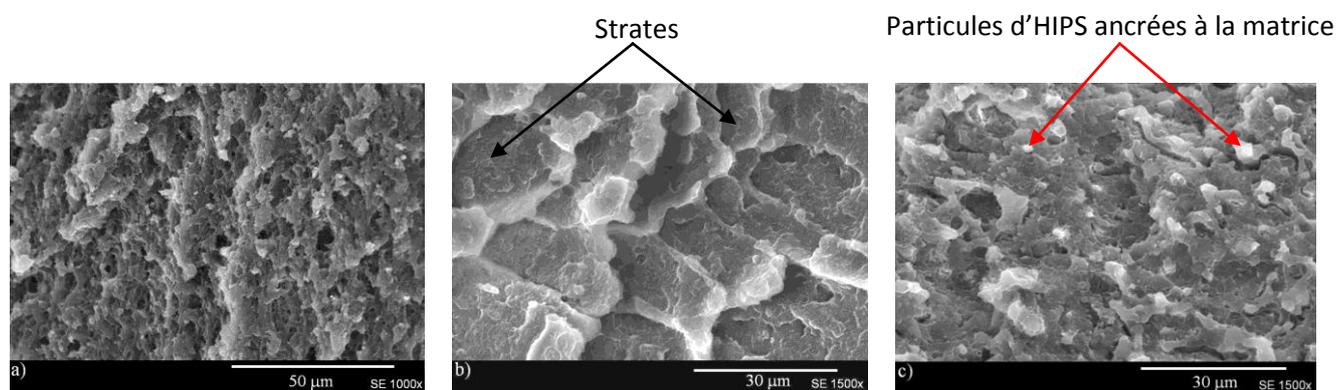


figure III-21 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange B65/H5/X09-5 : dans a) la zone intermédiaire, b) et c) au cœur

2) Mélange B65/H5/X26-5 (figure III-22 et figure III-23)

Ces micrographies révèlent la présence d'un éloignement entre les particules de PB_{HIPS} et celles des particules de PB_{ABS} (figure III-22a). La présence de cet espace suppose que le X26 vient s'intercaler entre les interfaces SAN et PS, celui-ci pourrait donc jouer le rôle de compatibilisant. Néanmoins, un phénomène de migration des petites particules de PB_{ABS} vers l'interface SAN/PC est observé. Cela montre que le X26 est également présent à l'interface PC/SAN. Ce phénomène de migration a également été observé par Wu *et al.* (1994). Ils indiquent que les particules de PB_{ABS} ont plus d'affinité avec le SMA qu'avec le SAN expliquant ainsi ce phénomène. Le X26 utilisé possède 74% de styrène, celui-ci est miscible à l'ABS de l'ABS-PC ce qui peut expliquer la présence du X26 à la fois à l'interface SAN/PS et à l'interface SAN/PC.

Le faciès de rupture est lisse et ne présente aucune zone de blanchissement, la rupture est fragile. Les micrographies MEB (figure III-23) montrent une décohésion entre les phases

ABS et PC. En effet, l'ajout du X26 provoque la migration des particules de PB_{ABS} vers l'interface PC/SAN. Cette migration et la présence du composé X26 à l'interface PC/SAN dégradent l'adhésion entre le PC et le SAN engendrant une décohésion lors de la rupture. Des cavités et des particules sont présentes en majorité dans la phase ABS. Ces particules possèdent un diamètre compris entre 0,6 et 1,5 μm . Le X26 permet la diminution de la taille des particules dispersées d'HIPS ([0,4 à 3,2 μm] pour le mélange non compatibilisé).

Néanmoins, l'ajout du X26 provoque une rupture fragile combinée à la décohésion au niveau de l'interface PC/SAN. Ce qui tend à dire que le X26 ne sera pas efficace pour masquer l'effet de l'impureté HIPS sur la résilience du mélange B65/H5.

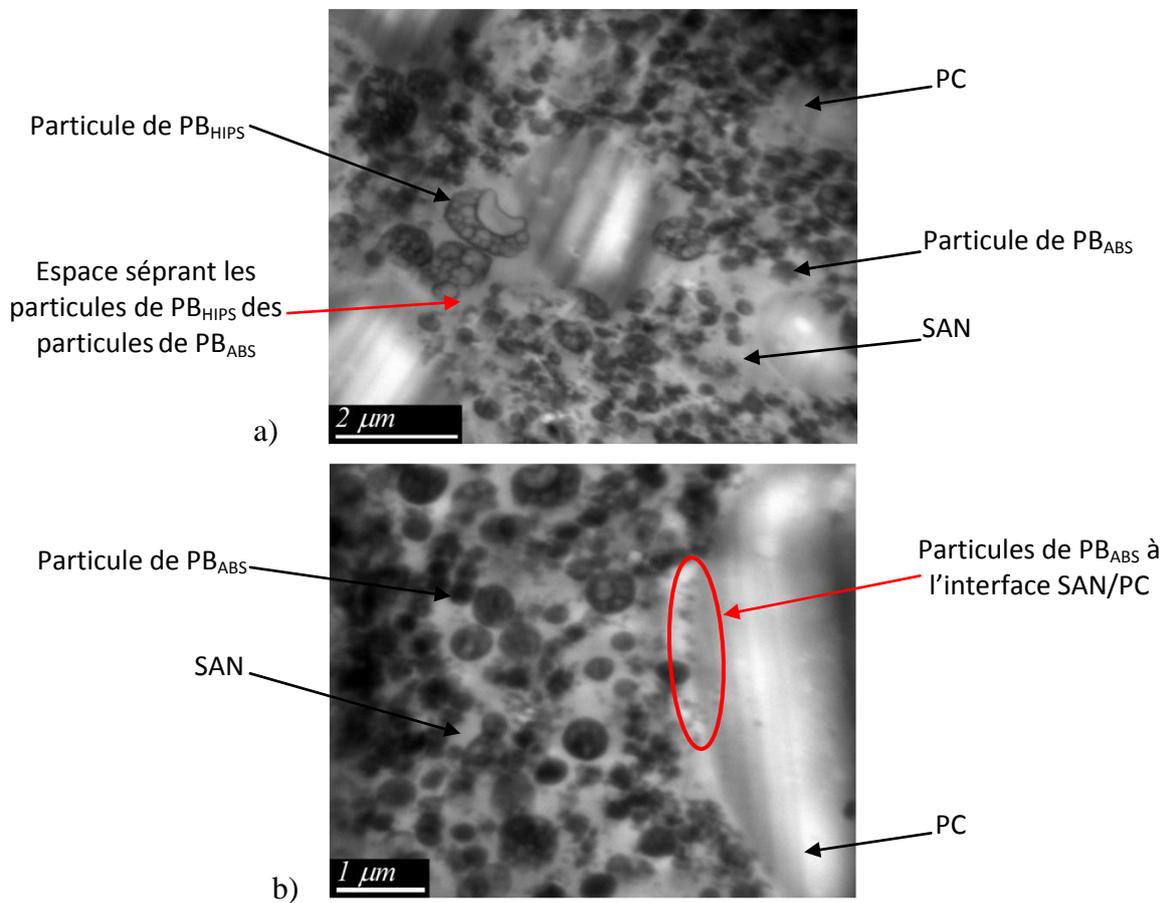


figure III-22 : Micrographies MET du mélange B65/H5/X26-5 a) $\times 20\ 000$ et b) $\times 30\ 000$

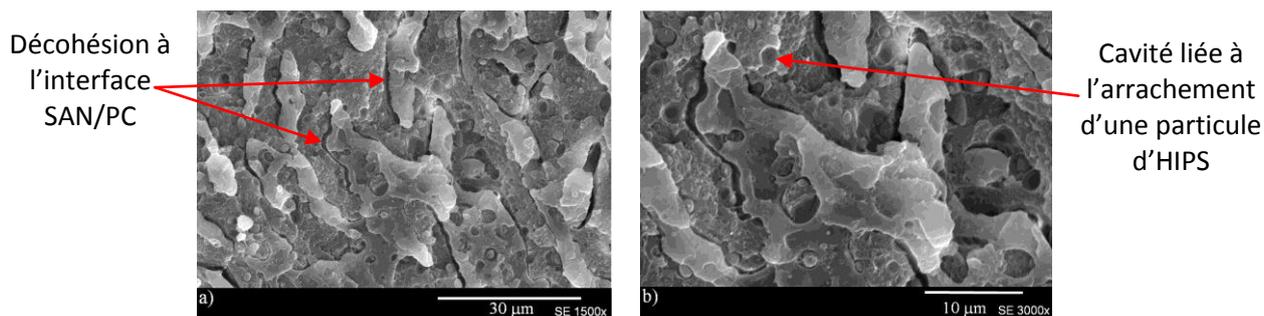
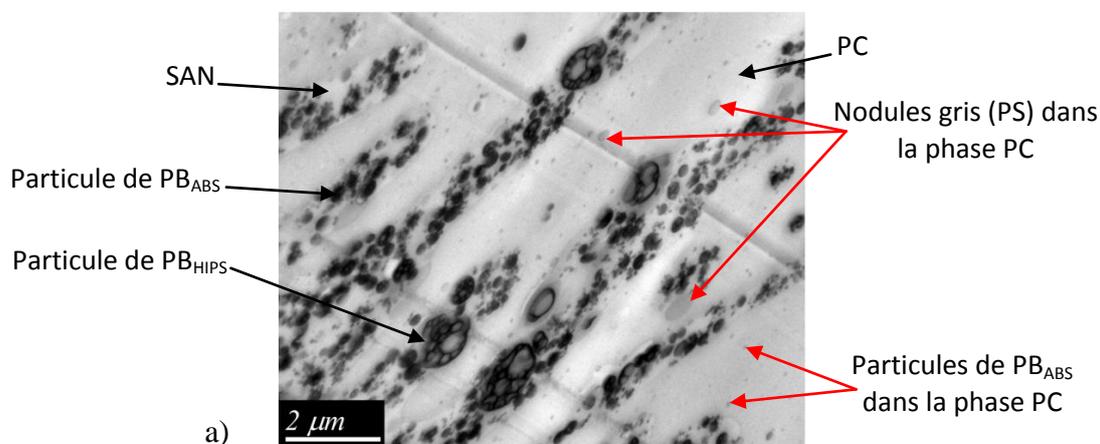


figure III-23 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange B65/H5/X26-5 : a)1500X, b) 3000X

3) Mélange B65/H5/X40-5 (figure III-24 et figure III-25)

La morphologie diffère de celle du mélange B65/H5. Le compatibilisant se localise autour de l'HIPS sous forme de halos gris foncés. L'affinité entre le SAN et le X40 (60% de styrène) est meilleure que l'affinité entre le SAN et le PS. C'est la raison pour laquelle le compatibilisant se place entre le PS et le SAN. Dans la phase PC, le compatibilisant induit la formation de petits nodules gris (figure III-24a et b) et fait migrer les particules de PB_{ABS} dans la phase PC. Le X40 possédant une fonction anhydride maléique peut réagir avec le groupement hydroxyle en fin de chaîne du PC [Zhang *et al.*, 2001], formant ainsi une nouvelle interface PS/X40/PC.

Le faciès de rupture est lisse et ne présente aucune zone de blanchissement. La rupture est fragile. On observe une décohésion entre les phases PC et ABS (figure III-25) ainsi que la présence de particules d'HIPS (0,46 et 2,3µm) sans cohésion avec de la matrice. Les particules inférieures à 0,5µm, sont les particules de PB_{ABS}. Le X40 ne semble pas améliorer la compatibilité entre l'ABS et l'HIPS.



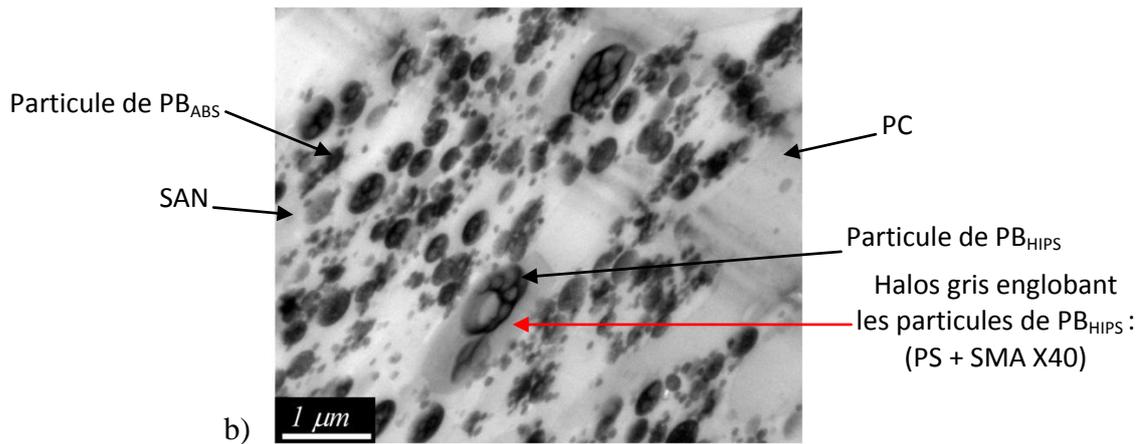


figure III-24 : Micrographie MET du mélange B65/H5/40-5 a) $\times 15\,000$, b) $\times 30\,000$

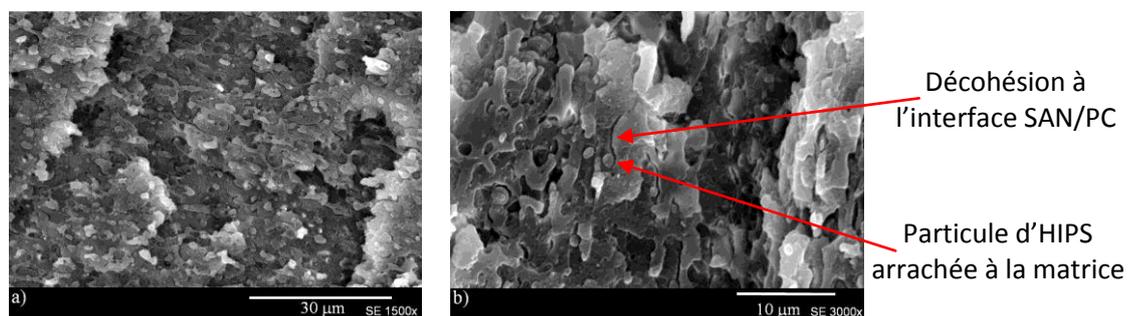


figure III-25 : Morphologie MEB du faciès de rupture du mélange B65/H5/X40-5 : a) 1500X, b) 3000X

4) Mélange B65/H5/MBS (figure III-26 et figure III-27)

Le MBS est un copolymère « core-shell » (cœur/écorce) composé d'un cœur élastomère réticulé (PB) et d'une écorce en PMMA et PS. La taille des particules est comprise entre $0,1\ \mu\text{m}$ et $0,35\ \mu\text{m}$. Après coloration par OsO_4 et RuO_4 , le MBS apparaît sous forme de particules noires. Le MBS s'intercale sous forme de particules sphériques entre les particules de PB de l'HIPS et celles de l'ABS (figure III-26a). Ces observations sont en accord avec Keskkula *et al.* (1987). Ces auteurs montrent en outre que ces particules ont tendance à se loger à l'interface PS/SAN [Keskkula *et al.*, 1987; Wu *et al.*, 1994]. En se logeant à l'interface PS/SAN, le MBS apparaît comme un compatibilisant efficace.

Le faciès de rupture possède une structure cœur/peau et une zone de blanchissement. Cette zone s'étend sur les bords de l'éprouvette. La rupture est donc ductile avec déformation plastique. Dans la zone intermédiaire (figure III-27a), la rupture induit la formation de vides au sein de la matrice, causés par la cavitation des particules du PB_{ABS} . La structure de la zone intermédiaire est fibrillaire avec déchirement ductile. Au niveau du cœur de l'éprouvette (figure III-27b), la rupture engendre un faciès constitué de plusieurs petits paliers dont chaque rebord a subi un déchirement ductile. Des particules d'HIPS (de $0,6$ à $1,5\ \mu\text{m}$) et des cavités

(de 0,6 à 1,7 μm) sont visibles. Dans le mélange sans compatibilisant, la taille de ces particules variait entre 0,4 à 3 μm (figure III-16). Par conséquent, l'action du MBS réduit la taille des particules d'HIPS. De plus, aucune décohésion n'est observée à l'interface SAN/PC. Ces observations démontrent donc l'effet compatibilisant du MBS sur mélange B65/H5.

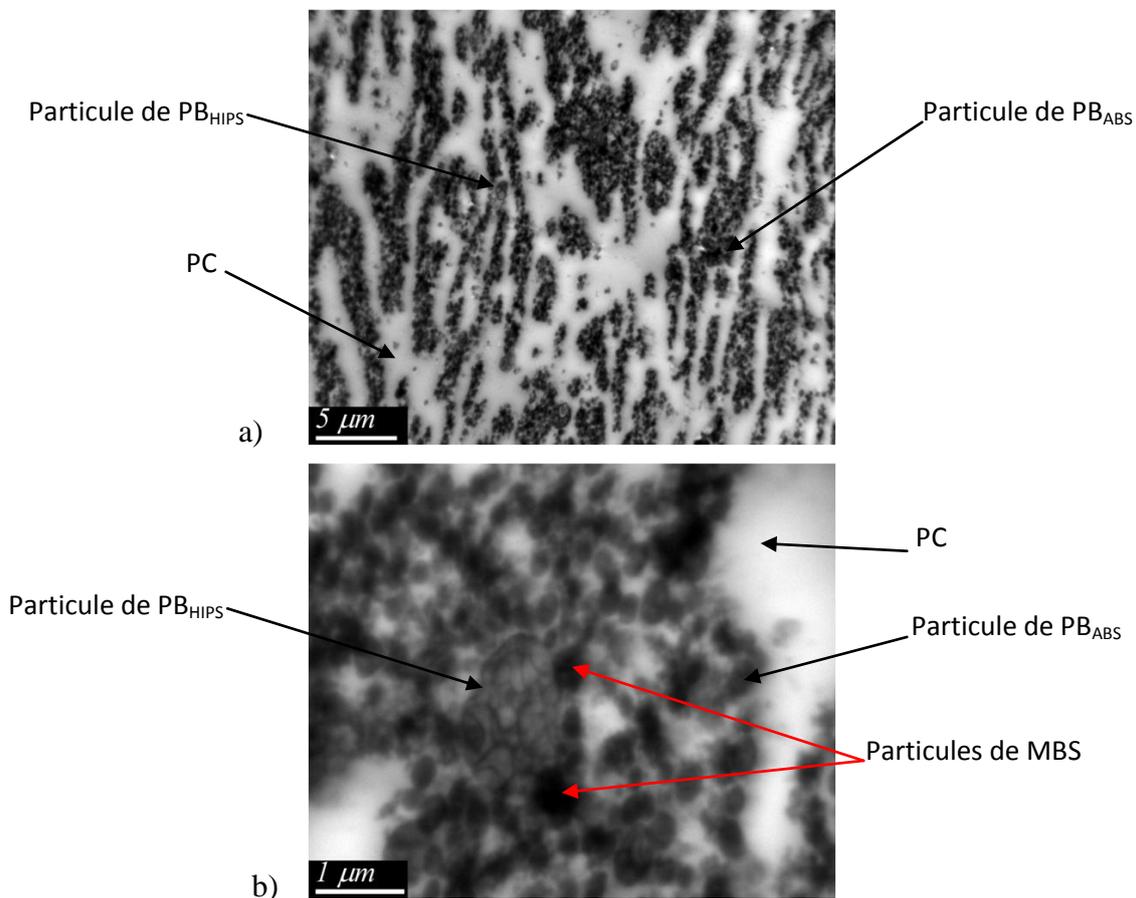


figure III-26 : Micrographies MET du mélange B65/H5/MBS-5 : a) $\times 5\ 000$, b) $\times 30\ 000$

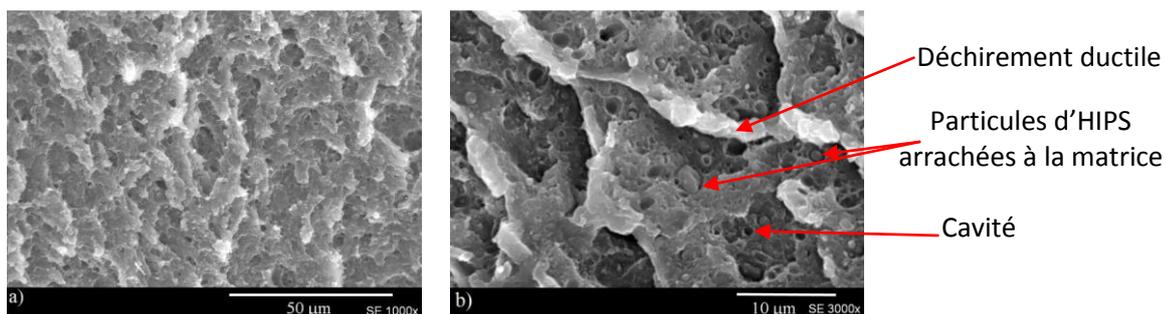


figure III-27 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange B65/H5/MBS-5 : a) zone intermédiaire, b) cœur

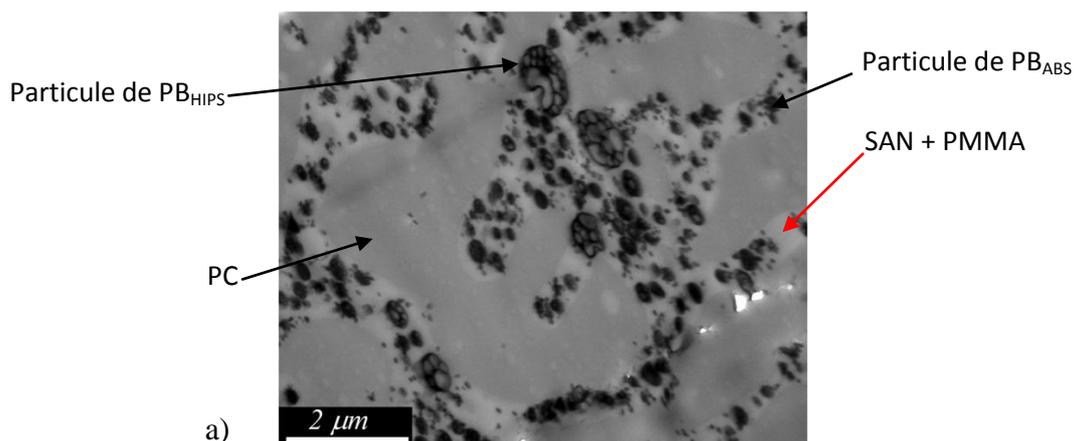
5) Mélange B65/H5/PMMA-5 (figure III-28 et figure III-29)

Le PMMA ne possède ni de double liaison ni de cycle aromatique, il ne sera donc pas coloré. Les particules de PB_ABS sont plus espacées les unes des autres par rapport à celles du

mélange B65/H5 (figure III-10) et sont réparties de manière homogène. Le PMMA et le SAN sont miscibles [Fowler *et al.*, 1987; Li *et al.*, 2002; Rybnicek *et al.*, 2008] alors que le PMMA ne l'est pas avec le PS [Fekete *et al.*, 2005; Naidu *et al.*, 2004]. C'est la raison pour laquelle, la présence de nodules de PS de l'HIPS dans la phase SAN est observée. Néanmoins, ces nodules sont plus petits en présence du PMMA que dans le mélange non compatibilisé. Il semble donc que le PMMA disperse plus finement l'HIPS.

Le faciès de rupture possède une structure cœur/peau avec une zone de blanchissement sur la surface rompue et les bords de l'éprouvette. La rupture est alors ductile.

La morphologie de la zone intermédiaire (figure III-29a) est très proche de celle du mélange sans compatibilisant (figure III-16a). La structure est fibrillaire avec déchirement ductile et présente des cavités provenant de la cavitation des particules de PB_{ABS}. Le cœur du faciès de rupture (figure III-29b et c) présente les mêmes caractéristiques que celles du mélange non compatibilisé (figure III-16b-d). Une décohésion est observée entre la phase ABS et PC avec déchirement ductile de la phase PC. Les particules d'HIPS sans liaison avec la matrice et des vides correspondant à l'arrachement des particules d'HIPS sont nettement observés. Les particules sont plus petites (0,9 et 2,2 μm) que dans le mélange sans compatibilisant. Le PMMA semble donc faciliter la dispersion des particules d'HIPS mais modifie peu le mécanisme de rupture par rapport au mélange non compatibilisé



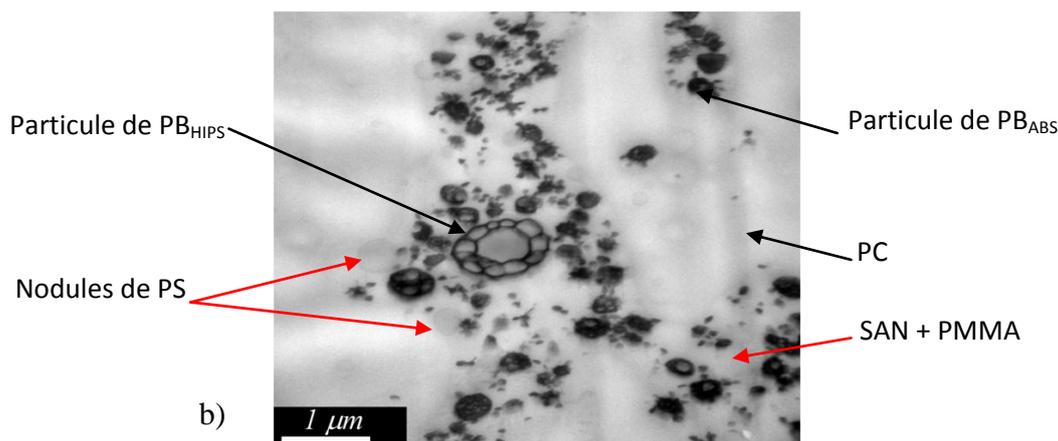


figure III-28 : Micrographie MET du mélange B65/H5/PMMA5 a) $\times 20\ 000$, b) $\times 30\ 000$

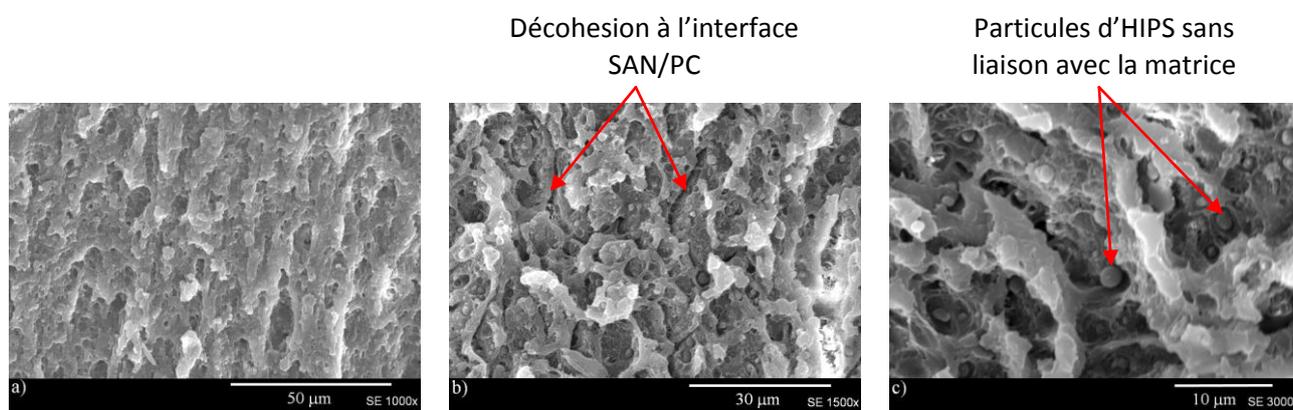


figure III-29 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange B65/H5/PMMA5 : a) zone intermédiaire, b) et c) à cœur.

6) Mélange B65/H5/SMMA-5 (figure III-30 et figure III-31)

Le SMMA contient un cycle aromatique, il est donc coloré par RuO_4 . La morphologie du mélange B65/H5 (figure III-10) est modifiée par l'ajout du SMMA. En effet, certaines particules de PB_{ABS} se retrouvent dans les occlusions du PB_{HIPS} . Les particules de PB_{ABS} possèdent des chaînes de SAN greffées alors que les particules de PB_{HIPS} possèdent des chaînes de PS greffées. Le SMMA possède une fonction styrénique miscible au PS et une fonction MMA miscible au SAN. Cette double fonctionnalité permet au SMMA de se positionner à l'interface PS/SAN. Il n'est pas exclu que ce compatibilisant puisse entraîner la migration des particules de PB_{ABS} dans les occlusions PS du PB_{HIPS} comme le montrent les observations morphologiques.

Le mélange possède un faciès de rupture cœur/peau avec une zone de blanchissement à la fois sur la surface de rupture et sur les bords. La rupture est donc ductile. La morphologie de la zone intermédiaire (figure III-31a) présente une structure fibrillaire provenant de la

déformation par cisaillement et des cavités. La morphologie du cœur (figure III-31b) présente des strates dont le palier est rugueux avec des particules adhérentes à la matrice ainsi que des cavités causées par l'arrachement de certaines d'entre elles. Deux tailles de particules sont identifiables : les plus petites ont un diamètre compris entre 0,2 et 0,7 μm et correspondent aux nodules de PB_{ABS} . Les plus grandes ont un diamètre compris entre 0,8 et 1,9 μm et correspondent aux nodules de PB_{HIPS} .

L'ajout du SMMA permet de réduire le diamètre des particules d'HIPS. Aucune décohésion n'est observée à l'interface SAN/PC. Ces observations démontrent l'effet compatibilisant du SMMA.

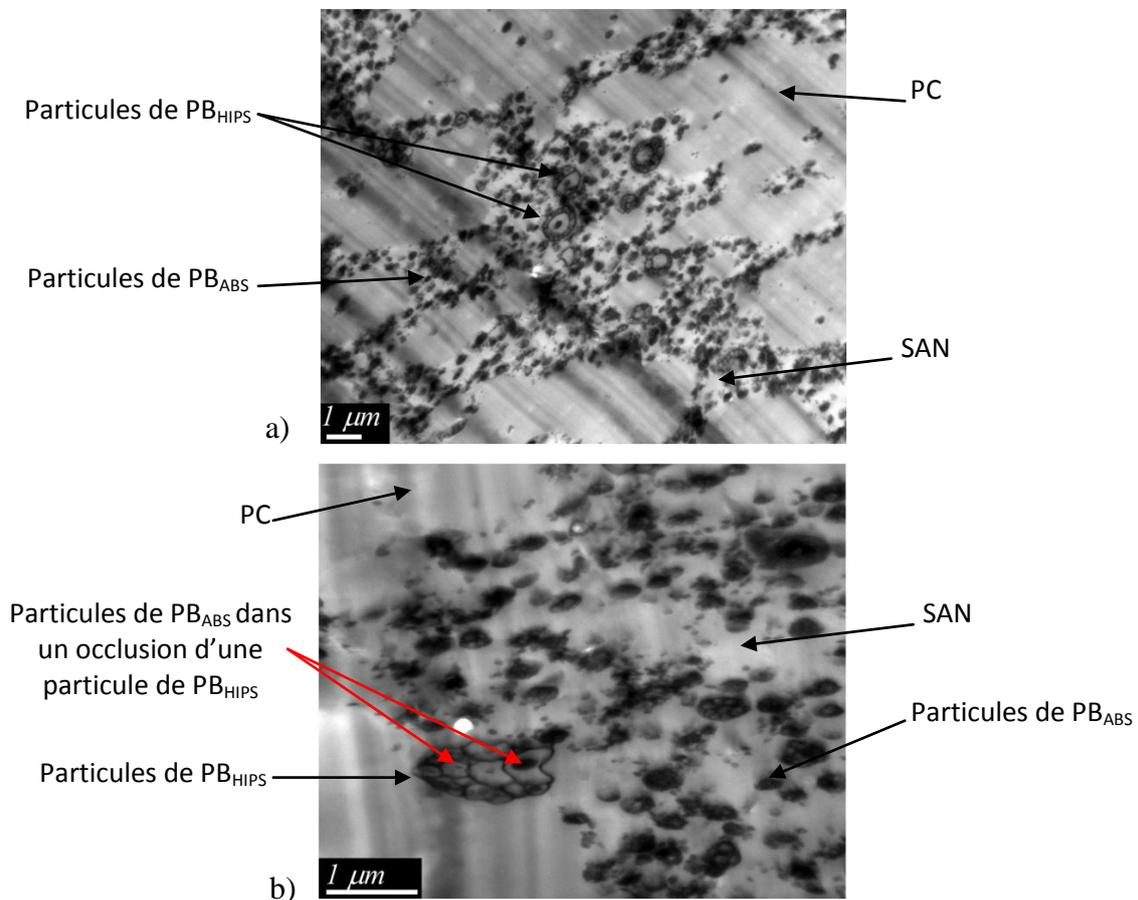


figure III-30 : Micrographies MET du mélange B65/H5/SMMA-5 a) $\times 10\,000$, b) $\times 30\,000$

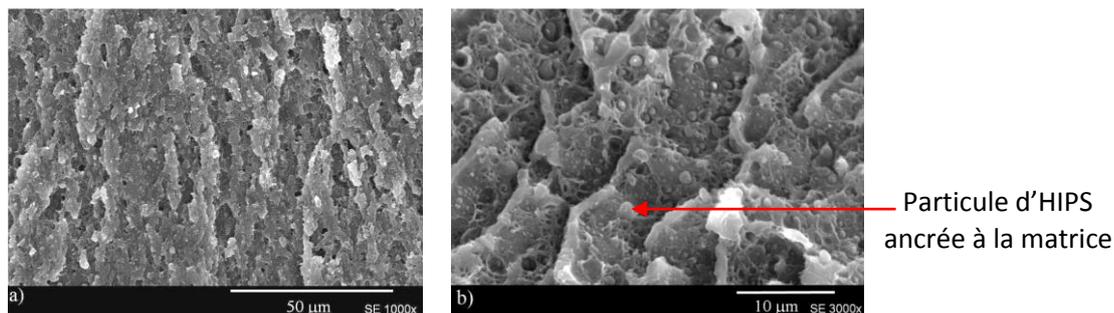


figure III-31 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange B65/H5/SMMA-5 : a) zone intermédiaire, b) cœur

Conclusion partielle

L'ensemble des observations réalisées par microscopie électronique sur chacun de ces mélanges est résumé dans le tableau III-6. Les observations morphologiques permettent de classer les compatibilisants suivant deux catégories.

Les compatibilisants potentiellement efficaces conduisant à une rupture ductile avec déformation plastique, s'intercalant entre les interfaces SAN et PS et diminuant la taille des particules arrachées à la matrice : SMA X09, MBS, PMMA et le SMMA.

Les compatibilisants potentiellement néfastes provoquant une rupture fragile, s'intercalant entre les interfaces SAN/PS mais aussi entre SAN/PC et PS/PC ce qui engendre une décohésion entre toutes ces phases sont SMA X26 et SMA X40.

Observations réalisées par MET et MEB		Effet positif ou négatif sur la résilience
SMA X09	▪ Rupture ductile	+
	▪ Déformation plastique	+
	▪ Structure fibrillaire dans la zone intermédiaire (déformation par cisaillement)	+
	▪ Cavitation des particules de PB	+
	▪ Ancrage des particules d'HIPS à la matrice	+
	▪ Localisation à l'interface SAN/PS	+
MBS	▪ Rupture ductile	+
	▪ Déformation plastique	+
	▪ Structure fibrillaire dans la zone intermédiaire (déformation par cisaillement)	+
	▪ Cavitation des particules de PB	+
	▪ Présence des particules d'HIPS sans liaison avec la matrice	-
	▪ Diminution de la taille des particules d'HIPS	+
▪ Localisation à l'interface SAN/PS sous forme de particules sphériques	+	
PMMA	▪ Rupture ductile	+
	▪ Déformation plastique	+
	▪ Structure fibrillaire dans la zone intermédiaire (déformation par cisaillement)	+
	▪ Cavitation des particules de PB	+
	▪ Décohésion à l'interface SAN/PC	-
	▪ Présence des particules d'HIPS sans liaison avec la matrice	-
	▪ Diminution de la taille des particules d'HIPS	+
▪ Facilite la dispersion des particules de PB _{ABS} et du PS	+	
SMMA	▪ Rupture ductile	+
	▪ Déformation plastique	+
	▪ Structure fibrillaire dans la zone intermédiaire (déformation par cisaillement)	+
	▪ Cavitation des particules de PB	+
	▪ Ancrage de certaines particules d'HIPS à la matrice	+
	▪ Diminution de la taille des particules d'HIPS arrachées	+
▪ Localisation à l'interface SAN/PS et migration des particules de PB _{ABS} .	+	
SMA X26	▪ Rupture fragile	-
	▪ Décohésion à l'interface SAN/PC	-
	▪ Présence des particules d'HIPS sans liaison avec la matrice	-
	▪ Diminution de la taille des particules d'HIPS	+
	▪ Localisation à l'interface SAN/PS et SAN/PC	+ / -
	▪ Migration des particules de PB _{ABS} à l'interface SAN/PC	-
SMA X40	▪ Rupture fragile	-
	▪ Décohésion à l'interface SAN/PC	-
	▪ Présence des particules d'HIPS sans liaison avec la matrice	-
	▪ Diminution de la taille des particules d'HIPS	+
▪ Localisation à l'interface SAN/PS, SAN/PC et PS/PC	+ / - / -	

tableau III-6 : Résumé des observations morphologiques réalisées sur les mélanges B65/H5/Compatibilisant.

III.4.1.2 Résilience des mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté HIPS

Les observations morphologiques ont permis d'identifier les changements liés à l'ajout de compatibilisant et d'estimer la qualité des interactions des différentes phases en présence. L'influence de la teneur et de la nature des compatibilisants sur la résilience du mélange B65/H5 est étudiée dans cette partie. Les essais ont été réalisés en faisant varier la teneur des

compatibilisants à raison de 1, 3 à 5% en masse. Un lien entre morphologie et la résistance au choc Charpy sera établi.

Ces essais permettront de déterminer la nature et la quantité adéquate de compatibilisant à ajouter aux mélanges pour améliorer et stabiliser leur résistance au choc. Afin de faciliter la lecture des graphiques, les points obtenus pour chaque mélange ont été reliés entre eux, même si la tendance ne suit aucune loi connue.

Mélanges B65/H5 avec SMA (X09, X26, X40) (figure III-32)

La figure III-32 représente l'évolution de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B65/H5 en fonction de la nature et de la teneur en SMA. On rappelle que la résilience du mélange B65/H5 est de $25,6 \pm 2,0$ kJ/m².

Le SMA X09 augmente de 32% la résilience du mélange B65/H5 dès son ajout à 1% en masse. Cette augmentation reste constante jusqu'à l'ajout de 5%. Cette augmentation peut s'expliquer par les observations morphologiques montrant un ancrage des particules d'HIPS dans la matrice. Le SMA X09 améliore donc l'adhésion à l'interface SAN/PS ce qui favorise le transfert des contraintes et améliore ainsi la résistance au choc.

L'ajout de SMA X26 diminue la résistance au choc du mélange B65/H5 de 31% pour 5% en masse de compatibilisant ajouté. Cette conclusion est conforme aux observations morphologiques qui révèlent un phénomène de migration des particules de PB_{ABS} vers l'interface PC/SAN lors de l'ajout de SMA X26 diminuant ainsi la proportion de PB dans l'ABS et fragilise l'interface PC/SAN. Ce phénomène induit une décohésion à l'interface PC/SAN facilitant la propagation de la rupture et diminuant ainsi l'énergie absorbée lors du choc Charpy. Ce compatibilisant n'est donc pas adapté à ce mélange.

L'ajout du SMA X40 à 5% en masse entraîne une diminution de la résilience de 68%. Ce résultat confirme les observations morphologiques qui montrent une décohésion à l'interface PC/SAN, SAN/PS et PC/PS ou PC/SMA. L'ajout de SMA X40 fragilise l'adhésion entre ces différentes interfaces expliquant ainsi la diminution de la résistance au choc.

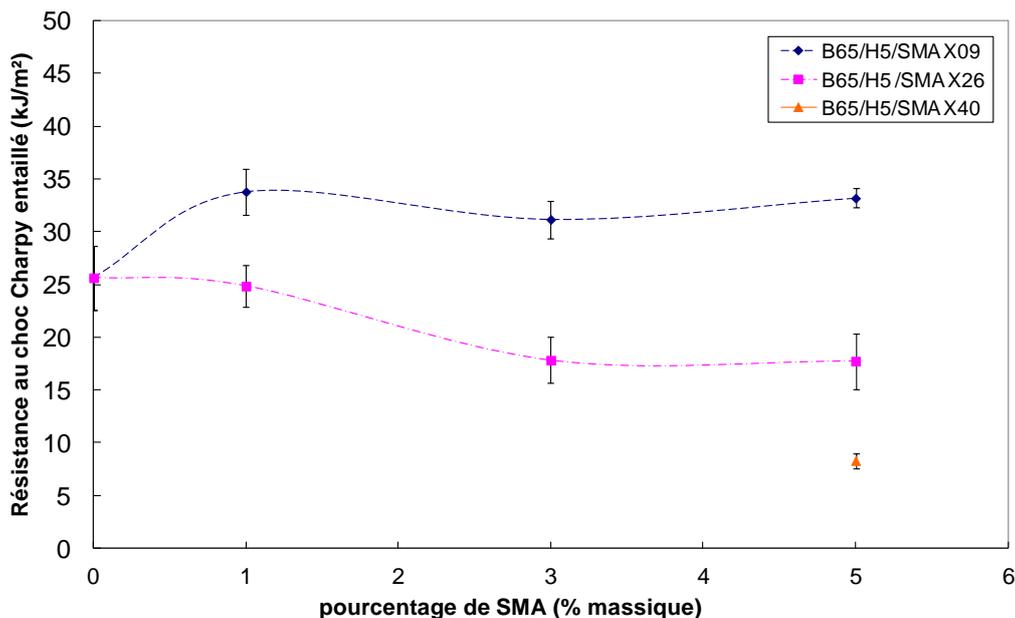


figure III-32 : Evolution de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B65/H5 pour différents types de compatibilisants SMA : SMA X09, SMA X26 et SMA X40 en fonction de leur teneur.

Mélanges B65/H5 avec MBS

La résistance au choc Charpy du mélange B65/H5 n'est améliorée qu'à partir de l'ajout de 3% en masse de MBS (figure III-33). Cette augmentation peut s'expliquer par le changement de la morphologie du mélange. En effet, l'effet compatibilisant du MBS est obtenu lorsqu'il « s'intercale » entre les particules de PB_{HIPS} et les particules de PB_{ABS} facilitant ainsi le transfert de contraintes lors du choc. Le MBS a également un effet de modificateur d'impact grâce à la valeur du diamètre des particules de MBS. En effet, pour que des particules de PB contribuent à l'amélioration de la résistance au choc de l'ABS, celles-ci doivent avoir un diamètre inférieur à 0,3µm. Dans notre cas, les particules de MBS possèdent un diamètre compris entre 0,1 et 0,4 µm. Par conséquent, les particules de MBS participent également à l'absorption d'énergie lors du choc. L'ajout du MBS permet alors d'augmenter le pourcentage de PB « efficace » au sein du mélange et ainsi augmenter l'énergie dissipée lors du choc. Enfin, le MBS contribue à diminuer la taille de particules d'HIPS. Il apparaît donc que le MBS, remplit son rôle de compatibilisant dès un ajout de 3%.

Mélanges B65/H5 avec PMMA

D'après la figure III-33, la résistance au choc du mélange B65/H5 est améliorée dès l'ajout de 1% de PMMA. L'ajout de 5% de PMMA augmente la résistance au choc du B65/H5 de 63%. D'un point de vue morphologique, le PMMA améliore la dispersion des

particules de PB_{ABS} et diminue la taille des nodules de PS dispersée dans la matrice SAN. C'est en diminuant la tension interfaciale entre le SAN et le PS et donc en diminuant la taille des particules de PS que la présence de PMMA contribue à l'amélioration de la résistance au choc Charpy. D'après la figure III-33, l'ajout de 1% de PMMA suffirait à améliorer la résilience.

Mélanges B65/H5 avec SMMA

D'après la figure III-33, la résistance au choc du mélange B65/H5 est améliorée dès l'ajout de 1% de SMMA. L'ajout de 5% augmente la résilience du mélange de 48%. Le SMMA se localise à l'interface PS/SAN et modifie la morphologie du mélange B65/H5. En effet, les particules de PB_{ABS} migrent au sein des occlusions des particules de PB_{HIPS}. Cette adhésion permet à certaines particules d'HIPS de rester ancrées à la matrice et par conséquent de contribuer au mécanisme d'absorption d'énergie. D'après la figure III-33, l'ajout de 1% de SMMA suffirait à améliorer la résilience.

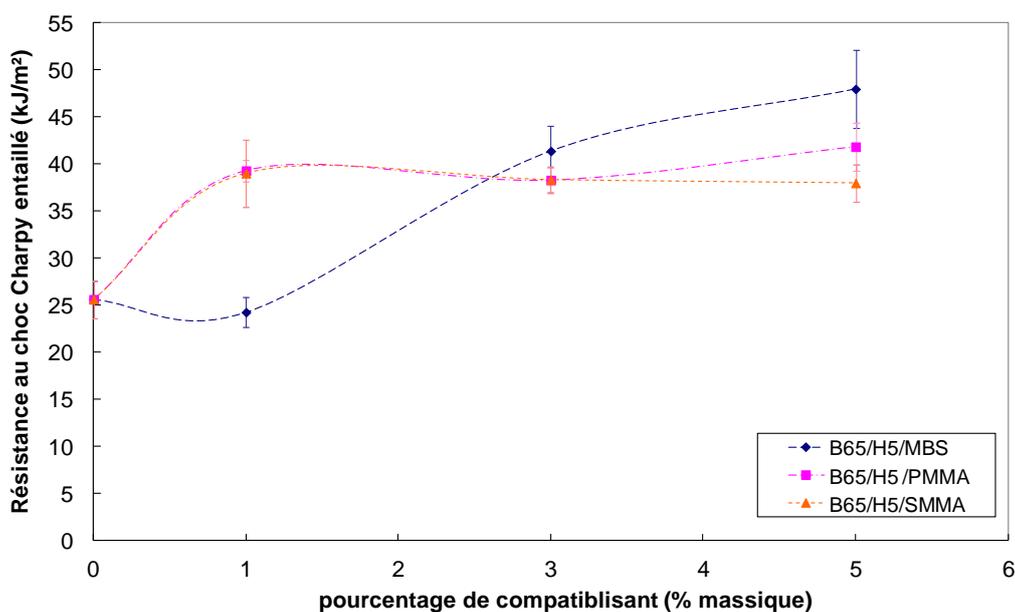


figure III-33 : Evolution de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange ABS-PC/5%HIPS en fonction de la nature et de la teneur du compatibilisant : MBS, PMMA et SMMA

III.4.1.3 Transitions vitreuses dans les mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté HIPS

La mesure par DSC de la température de transition vitreuse (T_g) des mélanges B65/H5/SMA (tableau III-7) montre deux températures de transition vitreuse. Les valeurs de T_g de ces mélanges sont comparées aux T_g du mélange B65/H5.

Le mélange B65/H5 possède deux Tg, l'une à 108°C correspondant à celle de l'ABS et l'autre à 141°C correspondant à la Tg du PC. Les valeurs de ΔTg_{ABS} et ΔTg_{PC} sont calculées suivant les relations :

$$\Delta Tg_{ABS} = Tg_{ABS (B65/H5/Compatibilisant)} - Tg_{ABS (B65/H5)} \quad (\text{Éq. III-1})$$

$$\Delta Tg_{PC} = Tg_{PC (B65/H5/Compatibilisant)} - Tg_{PC (B65/H5)} \quad (\text{Éq. III-2})$$

Quelle que soit la teneur en anhydride maléique (MA) contenue dans le mélange avec compatibilisant, la Tg du PC diminue de 2 à 3°C ce qui peut être considéré comme négligeable. En revanche, d'après la figure III-34, Dès que la teneur en anhydride maléique dépasse 0,8 % quel que soit le SMA, la température de transition vitreuse de l'ABS augmente linéairement vers la Tg du SAN (115°C). D'après la littérature [Wu *et al.*, 1994] et les observations morphologiques réalisées précédemment sur les mélanges B65/H5/SMA (figure III-22 et figure III-24b), l'ajout de SMA engendre une migration des particules de PB_{ABS} à l'interface PC/SAN. Cette migration entraîne une diminution de la teneur en PB dans la phase ABS, augmentant ainsi sa teneur en SAN. On sait, par ailleurs, que le SAN présente un comportement fragile. Ces affirmations sont confirmées par les résultats obtenus en DSC indiquant une augmentation de la teneur en SAN dans le mélange B65/H5/SMA. De même qu'en diminuant la teneur en PB de l'ABS, le SMA X26 et X40 auront tendance à fragiliser l'ABS-PC. Ainsi, certains auteurs ont montré que la diminution de la teneur en PB contenu dans l'ABS d'un mélange ABS/PC (30/70) faisait chuter la résistance au choc [Chiang *et al.*, 1987; Lombardo *et al.*, 1994; Tan *et al.*, 2006; Wildes *et al.*, 1999; Wu *et al.*, 1994].

Mélange	% MA dans le mélange	Tg _{ABS} (°C)	ΔTg_{ABS} (°C)	Tg _{PC} (°C)	ΔTg_{PC} (°C)
B65/H5	0	108		141	
B65/H5/X09-1	0,079	108	0	139	-2
B65/H5/X09-3	0,237	107	-1	138	-3
B65/H5/X26-1	0,257	109	1	139	-2
B65/H5/X09-5	0,396	108	0	138	-3
B65/H5/X26-3	0,77	110	2	138	-3
B65/H5/X26-5	1,28	112	4	138	-3
B65/H5/X40-5	1,98	114	6	139	-2

tableau III-7 : Transition vitreuse des mélanges B65/H5/ SMA en fonction de la nature et de la teneur en SMA et en fonction du pourcentage d'anhydride maléique présent dans le mélange.

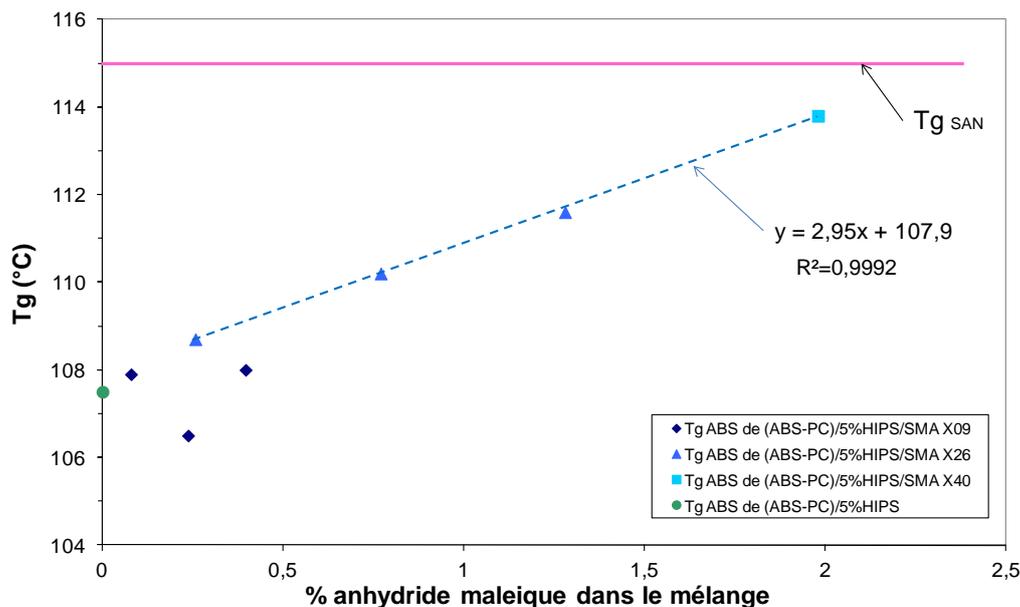


figure III-34 : Evolution de la température de transition vitreuse de l'ABS dans le mélange ABS-PC/5% HIPS/SMA en fonction du pourcentage d'anhydride maléique contenu dans le mélange.

Avec les autres compatibilisants, les mélanges B65/H5/Compatibilisant (tableau III-8) montrent aussi deux températures de transition vitreuse. En présence du MBS, PMMA et SMMA, La Tg de l'ABS n'est quasiment pas modifiée et celle du PC diminue de 2 à 3°C. Ces essais n'apportent pas d'information complémentaire au vu des valeurs mesurées des Tg.

Mélange	Tg _{ABS} (°C)	ΔTg _{ABS} (°C)	Tg _{PC} (°C)	ΔTg _{PC} (°C)
B65/H5	108		141	
B65/H5/MBS-5	107	-1	139	-2
B65/H5/PMMA-5	108	0	139	-2
B65/H5/SMMA-5	107	-1	138	-3

tableau III-8 : transition vitreuse des mélanges B65/H5/5%Compatibilisant.

III.4.2 Influence de la compatibilisation sur les propriétés de mélanges ABS-PC contenant l'impureté PP

III.4.2.1 Morphologie des mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté PP par MEB et MET

L'étude morphologique a été réalisée uniquement sur des éprouvettes d'ABS-PC contenant 5% d'impureté et 5 ou 8% de compatibilisant par MET sur des coupes ultrafines colorées par OsO₄ et RuO₄ et par MEB selon la surface du *faciès de rupture* d'une éprouvette injectée.

Le PP ajouté à l'ABS-PC se localise préférentiellement dans la phase SAN du mélange sous forme de nodules. D'après les observations réalisées sur le faciès de rupture du

mélange B65/PP5 (figure III-16), l'adhésion entre le PP et le SAN est faible, le compatibilisant aura pour objectif d'améliorer l'adhésion entre ces deux phases. Le mélange B65/PP5 a été compatibilisé avec l'EMA, le GMA, le SBM et le PP-g-MA. Les faciès de rupture de tous ces mélanges vont être décrits dans cette partie et comparés au faciès de rupture du mélange avec l'impureté PP non compatibilisé (§ III.3.1).

1) Mélange B65/PP5/EMA-5 (figure III-35)

Le mélange B65/PP5/EMA-5 possède une rupture ductile et une structure cœur/peau. La morphologie du faciès de rupture est représentée sur la figure III-35. Dans la zone intermédiaire (figure III-35a), la structure est fibrillaire et contient autant de vides que pour le mélange non compatibilisé. La morphologie du cœur (figure III-35b) présente toujours autant de particules arrachées dont le diamètre varie de 1,5 à 6 μm . Les particules de ce mélange ont un diamètre beaucoup plus grand que celles du mélange B65/PP5 (0,7 à 2,8 μm). La présence de l'EMA se traduit par l'augmentation de la taille des particules dispersées dans la matrice. Néanmoins, les particules sont maintenant liées à la matrice (figure III-35b).

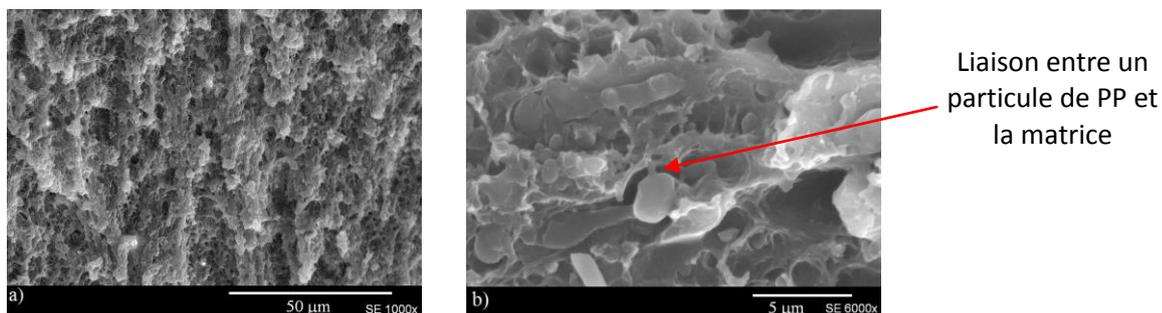


figure III-35 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange B65/PP5/EMA5 : a) zone intermédiaire ; b) cœur

2) Mélange B65/PP5/EMA-8 (figure III-36 et figure III-37)

Seul le mélange B65/PP5/EMA8 a été observé au MET (figure III-36). L'EMA, ne possédant ni double liaison C=C, ni cycle aromatique, n'est pas coloré. La phase EMA est localisée à l'interface entre le PP et le SAN (figure III-36). L'EMA a tendance à « éliminer » l'interface PP/SAN en englobant la phase PP. La phase EMA a plus d'affinité avec le SAN qu'avec le PP car il possède une fonction acrylate de méthyle miscible au SAN. En se plaçant à l'interface, la phase EMA diminue la tension interfaciale.

L'ajout de 3% supplémentaire d'EMA en masse par rapport au mélange B65/PP5/EMA-5 ne modifie pas la structure de la zone intermédiaire. La structure fibrillaire est toujours présente avec autant de cavités (figure III-37).

En revanche, la présence de 8% en masse d'EMA induit une modification de la forme et de la taille des particules. Celles-ci sont désormais plus allongées (13 à 20 μm). L'augmentation de leur taille est due à l'ajout d'EMA qui vient les englober. De plus, les particules coalescent et certaines sont liées à la matrice (figure III-37c). On peut supposer que ce phénomène de coalescence permettra de minimiser l'énergie interfaciale en réduisant la surface de contact entre les deux matériaux. Localement, des décohésions entre l'ABC et les particules PP enrobées par l'EMA apparaissent.

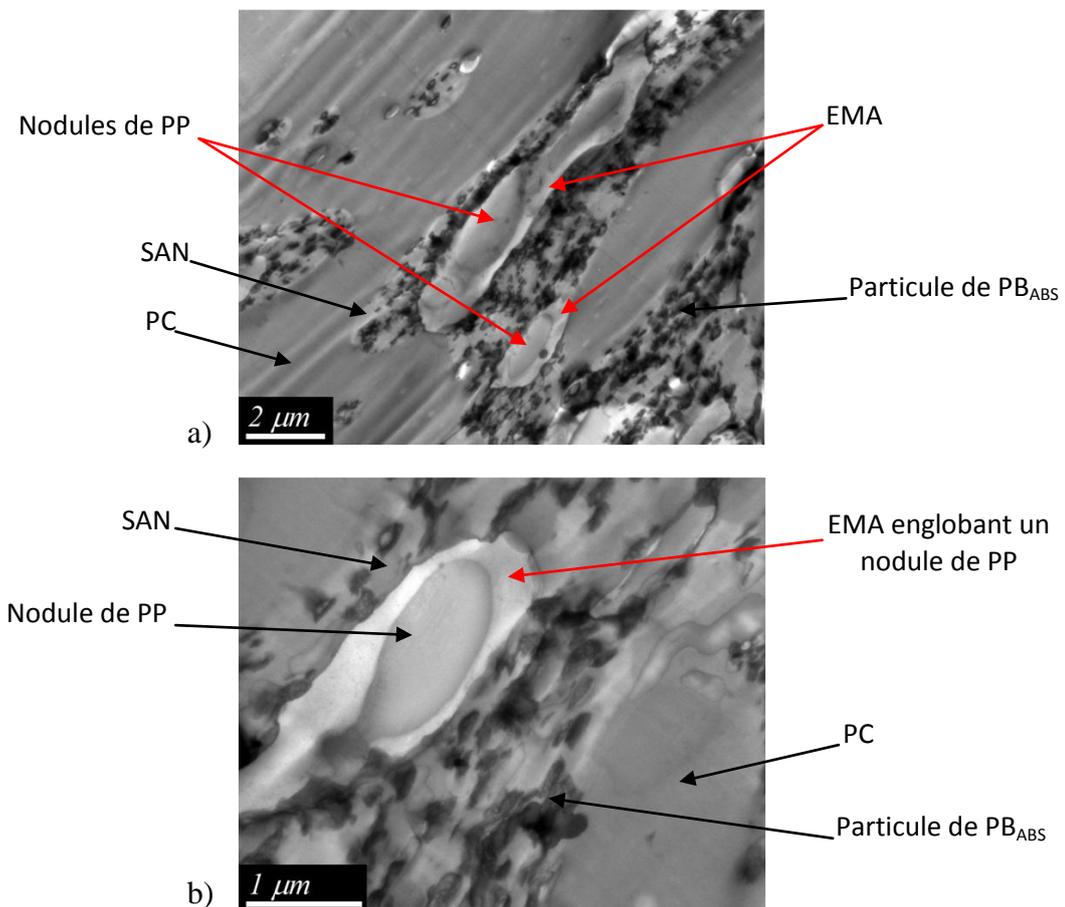


figure III-36 : Micrographies MET du mélange B65/PP5/EMA8 a) $\times 12\ 000$, b) $\times 40\ 000$

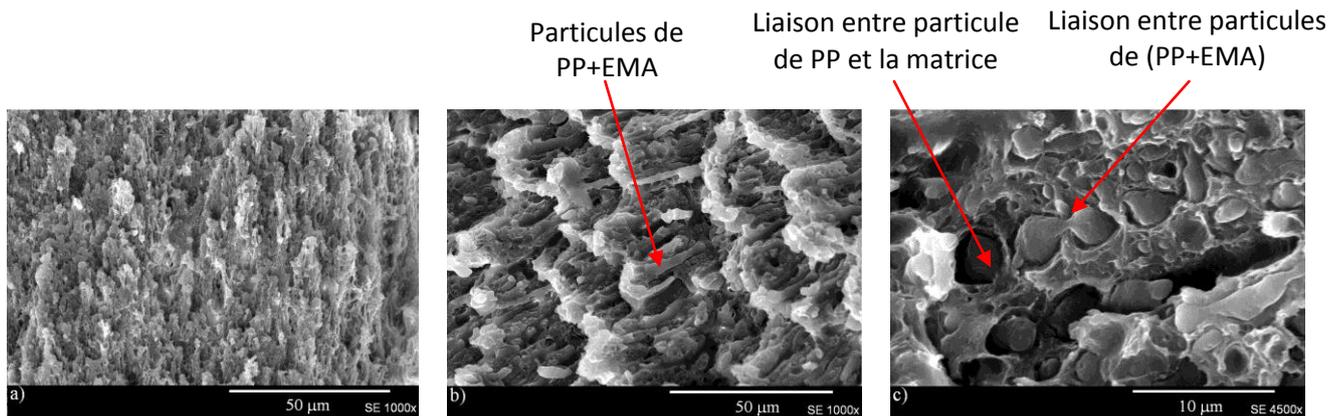


figure III-37 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange B65/PP5/EMA-8 : a) zone intermédiaire ; b) et c) cœur

3) Mélange B65/PP5/GMA-5 (figure III-38)

La morphologie de la zone intermédiaire est fibrillaire et les cavités sont toujours présentes (figure III-38a). A cœur, le faciès de rupture se présente sous forme de strates (figure III-38b). On constate également la présence de particules et de cavités causées par l'arrachement de celles-ci (figure III-38c). Les particules sont de deux formes différentes l'une sphérique et l'autre allongée probablement en raison de la coalescence de plusieurs particules. Ces particules ont un diamètre compris entre 0,9 et 3,6μm.

L'ajout du GMA provoque l'augmentation de la taille des particules de PP ainsi que leur coalescence. Néanmoins, aucune liaison entre les particules et la matrice n'est visible, ce qui laisse penser que le GMA a peu d'effet compatibilisant.

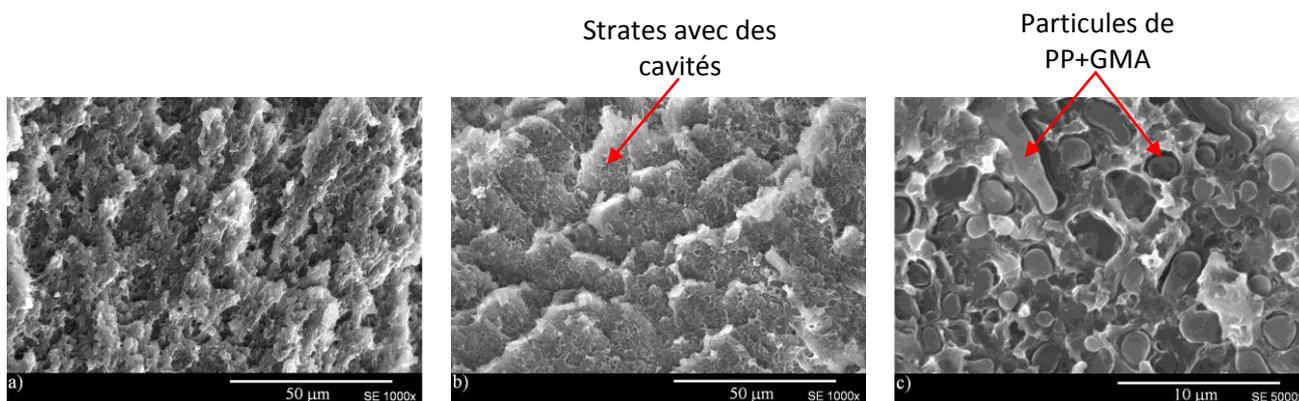


figure III-38 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange B65/PP5/GMA-5 : a) zone intermédiaire ; b) et c) cœur

4) Mélange B65/PP5/PP-g-MA-5 (figure III-39)

Le faciès de rupture possède une structure cœur/peau avec blanchissement. La structure de la zone intermédiaire est fibrillaire avec des cavités comme celles du mélange B65/PP5 (figure III-17a). Les particules ellipsoïdales à cœur présentent une granulométrie supérieure à celles du mélange non compatibilisé (0,5 et 6 μm). Elles présentent une mauvaise cohésion avec la matrice. L'ajout du PP-g-MA semble donc influencer sur la taille des particules de PP. Ces observations laissent penser que le PP-g-MA a peu d'effet compatibilisant.

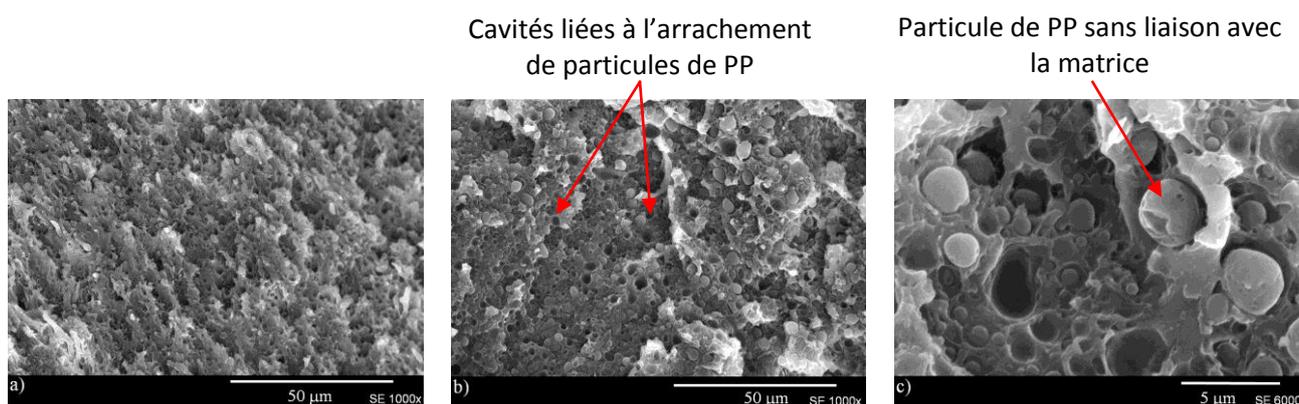


figure III-39 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange B65/PP5/PP-g-MA5 : a) zone intermédiaire, b) et c) cœur.

5) Mélange B65/PP5/SBM-5 (figure III-40)

La rupture du mélange B65/PP5/SBM-5 est fragile et le faciès est lisse sans blanchissement. Les micrographies révèlent la présence de particules et de vides à la surface de l'éprouvette. La taille des particules de PP arrachées à la matrice a légèrement diminué en présence du SBM (0,6 à 2 μm). Ce compatibilisant a peu d'influence sur la morphologie du faciès de rupture. Ces observations démontrent une inefficacité probable du compatibilisant.

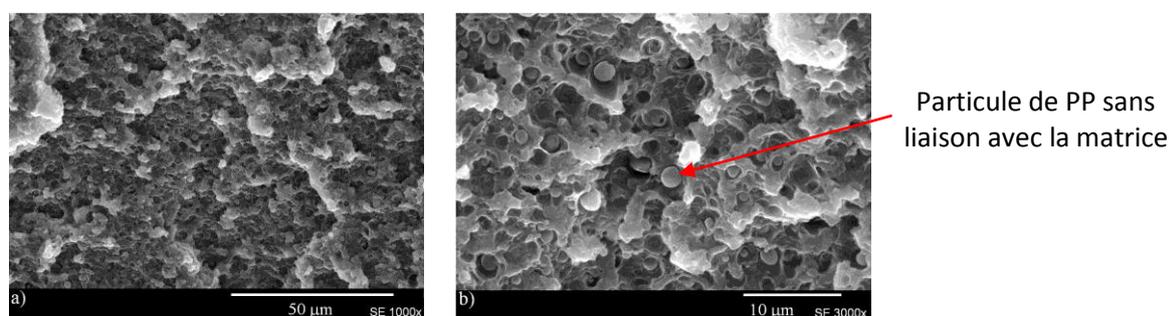


figure III-40 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange B65/PP5/SBM5 : a) et b) cœur.

Conclusion partielle

L'ensemble des observations est résumé dans le tableau suivant (tableau III-9). Les observations morphologiques permettent de classer les compatibilisants suivant trois catégories. Les compatibilisants « potentiellement efficaces » conduisant à une rupture ductile avec déformation plastique, s'intercalant entre les interfaces SAN et PP en englobant les nodules de PP et formant des liaisons entre les particules de PP et la matrice : 8% EMA. Les compatibilisants « sans effet ou neutres » provoquant une rupture ductile avec déformation plastique, se localisant à l'interface SAN/PP générant une augmentation de la taille des particules arrachées à la matrice mais ne créant aucune liaison avec celle-ci : GMA et PP-g-MA. Les compatibilisant « potentiellement néfastes » provoquant une rupture fragile et une décohésion à l'interface SAN/PP : SBM.

	Observations réalisées par MET et MEB	Effet positif ou négatif sur la résilience
EMA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rupture ductile ▪ Déformation plastique ▪ Structure fibrillaire dans la zone intermédiaire ▪ Présence de cavités ▪ Augmentation de la taille des particules arrachées et coalescence ▪ Liaison entre particules de PP et la matrice ▪ Enrobage du PP par l'EMA ▪ Localisation à l'interface SAN/PP 	<p style="text-align: center;">+ + + - - / + + + +</p>
GMA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rupture ductile ▪ Déformation plastique ▪ Structure fibrillaire dans la zone intermédiaire ▪ Présence de cavités ▪ Augmentation de la taille des particules arrachées ▪ Décohésion entre particules de PP et la matrice ▪ Localisation à l'interface SAN/PP 	<p style="text-align: center;">+ + + - - - +</p>
PP-g-MA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rupture ductile ▪ Déformation plastique ▪ Structure fibrillaire dans la zone intermédiaire ▪ Présence de cavités ▪ Augmentation de la taille des particules arrachées ▪ Décohésion entre particules de PP et la matrice 	<p style="text-align: center;">+ + + - - -</p>
SBM	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Rupture fragile ▪ Présence de cavités ▪ Faible diminution de la taille des particules de PP arrachées ▪ Décohésion entre particules de PP et la matrice 	<p style="text-align: center;">- - + -</p>

tableau III-9 : Résumé des observations morphologiques sur les mélanges B65/PP5/Compatibilisant (à 8% pour EMA et à 5% pour le GMA, PP-g-MA et SBM)

III.4.2.2 Résilience des mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté PP

Les observations morphologiques ont permis d'identifier, d'un point de vue qualitatif, les changements liés à l'ajout de compatibilisant et d'estimer la qualité des interactions des différentes phases en présence. L'influence de la *teneur* et de la *nature* du compatibilisant sur la résilience des mélanges B65/PP5 est présentée ici. Un lien entre les observations morphologiques et les mesures de résistance au choc Charpy sera également établi. Les protocoles utilisés et les objectifs sont identiques à ceux décrits dans le § III.4.1.2.

Mélanges B65/PP5 avec EMA (figure III-41)

La résistance au choc du mélange B65/PP5 est légèrement améliorée (+14%) par l'addition de 8% d'EMA (figure III-41). Cette amélioration peut s'expliquer par la présence de l'EMA entre l'interface PP/SAN venant englober entièrement les particules de PP ainsi que par un phénomène de coalescence entre les particules. Cela a pour effet de minimiser l'énergie d'interface. L'augmentation de la taille des particules arrachée laisse supposer que la rupture s'est produite entre l'interface SAN/EMA moins défavorable que l'ancienne interface SAN/PP.

Mélanges B65/PP5 avec GMA, PP-g-MA ou SBM

Globalement, l'ajout des composés tels que le GMA, PP-g-MA ou SBM au mélange B65/PP5 diminue la résistance au choc Charpy (figure III-41). Le GMA et PP-g-MA provoquent une augmentation de la taille des particules. Comme pour l'EMA, le GMA et le PP-g-MA viendraient se positionner à l'interface SAN/PP. Néanmoins, le PP-g-MA et le GMA possèdent respectivement un groupe anhydride maléique et un groupe époxy susceptibles de réagir avec le PC et ayant peu d'affinité avec l'ABS. Ces composés n'améliorent donc pas l'adhésion entre le PP et le SAN. En ce qui concerne le SBM, celui-ci diminue la taille des particules dispersées mais conduit à une rupture fragile d'où la chute de la résilience.

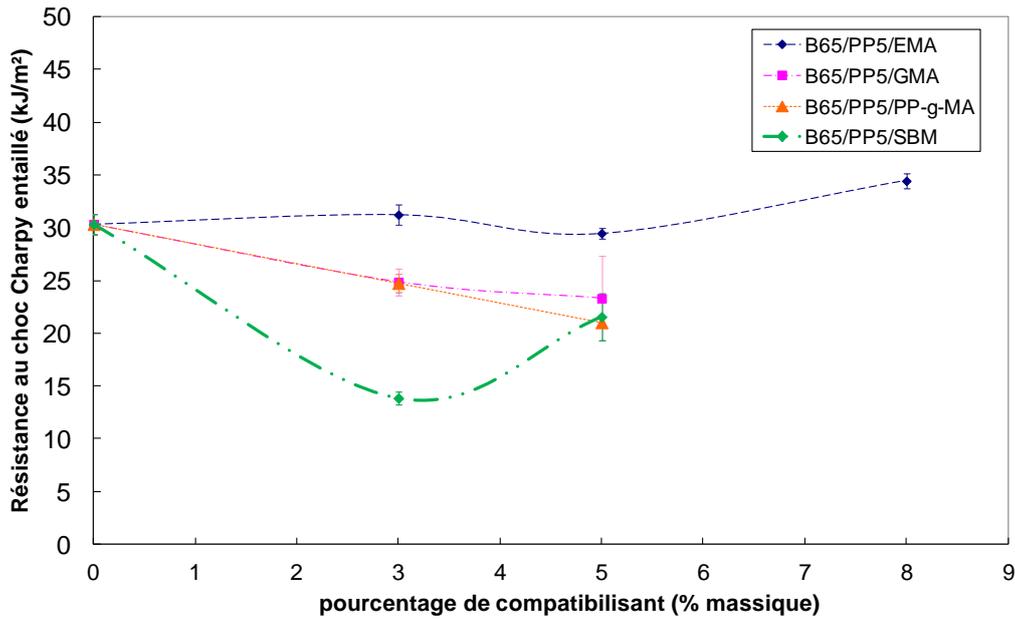


figure III-41 : Evolution de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange ABS-PC/5%PP en fonction de la nature et de la teneur du compatibilisant : EMA, GMA, PP-gMA et SBM

III.4.2.3 Transitions vitreuses dans les mélanges compatibilisés ABS-PC avec l'impureté PP

La mesure de la température de transition vitreuse (T_g) par DSC des mélanges B65/PP5/Compatibilisant montre deux T_g et une température de fusion du PP. La $T_{g_{ABS}}$ augmente de 2°C et la $T_{g_{PC}}$ augmente de 1 à 3°C par rapport au mélange ABS-PC/5%PP. Ces variations sont négligeables et n'apportent aucune information supplémentaire.

Mélange	Référence	$T_{g_{ABS}}$ ($^\circ\text{C}$)	$\Delta T_{g_{ABS}}$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{g_{PC}}$ ($^\circ\text{C}$)	$\Delta T_{g_{PC}}$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{f_{PP}}$ ($^\circ\text{C}$)
(ABS-PC)/5%PP	B65/PP5	107		141		163
(ABS-PC)/5%PP/5%EMA	B65/PP5/EMA-5	109	2	141	0	163
(ABS-PC)/5%PP/8%EMA	B65/PP5/EMA-8	109	2	142	1	163
(ABS-PC)/5%PP/5%GMA	B65/PP5/GMA-5	109	2	142	1	162
(ABS-PC)/5%PP/5%SBM	B65/PP5/SBM-5	109	2	138	3	163

tableau III-10 : Transitions vitreuses des mélanges ABS-PC/5%PP/Compatibilisant.

III.5 Conclusion

Il a été montré que l'étape de recyclage (extrusion/injection) de mélange d'alliages ABS-PC commerciaux vierges ne perturbe ni les propriétés mécaniques ni la morphologie dans le cas où la teneur en PC avoisine les 70% (± 10) en masse. L'ABS-PC est donc « recyclable ».

L'étude de la présence d'une impureté polymère dans un alliage ABS-PC semble montrer deux comportements distincts liés à la miscibilité de celle-ci avec l'une des phases de l'alliage :

- *L'inclusion d'une impureté « miscible » ou « compatible » (ABS ou PC) semble avoir peu d'impact négatif sur les propriétés mécaniques et sur la modification de la morphologie. Le mécanisme de rupture lors du choc est très peu modifié. Ces impuretés peuvent donc être tolérées par l'ABS-PC à hauteur de 3% en masse pour l'ABS et de 5% en masse pour le PC.*
- *L'inclusion d'une impureté non miscible (HIPS ou PP) dégrade les propriétés mécaniques et modifie la morphologie. Le mécanisme de rupture lors du choc est perturbé par la présence des ces impuretés non miscibles situées dans la phase ABS et sans aucune adhésion à la matrice. C'est cette mauvaise adhésion impureté/matrice qui est responsable de la diminution des propriétés mécaniques, en particulier la résilience. Un compatibilisant devra être ajouté pour contre balancer l'effet néfaste de ses impuretés.*

Il a été montré que l'amélioration de la résistance au choc de l'ABS-PC/impureté par l'ajout de compatibilisant est intimement liée à la modification de la morphologie et à la nature de l'adhésion aux interfaces entre les deux polymères. Un compatibilisant dit « efficace » permet de renforcer cette adhésion. Ainsi, l'étude des propriétés morphologiques, mécaniques (aux chocs) et thermiques a permis d'établir une relation entre la morphologie (à l'échelle macroscopique (observation du faciès à l'œil nu) et microscopique (MEB et MET)), les propriétés aux chocs et dans certain cas les propriétés thermiques.

L'étude des propriétés morphologiques a permis de montrer que l'addition d'un compatibilisant aux mélanges ABS-PC/impureté, quelle que soit son efficacité, modifie d'une part la morphologie à l'échelle micrométrique et d'autre part le faciès de rupture. Les résultats obtenus montrent que les compatibilisants les plus efficaces se positionnent à l'interface SAN/impureté et possèdent une affinité avec les deux polymères. Le compatibilisant ne doit toutefois pas modifier les autres interfaces (PC/SAN).

Pour les mélanges pollués par l'HIPS, les observations morphologiques montrent que le SMA X09, le MBS et le SMMA viennent se positionner à l'interface SAN/PS. Le PMMA, quant à lui améliore la dispersion des particules de PB_{ABS} et diminue la taille des particules

dispersées de PS. Ces quatre compatibilisants répondent aux objectifs de compatibilisation, ils sont donc considérés comme efficaces et rehaussent la résistance au choc du mélange ABS-PC/HIPS. En revanche, les observations morphologiques montrent que le SMA X26 et SMA X40 engendrent une migration des particules de PB_{ABS} vers l'interface SAN/PC, provoquant une fragilisation de l'adhésion interfaciale SAN/PC. Ces résultats sont confirmés par les essais thermiques révélant une augmentation de la phase SAN dépourvue de PB, par l'augmentation de la T_g de l'ABS, plus fragile que l'ABS. Par la suite, les compatibilisants utilisés pour l'HIPS seront le MBS, le PMMA et le SMMA.

Pour les mélanges pollués par le PP, Les observations morphologiques révèlent que la taille des particules arrachées augmente en présence de l'EMA, du GMA et du PP-g-MA. Cela signifie que ces compatibilisants se logent à l'interface SAN/PP mais seul l'EMA améliore l'adhésion entre les deux polymères et la résistance au choc (pour 8% d'EMA). Cette amélioration peut s'expliquer par la présence de liaison entre la matrice et l'impureté compatibilisé. La présence du SBM diminue la taille des particules de PP mais n'améliore pourtant pas la résistance aux chocs. Dans ces conditions de mise en œuvre, seul 8% EMA peut être utilisé comme compatibilisant.

- Chapitre IV -

Mise en place d'un procédé de recyclage robuste sur différents mélange ABS-PC vierges ou recyclés

IV.1 Introduction

L'objectif de cette thèse consiste à mettre en place un procédé de mise en œuvre robuste afin de recycler de l'ABS-PC issu de carters d'ordinateurs. Afin d'atteindre un tel résultat, il est nécessaire d'optimiser les paramètres de mise en œuvre qui conduiront à l'obtention d'un matériau aux propriétés mécaniques stables malgré la fluctuation du gisement.

En règle générale, la détermination d'un optimum nécessite la réalisation d'une quantité importante d'essais. Afin de *réduire le nombre d'essais, la méthode des plans d'expériences* a été utilisée. Cette méthode permet d'obtenir un modèle polynomial reliant la résistance au choc du mélange aux paramètres de mise en œuvre.

Dans une première partie, nous déterminerons les *paramètres d'injection* (température d'injection, vitesse d'injection et pression d'injection) sur un mélange *ABS-PC/5% d'impureté HIPS* permettant de *masquer la présence de cette impureté* et d'obtenir la *résistance au choc optimale*. Ce travail permettra d'établir un lien entre *la résistance au choc* et les *paramètres d'injection*.

La morphologie d'un mélange de polymères partiellement miscibles dépend fortement de la technique et des paramètres de mise en œuvre [Favis, 2000; Li, 2004a; Li *et al.*, 2005; Li, 2004b; Namhata, 1999; O-Charoen *et al.*, 2008; Ulcer, 1996; Zhong, 2005]. Un *lien entre les paramètres de mise en œuvre et la morphologie* du mélange B65/H5 peut être déterminé. Nous essayerons également de comprendre les *liens qui existent entre la morphologie et la résistance au choc*.

Dans une seconde partie, nous *vérifierons* que les paramètres de mise en œuvre déterminés dans la partie précédente *peuvent être appliqués* aux mélanges : i) *ABS-PC/5%PP (B65/PP5)* ii) *ABS-PC/5%PP/Compatibilisant (B65/PP5/Compatibilisant)* ; iii) *un ABS-PC vierge avec un retardateur de flamme (Bayblend FR 3008HR)*.

Et enfin, dans une troisième partie, un plan d'expériences sera défini et appliqué sur un *mélange d'ABS-PC (30-70) issus du gisement réel de DEEE* mis à notre disposition *contenant des retardateurs de flamme* afin de déterminer les *paramètres d'extrusion et d'injection* permettant d'atteindre la valeur maximale de la *résistance au choc*. Les effets de chaque

paramètre sur la variation de la résilience seront discutés, notamment la *température* et la *vitesse de la vis d'extrusion* et la *température et la vitesse d'injection*.

IV.2 Optimisation des paramètres d'injection du mélange ABS-PC vierge contenant une impureté HIPS

L'un des objectifs développés dans le chapitre III consiste à étudier l'impact des impuretés polymères sur les propriétés mécaniques et morphologiques de l'ABS-PC. L'un des résultats de cette étude indique que l'HIPS est l'impureté qui a le plus d'impact (négatif) sur la résistance au choc. L'une des solutions que nous avons étudiée pour palier la perte de résilience est l'ajout d'un compatibilisant adapté afin d'améliorer l'adhésion entre les phases de chaque composé.

Nous vérifierons si la mise en œuvre, et plus particulièrement les paramètres d'injection, ont une influence sur la résilience. Un plan d'expériences est réalisé. En fonction des conditions opératoires d'injection, la morphologie est également étudiée. L'influence de la morphologie sur la résilience est discutée. Ces expériences sont réalisées sur le mélange B65/H5.

Afin d'étudier l'influence des paramètres d'injection sur un alliage vierge ABS-PC (B65) contenant 5% de l'impureté HIPS, le protocole suivant a été mis en place. Les granulés d'ABS-PC, HIPS préalablement et respectivement séchés à 100°C et 80°C pendant 1h. L'alliage B65 a ensuite été mélangé avec l'impureté HIPS à une teneur de 5% en masse. Le mélange est ensuite extrudé à une température de 225°C pour une vitesse de rotation de la vis de 60 rpm. Une fois extrudé sous la forme de jonc, le polymère est granulé et séché pour être ensuite injecté afin de former des éprouvettes de choc. Ces éprouvettes sont entaillées (profondeur de l'entaille en V de 2 mm).

IV.2.1 Réponse du plan d'expériences sur le mélange ABS-PC vierge avec l'impureté HIPS

Nous avons décrit dans le *Chapitre II* le principe et le fonctionnement des plans d'expériences ainsi que la méthode à appliquer afin de pouvoir construire le plan et interpréter les résultats obtenus selon la méthode de Doehlert.

Il s'agit maintenant d'établir une relation entre des variables modifiables X_{ij} appelées *facteurs* et une grandeur physique Y appelée *réponse* qui conduit à la relation suivante :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 \quad (IV.1)$$

Dans cette expérience, la réponse Y est la *résistance au choc Charpy entaillée* du mélange B65/H5 vierge. Les facteurs X_i correspondent à la vitesse d'injection (V_{inj}), à la pression d'injection (P_{inj}) et la température d'injection (température de la buse, T_{inj}), respectivement notés X_1 , X_2 , X_3 . Ces paramètres ont été choisis car il a été montré dans une précédente étude leur potentielle influence sur la résilience [Barthès, 2010]. La modélisation de la résistance au choc Charpy entaillé sera donc effectuée en fonction de ces 3 facteurs.

L'objectif est de déterminer les valeurs des trois facteurs (X_1 , X_2 et X_3) permettant d'obtenir la valeur maximale de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange ABS-PC/5% HIPS (B65/H5).

Il convient de définir le domaine expérimental. Les bornes utilisées pour chacun des facteurs sont énoncées dans le tableau IV-1. Les bornes de la vitesse d'injection et de la pression d'injection sont choisies en fonction des limites de la presse à injecter, tandis que les bornes de la température d'injection dépendent de la nature du matériau. En effet, l'ABS-PC ne peut pas être extrudé et injecté à de trop faibles températures à cause du polycarbonate, connu pour être visqueux, ni à de trop hautes températures pour éviter la dégradation du polybutadiène contenu dans l'ABS.

Le centre et le pas de chaque facteur peuvent être calculés d'après les équations II-6 et II-7.

Facteurs		Min	Max	Centre	Pas
Vitesse d'injection (mm/s)	V_{inj}	20	100	60	40
Pression d'injection (bar)	P_{inj}	80	120	100	23
Température d'injection (°C)	T_{inj}	230	260	245	18

tableau IV-1 : Bornes des facteurs utilisés pour le plan de Doehlert

Les résultats de ces essais sont récapitulés dans le tableau IV-2. Les valeurs réelles (x_{ij}) sont obtenues selon l'équation :

$$x_{ij} = X_{ij} \cdot \Delta_i + x_{ic} \quad (IV.2)$$

avec X_{ij} , la valeur du facteur ou de la variable codée i pour l'essai j , x_{ij} la valeur de la variable réelle i à l'essais j . La valeur de la variable codée X_{ij} découle du plan de Doehlert (tableau II-17), reporté en grisé dans le tableau IV-2. Connaissant les valeurs réelles des conditions de mise en œuvre, les mélanges peuvent alors être extrudés puis injectés. Les éprouvettes fabriquées subissent les essais de choc. Afin d'avoir un modèle le plus représentatif de la réalité, deux essais supplémentaires ont été ajoutés au plan d'expérience.

Numéros des essais	Valeurs codées			Valeurs réelles			Réponse
	Facteur 1 X_1	Facteur 2 X_2	Facteur 3 X_3	V_{inj} (mm/s)	P_{inj} (bar)	T_{inj} (°C)	Résistance au choc entaillé (kJ/m ²)
1	0	0	0	60	100	245	34,2
2	1	0	0	100	100	245	33,9
3	0,5	0,866	0	80	120	245	34,2
4	-0,5	0,866	0	40	120	245	38
5	-1	0	0	20	100	245	45,7
6	-0,5	-0,866	0	40	80	245	35,2
7	0,5	-0,866	0	80	80	245	32,6
8	0,5	0,289	0,816	80	107	260	27,7
9	-0,5	0,289	0,816	40	107	260	30
10	0	-0,577	0,816	60	87	260	23,3
11	0,5	-0,289	-0,816	80	93	230	35,2
12	-0,5	-0,289	-0,816	40	93	230	38,5
13	0	0,577	-0,816	60	113	230	35,8
14	0	0	0	60	100	245	33,8
15	-1	0	0	20	100	245	40,4

tableau IV-2 : Matrice d'expériences avec les valeurs codées et les valeurs réelles et les réponses correspondantes pour un mélange B65/H5 ; X_1 : V_{inj} (mm/s) ; X_2 : P_{inj} (bar) et X_3 : T_{inj} (°C)

IV.2.2 Analyse statistique et équation polynomiale de la réponse expérimentale du mélange ABS-PC vierge avec l'impureté HIPS

L'influence de la vitesse d'injection, de la pression d'injection et de la température d'injection sur la réponse expérimentale, la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B65/H5 sont quantifiés à l'aide des coefficients du modèle mathématique calculés par la méthode des moindres carrés selon l'équation II.11 (tableau IV-3).

Nom des coefficients	Valeur des coefficients
a_0	34
a_1	-3,904
a_2	1,605
a_3	-5,825
a_{12}	-0,692
a_{13}	0,858
a_{23}	2,934
a_{11}	4,708
a_{22}	-0,236
a_{33}	-4,504

tableau IV-3 : Valeurs des coefficients du modèle en variables codées pour le mélange B65/H5.

L'équation polynomiale est alors la suivante :

$$Y = 34 - 3,904 X_1 + 1,605 X_2 - 5,825 X_3 - 0,692 X_1 X_2 + 0,858 X_1 X_3 + 2,934 X_2 X_3 + 4,708 X_1^2 - 0,236 X_2^2 - 4,504 X_3^2 \quad (\text{IV.3})$$

avec Y : la réponse de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange ABS-PC/5%HIPS, X_1 : vitesse d'injection, X_2 : pression d'injection et X_3 : température d'injection.

L'objectif est de maximiser la résistance au choc. Le tracé de l'évolution des valeurs de la réponse, sur chacun des axes principaux de chaque facteur, montre que les courbes tracées sont des paraboles. De plus, d'après l'équation IV.3, les coefficients des termes carrés pour X_2 et X_3 sont négatifs tandis que celui de X_1 est positif.

Prenons un exemple et fixons X_1 et X_2 au centre du domaine pour lequel ces valeurs sont égales à zéro (tableau IV-2). L'équation IV.3 devient:

$$Y = 34 - 5,825 X_3 - 4,504 X_3^2 \quad (\text{IV.4})$$

La représentation graphique de cette équation est représentée sur la figure IV-1. Cette courbe est bien parabolique et possède un maximum car le coefficient du terme carré est négatif. A l'inverse, si le coefficient du terme carré est positif (comme celui de X_1 , Equation IV.3), la réponse passera alors par un minimum X_{s1} (figure IV-2).

Les coefficients des termes carrés de la pression d'injection (X_2) et la température d'injection (X_3) sont négatifs et valent respectivement **-0,236** et **-4,504**, les courbes $Y=f(X_2)$ et $Y=f(X_3)$ passent donc par un maximum. En revanche, le coefficient du terme carré de la vitesse d'injection (X_1) est positif et vaut **4,708**, donc la courbe $Y=f(X_1)$ passe par un minimum.

On calcule ensuite les coordonnées du point stationnaire. Nous rappelons que le point stationnaire X_s correspond aux coordonnées du point théorique maximum ou minimum du modèle si les bornes du domaine d'étude ne sont pas prises en compte. Le calcul de X_s est décrit dans le § II.4.3 du *Chapitre II*.

Après calcul, les coordonnées du point stationnaire sont $X_s = (X_{s1} = +0,514 ; X_{s2} = +1,045 ; X_{s3} = -0,257)$.

D'après la figure IV-2, pour le facteur X_1 , il faudra s'éloigner du minimum et fixer sa valeur de manière à avoir la réponse Y à son maximum. La courbe de la figure IV-2 permet de déterminer la valeur de X_1 correspondant à la réponse maximale dans le domaine d'étude $[-1 ; +1]$. Cette valeur est donc égale **-1**.

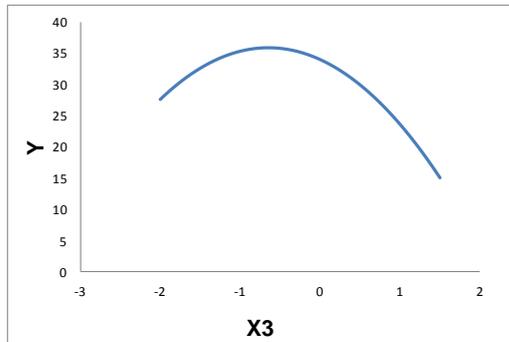


figure IV-1 : Représentation graphique de la réponse Y en fonction du facteur X_3 (T_{inj}).

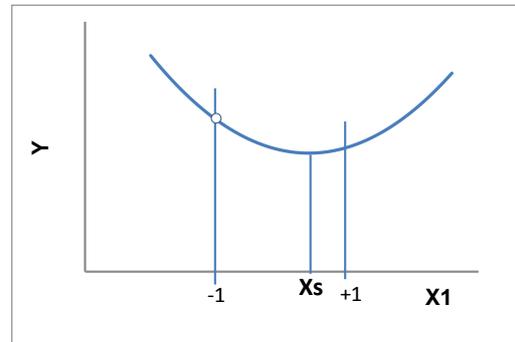


figure IV-2 : Représentation graphique de la réponse Y en fonction du facteur X_1 (V_{inj}).

Ce qui nous amène à recalculer les coefficients de l'équation polynomiale IV.3 en fixant X_1 à -1.

Nom des coefficients	Relations entre les anciens et nouveaux coefficients	Valeur des coefficients
a_0'	$= a_0 + a_1 X_1 + a_{11} X_1^2$	42,612
a_2'	$= a_2 + a_{12} X_1$	2,297
a_3'	$= a_3 + a_{13} X_1$	-6,683
a_{23}'	$= a_{23}$	2,934
a_{22}'	$= a_{22}$	-0,236
a_{33}'	$= a_{33}$	-4,504

tableau IV-4 : Relations et valeurs des nouveaux coefficients en fonction des anciens avec X_1 fixé pour le mélange B65/H5.

Les nouvelles coordonnées du point stationnaire X_s' sont calculées pour le facteur X_2 et X_3 avec l'équation II.12 et valent ($X_{s2}' = -0,249$; $X_{s3}' = -0,823$). La valeur X_{s3}' n'appartient pas au domaine d'étude $[-0,816 ; +0,816]$. La valeur X_{s3}' est fixée à **-0,816** afin qu'elle soit comprise dans le domaine d'étude et la plus proche du maximum de la réponse.

Les coordonnées correspondant au maximum de la réponse et appartenant au domaine d'étude sont données dans le tableau IV-17.

Facteurs	Valeurs codées	Valeurs réelles
X_1 : Vitesse d'injection	-1	20 mm/s
X_2 : Pression d'injection	-0,249	94 bar
X_3 : Température d'injection	-0,816	230 °C

tableau IV-5 : Valeurs codées et réelles des facteurs du plan d'expérience atteignant le maximum de la réponse dans le domaine d'étude pour le mélange B65/H5.

En remplaçant les valeurs codées de l'équation IV.3 par celles présentes dans le tableau IV-5. La valeur optimale de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B65/H5 est théoriquement égale à $Y = 45 \text{ kJ/m}^2$. Dans ces conditions de mise en œuvre, la résistance au choc réelle du mélange B65/H5 mesurée est de 41 kJ/m^2 .

Les résultats obtenus par le modèle mathématique du second degré pour décrire la résistance au choc du mélange B65/H5 en fonction des paramètres d'injection montrent que l'influence de la vitesse d'injection (V_{inj}) et la température d'injection (T_{inj}) sont prépondérantes. En effet, les valeurs absolues des coefficients des termes linéaires et carrés de ces deux facteurs (X_1 et X_3) sont élevées. Tandis que la pression d'injection (P_{inj}) n'a quasiment pas d'influence sur la réponse du modèle. L'analyse des coefficients d'interaction entre les différents paramètres étudiés montre qu'il n'y a quasiment pas d'interaction entre les paramètres.

IV.2.3 Analyse graphique de la réponse du mélange ABS-PC vierge avec l'impureté HIPS

L'analyse graphique de la résilience du mélange B65/H5 permet de visualiser l'évolution de la résilience en fonction de la vitesse, pression ou température d'injection. Ce qui par la suite nous aidera à établir une relation entre les paramètres de mise en œuvre et la morphologie puis entre la morphologie et la résilience.

Avant de visualiser les surfaces de réponse mises en évidence par le modèle, nous allons observer de manière graphique et mathématique la qualité descriptive du modèle.

Le coefficient de détermination R^2 fournit le pourcentage du pouvoir explicatif du modèle statistique des résultats de la réponse mesurée. La valeur de R^2 est égale à 0,969. Le coefficient R^2 correspond également au coefficient de régression associé au modèle de la résistance au choc. La figure IV-3 traduit la valeur des réponses mesurées en fonction des réponses obtenues. Les résultats calculés par le modèle sont proches des résultats expérimentaux.

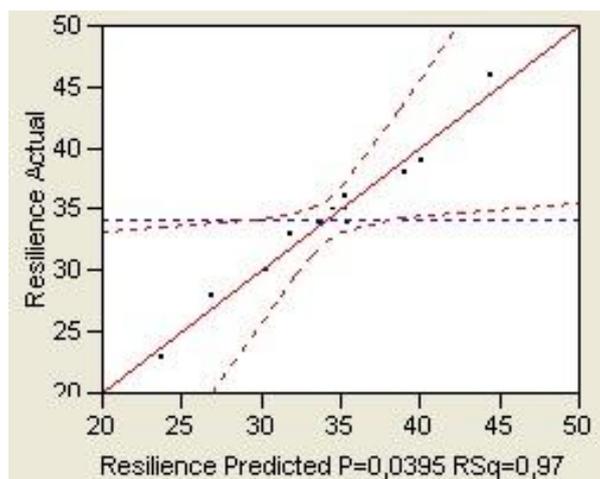


figure IV-3 : Graphe représentant la qualité du modèle de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B65/H5. Représentation de la résistance au choc calculée (X) en fonction des valeurs expérimentales de la résistance au choc (Y).

La représentation graphique des *courbes iso-réponse* représente la variation de la réponse Y en fonction de 2 facteurs à la fois, le troisième étant fixé. Il s'agit d'une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal. La variation de la résistance au choc a été représentée en fonction de la *pression et de la vitesse d'injection* (figure IV-4), de la *température et de la vitesse d'injection* (figure IV-5) et enfin de la *température et de la pression d'injection* (figure IV-6). Le facteur fixe n'est pas présent sur les courbes mais sa valeur est comprise dans le domaine d'étude.

Le maximum de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B65/H5 est obtenu pour une vitesse d'injection minimale de l'ordre de 25 mm/s (figure IV-4). Pour cette valeur, la résistance au choc varie peu en fonction de la pression d'injection.

D'après la figure IV-5, Le maximum de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B65/H5 est obtenu pour des vitesses d'injection faibles inférieures à 27,5mm/s sur une plage de température de 20°C. Dans ces limites, les courbes d'iso-réponses sont parallèles à l'axe « température d'injection » ce qui signifie que celle-ci n'a pas d'influence sur la résistance au choc.

D'après la figure IV-6, les courbes d'iso-réponses de la résistance au choc en fonction de la *pression et de la température d'injection* sont quasiment parallèles à l'axe « pression d'injection », ce qui signifie que la pression d'injection a très peu influence sur la résistance au choc. En revanche, la température d'injection joue un rôle non négligeable sur la variation de la résistance au choc. Ainsi, plus la température d'injection est élevée plus la résistance au choc est faible.

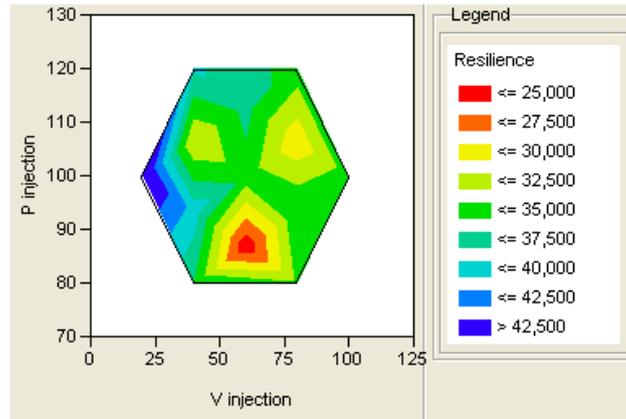


figure IV-4 : Courbe d'iso-réponse représentant la variation de la résistance au choc en fonction de la pression d'injection (bar) et de la vitesse d'injection (mm/s) d'un mélange B65/H5

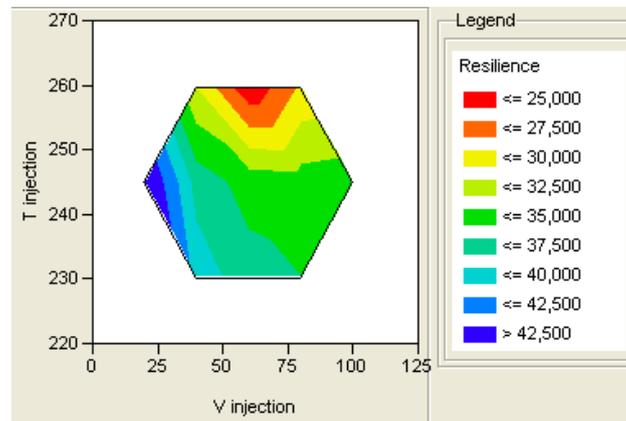


figure IV-5 : Courbe iso-réponse représentant la variation de la résistance au choc en fonction de la température d'injection (°C) et de la vitesse d'injection (mm/s) d'un mélange B65/H5

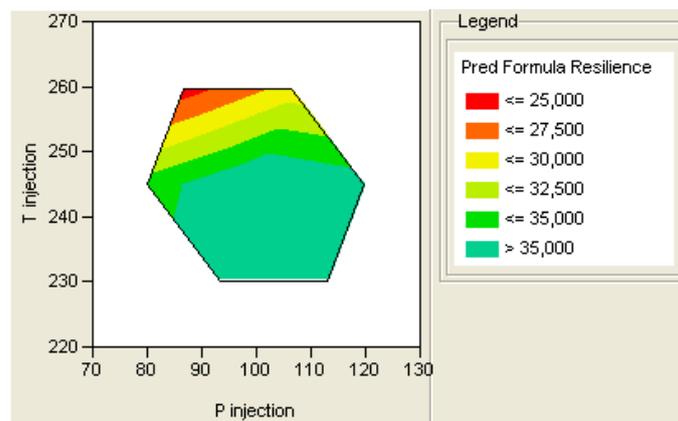


figure IV-6 : Courbe iso-réponse représentant la variation de la résistance au choc en fonction de la température d'injection (°C) et de la pression d'injection (bar) d'un mélange B65/H5

Pour conclure, la méthode des plans d'expériences a permis de modéliser l'évolution de la résistance au choc du mélange B65/H5 en fonction de la vitesse, de la pression et de la température d'injection suivant un modèle polynomial du second degré dans le domaine d'étude prédéfini. Ce modèle permet de déterminer la valeur optimale de la résilience pour le mélange B65/H5 (45 kJ/m²) obtenue pour une vitesse d'injection de 20 mm/s, une température d'injection de 230°C et une pression d'injection de 94 bars.

Ce modèle permet également d'évaluer l'influence de chaque paramètre sur la résilience. *Les paramètres les plus influents sont la vitesse et la température d'injection* avec une légère prédominance pour la vitesse alors que la pression d'injection ne joue quasiment aucun rôle. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus par [Rafizadeh *et al.*, 2005] sur des mélanges ABS/PC.

De plus, ce protocole d'optimisation a permis de montrer d'une part qu'il était possible de limiter le nombre d'essais, et que d'autre part, à travers les résultats obtenus, il était possible de maximaliser la résilience d'un mélange B65/H5 en optimisant les paramètres de mise en œuvre, faisant passer celle-ci de 25 à 41 kJ/m².

Ces conclusions amènent à réfléchir sur la nécessité qui existe à utiliser ou non des compatibilisants afin d'améliorer la résilience de ce mélange particulier et pour cette propriété mesurée. Ce travail permet en outre de limiter l'utilisation de compatibilisants car cette optimisation permet de « masquer » l'effet négatif de l'HIPS sur la résilience de l'ABS-PC.

Le paragraphe suivant consistera à évaluer les changements des propriétés morphologiques en fonction de la variation de la vitesse et de la température d'injection. Ces observations morphologiques permettront de relier les mesures de résilience à la structure cœur/peau et à la morphologie des différentes couches constituant l'éprouvette.

IV.2.4 Variation de la morphologie du mélange ABS-PC vierge avec l'impureté HIPS en fonction des paramètres de mise en œuvre

Pour ce faire, nous allons procéder à des observations morphologiques de coupes longitudinales au centre de l'éprouvette de choc et comparer la morphologie entre deux éprouvettes injectées à des vitesses différentes puis à des températures différentes.

Nous avons montré dans le chapitre I que les mélanges ABS/PC riches en PC possèdent une structure stratifiée constituée de la peau, de la sous-peau, d'une couche intermédiaire et du cœur. L'épaisseur et la morphologie de chacune d'entre-elles varient le long du flux d'injection et dans l'épaisseur de l'éprouvette. La morphologie varie également en fonction des paramètres d'injection.

Nous souhaitons donc démontrer et mettre en évidence la relation existant entre la variation des paramètres de mise en œuvre et la morphologie ainsi que la relation entre la variation de la morphologie et la variation des propriétés mécaniques au choc.

Quatre éprouvettes issues des essais du plan d'expérience (tableau IV-6) ont été observées : 2 éprouvettes fabriquées à pressions et températures d'injection identiques mais à des vitesses d'injection différentes (minimale et maximale) ; 2 éprouvettes avec une vitesse d'injection et une pression égale (*) mais avec des températures d'injection différentes (tableau IV-6).

Numéros des essais	Valeurs réelles			Réponse
	V _{inj} (mm/s)	P _{inj} (bar)	T _{inj} (°C)	Résistance au choc R _{ce} (kJ/m ²)
15	20 (min)	100	245	40,4
2	100 (max)	100	245	33,9
12	40	93*	230 (min)	38,5
9	40	107*	260 (max)	30

tableau IV-6 : Numéros et valeurs des paramètres d'injection des éprouvettes dont la morphologie est observée dans un mélange B65/H5 (* comme la pression d'injection a peu d'influence sur la résistance au choc, l'écart entre ces deux valeurs est supposé négligeable)

Les observations morphologiques ont été réalisées sur une éprouvette polie et attaquée à l'acide sulfochromique, suivant un plan longitudinal (x, y) et en son milieu (Chapitre II, figure II-20).

Nous rappelons à travers la figure IV-7 le schéma d'écoulement au front d'avancée de matière. Lors de la phase de remplissage, l'écoulement génère une orientation différentielle des macromolécules suite au cisaillement selon la proximité par rapport aux parois ou au centre de l'écoulement. Ce phénomène induit un gradient morphologique des éprouvettes injectées. La morphologie a été observée le long de l'axe y contenue dans le rectangle vert de la figure IV-7 et figure IV-8.

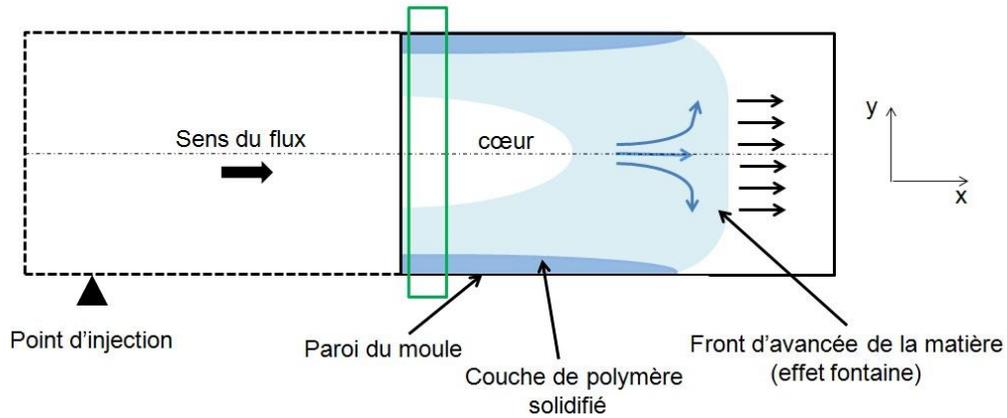


figure IV-7 : Schéma d'écoulement au front d'avancée de matière. La zone observée est symbolisée par le rectangle vert.

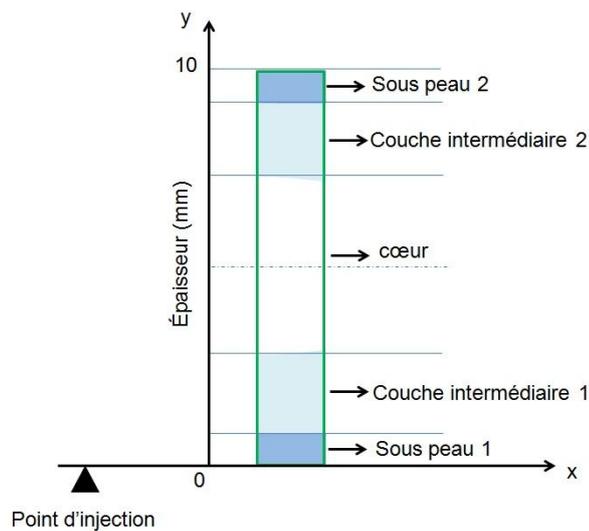


figure IV-8 : profil d'observation de l'éprouvette le long de l'axe y, (coordonnées d'observations : $x=40\text{ mm}$, $z=2\text{ mm}$)

IV.2.4.1 Influence de la vitesse d'injection sur la morphologie de la structure cœur/peau

Les morphologies des différentes couches (figure IV-8) d'une éprouvette injectée avec une vitesse d'injection faible (20mm/s) ou élevée (100mm/s) ont été comparées (figure IV-9).

Dans les deux cas, les observations microscopiques montrent une dissymétrie de l'épaisseur de chacune des couches des éprouvettes. Ce phénomène est probablement lié à la position du point d'injection situé sur le côté de l'éprouvette. Les couches les plus épaisses sont situées à l'opposé du point d'injection (figure IV-9).

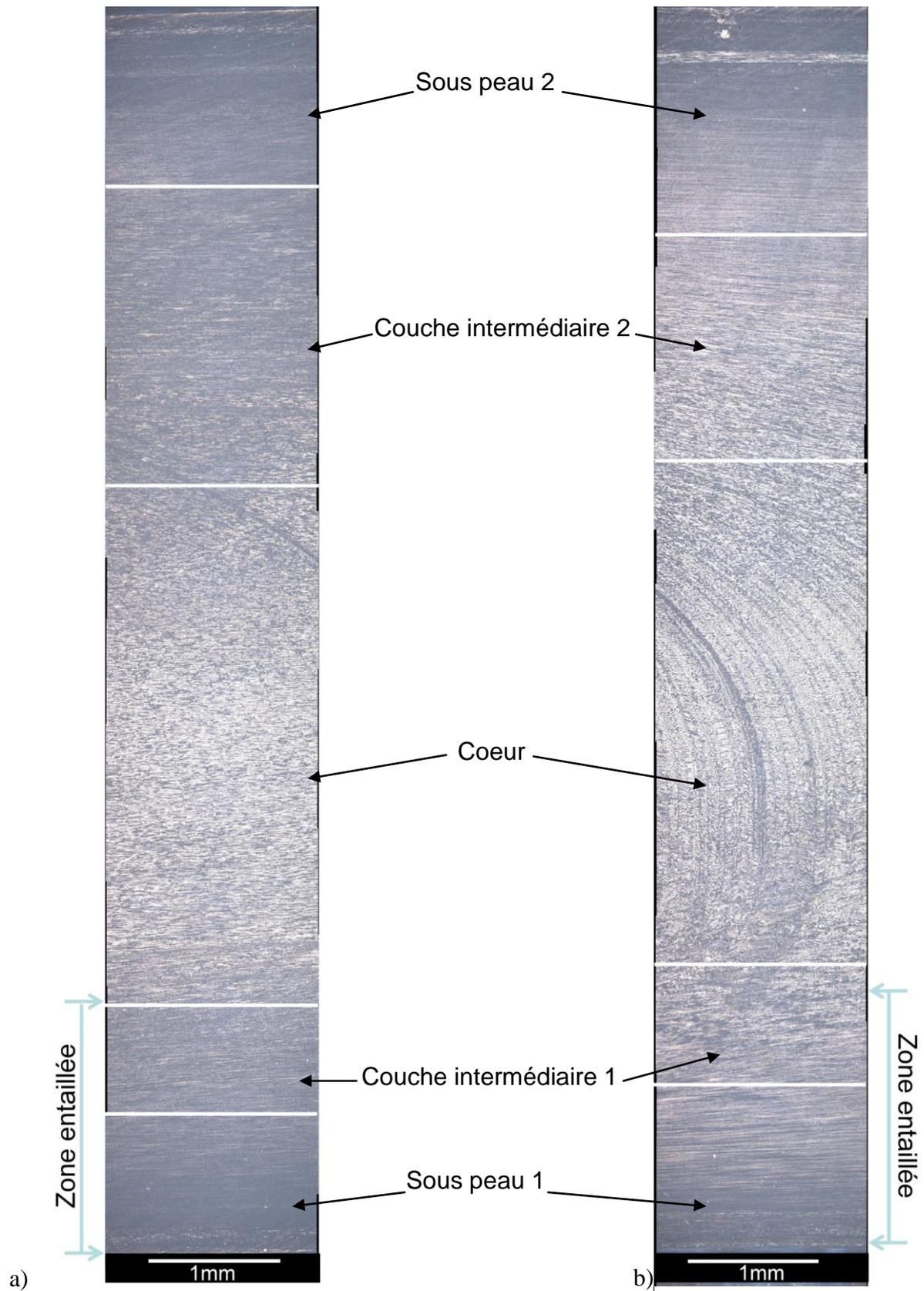


figure IV-9 : Morphologies de la totalité de l'éprouvette en son centre sur la totalité de sa largeur, vitesse d'injection : a) 20mm/s ; b) 100mm/s. La zone qui sera par la suite entaillée est également symbolisée.

Le polymère est étiré durant le remplissage, laissant apparaître les marques d'un flux d'injection parabolique, ou *effet fontaine*, bien visible au cœur des échantillons. Les nodules de la phase dispersée dans la partie centrale de l'écoulement se rapprochent du front d'avancée de la matière lors du remplissage (figure IV-10). Au voisinage de celui-ci, les nodules fluides s'éloignent du centre en direction de la paroi du moule et sont alors soumis à un écoulement élongationnel qui crée un étirement de plus en plus important. Au cours de cet étirement, les nodules suivent la courbure du front pour se trouver finalement dans une position parallèle à la paroi. Les nodules étirés sont alors figés dans cette orientation par le refroidissement brutal à proximité de la paroi du moule.

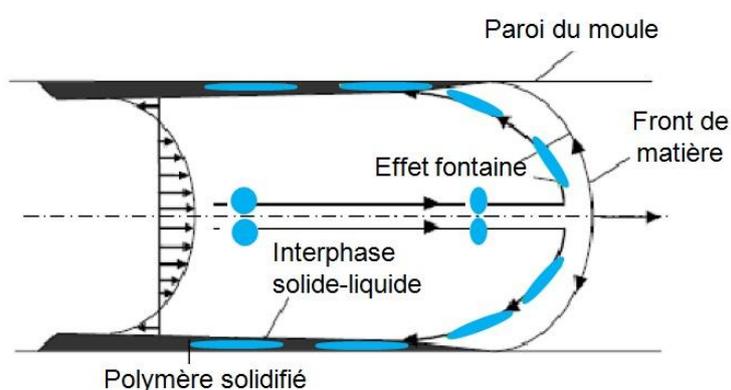


figure IV-10 : Ecoulement du front de matière (effet fontaine). Le profil de vitesse est relatif à un système de coordonnées mobile lié au front de matière.

Les micrographies MEB de chaque couche du mélange B65/H5 injecté à 20mm/s et 100mm/s sont représentées sur la figure IV-11.

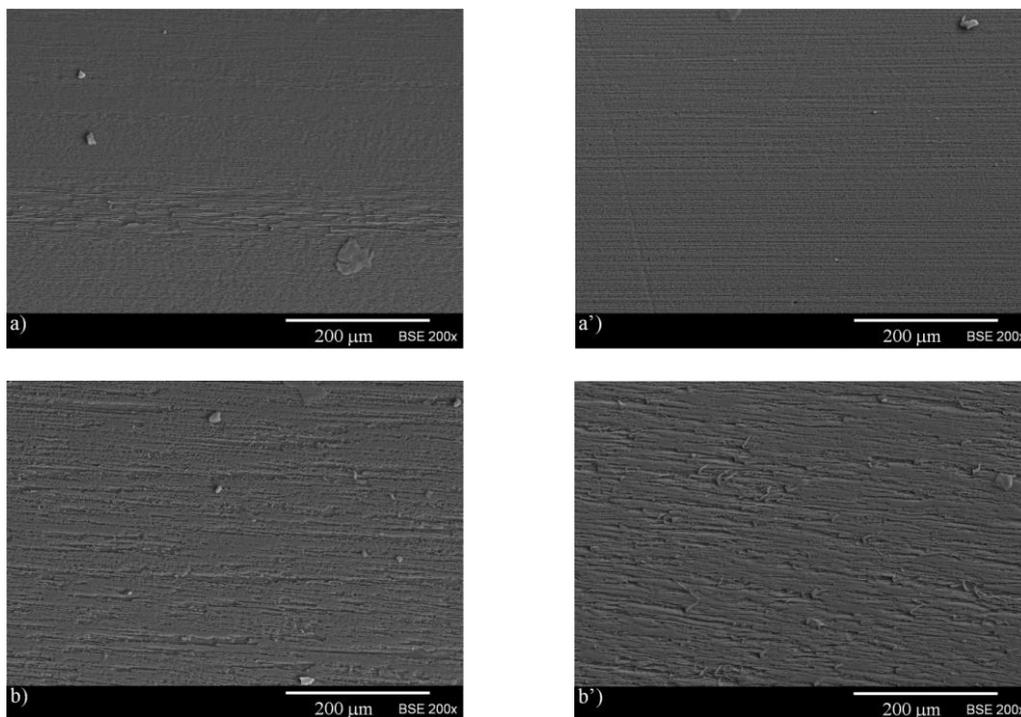
Durant la phase de remplissage, le polymère est soumis à un champ de contrainte de cisaillement qui tend à orienter et/ou étirer celui-ci. Le gradient de contrainte de cisaillement est plus important près des parois du moule qu'au cœur de l'éprouvette. Dans les deux cas, on constate que la morphologie de la phase dispersée (ABS+HIPS) de la zone « sous peau », proche de la surface du moule, est allongée. L'écart thermique entre le moule et le polymère tend à figer la structure étirée du polymère cisailé pendant la phase de remplissage. C'est la raison pour laquelle la structure de la zone « sous peau » est formée de *fibrilles-gouttelettes orientées le long de la direction du flux* (figure IV-12). Cette structure, causée par la rupture et la dispersion de gouttes, est connue sous le nom d'*instabilité capillaire de Rayleigh* [Favis, 2000].

La morphologie de la première *couche intermédiaire* (figure IV-11d et d') de même que celle de la seconde couche intermédiaire (figure IV-11b et b') sont constituées de

particules plus ou moins allongées avec des degrés de déformation différents. On remarque également que les particules de la phase dispersée sont *légèrement inclinées* par rapport à la direction du flux (parallèle à l'axe x).

La morphologie du *cœur* est constituée de particules faiblement étirées, certaines ont une *forme ellipsoïdale* et d'autres *sphérique* (figure IV-11 c et c'). Au cœur de l'éprouvette, le temps de refroidissement est plus long. La phase dispersée qui a subi un étirement durant le remplissage a le temps de relaxer et donc de former des particules plus grosses et plus étalées.

Globalement, les structures des différentes couches des deux mélanges sont semblables. La morphologie des cœurs présente la plus grande différence. La morphologie de la phase dispersée du cœur de l'éprouvette injectée à 100mm/s est plus fine que celle de l'éprouvette injectée à 20mm/s. La morphologie de la phase dispersée de la sous peau et de la couche intermédiaire sont également plus étirées, plus fines mais les fibrilles sont également moins longues. Le taux de cisaillement est directement proportionnel au gradient de vitesse d'injection [El Otmani, 2009]. Lorsque la vitesse d'injection augmente, le champ de cisaillement est plus élevé et par conséquent, l'étirement des particules est plus prononcé [Li, 2004b]. Étant donné que la phase dispersée ne peut pas s'allonger indéfiniment, celle-ci se rompt pour former des fibrilles plus courtes.



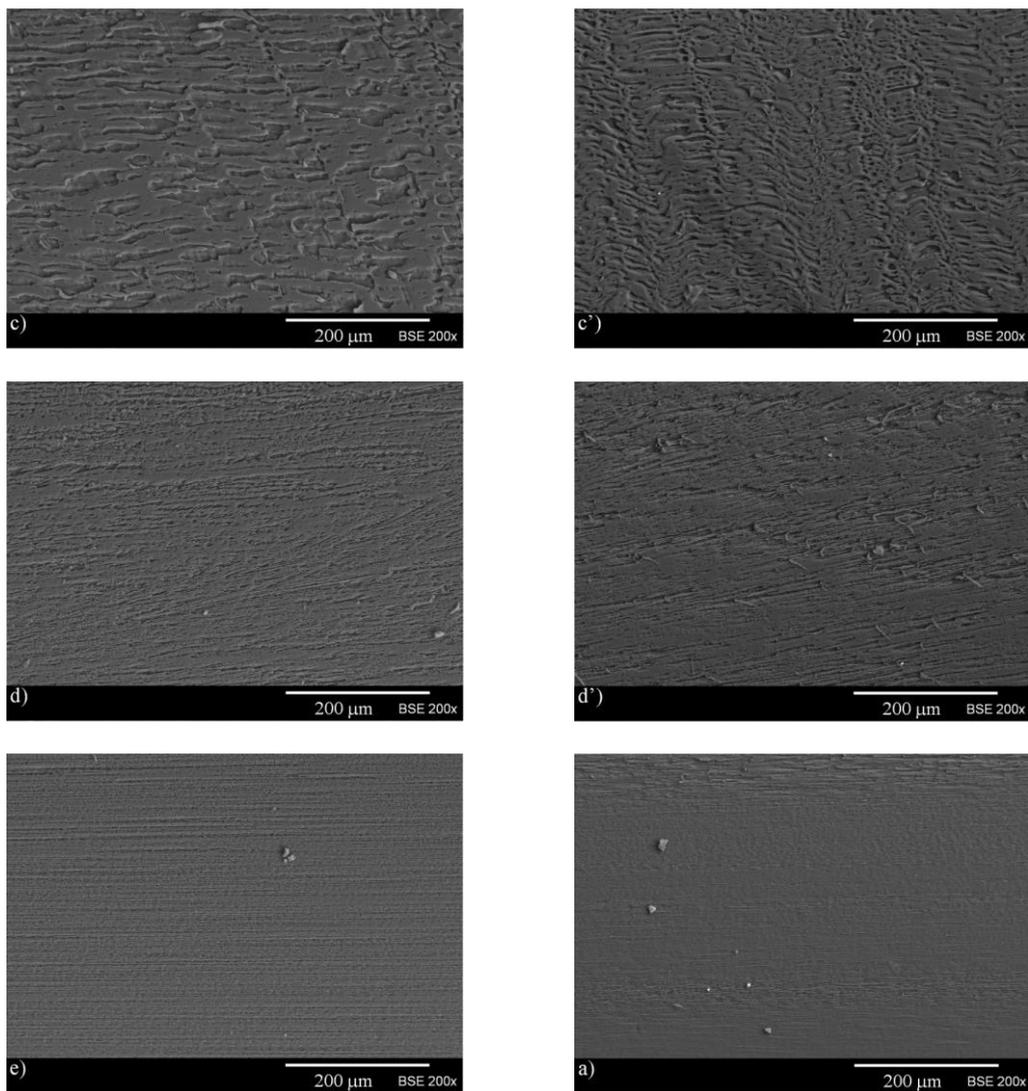


figure IV-11 : Micrographie MEB de la surface du mélange B65/H5 injecté à **20mm/s** (à gauche) et injecté à **100mm/s** (à droite) à différentes position: a) et a') sous peau 2 ; b) et b') couche intermédiaire 2 ; c) et c') cœur ; d) et d') couche intermédiaire 1 ; e) et e') sous peau 1.

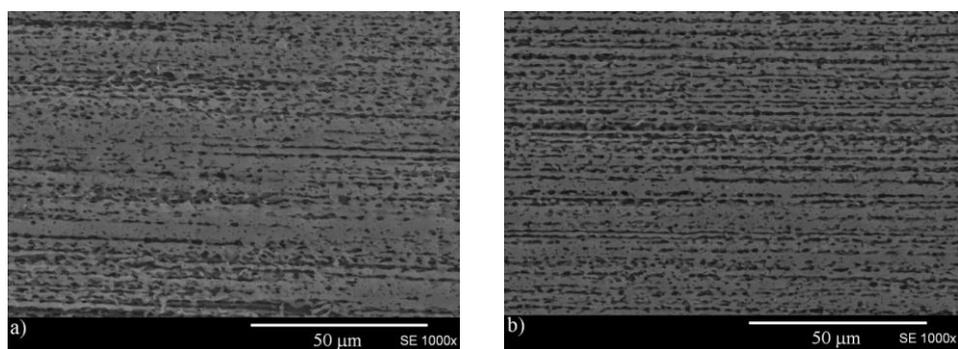


figure IV-12 : Micrographie MEB de la sous peau du mélange B65/H5 injecté à : a) 20mm/s et b) 100mm/s. Observation de fibrilles-gouttelettes orientées le long de la direction du flux.

L'épaisseur de chaque couche a été mesurée suivant l'axe y, les données sont reportées sur la figure IV-13. Les épaisseurs des couches de l'éprouvette injectée à 20mm/s et celle injectée à 100mm/s sont différentes.

Les épaisseurs du cœur, de la couche intermédiaire 1 et de la sous-peau 1 varient très peu en fonction de la vitesse d'injection. En revanche, la vitesse d'injection influe beaucoup plus sur l'épaisseur de la couche intermédiaire 2 et de la sous-peau 2. Lorsque la vitesse d'injection augmente, l'épaisseur de la sous-peau 2 augmente au détriment de celle de la couche intermédiaire 2.

L'augmentation de la vitesse d'injection induit un gradient de cisaillement plus important et plus particulièrement en périphérie d'écoulement [O-Charoen *et al.*, 2008]. Le polymère subit alors plus de friction avec une augmentation de la température de la matière. De plus, le temps de remplissage à forte vitesse étant plus court, le temps de séjour et de refroidissement du polymère l'est également ce qui entraîne une diminution de l'épaisseur de la peau. Par conséquent, la formation de la sous-peau est plus proche de la surface du moule et donc plus épaisse. Ces résultats sont en accord avec nos essais. Cela est vérifié aussi bien pour la sous peau 2 que pour la sous peau 1.

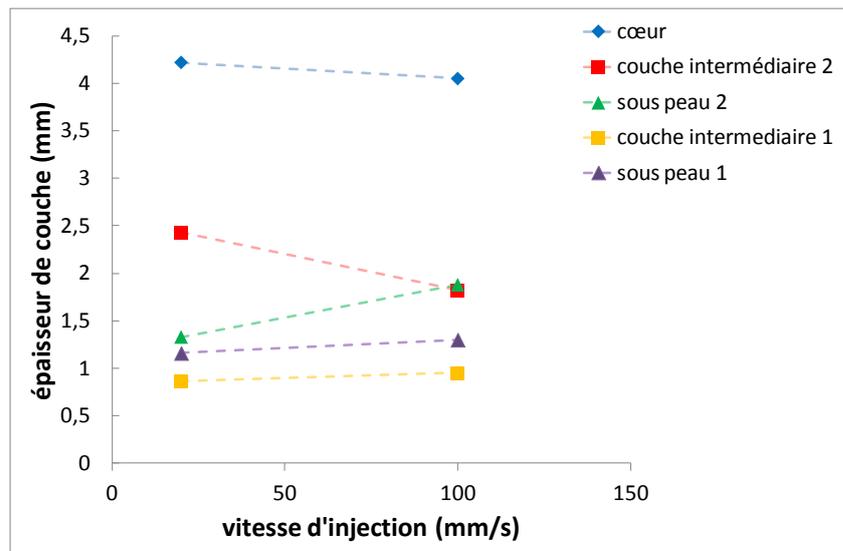


figure IV-13 : Variation de l'épaisseur de chaque couche en fonction de la vitesse d'injection du mélange B65/H5.

IV.2.4.2 Influence de la température d'injection sur la morphologie de la structure cœur/peau

Les morphologies des différentes couches le long de l'axe y d'une éprouvette injectée avec une température d'injection basse (230°C) ou haute (260°C) ont été comparées (figure IV-14).

Les observations microscopiques montrent une dissymétrie de l'épaisseur de chacune des couches des éprouvettes. Les marques du flux d'injection sont également visibles.

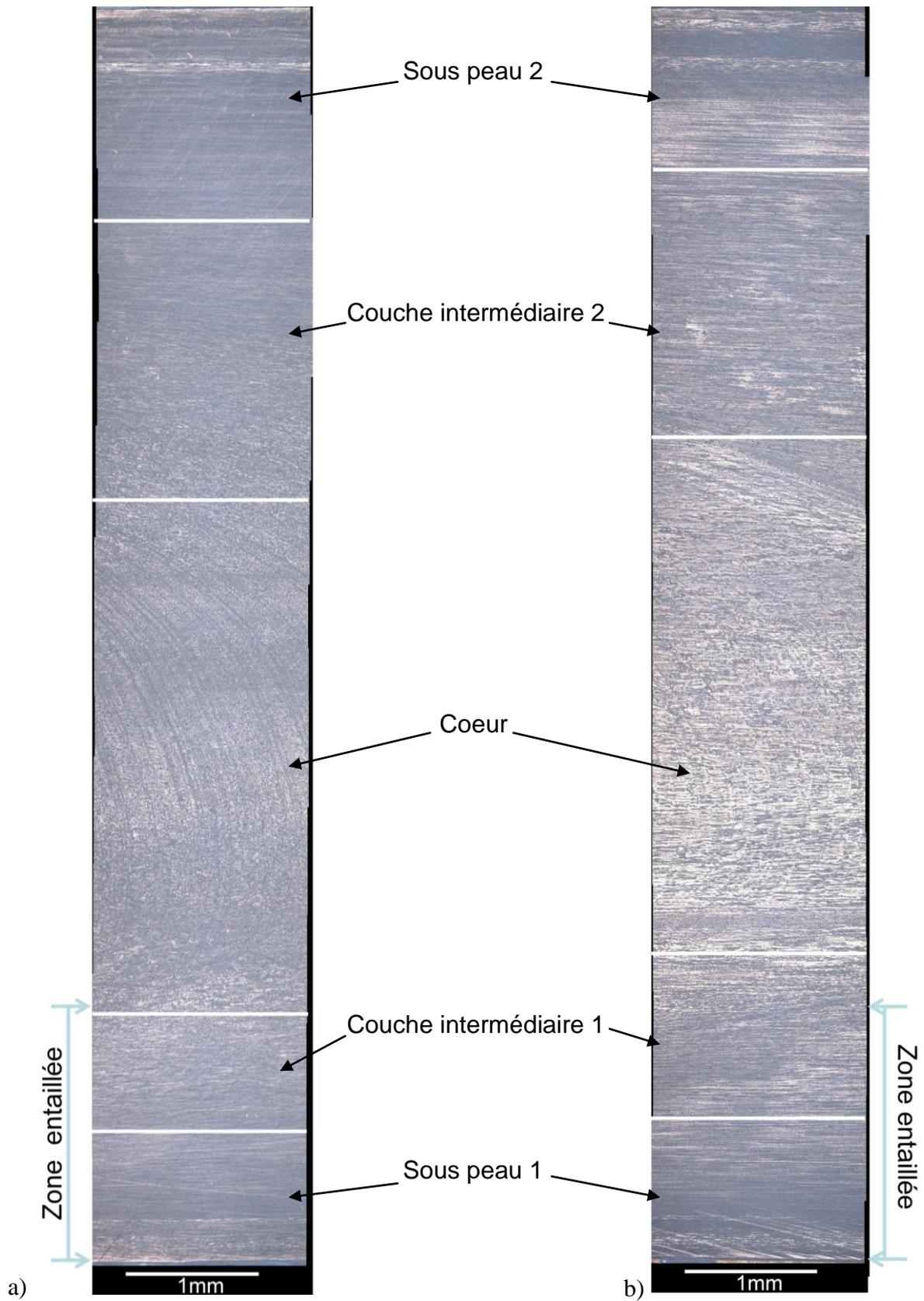
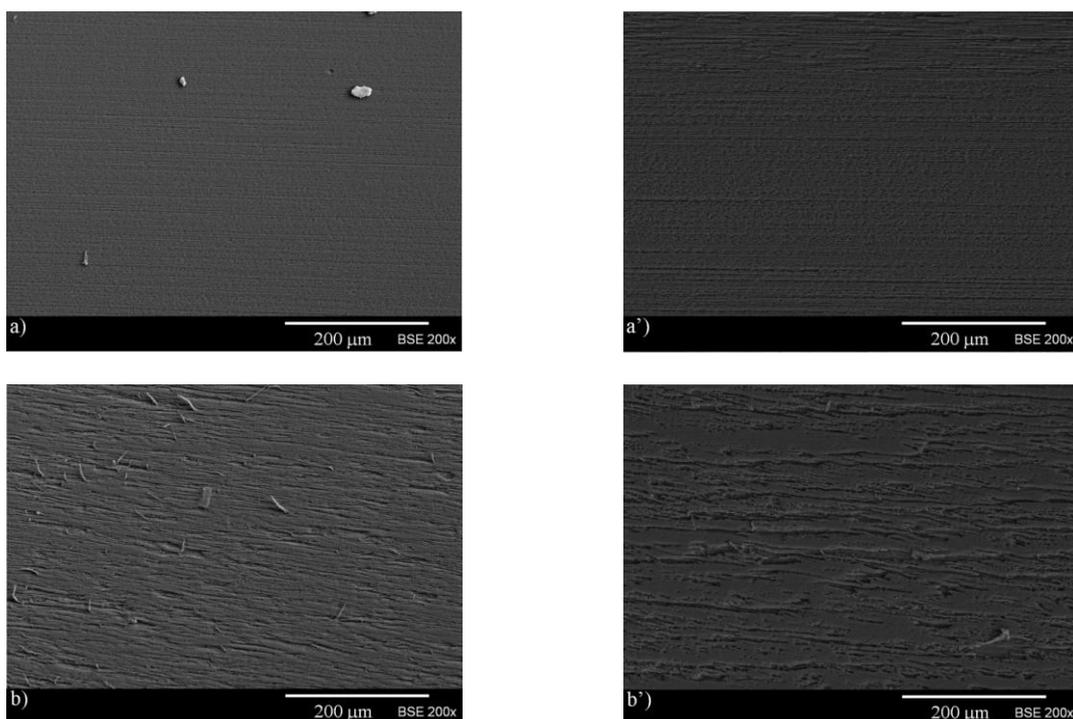


figure IV-14 : Morphologie de la totalité de l'éprouvette en son centre sur sa largeur. a) injectée à 230°C ; b) 260°C. La zone qui sera par la suite entaillée est également symbolisée.

Comme pour les éprouvettes injectées à des vitesses différentes, la morphologie de la sous-peau est formée de fibrilles-gouttelettes orientées le long de la direction du flux (figure IV-15 a, a', e, e'). La morphologie des couches intermédiaires montre des particules plus ou moins allongées avec des degrés de déformation différents, ainsi qu'une inclinaison différente par rapport à la direction du flux (figure IV-15 b, b', d et d'). Enfin, la morphologie du cœur est constituée de particules faiblement étirées de forme ellipsoïdale ou sphérique.

La morphologie du cœur et des couches intermédiaires du mélange injecté à 260°C est plus grossière que celle du mélange injectée à 230°C. Lorsque la température d'injection augmente, la viscosité des polymères diminuant, le champ de cisaillement est plus faible et l'étirement des particules est donc moins prononcé. Une température d'injection élevée favorise donc la relaxation des contraintes et permet aux chaînes de se relaxer. Par ailleurs, l'augmentation de la température d'injection entraîne une diminution du nombre de fibrilles dans la couche intermédiaire.



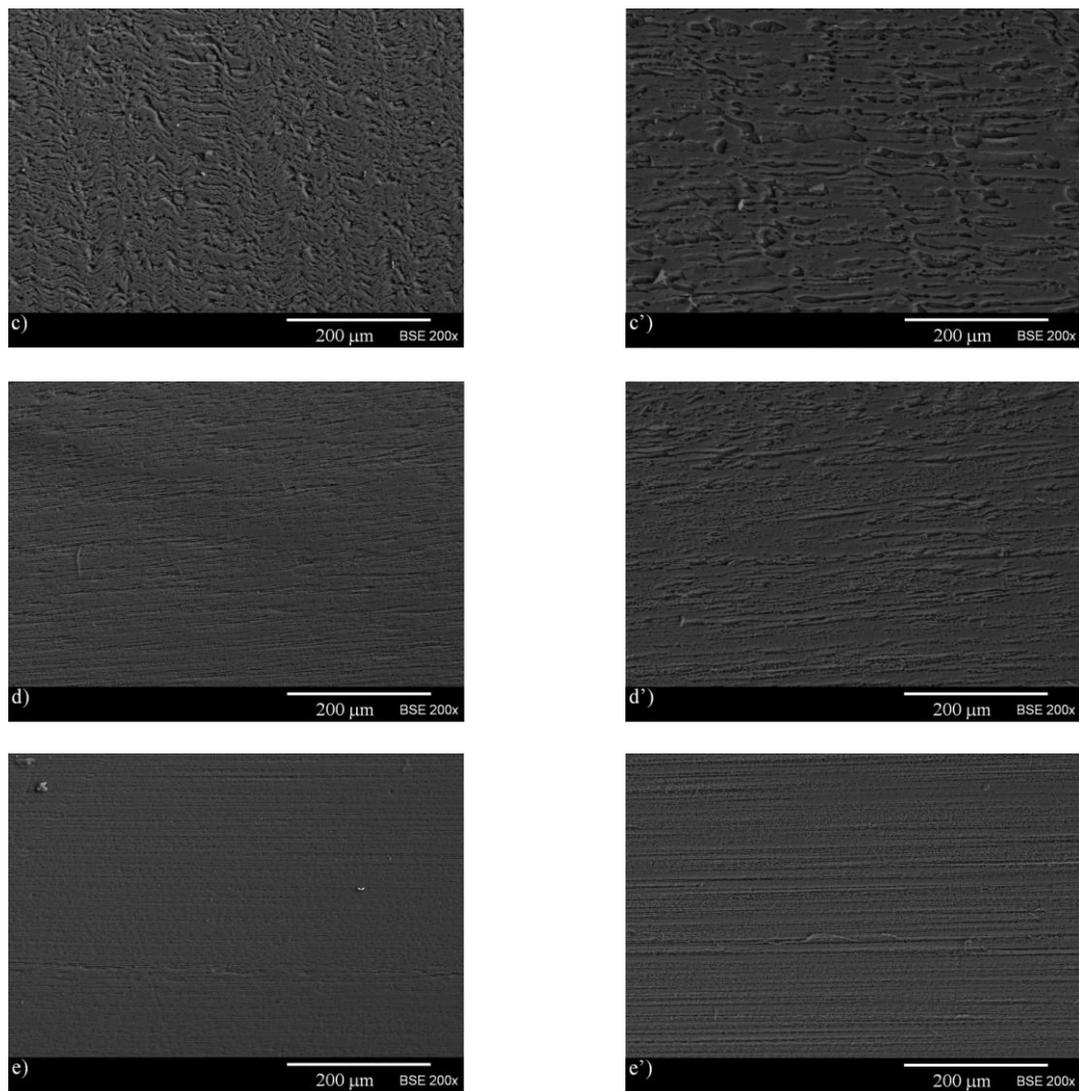


figure IV-15 : Micrographie MEB de la surface du mélange B65/H5 injecté à 230°C (à gauche) et injecté à 260°C (à droite) à différentes position: a) et a') sous peau 2 ; b) et b') couche intermédiaire 2 ; c) et c') cœur ; d) et d') couche intermédiaire 1 ; e) et e') sous couche 1.

L'épaisseur de chaque couche a été mesurée suivant l'axe y, les données sont reportées sur la figure IV-16. Les épaisseurs des couches de l'éprouvette injectée à 230°C et de celle injectée à 260°C sont différentes. L'épaisseur de la sous-peau 2 diminue lorsque la température d'injection augmente alors que celle de la couche intermédiaire 1 augmente et que celles de la sous-peau 1, de la couche intermédiaire 2 et du cœur varient très peu. Etant donné que le champ de cisaillement est plus faible lorsque la température augmente, la matière est moins cisailée. La matière a également plus de temps pour se relaxer car l'éprouvette mettra plus de temps à se refroidir une fois éjectée que celle injectée à plus basse température. D'après certains auteurs [Son *et al.*, 2000], une température d'injection faible fait augmenter le rapport des viscosités et l'épaisseur de la sous-peau.

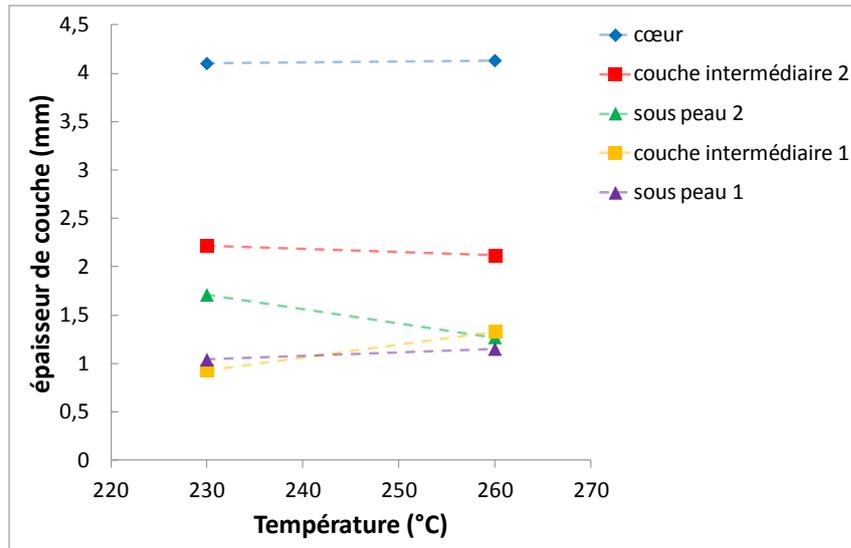


figure IV-16 : Variation de l'épaisseur de chaque couche en fonction de la température d'injection du mélange B65/H5.

Ces observations morphologiques révèlent des changements sur la structure cœur/peau (épaisseurs et morphologies des différentes couches) que l'on a attribuées à la variation de la vitesse et à la température d'injection et que l'on peut corrélérer à l'évolution de la résilience.

IV.2.4.3 Influence de la morphologie sur la résistance au choc entaillé

Nous cherchons à corrélérer les changements morphologiques et la résistance au choc. Est-ce la morphologie des différentes couches et/ou leur épaisseur qui influent sur la résistance au choc ?

La morphologie des profils de faciès de rupture des éprouvettes a été observée strictement aux mêmes endroits et selon les mêmes protocoles (figure IV-17). La morphologie de chaque couche a été schématisée suivant les différents paramètres d'injection utilisés dans les paragraphes précédents. Le chemin de rupture emprunté par la fissure a été établi grâce à l'observation des éprouvettes par microscopie électronique en balayage. Il est intéressant de constater que le chemin suivi par la fissure est très influencé par la morphologie des couches qu'elle traverse.

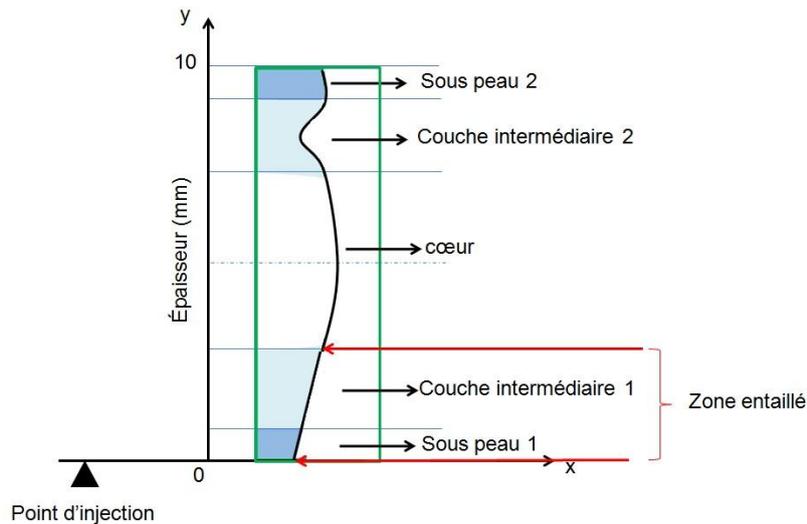


figure IV-17 : profil d'observation du faciès de rupture de l'éprouvette le long de l'axe y, (coordonnées d'observation : $x = 40 \text{ mm}$, $z = 2 \text{ mm}$)

Les profils du faciès de rupture sont présentés figure IV-18 et figure IV-19. Macroscopiquement, ces faciès apparaissent presque identiques. Microscopiquement, à l'inverse, des différences existent. En particulier, les figures montrent que la propagation de la fissure possède une orientation différente suivant la couche dans laquelle elles se propagent.

Remarque : on précise que ces mesures sont réalisées sur des éprouvettes entaillées, par conséquent, l'épaisseur de la sous couche 1 et une partie de la couche intermédiaire 1 n'influencera pas la résistance au choc. Seules les couches qui auront réellement subi la rupture seront prises en compte.

Au cœur, étant donné que la morphologie de la phase dispersée est formée de nodules ou de courtes fibrilles, la fissure traverse cette couche en suivant les marques du flux formées lors de la phase de remplissage. Elle a globalement une orientation rectiligne (transversale, perpendiculairement le flux d'injection).

Dans la *couche intermédiaire 2*, la fissure se propage de deux manières différentes :

- Les particules de la phase dispersée sont allongées et inclinées par rapport à la direction du flux. Par conséquent, la fissure est déviée et va suivre cette inclinaison ($-\alpha^\circ$), comme le montre la figure IV-18, 2a et 2b et figure IV-19, 2a, excepté pour l'éprouvette injectée à 260°C où les particules de la phase dispersée de la couche intermédiaire sont très peu inclinées, dans ce cas, la fissure n'est pas déviée et poursuit un chemin rectiligne depuis le cœur.

- En s'approchant de la *sous-peau 2*, les particules de la phase dispersée de la couche intermédiaire 2 sont moins inclinées et plus allongées (figure IV-18, 3a et 3b et figure IV-19, 3a), ce qui a pour conséquence de dévier la propagation de la fissure. La fissure revient vers le centre de l'éprouvette en suivant un chemin incliné suivant l'orientation opposée ($+\beta^\circ$). Sauf pour l'éprouvette injectée à 260°C, la fissure suit l'inclinaison des particules dispersées en s'éloignant du centre de l'éprouvette.

Dès la *sous-peau 2* atteinte, la fissure ne peut plus être déviée car les fibrilles sont parallèles aux sens du flux et celle-ci se propage transversalement de manière rectiligne. Pour les éprouvettes injectées à 20mm/s et à 230°C, lorsque les fibrilles sont suffisamment longues et disposées en quinconces, la fissure est stoppée ce qui entraîne une rupture charnière. La rupture charnière signifie qu'une rupture est incomplète telle que les deux parties de l'éprouvette tiennent seulement ensemble par une couche mince périphérique en forme de charnière ayant une faible rigidité résiduelle

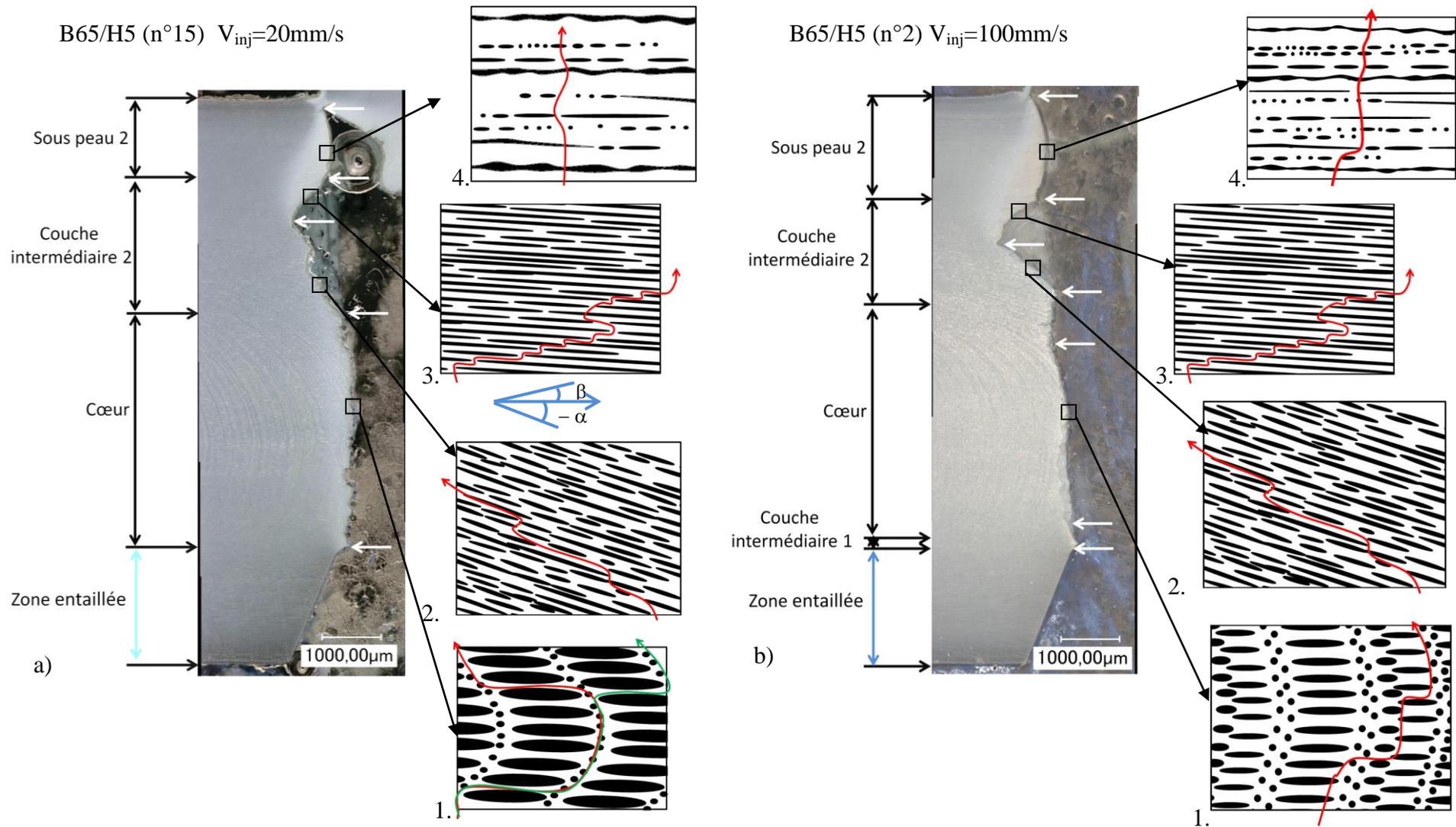


figure IV-18 : Profil du faciès de rupture et schéma des morphologies des différentes couches où les flèches blanches correspondent au changement d'orientation de la fissure et où la flèche rouge correspond au chemin emprunté par la fissure pour le mélange B65/H5 : a) injecté à 20mm/s et b) injecté à 100mm/s

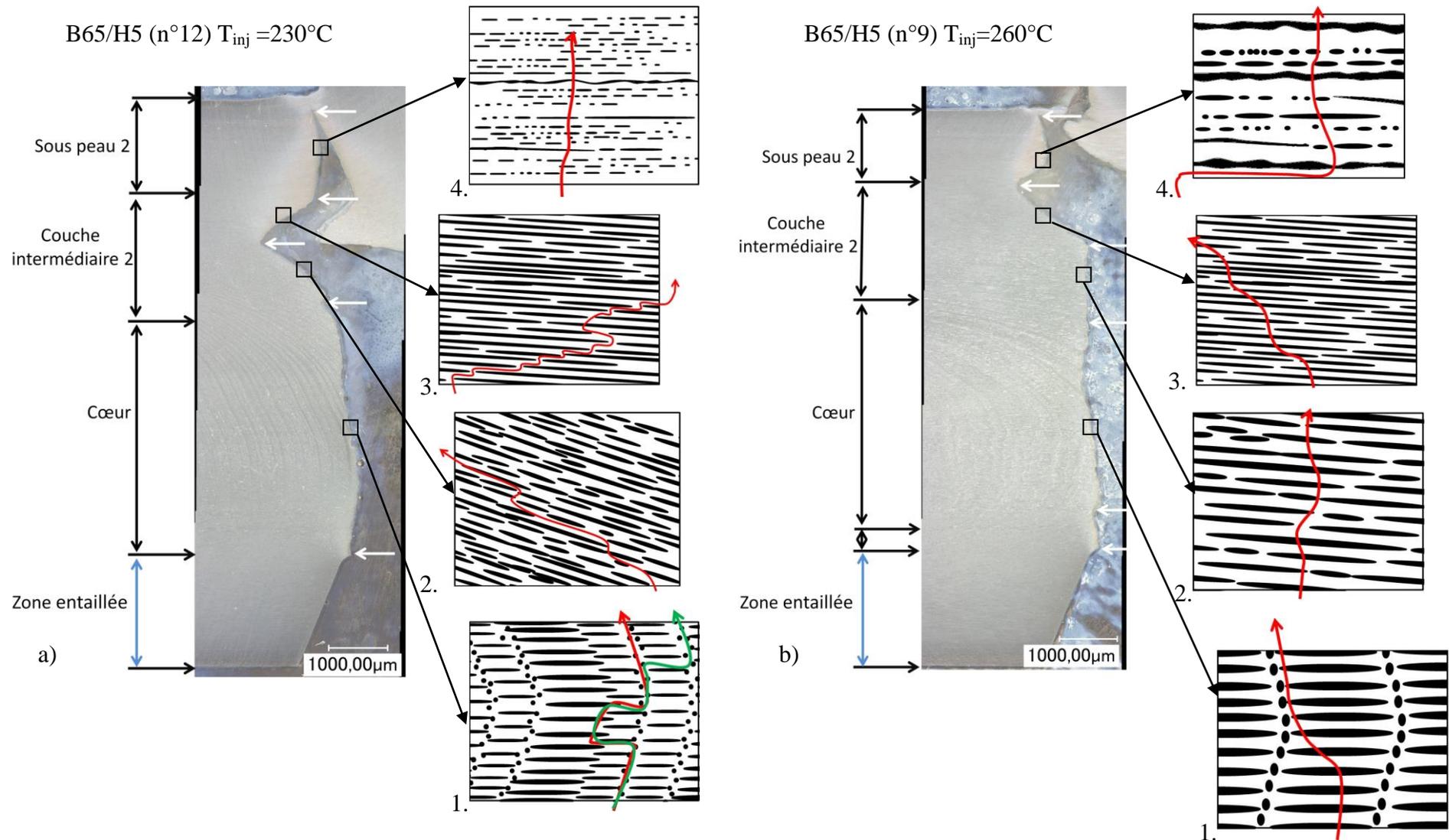


figure IV-19 : Profil du faciès de rupture et schéma des morphologies des différentes couches où les flèches blanches correspondent au changement d'orientation de la fissure et où la flèche rouge correspond au chemin emprunté par la fissure pour le mélange B65/H5 : a) injecté à 230°C et b) injecté à 260°C .

En conclusion, plusieurs « éléments morphologiques » contribuent à l'amélioration de la résistance au choc :

- la *couche intermédiaire* fait dévier la fissure tout en rallongeant son parcours. Plus le chemin est long, plus l'énergie absorbée lors de la propagation de la fissure est élevée. La couche intermédiaire est donc une zone d'absorption d'énergie lorsqu'elle participe à la déviation de la fissure. Plus l'épaisseur de la couche intermédiaire est grande, plus la résistance au choc est élevée. La fissure sera déviée si les particules allongées de la couche intermédiaire possèdent une inclinaison suffisante par rapport à la direction du flux d'injection.

- La *sous peau 2*, qui possède une morphologie fibrillaire, est très résistante à la propagation de fissure car l'orientation de ses fibrilles se trouve dans la direction perpendiculaire à la propagation de la fissure ce qui permet un renforcement du matériau (figure IV-20). Plus l'épaisseur de la sous peau 2 est grande plus la résistance au choc est élevée. Il faut toutefois que ces fibrilles soient assez longues.

L'ensemble de ces observations mettent en évidence le rôle important de l'épaisseur des couches ainsi que leur morphologie vis-à-vis de la résistance au choc. La valeur de la résistance au choc dépendant donc de la morphologie de la structure cœur/peau qui découle elle-même des paramètres d'injection.

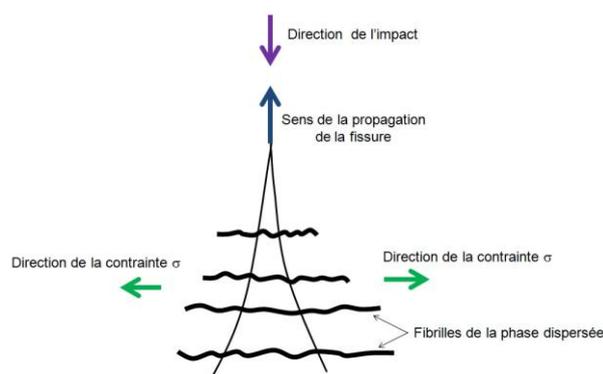


figure IV-20 : Schéma de propagation d'une fissure dans la zone de la sous peau.

Les paramètres d'injection déterminés par la méthode des plans d'expériences permettent de masquer l'effet de l'impureté HIPS vis-à-vis de la résistance au choc. Par conséquent, une vérification de l'efficacité de ses paramètres s'impose sur la résistance au choc du mélange B65/PP5.

IV.3 Efficacité des paramètres d'injection choisis précédemment sur le mélange ABS-PC avec l'impureté PP

Précédemment, nous avons déterminé les paramètres optimaux d'injection afin d'obtenir une résistance au choc maximale pour le mélange B65/H5. Nous allons vérifier que ces paramètres d'injection améliorent également la résistance au choc du mélange B65/PP5 qui est dégradée par la présence du PP. Seule la variation de la résistance en fonction de la vitesse et de la température d'injection sera étudiée, car ce sont ces deux paramètres qui ont le plus d'influence sur la résistance au choc. Pour cela, nous utiliserons la méthode des *plans factoriels complets* qui permet de limiter le nombre d'essais à 4, dans ce cas particulier, où le nombre de facteurs se limite à deux.

Le protocole d'élaboration établi pour le mélange B65/H5 a été suivi pour les mélanges B65/PP5 et B65/PP5/Compatibilisant. Le mélange est extrudé à une température d'extrusion de 225°C avec une vitesse de rotation de la vis de 60 rpm.

IV.3.1 Réponse du plan d'expérience du mélange ABS-PC vierge avec l'impureté PP

La résistance au choc Charpy entaillé du mélange B65/PP5 est la réponse du plan d'expériences. Celle-ci s'exprimera en fonction des deux facteurs suivants : X_1 , la vitesse d'injection (V_{inj}) et X_2 , la température d'injection (T_{inj}). Le domaine d'étude est le même que celui utilisé pour le mélange B65/H5.

Numéros des essais	Valeurs codées		Valeurs réelles		Réponse
	Facteur 1 X_1	Facteur 2 X_2	V_{inj} (mm/s)	T_{inj} (°C)	Résistance au choc R_{ce} (kJ/m ²)
1	-1	-1	20	230	34,4
2	1	-1	100	230	31,9
3	-1	1	20	260	34,0
4	1	1	100	260	32,8

tableau IV-7 : Matrice d'expériences avec les valeurs codées et les valeurs réelles et le résultat de la réponse.

IV.3.2 Analyse statistique et équation polynomiale de la réponse expérimentale sur le mélange ABS-PC vierge avec l'impureté PP

Les coefficients du modèle mathématique représentant les poids respectifs de la vitesse et de la température d'injection sur la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B65/PP5 sont calculés par la méthode des moindres carrés suivant l'équation II.11. Les coefficients sont donnés dans le tableau IV-8.

Nom des coefficients	Valeur des coefficients
a_0	33,275
a_1	-0,925
a_2	0,125
a_{12}	0,325

tableau IV-8 : Valeurs des coefficients du modèle en variable codées pour le mélange B65/PP5.

L'équation est la suivante :

$$Y = 33,275 - 0,925 X_1 + 0,125 X_2 + 0,325 X_1 X_2 \quad (\text{IV. 5})$$

Avec Y : la réponse de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B65/PP5, X_1 : la vitesse d'injection et X_2 : la température d'injection.

Les coordonnées (X_1 ; X_2) permettant d'obtenir une réponse maximale sont :

Facteurs	Valeurs codées	Valeurs réelles
X_1 : Vitesse d'injection	-1	20 mm/s
X_2 : Température d'injection	1	230°C

tableau IV-9 : Valeur codées et réelles des facteurs du plan d'expérience atteignant la maximum de la réponse dans le domaine d'étude.

En remplaçant les valeurs codées du tableau dans l'équation IV.5, la valeur calculée de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B65/PP5 maximale est : **$Y=34,4\text{kJ/m}^2$** . Dans ces conditions de mise en œuvre la valeur réelle de la résistance au choc est de $34,4 \text{ kJ/m}^2$.

Les résultats obtenus montrent que l'influence de la vitesse d'injection est prépondérante par rapport à la température d'injection pour la résistance au choc du mélange B65/PP5. La valeur absolue du coefficient du terme linéaire (X_1) est supérieure à celui de (X_2). On remarque également que l'interaction entre les paramètres est très faible car le coefficient du terme d'interaction est négligeable. Néanmoins, la variation de la vitesse ou de la température d'injection a peu d'influence sur la résistance car celle-ci varie seulement de $\pm 2,5\text{kJ/m}^2$, ce qui est très faible. Les conditions de mise en œuvre utilisées pour réaliser les

mélanges B65/PP5 compatibilisés seront les suivantes : $V_{inj} : 20\text{mm/s}$; $P_{inj} : 94\text{bar}$; $T_{inj} : 230^\circ\text{C}$.

IV.3.3 Optimisation du mélange compatibilisé ABS-PC vierge avec l'impureté PP

Les essais de compatibilisation réalisées dans le chapitre précédent sur le mélange B65/PP5 ne permettent pas d'atteindre l'objectif fixé c'est-à-dire d'améliorer la résistance au choc avec l'ajout de 5% d'un compatibilisant. Dans le chapitre III, ce mélange B65/PP5/Compatibilisant a été injecté à une vitesse d'injection de 80mm/s et une température d'injection de 260°C. Il est possible qu'une température d'injection aussi élevée ait pu dégrader les compatibilisants, comme l'EMA et le GMA qui ont respectivement une température de fusion de 72°C et de 65°C. D'autre part, l'optimisation des paramètres d'injection (20 mm/s, 230°C) sur le mélange B65/PP5 conduit à une légère augmentation de la résistance au choc de 13% qui n'est pas encore satisfaisante.

Nous proposons donc de combiner les deux méthodes c'est-à-dire ajouter un compatibilisant (EMA ou GMA ou SBM ou PP-g-MA à des teneurs de 5%) au mélange B65/PP5 et injecter celui-ci avec les paramètres optimaux obtenus ci-dessus afin de masquer le rôle néfaste de l'impureté polypropylène sur la résilience.

IV.3.3.1 Résistance au choc du mélange compatibilisé ABS-PC vierge avec l'impureté PP injecté avec les paramètres optimaux

La figure IV-21 représente la résistance au choc Charpy entaillé pour des mélanges B65/PP5 avec 5% en masse de compatibilisant (EMA, GMA, SBM et PP-g-MA). Dans ces conditions, les compatibilisants tels que l'EMA, le GMA et le SBM rehaussent respectivement la résistance au choc du mélange B65/PP5 de 16%, 15,6% et de 22,5%, initialement égale à 30,3 kJ/m² pour un mélange B65/PP5 non optimisé.

Les observations du faciès de rupture MEB nous permettent de comparer et d'observer les modifications morphologiques liées au changement des paramètres de mise en œuvre.

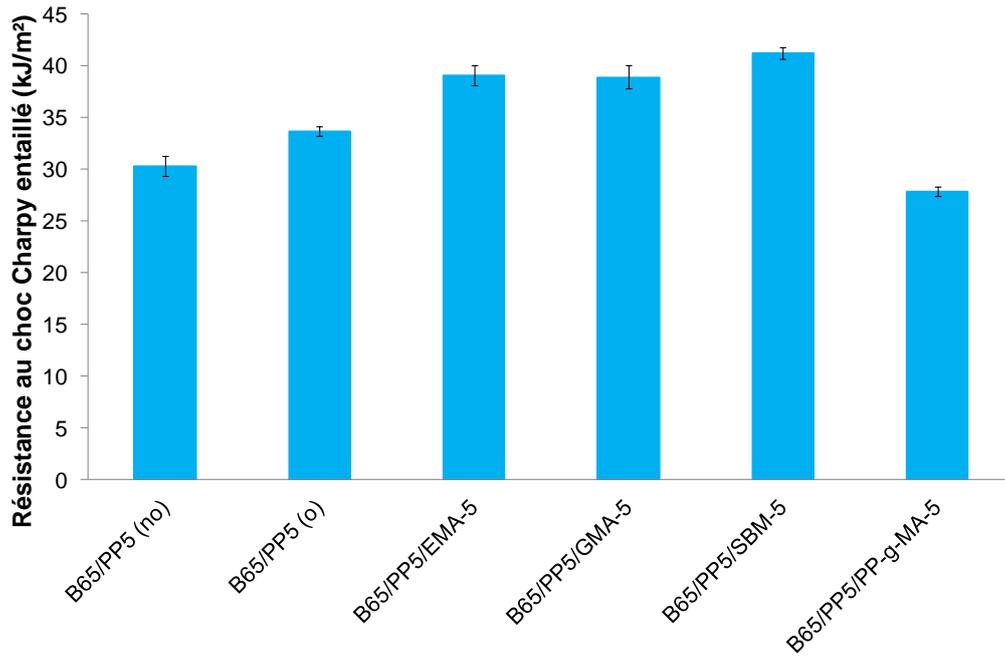


figure IV-21 : Résistance au choc Charpy entaillé en fonction des mélanges B65/PP5 avec compatibilisant à (Vinj : 20mm/s ; Tinj : 230°C ; Pinj : 94bar) et sans compatibilisant : no=non optimisé, o=optimisé

IV.3.3.2 Morphologie des faciès de rupture du mélange compatibilisé ABS-PC vierge avec l'impureté PP injecté avec les paramètres optimaux

Mélange B65/PP5 (o) (figure IV-22)

Le faciès de rupture de ce mélange est toujours composé de strates. Les particules de PP sont de forme ellipsoïdale pour les plus grosses et sphériques pour les plus petites. La granulométrie des particules de PP est comparable entre mélange optimisé et non optimisé (~ 0,5 à 3 µm). Une décohésion se produit à l'interface PP/ABS ainsi qu'à l'interface ABS/PC (figure IV-22b).

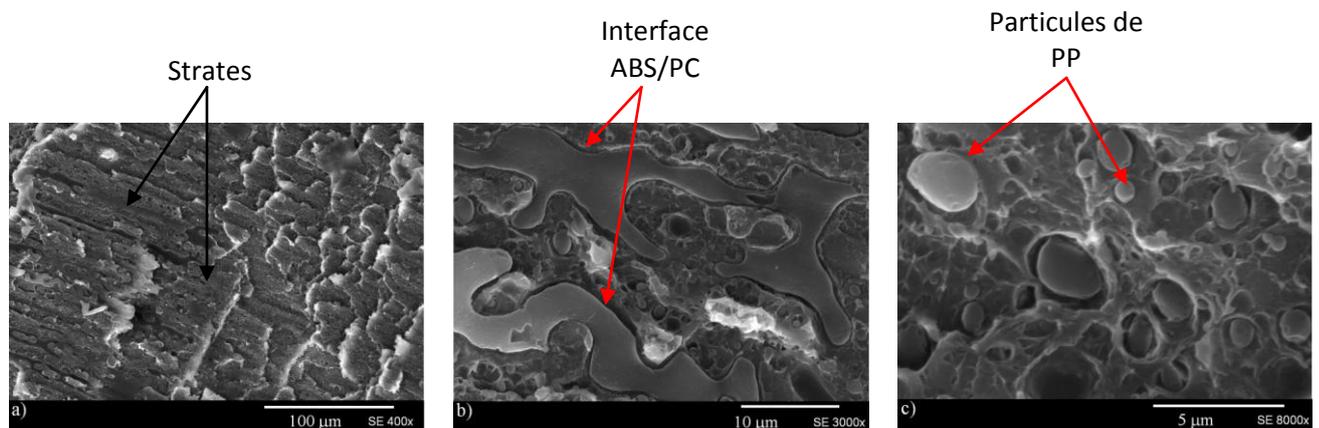


figure IV-22 : Image MEB à cœur du faciès de rupture du mélange B65-PP (o) injecté à 20mm/s et 230°C.

Mélange B65/PP5/EMA-5 (figure IV-23)

Le mélange présente une rupture ductile et une structure cœur/peau. Les particules de PP ne sont quasiment plus visibles sur le faciès de rupture. Celles-ci sont ancrées dans la matrice. Aucune décohésion n'est visible entre l'interface ABS/PP. L'effet conjugué de l'optimisation de la mise en œuvre et de l'EMA améliore donc l'adhésion entre les deux phases et explique probablement l'augmentation de la résistance au choc de ce mélange. Dans ces conditions, l'EMA joue son rôle de compatibilisant.

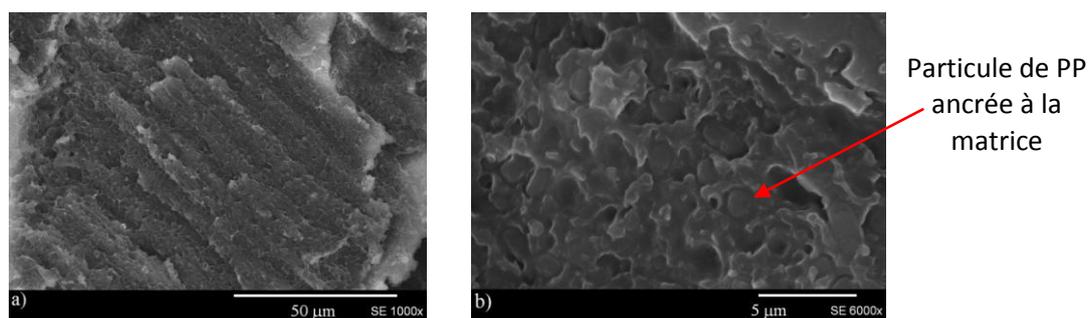


figure IV-23 : Image MEB à cœur du faciès de rupture du mélange B65/PP5/EMA-5 injecté à 20mm/s et 230°C.

Mélange B65/PP5/GMA-5 (figure IV-24)

Quelques particules de PP restent encore peu liées à la matrice. Leur granulométrie est plus faible que le même mélange sans compatibilisant (0,5 à 2 µm). La plupart de ces nodules de PP sont liés et ancrés à la matrice. L'action du GMA, couplé à l'optimisation de la mise en œuvre permet donc, d'une part de réduire la taille des particules de PP, et d'améliorer l'adhésion entre le PP et l'ABS, d'autre part. C'est ce qu'indique la valeur de la résilience mesurée.

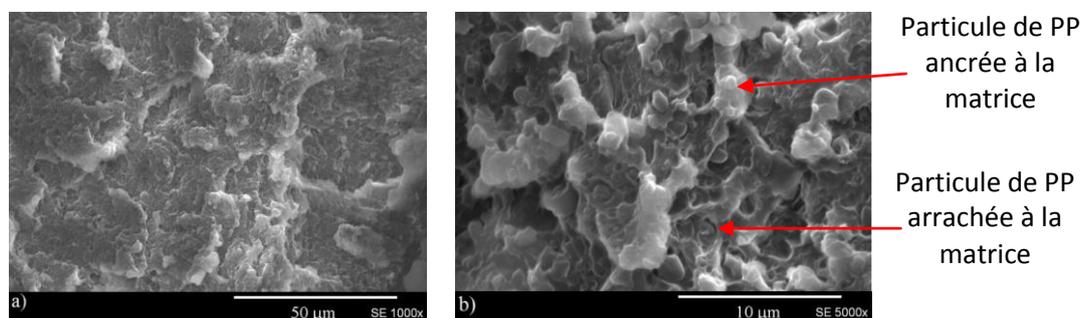


figure IV-24 : Image MEB à cœur du faciès de rupture du mélange B65/PP5/GMA-5 injecté à 20mm/s et 230°C.

Mélange B65/PP5/SBM-5 (figure IV-25 et figure IV-26)

Contrairement au mélange non optimisé injecté à 260°C, la rupture est ductile et le faciès possède une structure cœur/peau. Les micrographies révèlent une structure fibrillaire avec des microvides (0,2 à 1µm) correspondant à la cavitation des particules de polybutadiène du SBM et des particules de PP (0,5 à 1,5µm) au centre du cœur de l'éprouvette. Le SBM réduit la taille des particules de PP et permet également de dissiper de l'énergie lors du choc grâce au polybutadiène contenu dans le SBM. A cette échelle d'observation, il est difficile d'expliquer pourquoi la résilience obtenue sur ce mélange présente les meilleurs résultats. Des coupes ultrafines colorées avec OsO₄ et RuO₄ ont donc été spécialement confectionnées et observées par MET. Elles permettent de mettre en évidence la présence de nombreuses particules de 50 à 100 nm incluses dans le polycarbonate et répartie de manière homogène. Ces nanoparticules sont colorées en noir et pourraient correspondre à la présence du SBM qui possède dans sa structure chimique une fonction styrénique, potentiellement colorable avec RuO₄, et une fonction butadiène, potentiellement colorable avec OsO₄. De plus, le SBM possède un comportement élastomère contribuant à la dissipation de l'énergie lors de la rupture. De plus, on constate que la taille des particules de PP a considérablement diminué par rapport à celles présentes et observées dans les mêmes conditions dans un mélange B65/PP5 non optimisé et non compatibilisé. Ce phénomène est d'ailleurs observé par MEB. Le SBM pourrait contribuer à cette diminution de taille. L'ensemble de ces observations et de ces mesures tendent à démontrer que le SBM remplit son rôle de compatibilisant en association avec l'optimisation de la mise en œuvre.

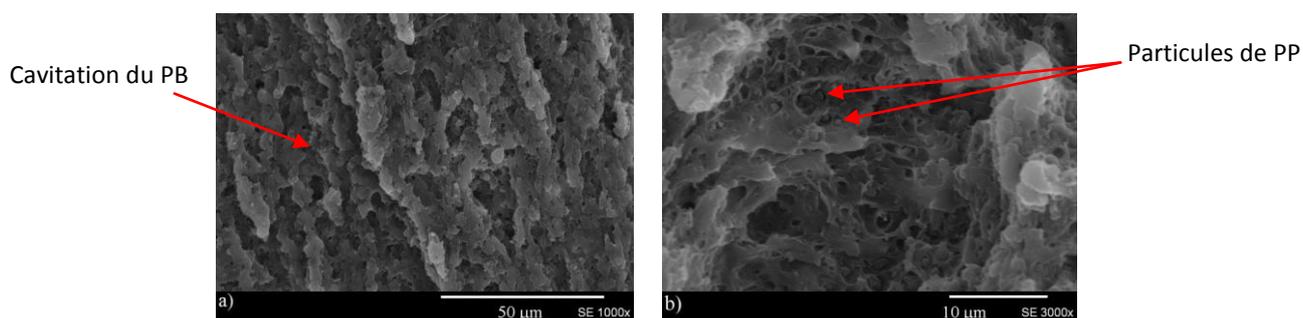


figure IV-25 : Image MEB à cœur du faciès de rupture du mélange B65/PP5/SBM-5 injecté à 20mm/s et 230°C.

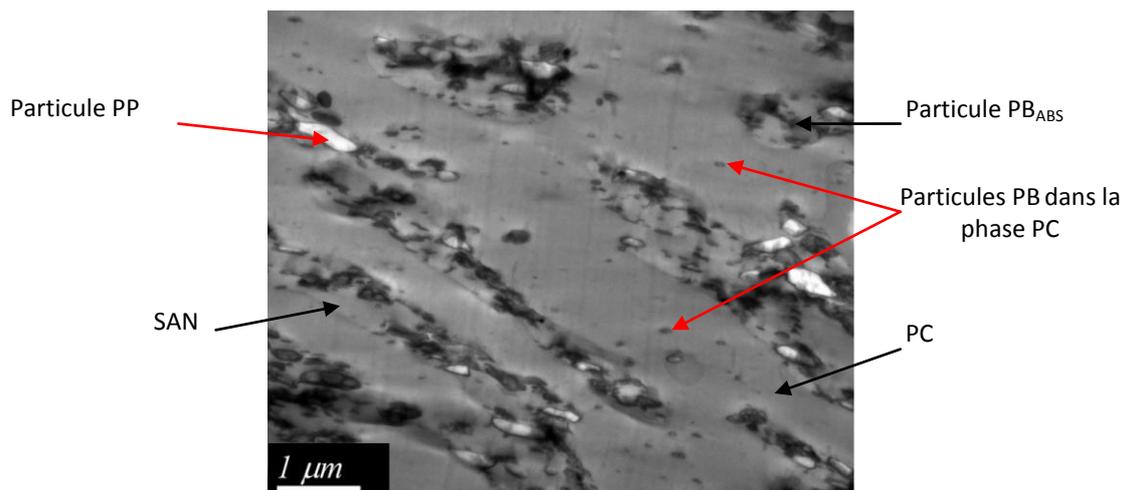


figure IV-26 : Micrographies sur coupes ultrafines colorées avec OsO_4 et RuO_4 du mélange B65/PP5/SBM-5 injecté à 20mm/s et 230°C $\times 25\ 000$.

Mélange B65/PP5/PP-g-MA-5 (figure IV-27)

Le mélange possède une rupture ductile et une structure cœur/peau. Les particules de PP sont néanmoins toujours visibles sur le faciès de rupture. Leur granulométrie est identique à celle du mélange sans compatibilisant (0,5 à 3 μm). L'action du PP-g-MA ne permet, ni d'améliorer l'adhésion entre les particules de PP et la phase SAN, ni de réduire la taille des particules de PP. Le PP-g-MA ne joue pas le rôle de compatibilisant comme le montrent les résultats sur la résilience.

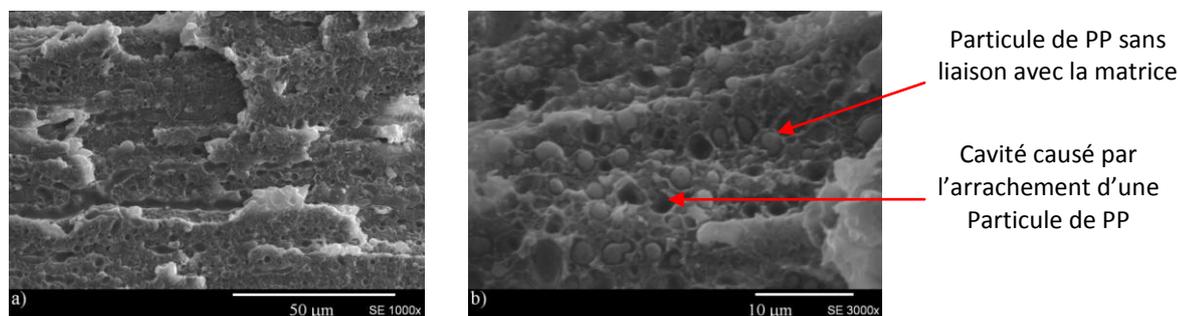


figure IV-27 : Image MEB à cœur du faciès de rupture du mélange B65/PP5/PP-g-MA-5 injecté à 20mm/s et 230°C.

En combinant à la fois l'ajout du compatibilisant et en utilisant les conditions de mise en œuvre optimales, nous avons réussi à améliorer la résistance au choc Charpy entaillé de l'ABS-PC mélangé à une impureté tel que le PP. A une température d'injection de 230°C, le PP comme les compatibilisants subissent moins de dégradation. Par la suite, pour les mélanges contenant une impureté PP, les compatibilisants tel que l'EMA, le GMA ou le SBM seront utilisés.

L'objectif final de notre étude est de recycler l'ABS-PC issu de DEEE. Or, la plupart de ces mélanges contiennent des retardateurs de flamme (RF). Par conséquent, Nous devons étudier l'influence des paramètres optimisés sur la résistance au choc des mélanges ABS-PC FR vierge ou recyclés.

IV.4 Vérification de l'efficacité des paramètres d'injection choisi précédemment sur un mélange ABS-PC vierge ignifugé

Comme pour le mélange B65/PP5, seule l'influence de la vitesse et de la température d'injection sur les propriétés au choc Charpy entaillé d'un ABS-PC FR vierge, noté B30FR, sera étudiée.

La méthode du *plan factoriel complet* sera de nouveau utilisée pour déterminer la vitesse et la température d'injection optimales pour obtenir une résistance au choc optimale du B30FR. La morphologie sera également étudiée en fonction de ces différents paramètres.

IV.4.1 Réponse du plan d'expérience sur l'ABS-PC FR vierge

Comme pour les études précédentes, la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B30FR sera la réponse du plan d'expérience. Celle-ci s'exprimant en fonction des deux facteurs suivants : suivants : X_1 , la vitesse d'injection (V_{inj}) et X_2 , la température d'injection (T_{inj}).

Numéros des essais	Valeurs codées		Valeurs réelles		Réponse
	Facteur 1 X_1	Facteur 2 X_2	V_{inj} (mm/s)	T_{inj} (°C)	Résistance au choc R_{ce} (kJ/m ²)
1	-1	-1	20	230	11,3
2	1	-1	80	230	9,8
3	-1	1	20	260	8,3
4	1	1	80	260	7,3

tableau IV-10 : Matrice d'expérience avec les valeurs codées et la valeurs réelles et le résultat de la réponse.

IV.4.2 Analyse statistique de la réponse expérimentale sur l'ABS-PC FR vierge

Les coefficients du modèle mathématique représentant les poids respectifs de la vitesse et de la température d'injection sur la résistance au choc Charpy entaillé de l'ABS-PC FR vierge sont calculés par la méthode des moindres carrés (équation II.11). Les coefficients sont donnés dans le tableau IV-8.

Nom des coefficients	Valeur des coefficients
a ₀	9,175
a ₁	-0,625
a ₂	-1,375
a ₁₂	0,125

tableau IV-11 : Valeurs des coefficients du modèle en variable codées pour le mélange B30FR.

L'équation est la suivante :

$$Y = 9,175 - 0,625 X_1 - 1,375 X_2 + 0,125 X_1 X_2 \quad (\text{IV. 6})$$

avec Y : la réponse de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B30FR, X_1 : la vitesse d'injection et X_2 : la température d'injection.

Les coordonnées (X_1 ; X_2) permettant d'obtenir une réponse maximale sont :

Facteurs	Valeurs codées	Valeurs réelles
X_1 : Vitesse d'injection	-1	20 mm/s
X_2 : Température d'injection	-1	230°C

tableau IV-12 : Valeur codées et réelles des facteurs du plan d'expérience atteignant la maximum de la réponse dans le domaine d'étude.

En remplaçant les valeurs codées du tableau dans l'équation IV.6, la valeur de la résistance au choc Charpy entaillé du mélange B30FR maximale est : **Y=11,3 kJ/m²**.

Les résultats obtenus montrent que la température d'injection est prépondérante par rapport à la vitesse d'injection car la valeur absolue du coefficient du terme linéaire (X_1) est supérieure à celui de (X_2). La température d'injection ainsi que la vitesse d'injection présentent un effet négatif sur l'amélioration de la résistance au choc Charpy, dont les résultats montrent qu'une augmentation de l'un des deux paramètres fait diminuer la résistance au choc. Le coefficient du terme d'interaction est, quant à lui, quasiment négligeable, il n'existe donc pas ou très peu d'interaction entre les deux facteurs.

Les résultats de ce plan d'expériences sont identiques avec ceux réalisés avec le mélange B65/H5. Ils indiquent qu'une température d'injection trop élevée diminue la résistance au choc, liée à la dégradation probable du PB_{ABS}. D'autre part, pour une vitesse d'injection élevée, le polymère est soumis à une contrainte de cisaillement élevée pouvant également dégrader le mélange. Cette même tendance pourrait être liée au même changement morphologique. C'est ce qui sera vérifié dans les paragraphes qui suivent.

IV.4.3 Variation de la morphologie sur l'ABS-PC FR vierge en fonction des paramètres de mise en œuvre

Les observations morphologiques réalisées par MEB sur les 4 éprouvettes polies et attaquées à l'acide sulfochromique sont similaires à celles obtenues pour un mélange contenant des impuretés, B65/H5 (figure IV-28). Elles peuvent se résumer ainsi :

- La *sous-peau* est formée de fibrilles-gouttelettes orientées le long de la direction du flux.
- La phase dispersée présente dans la *couche intermédiaire* des particules plus ou moins allongées avec des degrés de déformation différentes et sont parfois inclinées par rapport à la direction du flux.
- Le *cœur* est constitué de particules également allongées mais plus épaisses que celles de la couche intermédiaire ainsi que de particules plus ou moins sphériques.

A vitesse d'injection variable et à température d'injection constante (figure IV-28, colonnes 1/2 et 3/4), la morphologie de la phase dispersée des différentes couches (*sous-peau* 1 et 2, couches intermédiaires 1 et 2, cœur) est plus fine et plus étirée à une vitesse d'injection élevée. Ce phénomène est bien visible au cœur des éprouvettes. Ces observations sont identiques à celles décrites en IV.2.4.1. *Lorsque la vitesse d'injection augmente, l'étirement des particules est plus prononcé.*

A vitesse d'injection constante et à température d'injection variable (figure IV-28, colonnes 1/3 et 2/4), la morphologie de la phase dispersée des différentes couches (*sous-peau* 1 et 2, couche intermédiaire 1 et 2, cœur) est plus grossière lorsque la température d'injection est plus élevée. Les fibrilles de la phase dispersée sont plus courtes. Plus la température d'injection est élevée, plus le temps de refroidissement est long et plus les phases ont ainsi le temps de se relaxer. Ce phénomène se traduit également par l'existence de nombreuses particules sphériques. *Une température d'injection élevée favorise la relaxation des contraintes résiduelles et diminue l'étirement des particules.*

Ces observations confirment le fait que la variation des paramètres d'injection influe sur la morphologie de la structure cœur/peau de l'éprouvette

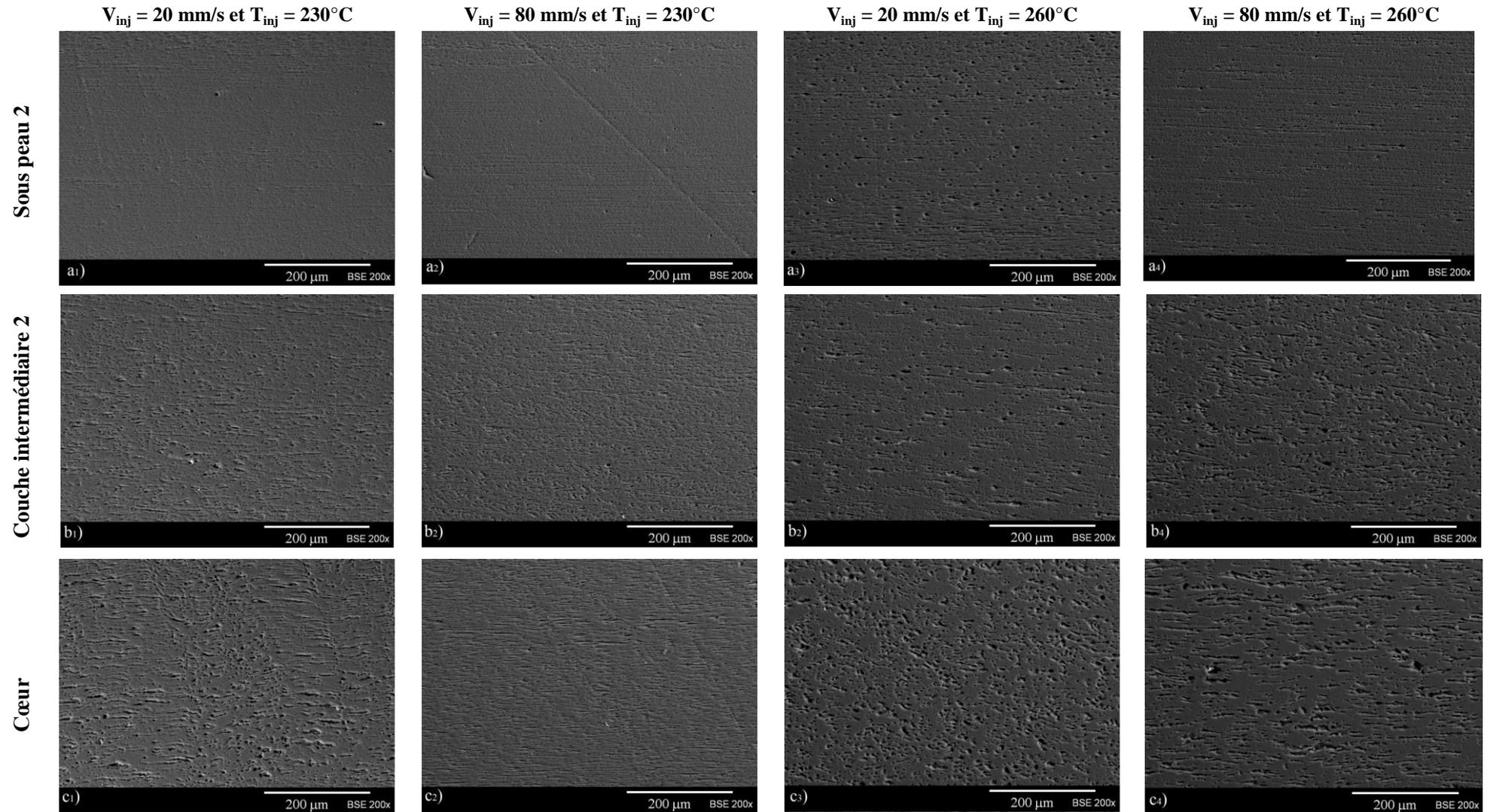


figure IV-28 : Micrographie MEB de la surface attaquée chimiquement du B30FR injecté à 20mm/s et 230°C (colonne 1) ; B30FR injecté à 80mm/s et 230°C (colonne 2) ; B30FR injectée à 20mm/s et 260°C (colonne 3) et B30FR injectée à 80mm/s et 260°C (colonne 4) de la sous peau, de la couche intermédiaire et du cœur. En raison de la symétrie de la structure (selon l'axe y), seule la moitié supérieure des éprouvettes est représentée ici (côté opposé au point d'injection et de l'entaille).

IV.5 Optimisation des paramètres d'extrusion et d'injection sur un mélange d'alliages d'ABS-PC ignifugés issus de carters d'ordinateur

IV.5.1 Réponse du plan d'expériences sur le mélange d'alliages d'ABS-PC FR Recyclé

Sur le même principe que le plan d'expériences de Doehlert décrit au paragraphe IV.2.1, nous cherchons à obtenir une valeur maximale Y de la résistance au choc Charpy *non entaillé* d'un mélange d'alliages ABS-PC FR issus de carters d'ordinateur en optimisant les paramètres d'extrusion et d'injection. Ces essais sont réalisés sur des éprouvettes *non entaillées* car l'énergie potentielle délivrée par le pendule mis à disposition (7,5J) n'est pas adaptée à l'énergie à la rupture mesurée sur les éprouvettes non entaillées. L'énergie mesurée doit être comprise entre (1,5 et 6 J), ce qui n'est pas le cas pour les éprouvettes entaillées du mélange ABS-PC FR recyclé (~0,2J).

Dans cette expérience, la réponse Y représente *la résistance au choc Charpy non entaillé*. Les facteurs X_i correspondent à la température d'extrusion (température de la buse), à la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse et la température d'injection (température de la buse), respectivement notés X_1 , X_2 , X_3 . Ces paramètres ont été choisis car il a été démontré dans une précédente étude leur forte influence sur la résilience des mélanges ABS/PC recyclés [Barthès, 2010]. La modélisation de la résistance au choc Charpy sera donc effectuée en fonction de ces 3 facteurs.

L'objectif est de déterminer les valeurs des trois facteurs (X_1 , X_2 et X_3) permettant d'obtenir la valeur maximale de la résistance au choc Charpy non entaillé du mélange d'alliages d'ABS-PC issus de carters d'ordinateurs contenant des retardateurs de flamme.

Il convient maintenant de définir le domaine expérimental. Les bornes utilisées pour chacun des facteurs sont énoncées dans le tableau IV-13. La détermination des bornes des températures d'extrusion et d'injection dépend de la nature du matériau. En effet, l'ABS-PC ne peut pas être extrudé et injecté, ni à de trop faibles températures à cause du polycarbonate, connu pour être visqueux, ni à de trop hautes températures pour éviter la dégradation du polybutadiène. Le centre et le pas de chaque facteur peuvent être calculés d'après les équations II-6 et II-7

Facteurs		Min	Max	Centre (x_{ic})	Pas (Δ_i)
Température d'extrusion (°C)	T_e	225	260	243	18
Vitesse de rotation de la vis d'extrusion (rpm)	V_e	30	90	60	35
Température d'injection (°C)	T_{inj}	230	260	245	18

tableau IV-13 : Bornes des facteurs utilisés pour le plan de Doehlert

Le plan d'expériences comprenant ces trois facteurs (T_e , V_e et T_{inj}) a été établi selon la matrice de Doehlert en utilisant l'équation II-8. La matrice contenant les valeurs des variables réelles est représentée sur le tableau IV-14. Afin d'avoir un modèle le plus représentatif de la réalité, des essais supplémentaires ont été ajoutés au plan d'expérience (essais 14 à 17 du tableau IV-14).

Numéros des essais	Valeurs codées de Doehlert (X_{ij})			Valeurs réelles (x_{ij})			Réponse Résistance au choc R_{cn} (kJ/m ²)
	Facteur 1 X_1	Facteur 2 X_2	Facteur 3 X_3	T_e (°C)	V_e (rpm)	T_{inj} (°C)	
1	0	0	0	243	60	245	82
2	1	0	0	260	60	245	84
3	0,5	0,866	0	251	90	245	97
4	-0,5	0,866	0	234	90	245	102
5	-1	0	0	225	60	245	109
6	-0,5	-0,866	0	234	30	245	91
7	0,5	-0,866	0	251	30	245	49
8	0,5	0,289	0,816	251	70	260	64
9	-0,5	0,289	0,816	234	70	260	62
10	0	-0,577	0,816	243	40	260	62
11	0,5	-0,289	-0,816	251	50	230	124
12	-0,5	-0,289	-0,816	234	50	230	143
13	0	0,577	-0,816	243	80	230	147
14	-1	-0,866	-0,816	225	30	230	129
15	-1	0	-0,816	225	60	230	141
16	-1	0,866	-0,816	225	90	230	133
17	-1	0,866	-0,816	225	90	230	114

tableau IV-14 : Matrice d'expériences et résultats de la réponse X_1 : T_e (°C) ; X_2 : V_e (rpm) et X_3 : T_{inj} (°C).

IV.5.2 Analyse statistique et équation polynomiale de la réponse expérimentale sur l'ABS-PC FR recyclé

L'influence de la température d'extrusion, de la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse et la température d'injection sur la réponse expérimentale, la résistance au choc Charpy non entaillé, sont quantifiés à l'aide des coefficients du modèle mathématique par la méthode des moindres carrés selon l'équation II-11. Les résultats du calcul sont représentés dans le tableau IV-15.

Nom des coefficients	Valeur des coefficients
a ₀	95,095
a ₁	-11,815
a ₂	14,373
a ₃	- 44,4834
a ₁₂	27,166
a ₁₃	- 8,687
a ₂₃	-11,181
a ₁₁	-1,869
a ₂₂	-15,354
a ₃₃	10,120

tableau IV-15 : Valeurs des coefficients du modèle en variables codées.

L'équation polynomiale est donc la suivante :

$$Y = 95,095 - 11,82 X_1 + 14,373 X_2 - 44,48 X_3 + 27,167 X_1 X_2 - 8,687 X_1 X_3 - 11,18 X_2 X_3 - 1,869 X_1^2 - 15,35 X_2^2 + 10,12 X_3^2 \quad (IV.7)$$

Avec Y : la réponse de la résistance au choc Charpy non entaillé, X_1 : la température d'extrusion, X_2 : la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse et X_3 : la température d'injection.

L'objectif est de maximiser la résistance au choc Charpy. Pour qu'il existe un maximum, les coefficients des termes carrés doivent être négatifs. Les coefficients des termes carrés de la température d'extrusion (X_1) et la vitesse d'extrusion (X_2) sont négatifs et valent respectivement **-1,869** et **-15,35**. En revanche, le coefficient du terme carré de la température d'injection (X_3) est positif et vaut **10,12**. Il faut donc, comme dans la partie précédente (IV.2.2), calculer le point stationnaire X_s pour pouvoir ensuite fixer la valeur codée X_3 .

Après calcul, les coordonnées du point stationnaire sont $X_s = (X_{s1} = +6,085 ; X_{s2} = +3,413 ; X_{s3} = + 6,695)$. Ces coordonnées sont hors du domaine d'étude : $X_1 \in [-1 ; +1]$; $X_2 \in [-0,866 ; +0,866]$; $X_3 \in [-0,816 ; +0,816]$ (tableau IV-14). La valeur codée de X_3 est déduite grâce aux coordonnées du point stationnaire et à la figure IV-29. La valeur de X_3 correspondant à la réponse maximale dans le domaine d'étude $[-0,816 ; +0,816]$ est égale à **-0,816**.

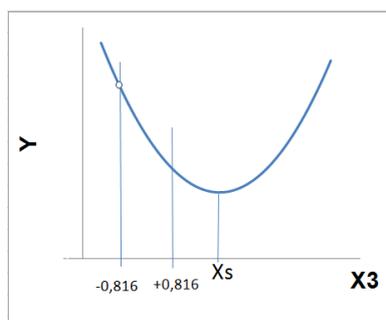


figure IV-29 : Représentation graphique de la réponse Y en fonction du facteur X3.

Ce qui nous amène à calculer les nouveaux coefficients de l'équation polynomiale (IV.7), en fixant X_3 à -0,816.

Nom des coefficients	Relations entre les anciens et nouveaux coefficients	Valeur des coefficients
a_0'	$= a_0 + a_3X_3 + a_{33}X_3^2$	138,132
a_1'	$= a_1 + a_{13}X_3$	-4,726
a_2'	$= a_2 + a_{23}X_3$	23,497
a_{12}'	$= a_{12}$	27,166
a_{11}'	$= a_{11}$	-1,869
a_{22}'	$= a_{22}$	-15,354

tableau IV-16 : Valeurs des coefficients lorsque le facteur X_3 est fixé.

Les nouvelles coordonnées du point stationnaire X_s' sont calculées pour le facteur X_1 et X_2 avec l'équation II.12. Elles sont données dans le tableau IV-17. Les valeurs codées des trois facteurs sont bien chacune dans le domaine d'étude.

Facteurs	Valeurs codées	Valeurs réelles
X_1 : Température d'extrusion	-0,791	228°C
X_2 : Vitesse de rotation de la vis d'extrusion	0,065	62 rpm
X_3 : Température d'injection	-0,816	230 °C

tableau IV-17 : Valeurs codées et réelles des facteurs du plan d'expérience permettant d'atteindre le maximum de la réponse.

En remplaçant les valeurs codées de l'équation IV.7 par celles présentes dans le tableau IV-17. Nous obtenons la valeur de la réponse maximale : $Y = 140,7 \text{ kJ/m}^2$. Dans ces conditions de mise en œuvre, la valeur réelle de la résistance au choc après test est de 141 kJ/m^2 .

Ce plan d'expériences met en évidence le caractère influent de la vitesse de la vis de l'extrudeuse et de la température d'injection sur la réponse, car la valeur absolue des coefficients de termes linéaires et carrés de ces deux facteurs (X_2 et X_3) sont élevés. La température d'injection présente un effet négatif sur l'amélioration de la résistance au choc. Il est montré que celle-ci est inversement proportionnelle à la température d'injection, cela

explique que la résistance au choc est donc plus élevée pour la température d'injection la plus faible (figure IV-29). L'analyse des coefficients de corrélation ou d'interaction entre les différents paramètres étudiés montre qu'il existe une forte corrélation entre la température d'extrusion (X_1) et la vitesse de la vis (X_2). Cette corrélation est supposée liée à la dégradation subie par le mélange lors de l'extrusion qui se traduit par une résistance au choc plus faible. Lorsque la température d'extrusion est élevée, le polymère et notamment les particules de PB_{ABS} sont dégradés fragilisant ainsi l'ABS et par conséquent l'ABS-PC. Si la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse est faible, le temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse sera plus long et elle sera par conséquent dégradée. De même que si la vitesse de rotation de la vis est élevée, la matière subira un fort cisaillement engendrant la rupture des chaînes et fragilisant le matériau. L'interaction entre la température d'extrusion et la température d'injection, et celle entre la vitesse de rotation de la vis d'extrusion et la température d'injection est moins importante.

IV.5.3 Influence de la vitesse d'injection sur un mélange d'ABS-PC FR issu de carters d'ordinateurs

La température d'injection optimale trouvée pour le mélange ABS-PC FR recyclé est cohérente avec les plans d'expériences précédents qui est de 230°C. Il est nécessaire, à présent de vérifier si une vitesse d'injection faible entraîne un meilleur résultat qu'une vitesse d'injection élevée, ou inversement. Dans ce cas précis, les essais ont été réalisés avec un pendule de 2J et les éprouvettes testées ont pu être entaillées.

Le mélange d'ABS-PC FR recyclé a été extrudé à une température d'extrusion de 225°C avec une vitesse de rotation de la vis de 60 rpm et injecté à une température de 230°C et une pression de 94 bar.

Deux essais ont été réalisés : l'un avec une vitesse d'injection de 20mm/s et l'autre avec une vitesse d'injection de 80mm/s (tableau IV-18). Les résultats révèlent qu'une vitesse d'injection faible est préférable pour obtenir une résilience maximale. Ces résultats sont identiques avec ceux obtenus pour les mélanges ABS-PC vierges contenant ou non des retardateurs de flamme et étudiés précédemment.

Numéros des essais	Valeurs codées		Valeurs réelles		Réponse
	Facteur 1 X_1	Facteur 2 X_2	V_{inj} (mm/s)	T_{inj} (°C)	Résistance au choc R_{ce} (kJ/m ²)
1	-1	-1	20	230	8,7
2	1	-1	80	230	5,6

tableau IV-18 : Paramètres des essais sur un mélange ABS-PC FR issu de carters d'ordinateur avec les valeurs de la résistance au choc Charpy entaillé associée.

IV.6 Conclusions

L'optimisation du procédé de mise en œuvre (extrusion et injection) permet :

- de proposer une solution complémentaire à l'ajout d'un compatibilisant lorsqu'il s'agit de pallier à la diminution de la résilience causée par la présence d'une impureté, par exemple pour le mélange B65/H5.
- d'améliorer l'efficacité des compatibilisants, par exemple pour le mélange B65/PP5.
- d'améliorer la résistance au choc Charpy des mélanges ABS-PC issus de carters d'ordinateurs ainsi que d'un ABS-PC FR vierge.

Nous avons démontré que les paramètres d'extrusion et d'injection modifiaient les propriétés mécaniques (résilience non entaillée) des mélanges ABS-PC recyclés. En effet, une température d'extrusion basse et une vitesse d'extrusion moyenne évitent la dégradation du mélange (notamment le polybutadiène).

De même, la résilience des mélanges ABS-PC (avec impureté ou avec retardateur de flamme, recyclés ou vierges) est sensible à la température et la vitesse d'injection. Ainsi, à l'aide de plan d'expériences de type Doehlert ou factoriel complet, il a été démontré que les meilleures conditions de mise en œuvre étaient satisfaites pour une température d'injection basse (230°C) et une vitesse d'injection faible (20mm/s) alors que la pression d'injection a peu d'influence sur ce paramètre.

Après avoir constaté de tels résultats, l'influence de la mise en œuvre sur la morphologie des mélanges a été étudiée. Il a ainsi été montré que les paramètres d'injection (température et vitesse) modifiaient la morphologie de la structure cœur/peau des éprouvettes. Ainsi:

-
- une *augmentation de la vitesse d'injection* engendre une diminution de l'épaisseur de la couche intermédiaire (particules allongées inclinés).
 - une *augmentation de la température d'injection* n'a pas d'influence sur l'épaisseur de la couche intermédiaire mais provoque la diminution de l'épaisseur de la sous peau.
 - une *augmentation de la vitesse d'injection* engendre une augmentation du champ de cisaillement qui provoque un étirement plus prononcé des particules de la phase dispersée qui sont alors plus fines.
 - une *augmentation de la température* diminue la viscosité et laisse plus de temps aux particules pour se relaxer. Les particules dispersées sont donc plus grossières, leur allongement est moins prononcé (sphériques pour B30FR).

Il a ainsi été montré que la résilience est améliorée lorsque l'épaisseur de la couche intermédiaire et de la sous peau augmentait, l'épaisseur de la couche intermédiaire restant toutefois un paramètre prédominant. Néanmoins, ce critère sur l'épaisseur est une condition nécessaire mais pas suffisante. Il faut également que la morphologie de ces couches d'un point de vue microscopique soit représentée :

- au niveau de *la sous-peau* : par la présence de fibrilles étirées sans qu'elles aient atteint leur rupture et se dispersent sous formes de gouttes. Cette structure fibrillaire, très résistante, empêche ou ralentit alors la propagation de fissure, absorbant ainsi l'énergie fournie lors du choc.
- Au niveau de *la couche intermédiaire* : la présence de particules allongées et inclinées par rapport à la direction du flux d'injection permet la déviation de la fissure augmentant ainsi le chemin que parcourt la fissure.

- Chapitre V -

**Application au recyclage d'ABS-PC
ignifugés vierge et vieilli issu de
déchets réels**

Précédemment, l'influence du procédé de tri (inclusion d'impuretés polymères) sur la morphologie et les propriétés mécaniques d'un ABS-PC vierge a été étudiée. La présence d'une impureté non miscible avec l'ABS-PC vierge fait chuter la résistance au choc.

Plusieurs solutions efficaces ont été trouvées pour limiter l'influence d'une impureté d'un point de vue des propriétés au choc. Elles consistent à :

- *Ajouter un compatibilisant adéquat*, cette méthode est efficace pour le mélange ABS-PC/5%HIPS.
- *Optimiser les paramètres de mise en œuvre*, cette méthode a montré des résultats concluant avec le mélange ABS-PC/5%HIPS.
- *Où, combiner les deux méthodes précédentes*, c'est-à-dire, ajouter un compatibilisant adéquat et injecter les éprouvettes dans des conditions optimales. Cette dernière méthode est efficace avec le mélange ABS-PC/5%PP.

Tous ces essais ont été réalisés avec un ABS-PC vierge. Or les ABS-PC contenus dans le gisement des DEEE et notamment ceux composant les carters d'ordinateurs sont pour la plupart *ignifugés*.

Dans l'optique de se rapprocher au mieux de la matière présente dans le gisement, les expériences précédentes ont été réalisées dans un premier temps avec un *ABS-PC ignifugé vierge* puis dans un second temps avec un mélange *d'ABS-PC ignifugé vieilli (recyclé), issu des carters d'ordinateurs et vieilli naturellement*.

La même démarche a été appliquée sur les ABS-PC ignifugés vierges et recyclés. Elle consiste à étudier l'influence de l'ajout d'impureté et de compatibilisant, sur la morphologie, les propriétés mécaniques et comportement au feu de ces mélanges.

V.1 Simulation du recyclage sur un polymère modèle ABS-PC FR vierge

Dans cette partie, l'alliage ABS-PC vierge ignifugé, Bayblend FR 3008 HR, noté B30FR, contenant un retardateur de flamme phosphoré (15% en masse de BDP (Bis-phénol A-bis (diphényle phosphate)) qui représente 1,28% en masse de phosphore) a été utilisé

(II.1.1). La teneur en polycarbonate du B30FR a été déterminée par spectroscopie en proche infrarouge et s'élève à $87 \pm 5\%$.

L'influence des impuretés (ABS, PC, HIPS et PP) sur les propriétés morphologiques, mécaniques et sur le comportement au feu de l'alliage ABS-PC FR (B30FR) a été étudiée. Afin d'étudier l'influence d'ajout d'impuretés sur le B30FR, le protocole du chapitre III § III.4.1 est répété. L'alliage B30FR a été mélangé avec l'une des impuretés (ABS, HIPS, PC ou PP) à une teneur de 5% en masse. Les mélanges ont ensuite été extrudés à une température de 225°C pour une vitesse de rotation de la vis de 60 rpm. Une fois extrudé, le polymère sous forme de granulé et séché est ensuite injecté à une température de buse de 230°C, de moule de 50°C et une vitesse d'injection de 20mm/s. La nomenclature a été simplifiée de la façon suivante : le mélange ABS-PC FR + 5%HIPS est noté B30FR/H5. Les autres impuretés seront notées : A pour l'ABS, PC pour le PC et PP pour le PP.

V.1.1 Influence des impuretés sur un ABS-PC FR vierge

V.1.1.1 Morphologies des mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté par MET et MEB

Les échantillons ont été observés par MEB sur le faciès de rupture et par MET sur des coupes ultrafines non colorées et colorées par OsO₄ et RuO₄ (II.2.2).

Faciès de rupture de B30FR (figure V-1)

D'un point de vue macroscopique, le faciès de rupture est lisse. La zone de blanchissement correspond à la couche intermédiaire.

A l'échelle microscopique, la morphologie révèle une propagation de fissure instable avec de multiples craquelures rendant la surface du faciès rugueuse. La morphologie présente également des marques circulaires correspondant à la cavitation des particules de polybutadiène dont le diamètre est compris entre 0,4 et 1,3 μm .

D'après les interprétations du faciès de rupture, l'énergie dissipée par l'ABS-PC FR (B30FR) semble beaucoup plus faible que celle de l'ABS-PC B65 car la zone de blanchissement s'est clairement moins propagée dans le B30FR.

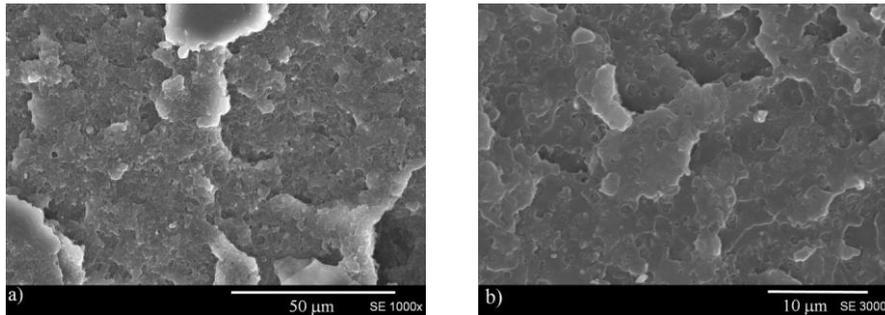


figure V-1 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé de l'alliage B30FR dans la zone : a) intermédiaire ; b) à cœur.

B30FR par MET sur coupe ultrafine non colorée (figure V-2) et colorée (figure V-3)

La morphologie des mélanges B30FR/impureté a été observée par microscopie électronique en transmission afin de déterminer la phase dans laquelle va se disperser l'impureté HIPS ou PP. Les morphologies ainsi obtenues seront comparées aux observations effectuées dans le chapitre III (§III.1.3.2) et vérifier si les impuretés telles que l'HIPS et le PP se placent toujours dans la phase ABS du mélange en présence du retardateur de flamme.

Dans un premier temps la morphologie du B30FR a été observée sur grille non colorée dans le but de localiser le retardateur de flamme qui par la présence de phosphate présentera un contraste de phase bien visible dans ces conditions (figure V-2). L'alliage B30FR contient également des charges sous forme de TiO_2 (rutile/anatase) et d' Al_2O_3 (alumine) qui seront également visibles (Annexe 5). Les sections ultrafines ont été réalisées à partir d'une éprouvette choc après rupture hors de la zone de blanchissement.

Les éléments lourds se situent majoritairement dans la phase ABS de l'alliage et plus particulièrement dans la phase SAN. La phase gris foncé correspond au PC et la phase gris clair, au SAN.

Sur les coupes ultrafines colorées, la phase ABS apparaît sous forme de nodules de diamètre compris entre 1 et $4\mu\text{m}$. Les particules de PB_{ABS} ont un diamètre compris entre 0,15 et $0,4\mu\text{m}$. Il semble que ces particules présentent des traces du mécanisme de rupture. En effet, celles-ci présentent des microvides en leurs centres (particules blanches sur la figure V-3b). Ces microvides sont probablement engendrés par la cavitation des particules de PB_{ABS} générées par les bandes de cisaillement lors de l'essai au choc Charpy.

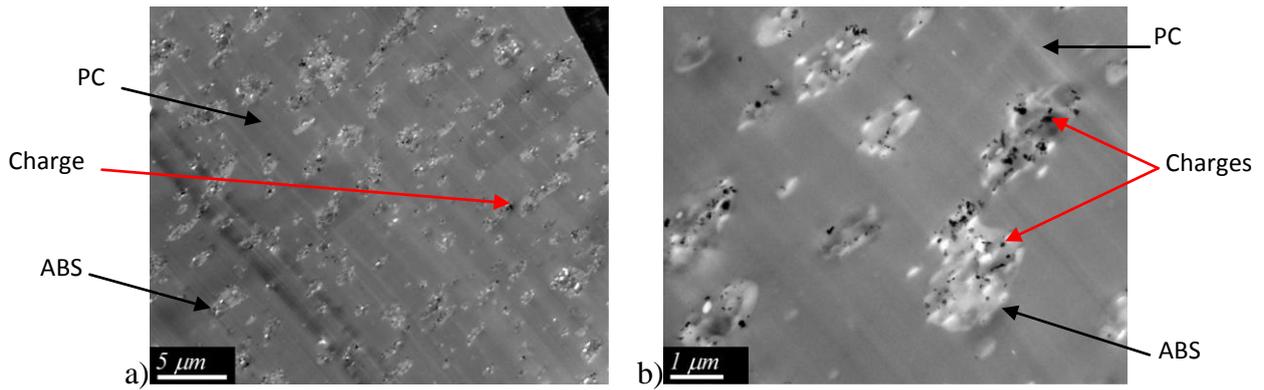


figure V-2 : Micrographies MET de l'alliage B30FR sur coupe ultrafine non colorée : a) $\times 5000$ et b) $\times 20000$.

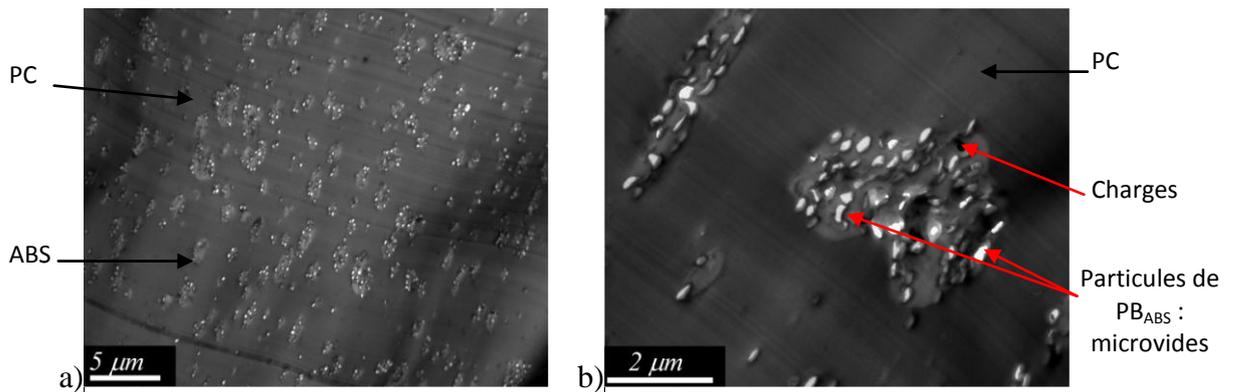


figure V-3 : Micrographies MET de l'alliage B30FR sur coupe ultrafine colorée au OsO_4 et RuO_4 ; a) $\times 5000$, b) $\times 20000$.

Faciès de rupture du mélange B30FR/H5 (figure V-4)

En ce qui concerne le mélange B30FR/H5, la zone de blanchissement est de taille équivalente à celle du B30FR mais elle est légèrement moins marquée. La surface de rupture du mélange a donc subi moins de déformation que le matériau pur. Les micrographies du faciès de rupture du mélange B30FR/H5 révèlent une surface rugueuse possédant des cavités et des particules dans la zone intermédiaire et le cœur (figure V-4a et b). Les particules ont un diamètre compris entre 0,3 et 1,5 μm . La taille de ces particules correspond à la taille des particules de polybutadiène d'HIPS. Ces micrographies indiquent que l'adhésion entre le PS et le SAN est mauvaise car la présence d'un vide entre les particules et la matrice est présente (figure V-4c).

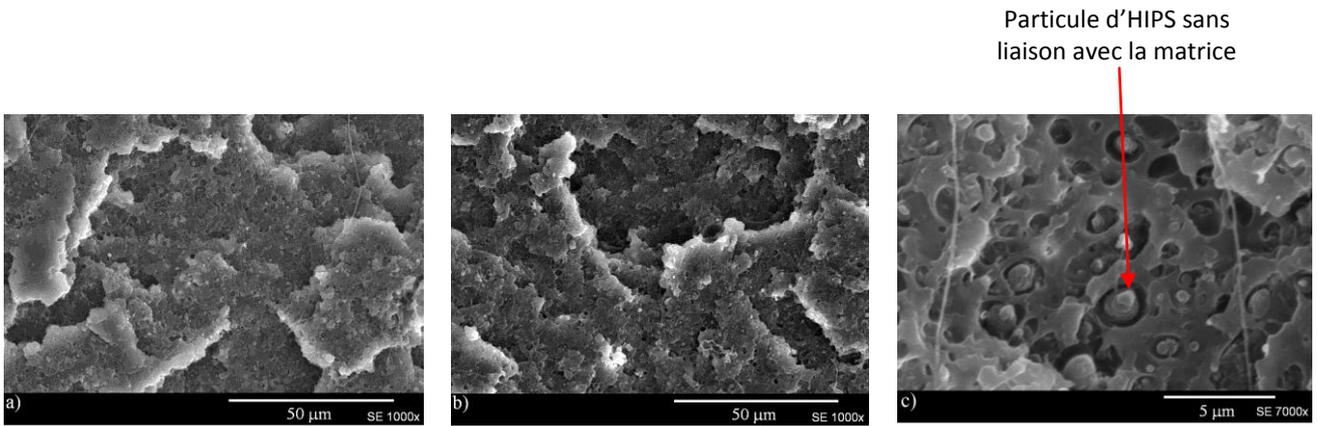


figure V-4 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange B30FR/H5 : a) dans la couche intermédiaire ; b) et c) au cœur.

Mélange B30FR/H5 par MET sur coupe ultrafine colorée (figure V-5)

Les particules de PB_{ABS} possèdent toujours des microvides. Les particules de PB_{HIPS}, sont localisées dans la phase SAN. L'interface entre le PS et le SAN est observable sur la figure V-5a. Les particules des éléments lourds sont toujours détectées dans la phase ABS (figure V-5b). Ces observations sont conformes à celles observées pour un ABS-PC sans retardateur de flamme (B65/H5). La présence du retardateur de flamme ne modifie pas la localisation de l'impureté.

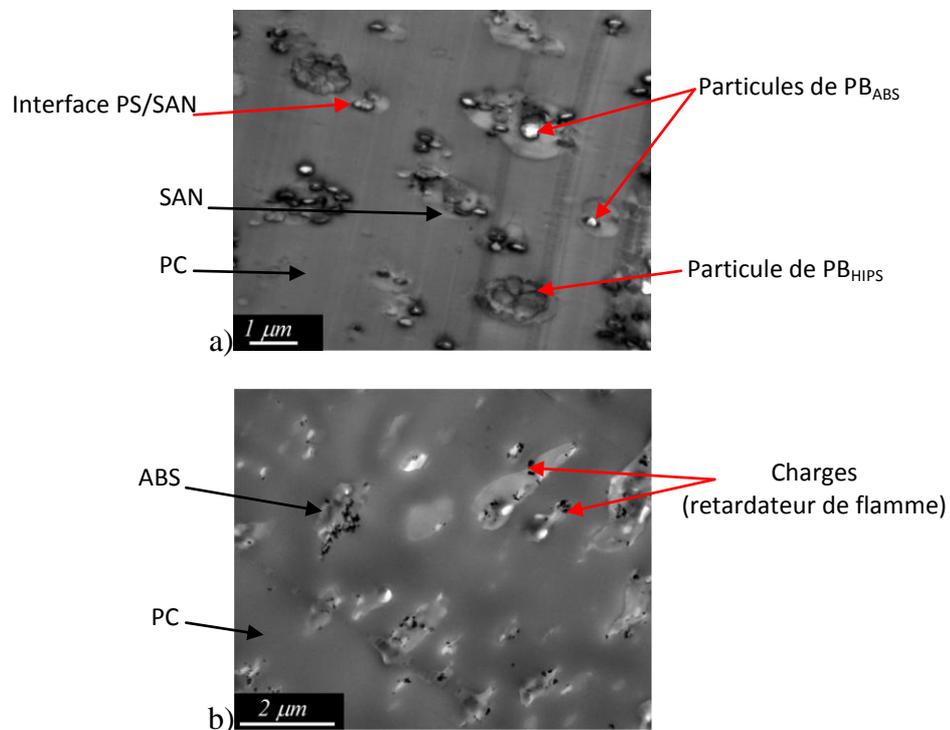


figure V-5 : Micrographie MET du mélange B30FR/H5 sur coupe ultrafine colorée au OsO₄ et RuO₄, a) ×20000 et non colorée b) ×20000

Faciès de rupture du mélange B30FR/PP5 (figure V-6)

La surface du faciès de rupture est lisse avec une zone de blanchissement plus étendue que celle du B30FR. Le mélange B30FR/PP5 a donc subi plus de déformations que le B30FR. Les micrographies MEB de la figure V-6 montrent une surface rugueuse contenant des trous et des particules. Une phase allongée ayant subi une décohésion est également présente. Compte tenu de la longueur de cette phase et de l'absence de particules ou de trous sur celle-ci, cette phase peut être du polycarbonate. Les particules arrachées lors du choc Charpy ont une forme allongée dans la couche intermédiaire (figure V-6a) et sphérique voire ellipsoïdale pour celles dans le cœur (figure V-6b et c). Ces particules ont un diamètre compris entre 0,7 et 2,6 μm . On peut supposer que ce sont des particules de PP. Ces micrographies révèlent une décohésion entre l'interface du PP et de l'ABS-PC causée par la non-miscibilité du PP et de l'ABS. La figure V-6b montre également une décohésion entre la phase ABS et PC. En plus de la cavitation des particules de PB_{ABS} , la décohésion entre les phases intervient dans les mécanismes de dissipation de l'énergie reçue lors du choc.

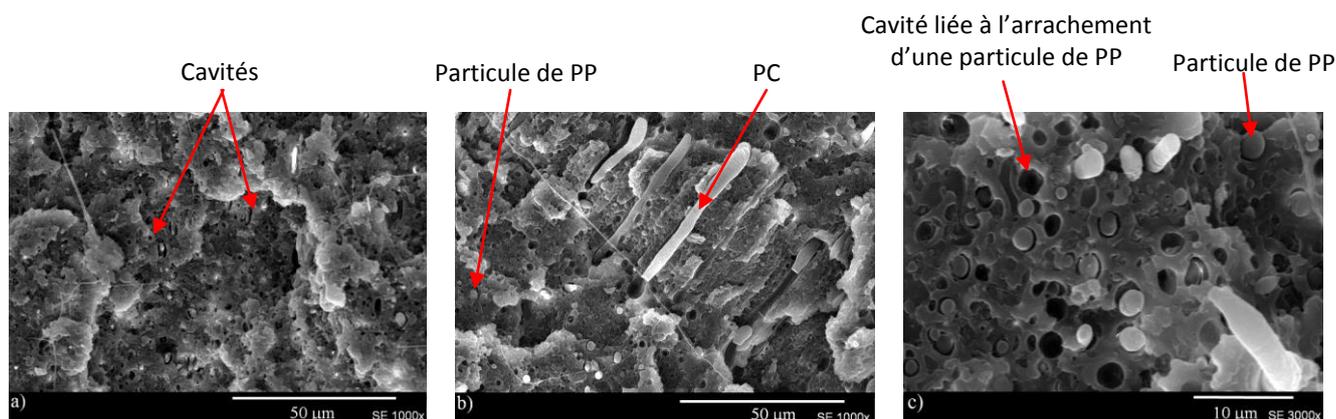


figure V-6 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange B30FR/PP5 : a) dans la couche intermédiaire ; b) et c) à cœur.

Mélange B30FR/PP5 par MET sur coupe ultrafine colorée (figure V-7)

Les particules de PP sont présentes dans la phase ABS. Ces particules sont de forme ellipsoïdale (grand axe : 1,5 à 6 μm ; petit axe : 0,3 à 2,0 μm). Les particules de PP ont une taille supérieure au domaine de la phase dispersée (ABS) qui est comprise entre 1 et 4 μm (figure V-7a). La dimension des particules de PP est identique à celles des particules arrachées visibles par MEB.

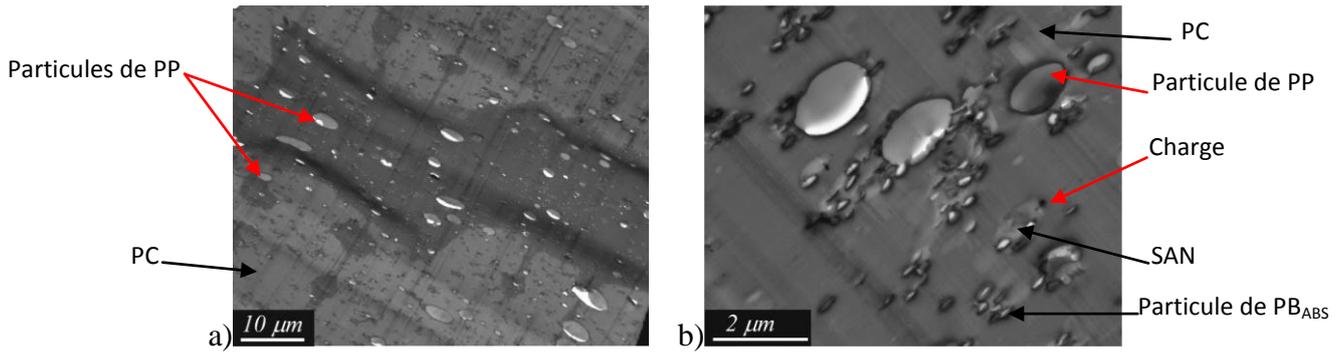


figure V-7 : Micrographie MET du mélange B30FR/PP5 sur coupe ultrafine colorée au OsO₄ et RuO₄ ; a)×2500, b)×20000

Faciès de rupture du mélange B30FR/A5 (figure V-8)

D'un point de vue macroscopique, le faciès de rupture du mélange B30FR/A5 possède une zone de blanchissement plus étendue que pour le B30FR. Le faciès de rupture est lisse et la zone de blanchissement correspond à la couche intermédiaire. D'après la figure V-8, la morphologie du faciès de rupture du mélange B30FR/A5 est similaire à celle du B30FR. La quantité de microvides, liés à la cavitation de particules de PB, et de marques circulaires présentes dans le mélange B30FR/A5 est plus élevée que pour l'alliage B30FR seul. L'ajout de l'ABS augmentant la quantité de polybutadiène dans le mélange, on peut penser que la dissipation de l'énergie lors du choc sera plus importante ce qui devrait avoir pour effet l'augmentation de la résilience.

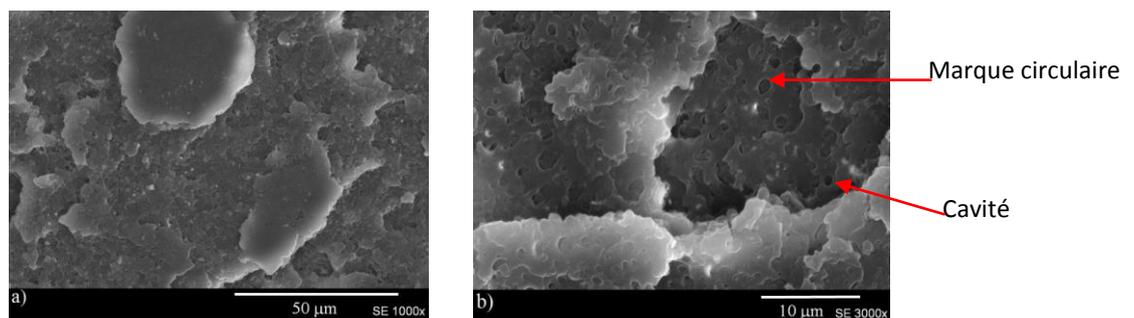


figure V-8 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé du mélange B30FR/A-5 dans la couche a) intermédiaire ; b) à cœur.

Faciès de rupture du mélange B30FR/PC5 (figure V-9)

Pour le mélange B30FR/PC5, la zone de blanchissement est équivalente à celle de l'alliage B30FR. La surface du faciès de rupture est rugueuse et présente des cavités de diamètre compris entre 0,3 et 1,9 μm. Ces cavités sont provoquées par la cavitation des particules de polybutadiène de l'ABS.

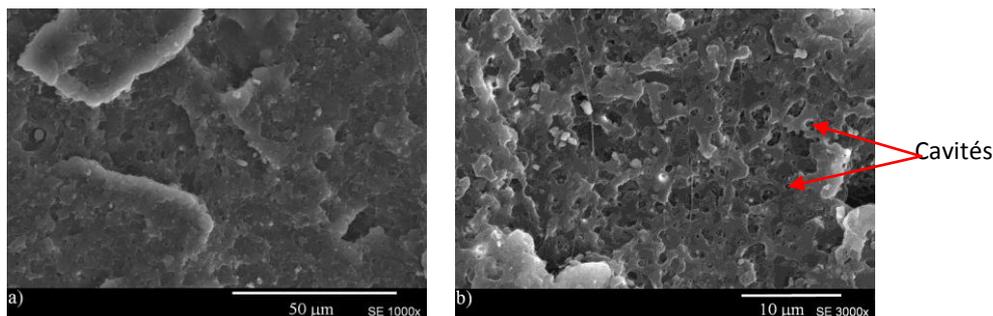


figure V-9 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé du mélange B30FR/PC5 dans la couche a) intermédiaire ; b) à cœur.

En conclusion, Les observations ont montré que l'HIPS était localisé dans l'ABS. L'ajout d'HIPS diminue la déformation plastique car la zone de blanchissement est peu étendue. De plus, l'adhésion à l'interphase PS/SAN est faible ce qui s'explique par la non miscibilité de l'HIPS avec l'ABS. Cette adhésion n'est pas suffisante pour permettre le transfert de contrainte. Les particules d'HIPS devraient donc favoriser la propagation de la fissure entraînant une diminution de l'énergie absorbée lors du choc.

On sait que, bien que le polypropylène soit non miscible avec l'ABS-PC, celui-ci se loge préférentiellement dans l'ABS. On observe, lors de la rupture, la présence de particules de polypropylène arrachées à la matrice démontrant que l'adhésion entre l'impureté et la matrice est faible. Cependant, la surface du faciès de rupture est celle qui semble avoir subi le plus de déformation plastique ce qui laisserait penser que la résilience serait améliorée. Ces deux observations sont donc contradictoires.

L'ajout de l'ABS ou du PC à l'alliage B30FR ne semble pas perturber le mécanisme de rupture d'un point de vue morphologique. Le seul changement observable concerne l'augmentation du nombre de cavitations lors de l'ajout de PB.

Le retardateur de flamme est présent dans la phase ABS. De plus, pour chacun de ces mélanges, la présence d'un retardateur de flamme, ne modifie ni la localisation des impuretés dans l'alliage ABS-PC FR ni la qualité des interfaces impureté/matrice.

V.1.1.2 Propriétés mécaniques des mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté

Dans cette partie, les propriétés mécaniques en traction et au choc de mélanges B30FR contenant 5% en masse d'impureté telle que l'ABS, le PC, l'HIPS ou le PP seront étudiées.

V.1.1.2.1 Propriétés en traction

Les propriétés mécaniques en traction ont été réalisées selon le protocole décrit dans le paragraphe II.2.1.2. Les résultats obtenus sur les mélanges B30FR contenant 5% en masse d'impuretés sont résumées dans le tableau V-1.

La caractérisation des propriétés mécaniques a montré que la présence de 5% d'ABS, de PC ou d'HIPS dans l'alliage ABS-PC FR vierge (B30FR) a très peu d'influence sur le module d'Young et la contrainte maximale. Le PP diminue le module d'Young et la contrainte maximale.

Référence	Module d'Young (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
B30FR	2,69 ± 0,05	62,1 ± 0,4	49 ± 21
B30FR/A5	2,50 ± 0,10	59,9 ± 0,3	29 ± 5
B30FR/PC5	2,56 ± 0,05	61,2 ± 0,6	42 ± 21
B30FR/H5	2,59 ± 0,05	57,7 ± 0,8	66 ± 35
B30FR/PP5	2,48 ± 0,06	54,3 ± 0,4	11,3 ± 0,8

tableau V-1 : Propriétés mécaniques des mélanges ABS-PC FR/5% impureté.

V.1.1.2.2 Résilience

La figure V-10 correspond aux valeurs des résistances au choc Charpy entaillé du mélange ABS-PC FR sans et avec 5% impureté.

Nous insistons sur le fait que la résistance au choc Charpy entaillée du B30FR seul est de 11,3 kJ/m², qui est très différente de la résistance au choc Charpy entaillé de l'ABS-PC non ignifugé (B65) qui est de 40,8kJ/m². Cette différence de résilience est probablement due à la présence du retardateur de flamme qui est connu pour diminuer la résilience [Chiang *et al.*, 1997].

Les résultats montrent que la présence de l'HIPS diminue la résistance au choc. Celle-ci chute d'environ 10%. Ces mesures sont cohérentes avec le fait que l'HIPS est non miscible à l'ABS-PC et avec les observations réalisées sur le faciès de rupture qui montrent peu de déformation plastique ainsi qu'une faible adhésion entre l'HIPS et l'ABS.

L'ajout des impuretés ABS, PP et PC augmente respectivement la résilience de 54%, 16% et 3%.

L'ajout de l'ABS dans le mélange B30FR augmente la teneur en ABS dans le mélange et par conséquent celle du polybutadiène dans le mélange. Cette forte augmentation de la résilience s'explique par le fait que le nombre de particules de PB participant à l'absorption de l'énergie lors du choc est plus important que dans le mélange sans impureté. De plus, le polybutadiène est un élastomère présentant une bonne élasticité. Ainsi, les nodules élastomères contribuent à favoriser les déformations par bandes de cisaillement.

L'ajout de polypropylène dans le mélange B30FR augmente plus faiblement la résistance au choc alors que cette impureté est considérée comme non miscible à l'ABS-PC et ne devrait pas améliorer la résilience. De plus, les observations morphologiques du faciès de rupture montrent que l'interface PP/ABS est faible car des particules arrachées à la matrice et des vides ont été observées. Néanmoins, le faciès de rupture du mélange B30FR/PP5 est celui qui présente la zone de blanchissement la plus étendue. Il y a donc eu une déformation plastique de la matière participant à la dissipation de l'énergie durant le choc rehaussant la résilience du mélange. On sait, par ailleurs, que le polypropylène seul présente une résistance au choc non entaillé élevée. Son impact, même en tant qu'impureté dans un mélange de faible résilience initiale (11,3 kJ /m²), peut alors être significatif.

Enfin, *l'ajout de polycarbonate* dans le mélange B30FR n'a quasiment aucune influence sur la résistance au choc (+3%).

L'influence des impuretés testées ici (excepté l'HIPS) sur un ABS-PC ignifugé a tendance à améliorer la résilience de l'alliage, même en cas d'immiscibilité de l'impureté avec l'ABS-PC. Cette tendance n'a pas été observée lorsque l'ajout d'impureté a été introduite dans un ABS-PC non ignifugé. Ceci est à relier à la faible résilience initiale de l'alliage contenant un retardateur de flamme d'une part, et à la diminution de la fraction relative de retardateur de flamme dans le mélange, d'autre part.

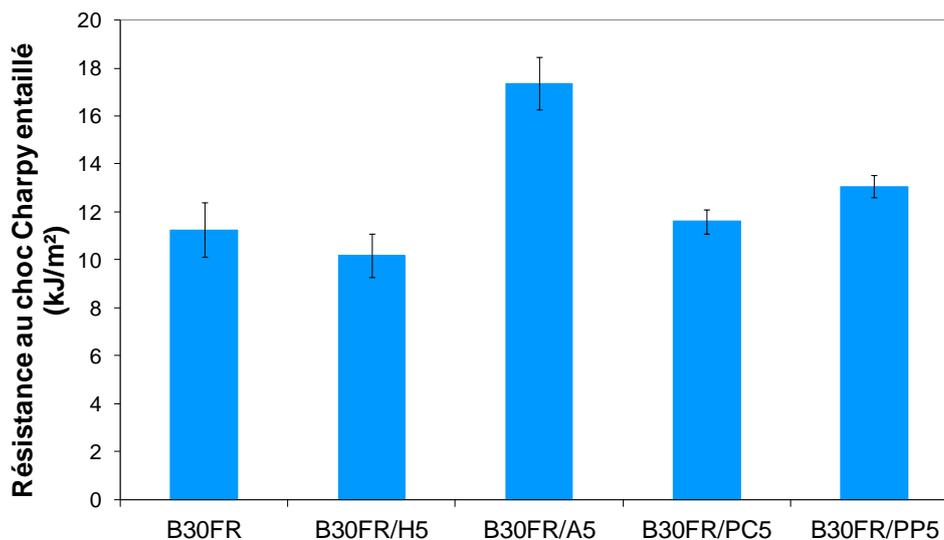


figure V-10 : Influence de la nature de l'impureté introduit à 5% dans l'alliage ABS-PC FR sur la résistance au choc Charpy entaillé

V.1.1.3 Etude du comportement au feu des mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté

Dans cette partie, l'étude du comportement au feu sur les mélanges B30FR contenant des impuretés (HIPS ou PP) sera analysée. L'objectif étant de déterminer si la présence de ses impuretés dégrade ou non le comportement au feu de l'alliage.

Le retardateur de flamme du B30FR est un RF phosphoré. Ce type de RF agit à la fois dans la phase condensée et dans la phase gazeuse lors de la combustion. Dans la phase gazeuse, les gaz combustibles sont dilués et les radicaux libres sont piégés. Les radicaux PO \cdot libérés réagissent avec les radicaux très réactifs tels H \cdot et OH \cdot . La réaction de combustion exothermique est affaiblie, entraînant une diminution de la chaleur libérée. Dans la phase condensée, une couche charbonnée est formée créant ainsi une barrière protectrice limitant les transferts de chaleur et les échanges de matière entre la surface du polymère et l'atmosphère. Cependant, ces mécanismes sont sensibles à l'addition d'additifs [Perret *et al.*, 2009].

Potentiellement, l'ajout d'HIPS ou de PP augmente la quantité de carburant disponible. De plus, ces composés contenant principalement des hydrocarbures possèdent un pouvoir calorifique plus élevé que les composés contenant les éléments C, H et O. Ces impuretés favoriseront la combustion.

V.1.1.3.1 Essai au cône calorimètre de mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté

Le comportement au feu des mélanges B30FR/H5 et B30FR/PP5 a été étudié sous un flux incident de 50kW/m². Dans le tableau V-2, le TTI (Time to Ignition) correspond au temps d'ignition, l'augmentation du pic de débit calorifique (pHRR, peak Heat Release Rate) correspond au pourcentage d'augmentation du pHRR du mélange avec impureté par rapport au pHRR du B30FR seul. Le débit calorifique moyen correspond au rapport de la chaleur totale dégagée (THR) et du temps de combustion appelé HRRmoyen.

Les données présentées dans le tableau V-2 et la figure V-11 montrent que l'ajout d'une impureté diminue le temps d'ignition ce qui signifie que le mélange avec impureté s'enflamme plus vite que l'ABS-PC FR seul. Le pic de débit calorifique (pHRR) du mélange avec impureté est plus élevé que celui de l'alliage seul. De plus, comme le montre la figure V-11, les pHRR correspondent à des temps plus courts, laissant par conséquent moins de temps de réaction face à l'incendie. La présence d'une impureté modifie les mécanismes de dégradation du polymère. Ce phénomène de dégradation peut causer une dégradation accrue de la matrice et donc la libération anticipée de gaz inflammables [Morgan *et al.*, 2005]. Néanmoins, la quantité de chaleur dégagée durant l'essai (THR, Total Heat Release) des mélanges avec impureté se révèle être plus faible. Globalement, l'ajout d'impureté dans le mélange B30FR dégrade le comportement au feu de l'alliage.

Des essais de micro-calorimétrie de combustion (PCFC, Pyrolysis Combustion Flow Calorimeter) et d'ATG (Analyse Thermogravimétrique) ont été réalisés afin de déterminer si les impuretés ne provoqueraient pas la libération de gaz inflammable de manière anticipée ou en quantité supérieure.

Mélange	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	Temps au pHRR (s)	Augmentation du pHRRR (%)	THR (MJ/m ²)	HRRmoyen (kW/m ²)
B30FR	69	238	280	-	91,7	10,6
B30FR/H5	61	251	150	5,5	88,6	10,1
B30FR/PP5	65	254	230	6,7	79,6	8,46

tableau V-2 : Données obtenues par cône calorimètre pour les mélanges B30FR, B30FR/H5 et B30FR/PP5.

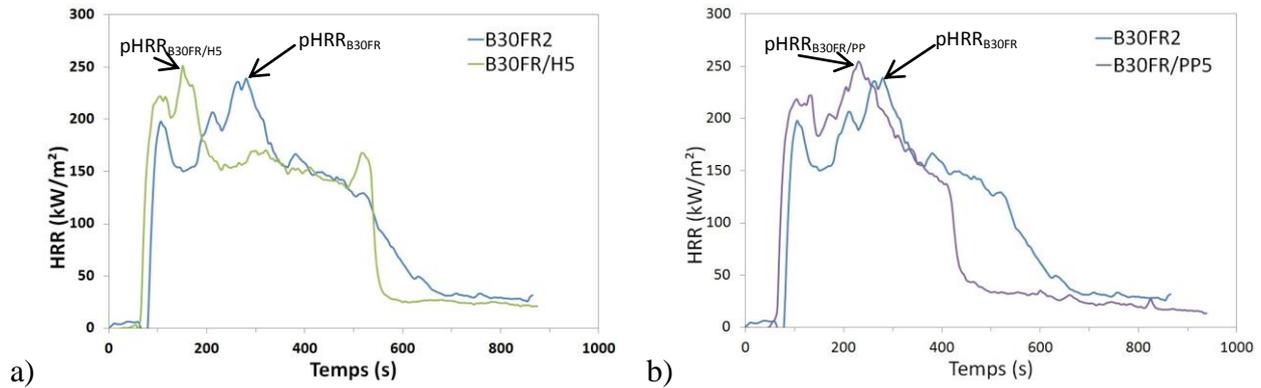


figure V-11 : Débit calorifique (HRR) en fonction du temps pour les mélanges B30FR contenant :a) 5%HIPS et b) 5%PP sous un flux de chaleur de 50Kw/m².

V.1.1.3.2 Microcalorimètre de combustion (PCFC) sur les mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté

Cette technique détecte principalement des mécanismes ayant lieu par voie chimique, car les gaz dégagés après pyrolyse sont soumis à une combustion complète, alors que le cône calorimètre prend à la fois en compte les mécanismes ayant lieu par voie chimique et physique.

D'après les données du tableau V-3 et la figure V-12, l'ajout de l'HIPS entraîne une augmentation du pHRR correspondant à la fraction d'ABS de l'ABS-PC. L'HIPS doit se dégrader à des températures proches de celle de l'ABS. La présence de l'HIPS augmente la quantité de gaz combustible dans la phase gazeuse, tandis que le pHRR de la fraction PC a diminué.

Mélange	THR (kJ/g)	pHRR ABS (w/g)	Variation du pHRR ABS (%)	pHRR PC (w/g)	Variation du pHRR PC (%)
B30FR	19,4	98	-	265,5	-
B30FR/H5	17,8	128	31	227	-15
B30FR/PP5	18,2	102	4	241	-9

tableau V-3 : Données obtenues au PCFC pour les mélanges B30FR/5% impureté

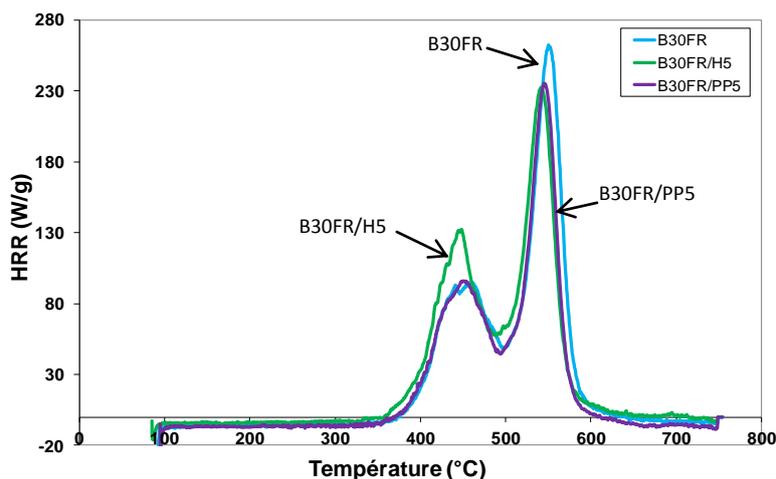


figure V-12 : Débit calorifique (HRR) en fonction de la température pour l'alliage B30FR et ses mélanges B30FR/H5 et B30FR/PP5

V.1.1.3.3 Mesure ATG/DTG

Une analyse thermogravimétrique (ATG) et DTG (Thermogravimétrie dérivative) a été réalisée sur les mélanges B30FR seul, avec 5% HIPS ou avec 5% PP. Ces essais ont été réalisés à une vitesse de montée en température de 10°C/min depuis la température ambiante jusqu'à 900°C sous atmosphère inerte (N₂). Les courbes obtenues sont reportées figure V-13 et figure V-14.

Le tableau V-4 présente la température initiale de décomposition (dégradation) lorsque la perte de masse est de 5% : T_{5%}, la température pour laquelle la vitesse de perte de masse est maximale (T_{maxI} pour l'ABS et T_{maxII} Pour le PC) puis le pourcentage de masse restant à la fin de l'essai à 800°C.

D'après la figure V-13 et le tableau V-4, la décomposition du B30FR se fait en deux étapes. La première décomposition correspond à celle de l'ABS et la seconde correspond à celle du PC.

L'ajout de 5% HIPS ou de 5% PP ne perturbe pas le début de la dégradation. En revanche, T_{maxI} augmente considérablement en présence de l'HIPS. Etant donné que l'HIPS a une composition proche de celle de l'ABS, celui-ci décale la température de dégradation de l'ABS. Quant au PP, il n'a quasiment aucune influence sur les températures maximales (T_{max}) de l'ABS ou du PC. En revanche, l'ajout de l'HIPS ou du PP diminue faiblement le pourcentage de résidu à 800°C.

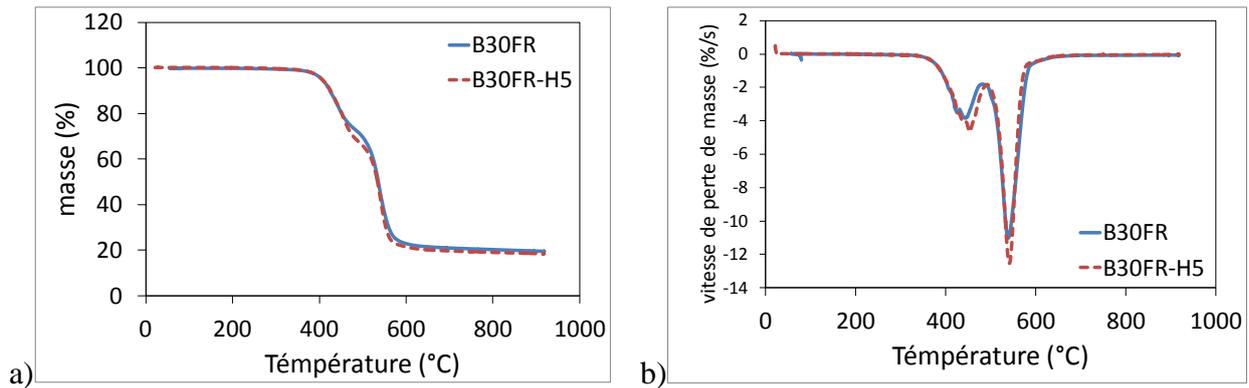


figure V-13 : Courbes ATG (a) et DTG (b) sous azote avec une vitesse de montée en température de 10°C/min pour B30FR et B30FR/H5

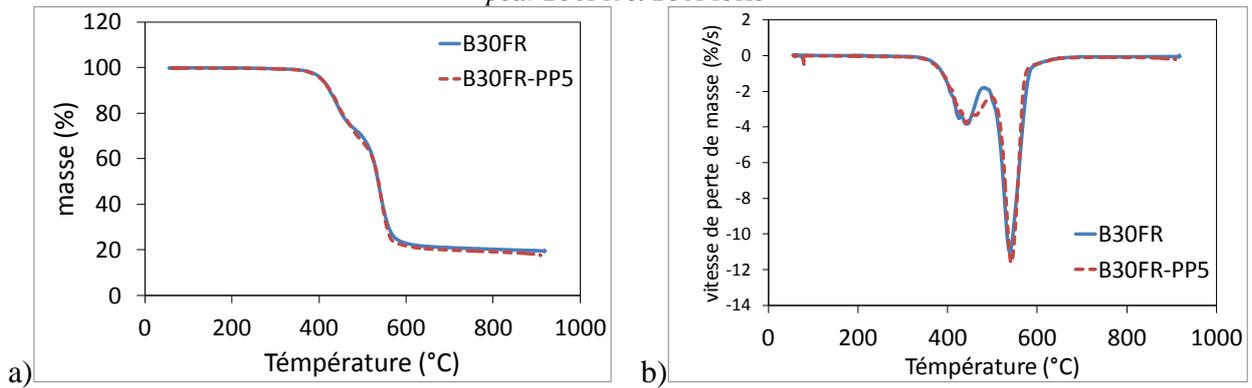


figure V-14 : Courbes ATG (a) et DTG (b) sous azote à une vitesse de montée en température de 10°C/min pour B30FR et B30FR/PP5

Mélange	T _{5%} (°C)	T _{maxI} (°C)	T _{maxII} (°C)	Résidu à 800°C (%)
B30FR	406	443	539	20,3
B30FR-H5	404	454	541	18,9
B30FR-PP5	405	441	542	19,1

tableau V-4 : Données obtenues par ATG pour les mélanges B30FR seul et B30FR avec impureté.

V.1.1.4 Conclusion

En conclusion, l'influence de l'impureté, à l'échelle microscopique, sur les morphologies entre un ABS-PC contenant ou non un retardateur de flamme sont similaires. En effet, deux tendances se dégagent :

- L'inclusion d'impureté « miscible » ou « compatible » (ABS ou PC) à l'ABS-PC FR. La morphologie du faciès de rupture d'un tel mélange contenant une impureté est très proche de celle de l'ABS-PC FR seul. Les zones de blanchissement sont équivalentes voire plus étendue (cas de l'ABS), la présence de microvides liés à la cavitation des particules de PB est également

constatée pour l'ABS-PC FR avec ou sans impureté, et aucune décohésion entre les phases n'est observée.

- L'inclusion d'impureté immiscible (HIPS ou PP) à l'ABS-PC FR. La morphologie du faciès de rupture présente une surface parsemée de trous et de particules arrachées à la matrice. Les particules n'ont aucune adhésion avec la matrice. Ces impuretés sont localisées dans la phase ABS même en présence du retardateur de flamme.

Les interprétations découlant des micrographies du faciès de rupture à l'échelle microscopique sont semblables aux interprétations pour l'ABS-PC sans RF. Cependant, à l'échelle macroscopique, la surface du faciès de rupture en présence du PP a subi une déformation plastique plus importante que l'alliage ABS-PC FR seul. Ce qui nous amène à penser que ce mélange a dissipé une quantité d'énergie supérieure à l'alliage seul. Étant donné que les impuretés sont localisées dans la phase ABS, l'interface à améliorer, pour le cas de l'ABS-PC FR, sera également SAN/impureté. Par conséquent, les compatibilisants efficaces pour les mélanges ABS-PC sans RF avec impureté ont alors de forte chance d'améliorer la résilience des ABS-PC FR avec impureté.

De même que pour les propriétés en traction, l'influence de l'ajout d'impureté dans un alliage ABS-PC sur ses propriétés mécaniques en traction conduit *aux mêmes variations* qu'il contienne ou non un retardateur de flamme. En ce qui concerne le module d'Young, la contrainte à la rupture et maximale, seule la présence du PP diminue les propriétés de l'ABS-PC FR.

La valeur de la résilience de l'alliage ABS-PC contenant un retardateur de flamme est clairement plus faible que celle d'un alliage sans retardateur de flamme. Cette différence peut s'expliquer par la présence d'un RF et/ou par la différence de la teneur en PC. Même en ayant des tendances similaires pour les morphologies à l'échelle microscopique entre l'ABS-PC avec et sans RF, la résistance au choc ne présente plus les mêmes comportements lors de l'ajout d'impureté. Ceci peut s'expliquer, d'une part, par le fait que la teneur en PC n'est pas identique et, d'autre part, par le fait que la présence du RF joue un rôle majeur sur la valeur de la résilience.

La présence d'une impureté « miscible » ou « compatible » comme par exemple l'ABS, améliore la résilience. Cette amélioration peut s'expliquer par l'augmentation du

nombre de particules de PB absorbant l'énergie lors du choc. L'ajout de PC n'a quasiment aucune influence sur la résilience.

La présence d'une impureté « non miscible » comme par exemple l'HIPS diminue la résilience, ce qui est cohérent avec les observations morphologiques montrant une faible adhésion PS/SAN et peu de déformation plastique. Lors de l'ajout de PP, l'influence de celui-ci sur la résilience, ne concorde pas avec les observations microscopiques montrant une interface PP/SAN faible. En effet, sa présence entraîne une amélioration de la résistance au choc Charpy entaillé. Néanmoins, la zone de déformation plastique participant à la dissipation de l'énergie correspond à cette hausse.

La présence d'impureté modifie les mécanismes de dégradation du polymère. Le comportement au feu de l'alliage ABS-PC FR contenant une impureté (HIPS ou PP) est modifié. En effet, l'ajout d'un composé moins résistant au feu diminue la teneur en retardateur de flamme, apporte une fraction inflammable et diminue la formation de la couche protectrice.

V.1.2 Compatibilisation de mélanges ABS-PC FR vierge contenant 5% d'impureté

La première partie de ce chapitre montre que certaines impuretés comme l'HIPS ou le PP sont immiscibles avec l'alliage B30FR et restent localisées dans la phase ABS du mélange. L'HIPS engendre une diminution de la résistance au choc tandis que le PP l'améliore.

Dans les deux cas, *l'ajout de compatibilisants* est testé afin de stabiliser voire d'améliorer la *résistance au choc* du mélange *ABS-PC ignifugé* avec impureté. Seuls les compatibilisants qui se sont révélés efficaces précédemment sont testés : pour le mélange B30 FR/HIPS : MBS, PMMA et SMMA ; pour le mélange B30 FR/PP : EMA, GMA et SBM.

V.1.2.1 Morphologies des mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté compatibilisés par MET et MEB

V.1.2.1.1 Mélanges compatibilisés ABS-PC FR contenant 5% d'HIPS

Faciès de rupture du mélange B30FR/H5/MBS5 (figure V-15)

Le faciès de rupture présente une déformation plastique importante, la zone de blanchissement étant étendue sur toute la surface et les bords de l'éprouvette. Le faciès

présente une morphologie évoquant des « sillons de rivière ». Dans la zone intermédiaire, des microvides engendrés par la cavitation des particules de PB_{ABS} ou du MBS sont visibles. La structure est fibrillaire (« dreadlock ») avec déchirement ductile. Au cœur de l'éprouvette, la matrice est déformée en une structure plus fine et « filamenteuse ». La présence de ces filaments est la preuve d'une *forte déformation plastique locale* provoquant une rupture ductile du mélange [Balamurugan *et al.*, 2007]. Les particules d'HIPS sont présentes et reliées à la matrice (figure V-15c).

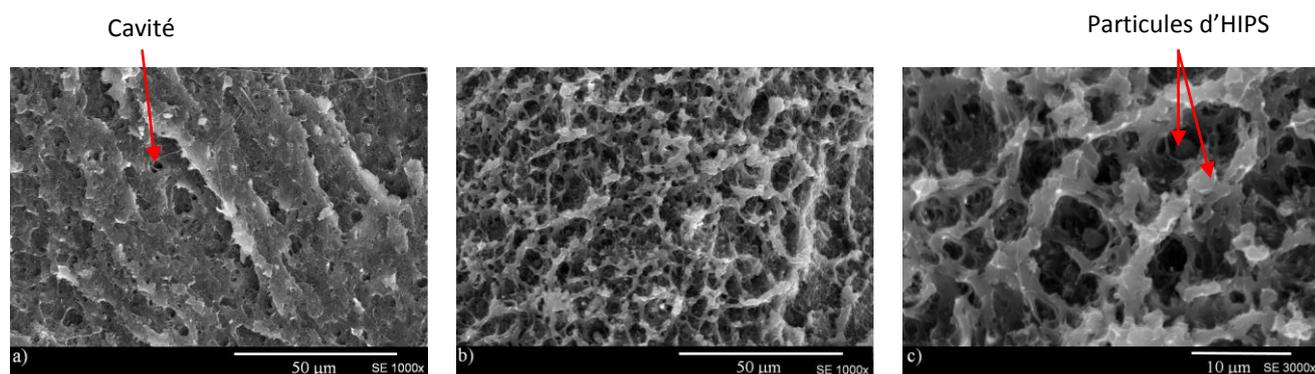


figure V-15 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange B30FR/H5/MBS5 : a) dans la couche intermédiaire ; b) et c) à cœur.

Faciès de rupture du mélange B30FR/H5/PMMA5 (figure V-16)

La surface du faciès possède une zone de blanchissement dans la couche intermédiaire équivalente à celle du mélange B30FR/H5 présentant une morphologie semblable, rugueuse avec des microvides créés par la cavitation des particules de polybutadiène de diamètre compris entre 0,4 et 1,2 µm. Les morphologies sont identiques qu'on ait ajouté ou non le PMMA.

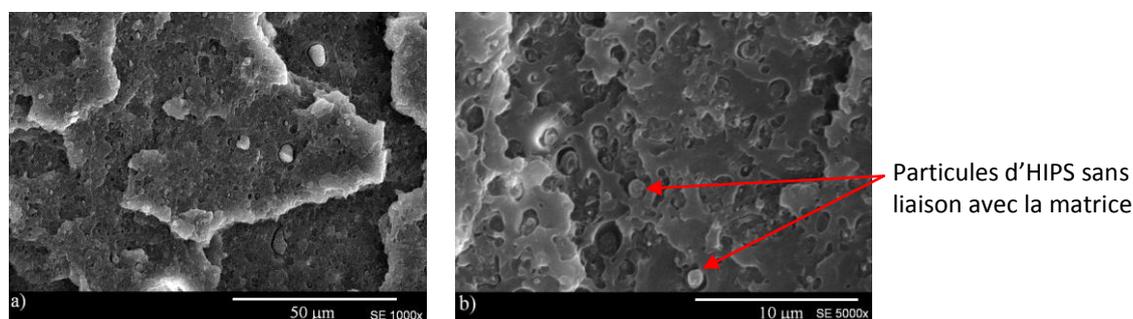


figure V-16 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange B30FR/H5/PMMA5 : a) dans la couche intermédiaire ; b) à cœur.

Faciès de rupture du mélange B30FR/H5/SMMA-5 (figure V-17)

Le faciès de rupture présente une déformation plastique localisée dans la couche intermédiaire et sur les bords de l'éprouvette. La surface est rugueuse avec des microvides. Les particules d'HIPS ne sont plus visibles. Le SMMA permet l'ancrage de ces particules dans la matrice. Ce compatibilisant améliorera sans doute la résistance au choc en permettant la transmission des efforts entre le SAN et le PS.

Cet échantillon a également été observé par MET (figure V-18). Les particules de PB_{HIPS} semblent mieux intégrées au sein de la phase ABS. Les nodules de la phase ABS se sont d'ailleurs regroupés entre eux pour former des phases ABS plus grandes comparées à ceux de la morphologie sans compatibilisant (B30FR/H5). De plus, l'interphase PS/SAN n'est plus visible. Les particules de PB_{ABS} possèdent toujours des microvides et les éléments lourds.

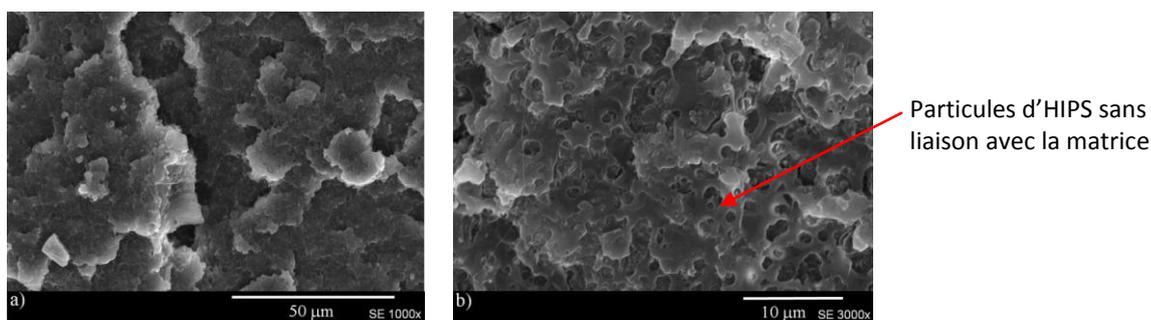


figure V-17 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange B30FR/H5/SMMA5 : a) dans la couche intermédiaire ; b) à cœur.

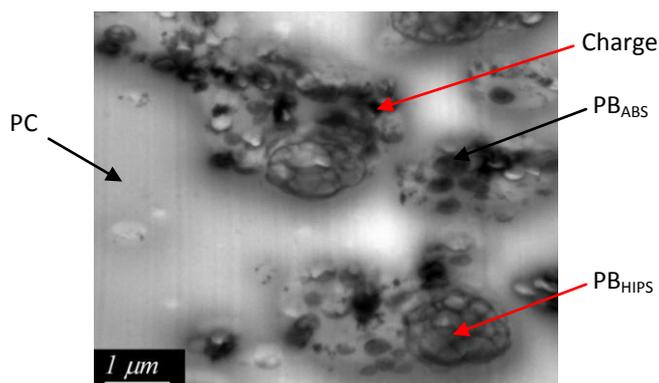


figure V-18 : Micrographie MET du mélange B30FR/H5/SMMA-5 sur coupe ultrafine colorée au OsO₄ et RuO₄ ×25000.

V.1.2.1.2 Mélanges compatibilisés ABS-PC FR contenant 5% de PP

Faciès de rupture du mélange B30FR/PP5/EMA5 (figure V-19 et figure V-20)

Le faciès de rupture du mélange présente une déformation plastique. La zone de blanchissement recouvre toute la surface du faciès de rupture. La morphologie est beaucoup plus rugueuse. Les particules et les cavités sont toujours présentes. La taille des particules arrachées a augmenté car le PP est enrobé par l'EMA. La décohésion qui avait lieu à l'interface SAN/PP pour le mélange non compatibilisé se produit maintenant à l'interface SAN/EMA. Par MET, le compatibilisant est localisé à l'interface PP/ABS et englobe les particules PP. Avec l'ajout de l'EMA, la taille des particules PP est de 0,9 à 4,9 μm pour le grand axe au lieu de 1,3 à 6 μm de diamètre. La tension interfaciale entre ces deux phases devrait avoir tendance à diminuer, améliorant ainsi la résistance au choc du mélange.

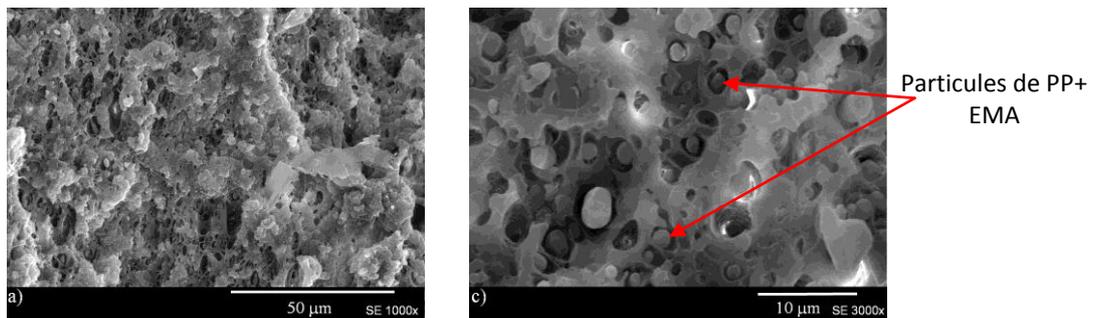


figure V-19 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange B30FR/PP5/EMA-5 : a) dans la couche intermédiaire ; b) à cœur.

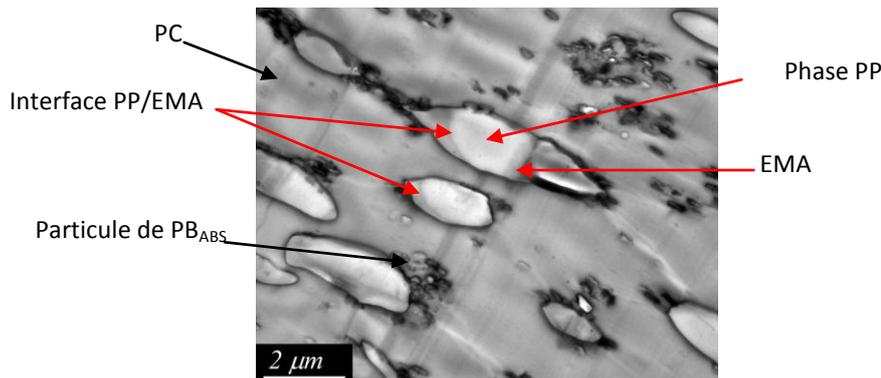


figure V-20 : Micrographie MET du mélange B30FR/PP5/EMA-5 sur coupe ultrafine colorée OsO_4 et RuO_4 $\times 15000$

Faciès de rupture du mélange B30FR/PP5/GMA-5 (figure V-21)

Le faciès de rupture du mélange présente une déformation plastique, la zone de blanchissement recouvre toute la surface de rupture et sur les bords de l'éprouvette. Dans la couche intermédiaire, la structure est fibrillaire (« dreadlock ») avec déchirement ductile. Les

cavités correspondant à l'arrachement des particules de PP ne sont plus visibles. Seuls les microvides liés à la cavitation du PB sont observables. Le faciès *dans la zone du cœur* a subi une déformation plastique beaucoup plus importante que celle du mélange B30FR/PP5 car les particules de PP sont reliées à la matrice par de fins filaments ce qui renforce le matériau. La taille des particules de PP a également diminué, le diamètre maximal passe de 2,6 à 1,8 μm avec le GMA.

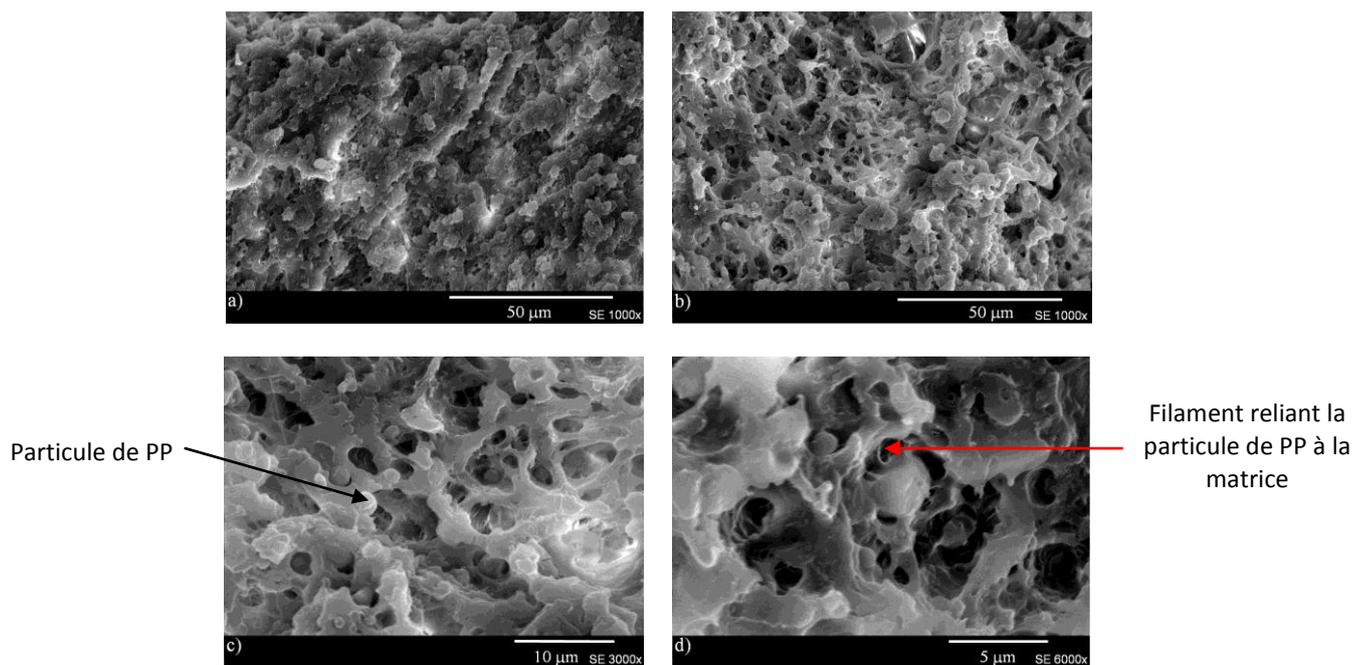


figure V-21 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange B30FR/PP5/GMA5 : a) dans la couche intermédiaire ; b), c) et d) à cœur.

Faciès de rupture du mélange B30FR/PP5/SBM-5 (figure V-22)

Le faciès de rupture du mélange présente une déformation plastique, la zone de blanchissement s'est étendue sur les bords de l'éprouvette. Dans *la zone intermédiaire* (figure V-22a), la structure est légèrement fibrillaire. Seuls les microvides liés à la cavitation des particules de polybutadiène sont visibles. Au *cœur* (figure V-22b et c), la surface est rugueuse parsemée de microvides. Les particules de PP ne sont plus visibles ce qui signifie que le SBM permet l'ancrage de ces particules dans la matrice. Ces observations démontrent donc l'effet compatibilisant du SBM sur le mélange B30FR/PP5.

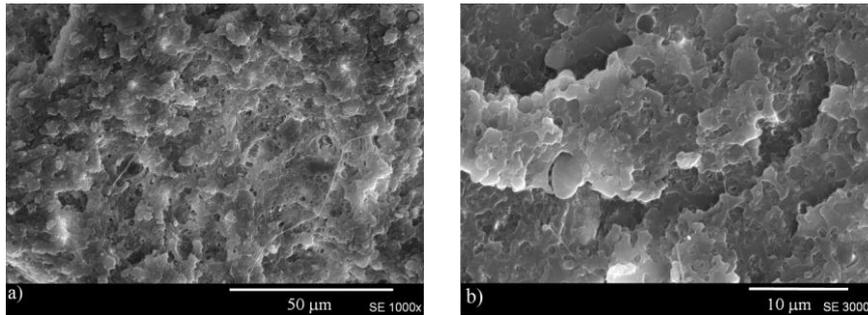


figure V-22 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange B30FR/PP5/SBM5 : a) dans la couche intermédiaire ;b) à cœur.

Conclusion partielle

L'ensemble des observations réalisées par microscopie électronique sur chacun de ces mélanges est résumé dans le tableau V-5. Ces observations des faciès de rupture permettent de qualifier l'efficacité des compatibilisants sur la résistance au choc. En effet, les faciès ayant subi le plus de déformation plastique par rapport au mélange sans compatibilisant sont supposés dissiper une quantité d'énergie plus importante. Par conséquent, le mélange est supposé avoir une meilleure résilience. C'est le cas des mélanges B30FR/H5 contenant du MBS ou du SMMA et pour les mélanges B30FR/PP5 contenant du GMA ou du SBM. Pour les autres mélanges (B30FR/H5/PMMA-5 et B30FR/PP5/EMA-5), le faciès de rupture est semblable à celui du mélange sans compatibilisant et ne permet pas de faire des hypothèses quant à l'efficacité du compatibilisant.

Que ce soit pour un ABS-PC avec ou sans RF, les compatibilisants se positionnent entre les deux mêmes phases.

Nous allons donc vérifier si nos hypothèses sur l'efficacité des compatibilisants sont confirmées par les caractérisations de propriétés mécaniques et notamment la résistance au choc Charpy.

Observations réalisées par MET et MEB		Effet positif ou négatif sur la résilience
ABS-PC FR vierge + 5%HIPS		
Le MBS	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Augmentation de la déformation plastique ▪ Cavitation des particules de PB ▪ Particules d'HIPS connectées à la matrice 	+ + +
Le PMMA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cavitation du PB ▪ Présence de particules d'HIPS 	+ -
Le SMMA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ancrage des particules d'HIPS dans la matrice ▪ Disparition des particules d'HIPS sur le faciès de rupture 	+ +
ABS-PC FR Vierge + 5% PP		
L'EMA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Augmentation de la taille des particules de PP arrachées 	-
Le GMA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Déchirement ductile ▪ Ancrage des particules de PP (connexion à la matrice par l'intermédiaire de filament) ▪ Peu de décohésion 	+ + +
Le SBM	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ancrage des particules de PP 	+

tableau V-5 : Résumé des observations morphologiques réalisées sur les mélanges B30FR/impureté/Compatibilisant.

V.1.2.2 Propriétés mécaniques de mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté compatibilisés

V.1.2.2.1 Propriété en traction

Les propriétés mécaniques en traction de mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impuretés en masse et 5% de compatibilisant sont résumées dans le tableau V-6.

En ce qui concerne *les compatibilisants du mélange B30FR/H5*, seul le MBS modifie toutes les propriétés mécaniques en traction du mélange B30FR/H5. Il a tendance à diminuer le module d'Young, la contrainte à la rupture, la contrainte maximale et l'allongement à rupture. La présence du PMMA n'engendre aucun changement des propriétés mécaniques en traction mise à part une diminution de l'allongement à rupture ce qui indique une mauvaise transmission des efforts entre les constituants du mélange. En revanche, le SMMA améliore fortement l'allongement à la rupture, ce qui confirme les observations morphologiques qui ont montré que le SMMA se localise entre les deux phases (SAN/PS) et améliore l'interface

SAN/PS. Le SMMA permet une bonne transmission des efforts entre les constituants du mélange lors des essais mécaniques.

Pour les compatibilisants du mélange B30FR/PP5, les mélanges contenant de l'EMA et du GMA diminuent légèrement le Module d'Young, et pour les 3 compatibilisants, la contrainte maximale diminue et l'allongement à la rupture augmente. Ceci indique que le GMA et l'EMA viendraient se positionner à l'interphase PP/SAN comme le montrent les micrographies et améliorent l'interface SAN/PP. Le SBM viendrait également se positionner à l'interface PP/SAN.

Mélanges	Module d'Young (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
B30FR	2,69 ± 0,05	62,1 ± 0,4	49 ± 21
B30FR/H5	2,59 ± 0,05	57,7 ± 0,8	66 ± 35
B30FR/H5/MBS5	2,34 ± 0,08	50,1 ± 0,4	21 ± 6
B30FR/H5/PMMA5	2,56 ± 0,08	58,1 ± 0,5	39 ± 18
B30FR/H5/SMMA5	2,5 ± 0,03	54,7 ± 0,5	112 ± 28
B30FR/PP5	2,48 ± 0,06	54,3 ± 0,4	11,3 ± 0,8
B30FR/PP5/EMA5	2,29 ± 0,08	49,6 ± 0,5	23 ± 6
B30FR/PP5/GMA5	2,2 ± 0,1	48 ± 1	28 ± 13
B30FR/PP5/SBM5	2,4 ± 0,4	52,4 ± 0,3	14 ± 5

tableau V-6 : Propriétés mécaniques en traction des mélanges B30FR contenant 5% d'impureté et compatibilisés.

V.1.2.2.2 Résilience

L'influence de la nature du compatibilisant sur la résilience du mélange B30FR/H5 (figure V-23) et B30FR/PP5 (figure V-24) est étudiée dans cette partie. Un lien entre les observations morphologiques du faciès de rupture et la résistance au choc Charpy sera établi.

Mélanges B30FR/H5 (figure V-23)

L'ajout du MBS améliore la résistance au choc du mélange B30FR/H5 de 270%. L'étude précédente sur l'alliage ABS-PC non ignifugé (B65) montre que le MBS se positionne entre les particules de PB_{ABS} et celles de PB_{HIPS} facilitant ainsi le transfert de contraintes lors du choc. D'un point de vue morphologique, le MBS favorise la déformation plastique et diminue le nombre de particules d'HIPS visibles. C'est en augmentant la déformation plastique que la dissipation de l'énergie est augmentée contribuant ainsi à l'amélioration de la résistance au choc Charpy. De même qu'en renforçant l'interface SAN/PS, le nombre de décohésion à l'interface PS/SAN est diminué. C'est en améliorant le

transfert de contraintes entre l'impureté et la matrice que la résistance au choc augmente. Le MBS joue à la fois le rôle de modificateur d'impact et de compatibilisant en améliorant l'interface PS/SAN.

L'ajout du SMMA améliore la résistance au choc du mélange B30FR/H5 de 160%. Le SMMA se localise préférentiellement à l'interface PS/SAN et améliore l'adhésion de ces deux phases. En effet, les particules d'HIPS ne sont plus visibles sur le faciès de rupture. Le SMMA permet donc aux particules d'HIPS de rester ancrées à la matrice et par conséquent de contribuer au mécanisme d'absorption d'énergie. Le SMMA améliore ainsi la valeur de la résistance au choc.

L'ajout du PMMA n'a aucune influence sur la résistance au choc du mélange B30FR/H5. Cette inefficacité est cohérente avec les observations du faciès de rupture du mélange B30FR/H5/PMMA5. La morphologie de ce mélange est identique à celle du mélange sans compatibilisant indiquant ainsi que le PMMA n'est pas intervenu dans le mécanisme d'absorption d'énergie lors de la propagation de la rupture.

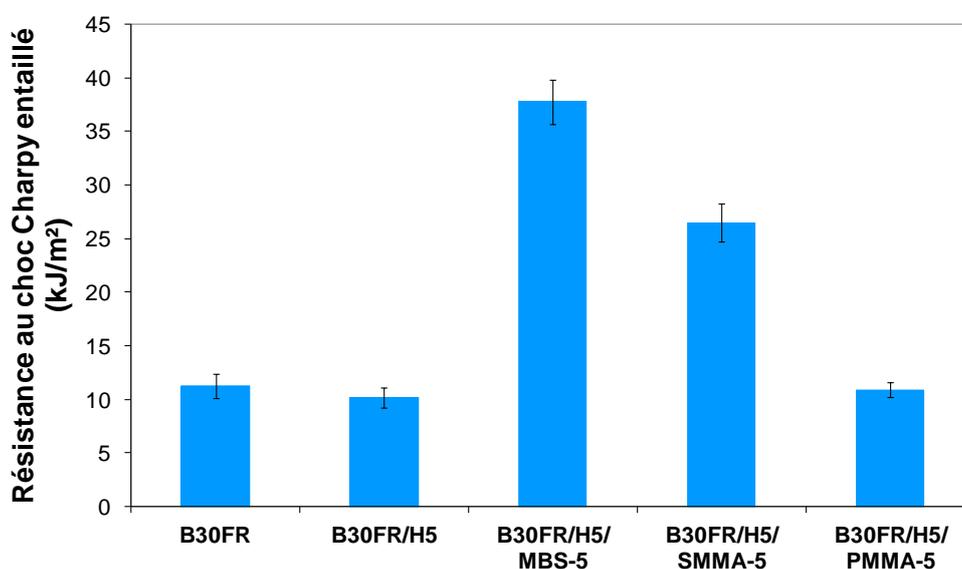


figure V-23 : Evolution de la résistance au choc Charpy entaillé d'un mélange B30FR/H5 en fonction de la nature du compatibilisant introduit à 5%.

Mélanges B30FR/PP5 (figure V-24)

Les résultats de la figure V-24 montrent que l'ajout de 5% de SBM ou GMA ou EMA rehausse la résistance au choc Charpy entaillé du mélange ABS-PC FR/5%PP.

Le SBM a pu jouer le rôle de modificateur d'impact car la structure du SBM contient du polybutadiène mais également le rôle de compatibilisant. En effet, les particules de PP visibles sur le faciès de rupture du mélange sans compatibilisant (figure V-6) ont disparu du faciès de rupture du mélange avec SBM (figure V-22) car celles-ci restent liées à la matrice en présence du SBM.

L'ajout du GMA favorise la déformation plastique, diminue le nombre et le diamètre de particules de PP arrachées à la matrice et favorise l'ancrage par des liaisons reliant les particules de PP à la matrice (figure V-21d). Ces effets montrent l'effet compatibilisant du GMA, confirmé par la mesure de résilience.

Lors de l'ajout de l'EMA, la résilience est améliorée. Cette amélioration peut s'expliquer d'une part, par l'augmentation de la déformation plastique et par la diminution de la tension interfaciale entre le PP et le SAN d'autre part. En effet, les observations morphologiques montrent que l'EMA vient se placer à l'interface SAN/PP. Elles montrent également une augmentation du diamètre des particules arrachées du faciès de rupture. On en déduit donc que la décohésion a lieu à l'interface SAN/EMA. Cela signifie que l'adhésion entre l'EMA et le PP est plus élevée qu'entre l'EMA et le SAN. Néanmoins, l'adhésion entre l'EMA et le SAN est plus élevée que l'adhésion entre le SAN et le PP car la résilience a été améliorée.

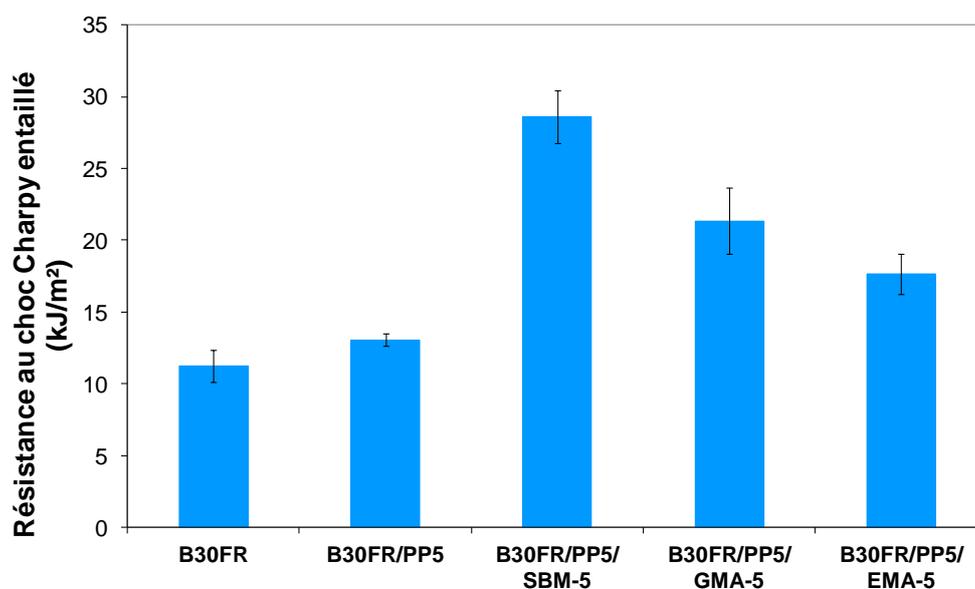


figure V-24 : Evolution de la résistance au choc Charpy entaillé d'un mélange B30FR/PP5 en fonction de la nature du compatibilisant introduit à 5%.

V.1.2.3 Comportement au feu des mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté compatibilisés

V.1.2.3.1 Essais au cône calorimètre

La présence d'impureté modifie le comportement au feu de l'ABS-PC FR vierge (B30FR). L'étude du comportement au feu des mélanges contenant à la fois une impureté et un compatibilisant a été réalisée afin de déterminer l'effet de l'ajout du compatibilisant. Le protocole utilisé est identique à celui indiqué § V.1.1.3.1. Le nombre d'essais étant limité, l'étude du comportement au feu sera réalisée sur les mélanges B30FR/H5/SMMA-5, B30FR/PP5/EMA-5 et B30FR/PP5/SBM-5. Ces mélanges ont été choisis car ils montrent de bonnes propriétés mécaniques. Les résultats sont reportés dans le tableau V-7 et les courbes du HRR sont présentées figure V-25.

La présence du SMMA dans le mélange B30FR/H5 permet de diminuer le pHRR par rapport au mélange B30FR/H5. Il diminue également la quantité totale de chaleur dégagée (THR). Le temps d'ignition est quasiment identique (+1s). Néanmoins, comparé à l'alliage B30FR seul, la présence simultanée de l'HIPS et du SMMA dégrade le comportement au feu. En effet, l'ajout de 10% en masse de matière supplémentaire diminue la quantité de retardateur de flamme au sein du mélange ce qui a tendance à diminuer l'efficacité de celui-ci.

L'ajout de l'EMA ou du SBM au sein du mélange B30FR/PP5 augmente le THR par rapport au mélange non compatibilisé. Il est également supérieur au THR de l'ABS-PC FR. La présence de l'EMA ou du SBM dans le mélange B30FR/PP5 diminue fortement le temps d'ignition, respectivement de 9 et 4s par rapport au mélange non compatibilisé. En revanche, le pic du débit calorifique du mélange B30FR/PP5/Compatibilisant est plus faible que celui du mélange B30FR/PP5 et B30FR seul. Néanmoins, en présence d'EMA ou de SBM, le délai d'apparition du pHRR est raccourci respectivement de 135 et 35s par rapport au B30FR/PP5. En revanche, une augmentation du THR est constatée en présence des compatibilisants. L'ajout de compatibilisant dégrade donc le comportement au feu de l'alliage B30FR causé par la dilution de la quantité de RF au sein du mélange.

Mélange	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	Temps du pHRR (s)	Diminution/ Augmentation du pHRR (%)	THR (MJ/m ²)	HRRmoyen (kW/m ²)
B30FR2	69	238	280	-	91,7	10,6
B30FR/H5	61	251	150	+ 5,5	88,6	10,1
B30FR/H5/SMMA5	62	238	170	0	79,6	9,6
B30FR/PP5	65	254	230	+ 6,7	79,6	8,4
B30FR/PP5/EMA5	56	231	95	- 2,9	96,1	10,3
B30FR/PP5/SBM5	61	237	195	- 0,4	93,8	10,1

tableau V-7 : Données obtenues avec le cône calorimètre pour les mélanges B30FR, B30FR /H5 compatibilisé et B30FR /PP5 compatibilisé.

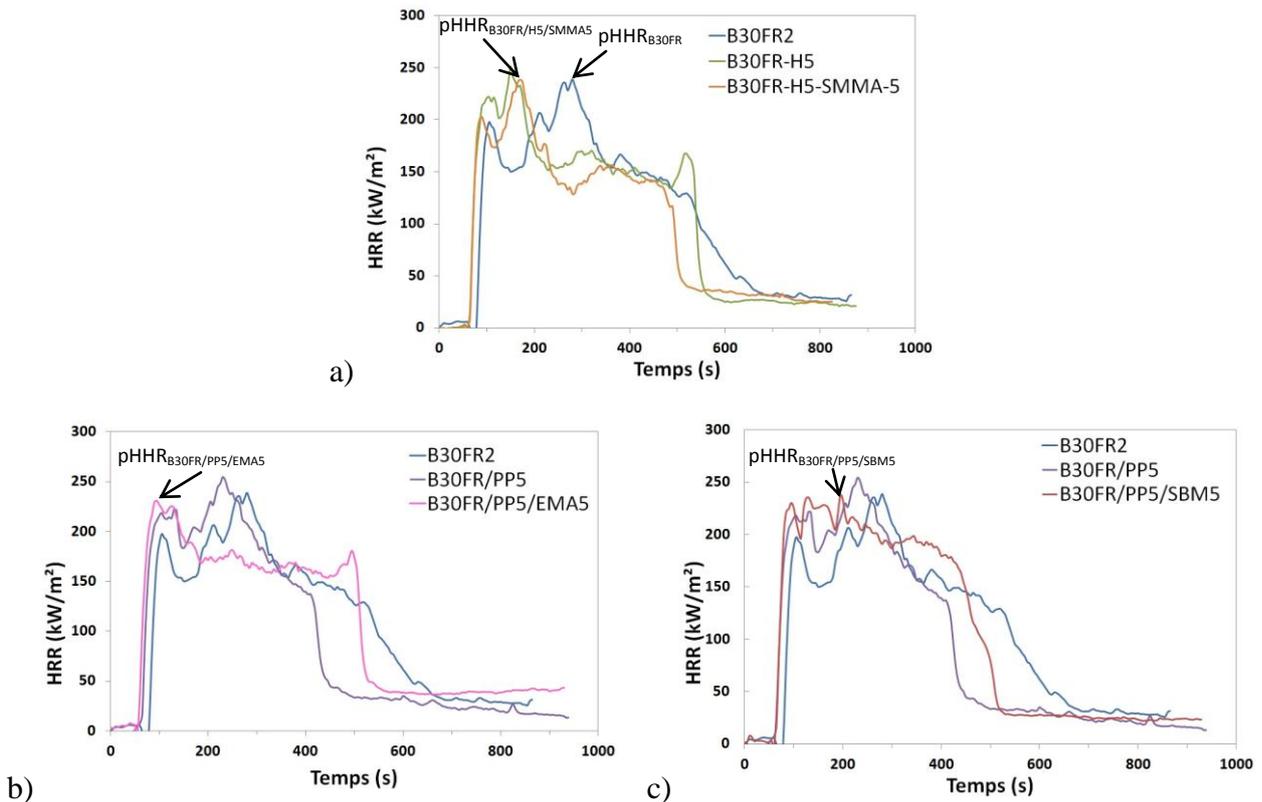


figure V-25 : Débit calorifique (HRR) en fonction du temps pour les mélanges B30FR contenant : a) 5%HIPS/5%SMMA, b) 5%PP/5%EMA et c) 5%PP/5%SBM sous un flux de chaleur de 50kW/m².

Les courbes suivantes montrent l'évolution de la perte de masse de l'échantillon en fonction du temps (figure V-26).

La présence du SMMA dans le mélange B30FR/H5 diminue la vitesse de perte de masse de la matrice (figure V-26a). Le SMMA semble contribuer à la formation de la couche protectrice (char) et améliore l'effet barrière car la perte de masse de la matrice avec compatibilisant est inférieure à la perte de masse du mélange sans compatibilisant.

La présence de l'EMA montre peu de changement par rapport au mélange sans compatibilisant (figure V-26b).

La présence du SBM augmente la vitesse de perte de masse de la matrice et dégrade la formation de la couche protectrice car la perte de masse du mélange avec compatibilisant est supérieure à celle du mélange sans compatibilisant (figure V-26c).

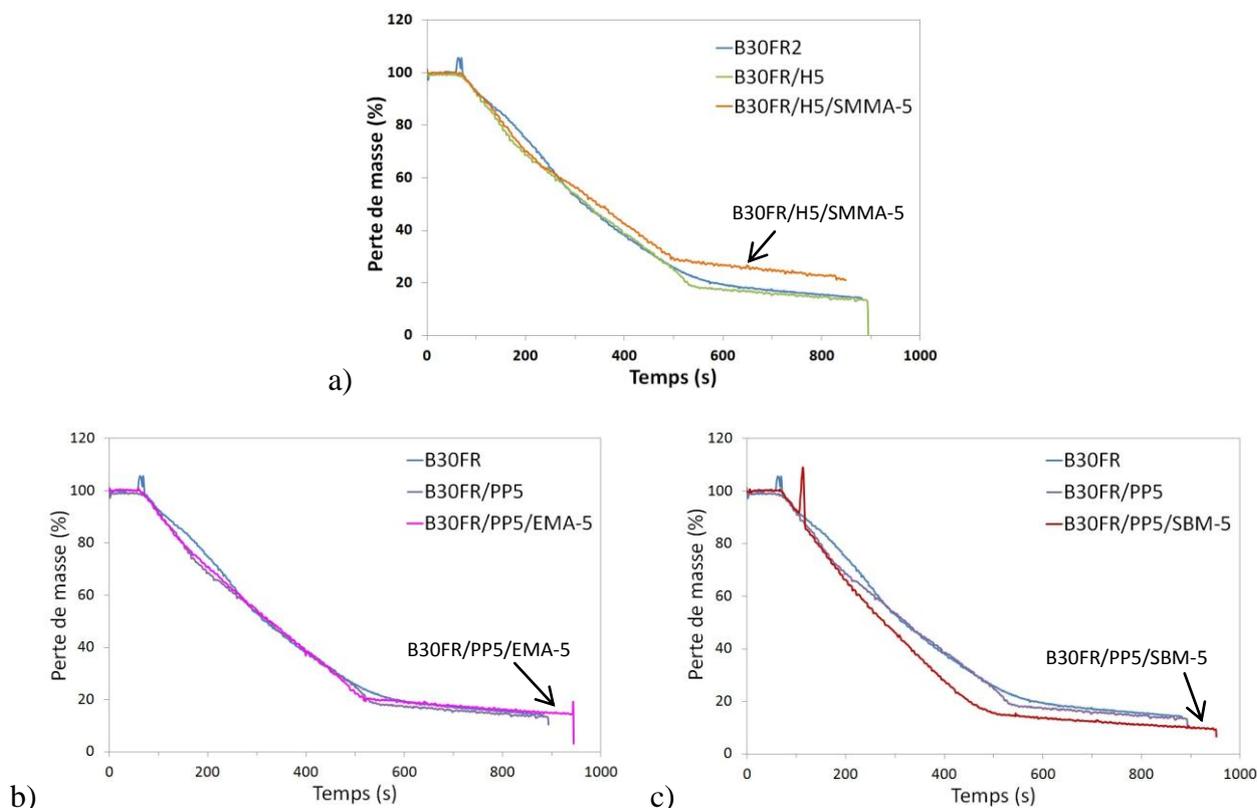


figure V-26 : Perte de masse en fonction du temps pour les mélanges B30FR contenant :a) 5%HIPS/5%SMMA, b) 5%PP/5%EMA et c)5%PP/5%SBM sous un flux de chaleur de 50kW/m².

V.1.2.3.2 Microcalorimètre de combustion (PCFC)

D'après les données du tableau V-8 et de la figure V-27, l'ajout du SMMA, de l'EMA et du SBM augmente le pHRR de l'ABS et diminue le pHRR du PC. De plus, l'ajout de l'EMA et du SBM décale le pHRR de l'ABS vers des températures plus élevées (figure V-27b). Ce décalage est causé par la présence de compatibilisant qui se dégrade à des températures plus élevées que l'ABS (SBM : 480°C, EMA : 465°C). Le pHRR du PC diminue légèrement car lors de l'ajout d'une impureté et d'un compatibilisant, la quantité de PC dans le mélange diminue, ce qui explique ce changement. Ces données révèlent le caractère dégradant de l'ajout du compatibilisant car en ajoutant à la fois l'impureté et le compatibilisant, la quantité de RF au sein du mélange est diminuée. Ces essais confirment la diminution du comportement au feu révélée par les essais au cône calorimètre.

Mélange	THR (kJ/g)	pHRR ABS (w/g)	Variation du pHRR ABS (%)	Température du pHRR ABS (°C)	pHRR PC (w/g)	Variation du pHRR PC (%)	Température du pHRR PC (°C)
B30FR	19,4	98	-	457	265,5	-	550
B30FR/H5	17,8	128	31	446	227	-15	541
B30FR/H5/SMMA5	22,1	150	53	445	258	-3	545
B30FR/PP5	18,2	102	4	451	241	-9	545
B30FR/PP5/EMA5	21,2	140	43	463	244,8	-8	546
B30FR/PP5/SBM5	19,1	131	34	468	220	-17	546

tableau V-8 : Données obtenues au PCFC pour les différents mélanges ABS-PC FR/5% impureté/5% compatibilisant

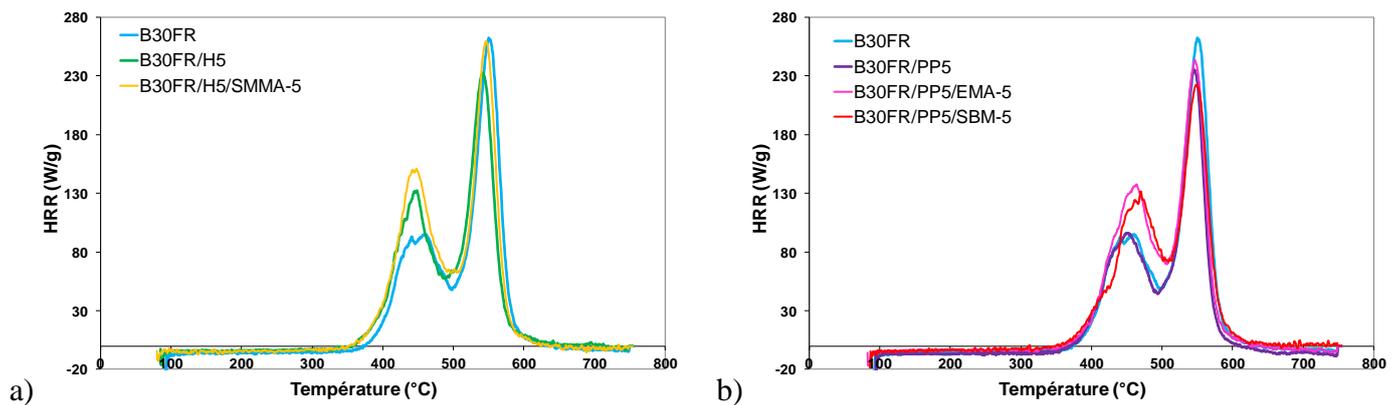


figure V-27 : Débit calorifique (HRR) en fonction de la température pour l'alliage B30FR et : a) B30FR/H5 et B30FR/H5/SMMA-5 et b) B30FR/PP5, B30FR/PP5/EMA-5 et B30FR/PP5/SBM-5

V.1.2.3.3 Mesure ATG/DTG

Une analyse thermogravimétrique (ATG et DTG) est réalisée sur les mélanges ABS-PC FR avec impureté et compatibilisant. Ces essais sont réalisés avec une vitesse de montée en température de 10°C/min de la température ambiante à 900°C sous atmosphère inerte (N₂). Les courbes obtenues sont présentées figure V-28 pour les mélanges compatibilisés contenant 5% HIPS et figure V-29 pour les mélanges compatibilisés contenant 5%PP. Les données des ces essais sont regroupées dans le tableau V-9. Une comparaison sera effectuée entre les températures des pHRR obtenues au microcalorimètre (tableau V-8) et les températures obtenues par ATG (tableau V-9).

D'après la figure V-28, la décomposition du mélange B30FR/H5/SMMA5 semble se faire en une seule étape. En observant la dérivée de l'ATG nous constatons que la décomposition de l'ABS et celle du PC se sont fortement rapprochées (tableau V-9 : ΔT_{\max} B30FR/H5= 87°C et ΔT_{\max} B30FR/H5/SMMA5= 73°C). La $T_{\max I}$ du mélange sans compatibilisant n'a pas évolué avec la présence du compatibilisant, alors que la $T_{\max II}$ a fortement diminué (dégradation du PC à plus basse température, tableau V-9)

D'après la figure V-28, figure V-29 et le tableau V-9, la température initiale de décomposition ($T_{5\%}$) a diminué en présence des compatibilisants EMA et SBM.

La décomposition du mélange B30FR/PP5 contenant 5% EMA se fait en deux étapes (figure V-28). La $T_{\max I}$ du mélange B30FR/PP5 est plus élevée en présence de l'EMA, décalant ainsi la décomposition de l'ABS vers de plus hautes températures (tableau V-9). Ces observations sont également visibles lors des essais au microcalorimètre (tableau V-8).

En présence de 5% de SBM, la décomposition du mélange B30FR/PP5 semble se faire en une étape (figure V-29). Néanmoins, la dérivée de l'ATG indique deux températures maximales très proches l'une de l'autre (tableau V-9 : $\Delta T_{\max \text{ B30FR/PP5}} = 101^\circ\text{C}$ et $\Delta T_{\max \text{ B30FR/PP5/SBM5}} = 37^\circ\text{C}$). Le SBM décale la dégradation de l'ABS vers de plus hautes températures mais fait chuter aussi la température de dégradation du PC vers de plus faibles températures. L'augmentation de la température de dégradation de l'ABS est également visible sur les essais au microcalorimètre (tableau V-8). La température de dégradation du SBM est de 480°C . De plus, les observations morphologiques au MET révèlent que le SBM se localise à la fois dans la phase ABS et également dans la phase PC, ce changement de la microstructure peut expliquer le décalage des températures $T_{\max I}$ et $T_{\max II}$.

Dans les trois cas, l'ajout d'un compatibilisant diminue le pourcentage de résidu à 800°C . Cette diminution s'explique par la diminution de la quantité de RF qui protège moins bien le matériau vis-à-vis de la combustion.

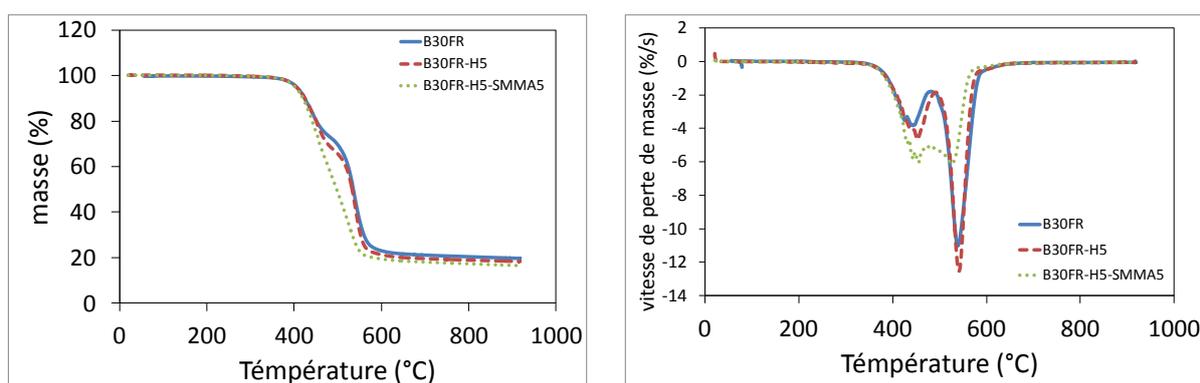


figure V-28 : Courbes d'analyse gravimétrie (ATG) et DTG sous azote avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ pour les mélanges ABS-PC FR, ABS-PC FR/5%HIPS et ABS-PC FR/5%HIPS/5%SMMA

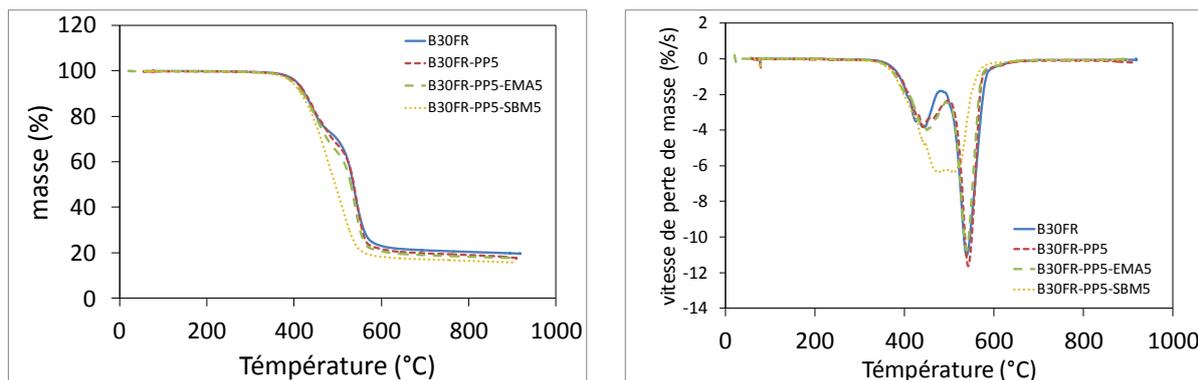


figure V-29 : Courbes d'analyse gravimétrie (ATG) et DTG sous azote avec une vitesse de montée en température de 10°C/min pour les mélanges ABS-PC FR, ABS-PC FR/5%PP, ABS-PC FR/5%PP/5%EMA et ABS-PC FR/5%PP/5%SBM

Mélange	T _{5%} (°C)	T _{maxI} (°C)	T _{maxII} (°C)	Résidu à 800°C (%)
B30FR	406	443	539	20,3
B30FR/H5	404	454	541	18,9
B30FR/H5/SMMA5	402	453	526	17,3
B30FR/PP5	405	441	542	19,1
B30FR/PP5/EMA5	397	450	538	18,2
B30FR/PP5/SBM5	394	473	510	16,4

tableau V-9 : Données obtenues par ATG pour les différents mélanges ABS-PC FR/5% impureté/5% compatibilisant

V.1.2.4 Conclusion

L'étude morphologique a permis de localiser certains compatibilisants à l'interface SAN/impureté. Les observations des faciès de rupture ont révélé des changements de morphologie lors de l'ajout de compatibilisant, comme par exemple, une augmentation de la déformation plastique (MBS, GMA), une augmentation de la taille des particules arrachées (EMA) ou un ancrage des particules dans la matrice (MBS, SMMA, GMA, SBM).

L'étude des propriétés mécaniques a permis de confirmer et compléter les interprétations proposées lors de l'étude morphologique. Celle-ci confirme que le MBS et le SBM jouent à la fois le rôle de modificateur d'impact et de compatibilisant. Le SMMA, le GMA et l'EMA ont bien un effet compatibilisant sur les mélanges étudiés. Quant au PMMA, celui-ci ne joue aucun rôle mais ne dégrade pas les propriétés mécaniques.

L'étude du comportement au feu révèle un effet négatif de l'ajout de certains compatibilisants. En effet, l'ajout de 5% de compatibilisant dans le mélange B30FR/5%impureté diminue la proportion de retardateurs de flamme au sein du mélange dégradant ainsi le comportement au feu du mélange. De plus, certains compatibilisants sont

inflammables ce qui accélère la réaction de combustion. Néanmoins, la présence du SMMA améliore légèrement le comportement au feu comparé au mélange B30FR/H5 et semble contribuer à la formation d'une couche protectrice. Cette amélioration est probablement due aux modifications de la microstructure engendrées par le SMMA. En revanche, la présence de l'EMA et du SBM ne conduit pas à l'amélioration du comportement au feu du mélange B30FR/PP5.

V.2 Recyclage de polymères issus d'un gisement réel mélange d'ABS-PC FR recyclés

Pour conclure ce travail, le comportement d'un mélange *d'ABS-PC ignifugés provenant de carters d'ordinateurs en fin de vie*, noté R, lors du recyclage, a été étudié. Ce mélange d'ABS-PC FR vieilli est obtenu après avoir nettoyé, broyé en fine paillettes et mélangé les carters récoltés. Les carters ont été triés manuellement, ce mélange ne contient donc aucune impureté polymère. Il contient des retardateurs de flamme phosphoré (0,95% en masse de phosphore), du fluor (0,73% en masse) utilisé comme anti-goutte (PTFE), du titane (0,63% en masse) correspondant au TiO₂ utilisé comme colorant, et des traces d'aluminium (charges Al₂O₃), de magnésium et de silicium correspondant à la poussière accumulée sur les carters durant leur phase de vie (Annexe 5). Le mélange recyclé contient moins de phosphore que l'alliage B30FR vierge. La teneur en polycarbonate du R a été déterminée par spectroscopie en proche infrarouge et s'élève à 69 ± 5% en masse.

L'influence des impuretés (ABS, PC, HIPS et PP) sur les propriétés morphologiques, mécaniques du mélange ABS-PC FR recyclé (R) a été étudiée. Les résultats obtenus sur un ABS-PC FR vierge et recyclé sont comparés afin de vérifier si les résultats sont semblables. Puis, l'influence des compatibilisants sur les propriétés morphologiques et mécaniques des mélanges ABS-PC FR recyclés contenant des impuretés a notamment été observée.

Afin d'étudier l'influence d'ajout d'impuretés sur l'ABS-PC FR recyclé R, le protocole du chapitre III § III.4.1 est reproduit. Le mélange d'ABS-PC FR recyclé R est étuvé à 85°C afin de ne pas dégrader l'ABS, il est ensuite mélangé avec l'une des impuretés (ABS, HIPS, PC ou PP) également étuvée à une teneur de 5% en masse. Les mélanges ont ensuite été extrudés à une température de 225°C pour une vitesse de rotation de la vis de 60 rpm. Une fois extrudé, le polymère sous forme de granulé et séché est ensuite injecté à une température de buse de 230°C, de moule de 50°C et une vitesse d'injection de 20 mm/s. La nomenclature

a été simplifiée de la façon suivante : le mélange ABS-PC FR recyclé + 5%HIPS est noté R/H5.

V.2.1 Influence des impuretés sur le mélange ABS-PC FR Recyclé

V.2.1.1 Morphologies des mélanges ABS-PC FR recyclé contenant 5% d'impureté par MET et MEB

Les échantillons ont été observés par MEB sur le faciès de rupture après choc Charpy entaillé et par MET sur des coupes ultrafines colorées par OsO₄ et RuO₄ (II.2.2).

Faciès de rupture du mélange d'ABS-PC FR recyclé (R) (figure V-30)

Le faciès de rupture du mélange ABS-PC FR recyclé (R) possède une surface de rupture lisse et peu blanchie. A l'échelle microscopique, la surface de rupture est rugueuse mais contrairement au B30FR vierge, la couche intermédiaire possède très peu de marques circulaires correspondant à la cavitation des particules de PB. Cela provient certainement du vieillissement ou de la dégradation du PB_{ABS}. Au cœur de l'éprouvette, ces marques sont plus nombreuses.

En comparant les morphologies du faciès de rupture des ABS-PC FR vierge et recyclé, nous pouvons supposer que le matériau recyclé sera moins performant lors de l'essai au choc car même si les particules de PB sont bien présentes dans le matériau, celles-ci ne jouent plus leur rôle d'absorbeur d'énergie notamment dans la couche intermédiaire et la sous-peau. Or ces couches jouent un rôle majeur lors de l'essai au choc d'un ABS-PC comme nous l'avons montré dans le chapitre IV.

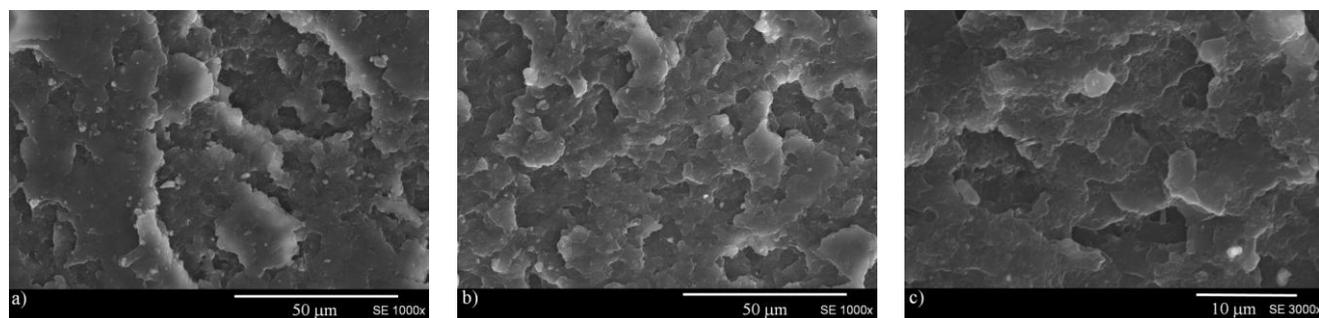


figure V-30 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange ABS-PC FR recyclé dans la zone : a) intermédiaire ; b) et c) au cœur.

ABS-PC FR recyclé (R) par MET sur coupe ultrafine non colorée (figure V-31) et colorée (figure V-32)

La morphologie du mélange d'ABS-PC FR recyclé a été observée dans un premier temps sur une grille non colorée afin de localiser les éléments lourds contenus dans le mélange tels que les retardateurs de flamme, le titane ou l'aluminium. Dans un second temps, le mélange a été observé après coloration à l' OsO_4 et RuO_4 .

Comme pour l'alliage ABS-PC FR vierge, les éléments lourds se localisent dans la phase ABS du mélange ABS-PC FR recyclé (figure V-31). En comparant la figure V-32 et la figure V-3, il semblerait que la teneur en ABS soit plus élevée pour le mélange ABS-PC FR recyclé. Ces observations sont cohérentes avec les valeurs obtenues par spectroscopie en proche infrarouge indiquant 69% de PC pour l'ABS-PC FR recyclé et 87% de PC pour l'ABS-PC FR vierge. Un nombre élevé de particules de PB en dehors de la phase ABS est visible sur la figure V-31b.

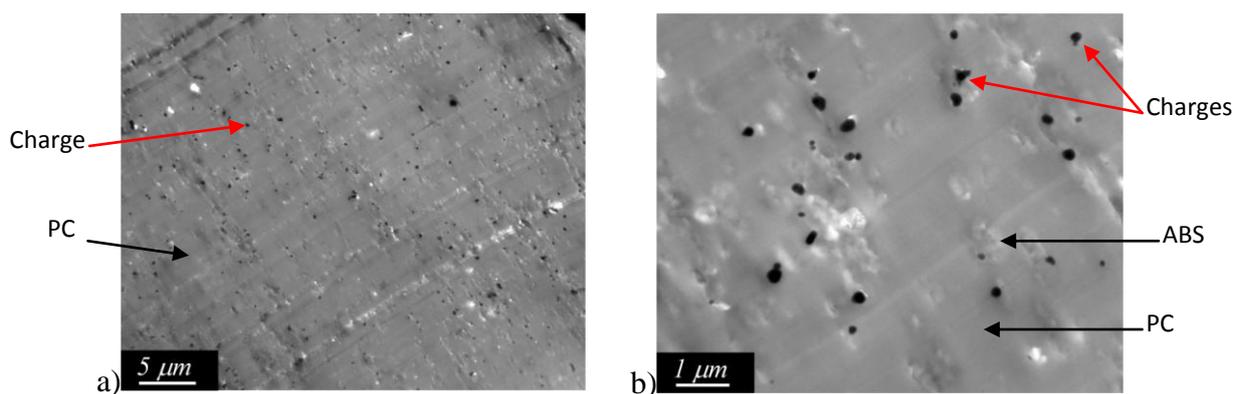


figure V-31 : Micrographies MET du mélange ABS-PCFR recyclé (R) sur coupe ultrafine non coloré : a) $\times 4000$ et b) $\times 20\ 000$.

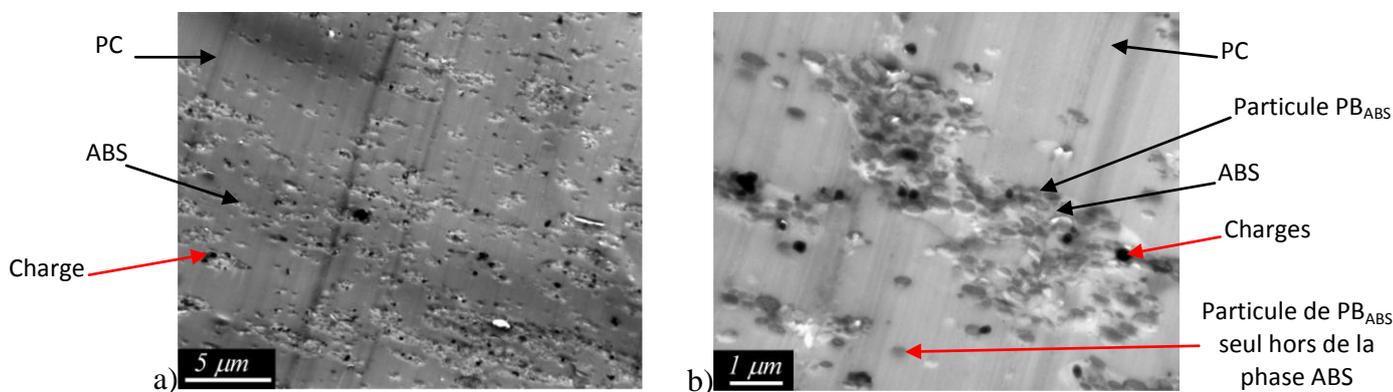


figure V-32 : Micrographies MET du mélange ABS-PC FR recyclé (R) sur coupe ultrafine coloré au OsO_4 et RuO_4 ; a) $\times 6000$, b) $\times 20000$.

D'après les résultats obtenus dans le chapitre III et dans le § V.1.1.1 , l'HIPS et le PP ont tendance à se disperser dans la phase ABS de l'ABS-PC. Nous supposons que ces deux impuretés introduites à 5% sont également dans la phase ABS pour le mélange ABS-PC FR recyclé.

Faciès de rupture du mélange R/A5 (figure V-33)

D'un point de vue macroscopique, la zone de blanchissement de la couche intermédiaire est plus prononcée pour le mélange R/A5 que pour l'ABS-PC FR recyclé seul (R). La structure du faciès de rupture est semblable à celui du mélange initial R. En revanche, dans la couche intermédiaire, la présence de microvides engendrés par la cavitation des particules de PB (probablement celles appartenant à l'ABS ajouté est constatée, figure V-33a et b). Une décohésion entre deux phases est aussi observée (figure V-33c). La cavitation des particules de PB et le phénomène de décohésion aura tendance à augmenter la quantité d'énergie absorbée durant le choc comparativement au mélange d'ABS-PC FR recyclé seul. L'ajout de l'impureté ABS pourrait donc être favorable. L'ajout de l'ABS dans un mélange ABS-PC FR recyclé semble avoir le même comportement que dans l'alliage ABS-PC FR vierge.

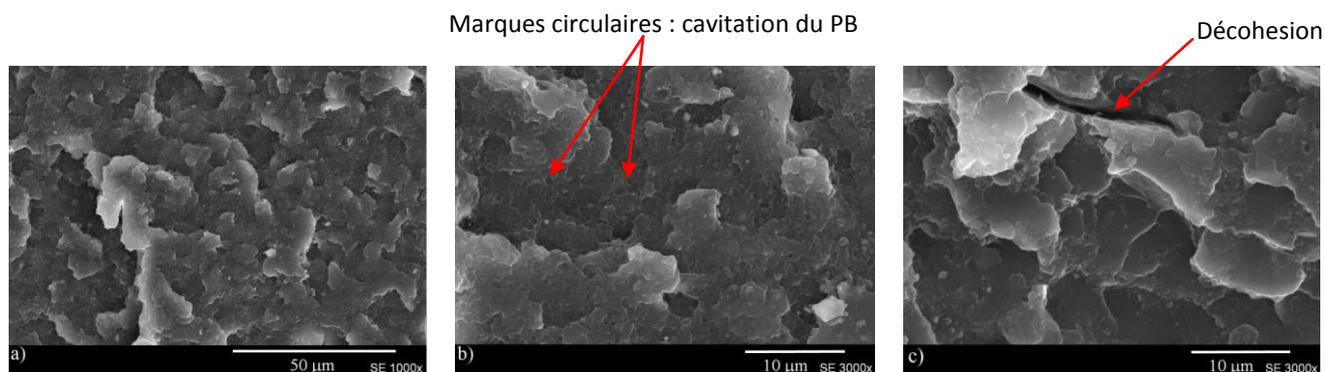


figure V-33 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange R/A5 dans la couche a) et b) intermédiaire ; c) à cœur.

Faciès de rupture du mélange R/PC5 (figure V-34)

Macroscopiquement, le faciès de rupture du mélange R/PC5 possède un blanchissement plus prononcé que le mélange sans impureté (R) et équivalente au mélange R/A5. D'après les micrographies, figure V-34, la structure du faciès de rupture du mélange R ne semble pas avoir été modifiée par l'ajout de 5%PC. Les faciès de rupture sont similaires. L'ajout du PC semble être sans effet pour la résistance au choc. Les observations sur le mélange recyclé sont un peu différentes par rapport au mélange vierge.

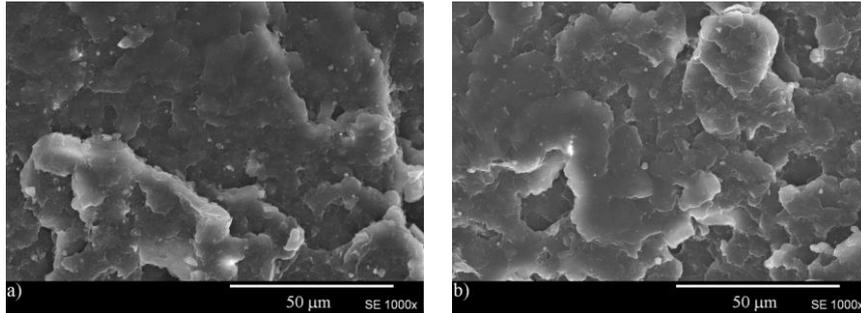


figure V-34 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange R/PC5 dans la couche a) intermédiaire ; b) à cœur.

Faciès de rupture du mélange R/H5 (figure V-35)

Pour le mélange R/H5, la zone de blanchissement est quasi-inexistante. La structure du faciès de rupture du mélange R/H5, figure V-35, est identique à celui du mélange R seul, mis à part le phénomène de décohésion formant une séparation nette (vide) entre la matrice et les particules d'HIPS. Ces particules ont un diamètre compris entre 0,5 et 2,5µm. Des cavités liées à l'arrachement de ces particules sont également visibles. Ces deux phénomènes sont observables à la fois dans la couche intermédiaire et à cœur. L'adhésion entre le PS et le SAN est donc mauvaise. La présence des particules d'HIPS peut favoriser la propagation de la fissure, l'énergie dissipée sera probablement plus faible. Ces observations sont identiques à celle du mélange avec l'ABS-PC FR vierge.

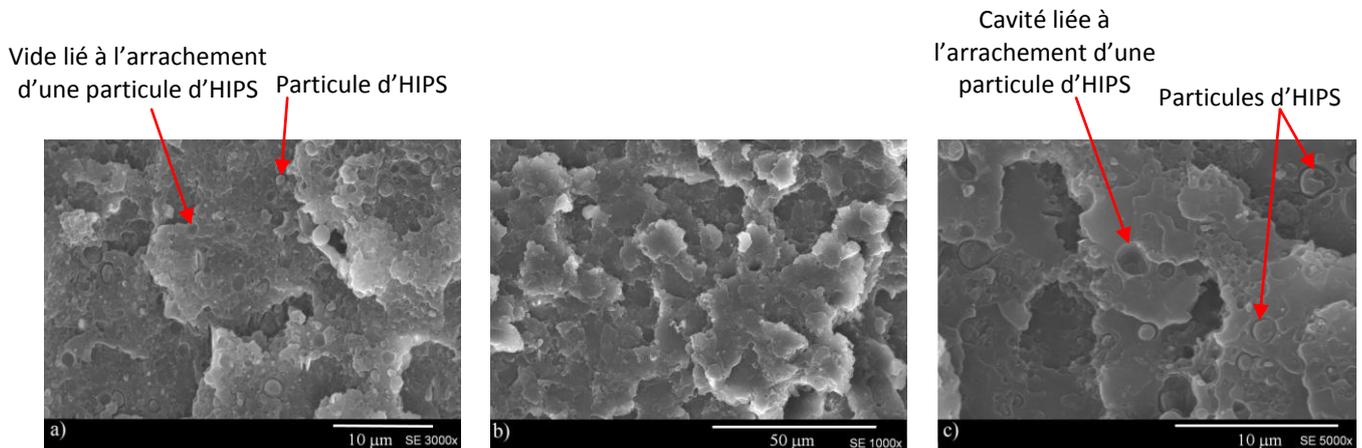


figure V-35 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange R/H5 : a) dans la couche intermédiaire ; b) et c) à cœur.

Faciès de rupture du mélange R/PP5 (figure V-36)

La surface du faciès de rupture du R/PP5 possède une zone de blanchissement bien plus étendue que celle de l'ABS-PC FR recyclé seul. Ce qui signifie que le mélange R/PP5 a subi une déformation plastique plus grande que l'ABS-PC FR recyclé seul. Comme pour le

mélange B30FR/PP5 (figure V-6), les micrographies du faciès de rupture du R/PP5 révèlent la présence de cavités et de particules séparées de la matrice (figure V-6a et c). Dans la couche intermédiaire, figure V-36a, les particules arrachées ont une forme allongée (grand diamètre : 3 à 16 μm). A cœur, les particules sont sphériques voir ellipsoïdales de diamètre de 0,8 à 2,8 μm (figure V-36b et c).

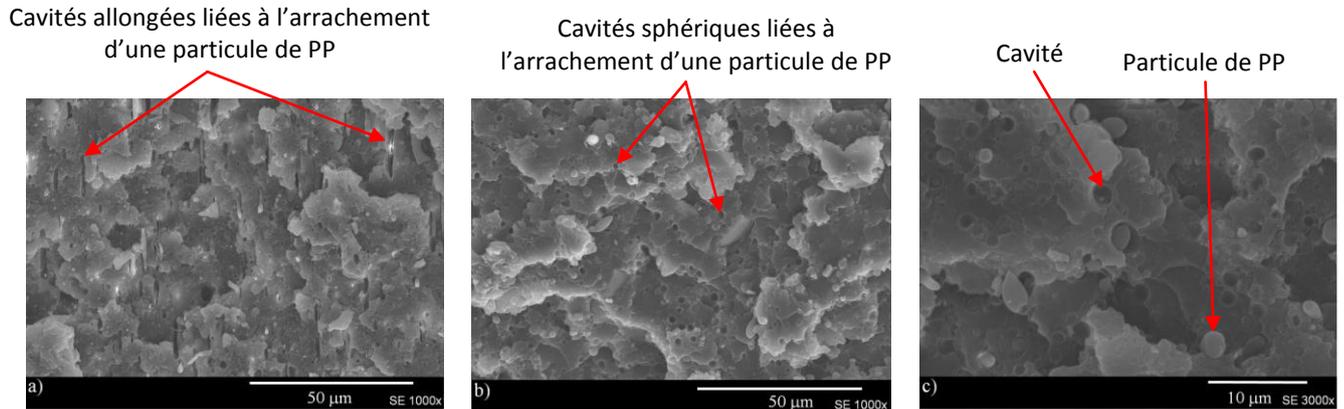


figure V-36 : Morphologies MEB du faciès de rupture du mélange R/PP5 dans la couche a) intermédiaire ; b) et c) à cœur.

Ainsi, l'étude microscopique permet par l'intermédiaire des observations des faciès de rupture de montrer que le nombre de cavitations dues au PB a diminué pour le mélange ABS-PC FR recyclé, il serait donc moins résilient que l'alliage vierge.

L'étude des micrographies permet également d'évaluer l'impact des impuretés de manière qualitative.

- L'ABS apporte au mélange ABS-PC recyclé des particules de PB supplémentaires intervenant dans le mécanisme de rupture. Ces observations sont également constatées pour le mélange B30FR/A5 vierge
- Le PC ne modifie pas la morphologie mis à part une légère augmentation de la déformation plastique. Ces observations sont en accord avec l'alliage ABS-PC FR vierge.
- L'HIPS, non miscibilité à l'ABS, favorise la propagation de fissures (présence de particules séparées et arrachées de la matrice). Ces observations sont identiques à celle du mélange B30FR/H5 vierge.
- Le PP est également immiscible avec l'ABS-PC (présence de particules séparées et arrachées de la matrice). Néanmoins, la déformation plastique est plus

importante en présence du PP. Il participerait donc au mécanisme d'absorption de la rupture. Ces observations sont cohérentes avec celle du mélange B30FR/PP5.

V.2.1.2 Propriétés mécaniques des mélanges ABS-PC FR recyclés contenant 5% impureté

Dans cette partie, les propriétés mécaniques des mélanges ABS-PC FR recyclés contenant 5% en masse d'impureté sont caractérisées et comparées aux résultats du mélange ABS-PC FR vierge. Cette caractérisation vise d'une part à estimer la perte des propriétés mécaniques liées à l'utilisation et au recyclage de l'ABS-PC FR, puis d'autre part à vérifier si des influences semblables sont notées entre vierge et recyclé en présence d'impuretés.

V.2.1.2.1 Propriétés en traction

Les propriétés mécaniques en traction de mélanges ABS-PC FR recyclés contenant 5% en masse d'impuretés sont résumées dans le tableau V-10.

Seul le module d'Young de l'ABS-PC FR recyclé est équivalent à celui de l'ABS-PC FR vierge. La contrainte maximale et l'allongement à la rupture du mélange recyclé sont plus faibles que l'alliage vierge. Le mélange recyclé perd de son élasticité lors de la phase d'utilisation et du recyclage.

Lors de l'ajout d'ABS, de PC ou d'HIPS, le module reste inchangé par rapport à l'ABS-PC FR recyclé seul. La contrainte maximale est également conservée pour un mélange ABS-PC FR recyclé avec 5%PC supplémentaire. Une diminution du module d'Young lors de l'ajout du PP a été observée. Pour un mélange contenant 5% d'ABS, d'HIPS ou de PP, la contrainte maximale diminue. Les valeurs des incertitudes sont trop élevées pour indiquer une quelconque tendance lors de l'ajout d'une impureté.

Mélanges	Module d'Young (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
B30FR	2,69 ± 0,05	62,1 ± 0,4	49 ± 21
R	2,67 ± 0,07	54,4 ± 0,7	11 ± 2
R/A5	2,69 ± 0,03	52,9 ± 0,4	14 ± 2
R/PC5	2,66 ± 0,03	55,8 ± 0,4	14 ± 5
R/H5	2,59 ± 0,07	50,5 ± 0,7	18 ± 2
R/PP5	2,52 ± 0,03	50,4 ± 0,5	13 ± 1

tableau V-10 : Propriétés mécaniques du mélange ABS-PC FR recyclé contenant 5% d'impureté.

V.2.1.2.2 Propriétés au choc, résilience de mélanges ABS-PC FR recyclé/5% impureté

Les valeurs des résistances au choc Charpy entaillé du mélange ABS-PC FR recyclé sans et avec 5% d'impureté sont représentées sur la figure V-37.

La résistance au choc Charpy entaillé de l'ABS-PC FR recyclé (R) est de 8,7kJ/m², ce qui est assez proche de la résistance au choc Charpy entaillé de l'ABS-PC FR (B30FR : 11,3kJ/m²). Cette faible chute est sans doute liée à la dégradation du PB et à la teneur en polycarbonate qui n'est pas la même pour les deux mélanges.

L'ajout des impuretés ABS, PC ou PP dans le mélange ABS-PC FR recyclé améliore la résistance au choc Charpy entaillé. En revanche, l'ajout de l'HIPS diminue la résistance au choc.

L'ajout de l'ABS dans le mélange ABS-PC FR recyclé (R) augmente la teneur en ABS dans le mélange ainsi que le nombre de particules de polybutadiène non dégradé lors du vieillissement de la matière. Ces nodules de PB contribuent à l'absorption de l'énergie lors du choc et par conséquent améliore la résilience du mélange.

L'ajout du PC dans le mélange R augmente la déformation plastique du mélange ce qui peut expliquer l'augmentation de la résilience.

L'ajout du PP dans le mélange R augmente la résistance au choc du mélange alors que celui-ci est non miscible à l'ABS-PC. Le PP ne devrait pas améliorer la résilience. Néanmoins, comme avec l'alliage vierge, la zone ayant subi une déformation plastique est plus importante, montrant ainsi une dissipation de l'énergie plus grande lors du choc en présence de PP.

L'ajout de l'HIPS dans le mélange R fait chuter la résistance au choc. Ces mesures sont cohérentes avec le fait que l'HIPS est non miscible à l'ABS-PC et avec les observations du faciès de rupture indiquant peu de déformation plastiques ainsi qu'une faible adhésion entre l'HIPS et l'ABS.

Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus pour le mélange d'ABS-PC FR vierge (B30FR) car les tendances observées sont quasiment identiques (figure V-10).

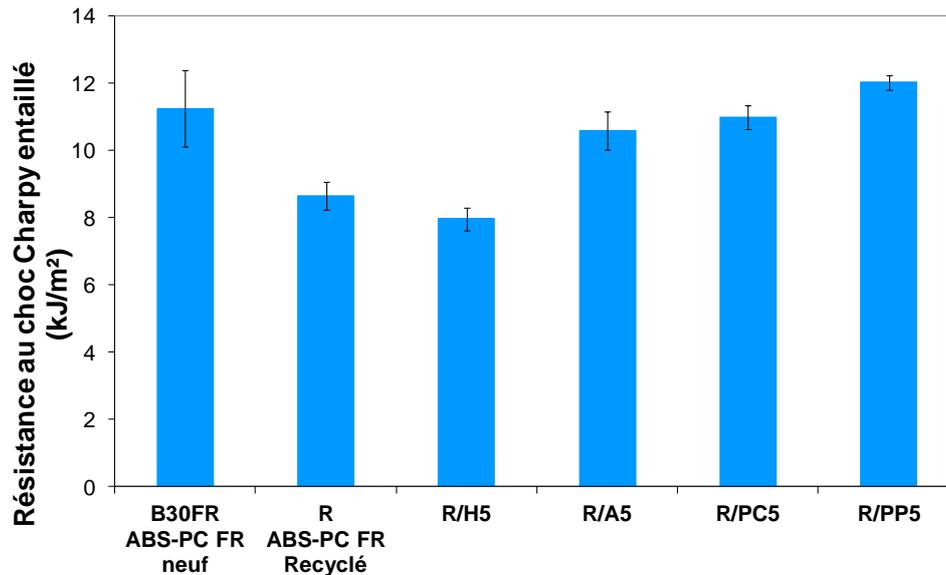


figure V-37 : influence de la nature de l'impureté introduit à 5% dans l'alliage ABS-PC FR sur la résistance au choc Charpy entaillé

V.2.1.3 Comportement au feu

Le comportement au feu des mélanges ABS-PC FR vierge et recyclé a été étudié sous un flux incident de 50kW/m² (figure V-38). Dans le tableau V-11, le TTI correspond au temps d'ignition, l'augmentation du pic de débit calorifique (pHRR) est le pourcentage de d'augmentation du pHRR du mélange avec impureté par rapport au pHRR de l'ABS-PC FR vierge seul.

Le temps d'ignition de l'ABS-PC FR recyclé a diminué. Le pic pHRR quant à lui a fortement augmenté. Néanmoins, celui-ci est retardé par rapport à l'ABS-PC FR vierge. De plus, la quantité totale de chaleur dégagée par le polymère recyclé est supérieure à celle du polymère vierge. De même, la vitesse de perte de masse pour le mélange ABS-PC FR recyclé est beaucoup plus rapide que celle de l'alliage vierge. L'effet barrière rendu possible par la formation d'une couche protectrice est moins performant sur le mélange recyclé. La perte de masse est plus prononcée pour le mélange recyclé que pour l'alliage vierge. Cette moins bonne tenue au feu du mélange recyclé peut s'expliquer : i) par une perte d'efficacité des retardateurs de flamme ; ii) par la teneur en phosphore plus faible pour le recyclé (0,78% de phosphore) par rapport au vierge (1,28% de phosphore) et iii) par la teneur en ABS plus élevée dans le recyclé (35%) que pour le vierge (13%). L'ABS est plus inflammable et génère un débit calorifique plus élevé que le PC. De plus, pour le mélange ABS-PC, c'est le

polycarbonate qui par la formation d'une couche charbonnée crée un effet barrière limitant les transferts de chaleur.

Mélange	TTI (s)	pHRR (kW/m ²)	Temps du pHRR (s)	Augmentation du pHRRR (%)	THR (MJ/m ²)	HRR moyen (kW/m ²)
B30FR	69	238	280	-	91,7	10,6
R	64	361	325	+51	100,9	11,9

tableau V-11 : Données obtenues avec le cône calorimètre pour l'alliage B30FR et le mélange d'ABS-PC FR recyclés R.

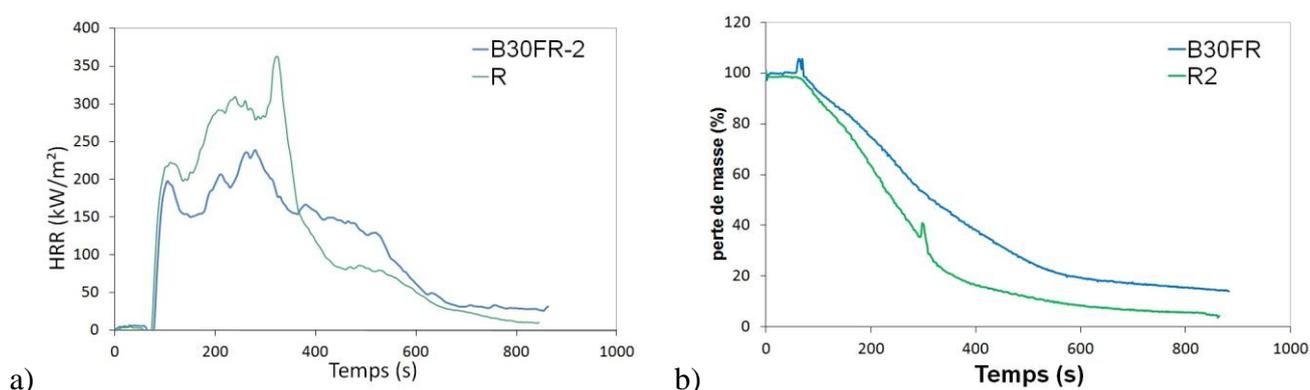


figure V-38 : a) Débit calorifique (HRR) et b) perte de masse en fonction du temps pour les mélanges ABS-PC FR vierge et recyclé sous un flux de chaleur de 50kW/m².

V.2.1.4 Conclusion

Cette étude montre que les propriétés mécaniques (traction et choc) du mélange ABS-PC FR recyclé avec une impureté suivent les mêmes tendances que le mélange ABS-PC FR vierge avec impureté. Au final, l'ajout d'une impureté telle que l'ABS, le PC ou le PP ne fait pas chuter la résistance au choc (entaillé). Cette remarque est primordiale car l'un des verrous majeurs limitant le recyclage des polymères issus des DEEE est le tri et la séparation des différents polymères se traduisant par la présence d'impureté. Néanmoins, les propriétés en traction, notamment la contrainte maximale, sont très légèrement diminuées lors de l'ajout de l'ABS ou du PP mais celles-ci restent conformes aux exigences du cahier des charges. Grâce à cette étude, nous pouvons affirmer, pour cet alliage, que la présence de 5% d'ABS, de PC ou de PP ne dégrade pas significativement les propriétés mécaniques, il n'est donc pas nécessaire de faire un tri poussé du gisement.

En revanche, la présence de l'HIPS fait chuter la résilience. L'ajout de compatibilisant est donc toujours à envisager.

Toutefois, le pourcentage d'impureté totale ne doit pas dépasser les 5%. Une étude reste à réaliser, elle consisterait à observer le comportement mécanique de l'ABS-PC FR recyclé en présence de plusieurs impuretés simultanées.

Le mélange d'ABS-PC FR recyclé possède un comportement au feu moins performant que l'alliage ABS-PC FR vierge étudié précédemment. Cette diminution est probablement due à la quantité de phosphore nettement plus faible dans le recyclé que dans le vierge que nous avons étudié et de la composition en ABS/PC différentes entre les deux matériaux.

V.2.2 Compatibilisation de mélanges ABS-PC FR recyclé contenant 5% d'impureté

Le protocole d'élaboration des mélanges ABS-PC FR recyclé/5%impureté/5%compatibilisant est identique à celui utilisé pour les mélanges à base d'ABS-PC FR vierge. Les mêmes compatibilisants seront employés (§ V.1.2). Cette compatibilisation serait nécessaire seulement dans le cas où la résilience à atteindre serait supérieure à celle obtenue avec une impureté.

V.2.2.1 Morphologies des mélanges ABS-PC FR contenant 5% d'impureté compatibilisés par MEB

Les micrographies des faciès de rupture des mélanges non compatibilisés seront comparées à celles des mélanges compatibilisés afin d'évaluer de manière qualitative l'efficacité du compatibilisant. Cette étude permettra de vérifier si les compatibilisants efficaces sur l'alliage vierge le sont également sur le mélange. La morphologie du faciès de rupture du mélange R/H5 auquel à été ajouté 5% de MBS, 5%PMMA ou 5%SMMA et celle du mélange R/PP5 contenant 5% d'EMA, 5% de GMA ou 5% de SBM ont été observées au MEB.

V.2.2.1.1 Mélanges compatibilisés ABS-PC FR recyclé contenant 5%HIPS

Faciès de rupture du mélange R/H5/MBS-5 (figure V-39)

Macroscopiquement, le faciès possède une zone de blanchissement plus importante que le mélange non compatibilisé, la déformation plastique a donc été plus importante. La couche intermédiaire est parsemée de petites cavités (1 à 2,8 μ m de diamètre) correspondant probablement aux particules d'HIPS. Cette morphologie est quasiment identique à celle du mélange non compatibilisé. Des particules séparées de la matrice par du vide sont également

présentes dans le cœur avec une granulométrie inférieure à celles du mélange non compatibilisé (0,8 à 1,7 μ m). Le MBS doit probablement améliorer la résistance au choc car il diminue légèrement la taille des particules d'HIPS dispersée dans la matrice et augmente la déformation plastique du matériau. Néanmoins, avec l'alliage vierge, l'ajout du MBS ne conduit pas aux mêmes observations.

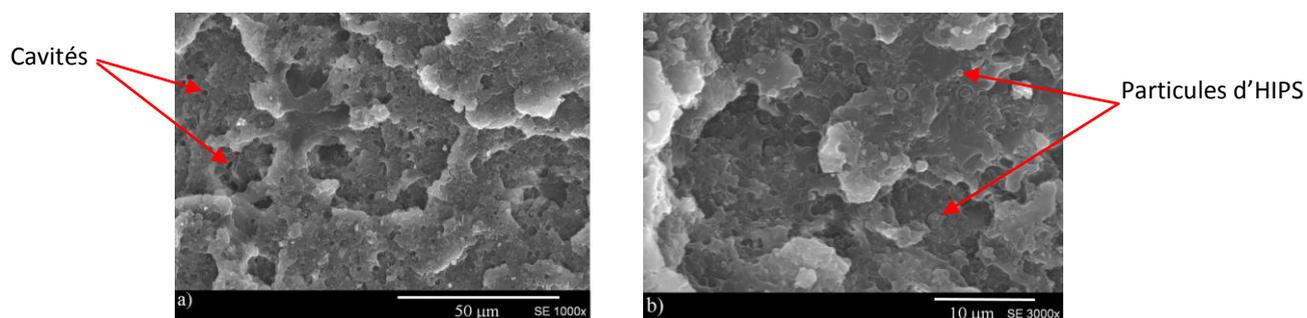


figure V-39 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange R/H5/MBS5 : a) dans la couche intermédiaire ; b) à cœur.

Faciès de rupture du mélange R/H5/PMMA-5 (figure V-40)

La surface du faciès de rupture possède une très petite zone de blanchissement. La structure du faciès est rugueuse et que ce soit dans la couche intermédiaire ou dans le cœur, les particules d'HIPS arrachées sont toujours visibles mais de granulométrie inférieure à celle du mélange non compatibilisé (0,7 à 1,7 μ m). Le PMMA réduit la taille des particules arrachées avec le mélange recyclé, ce qui n'est pas le cas pour le mélange avec l'ABS-PC FR vierge.

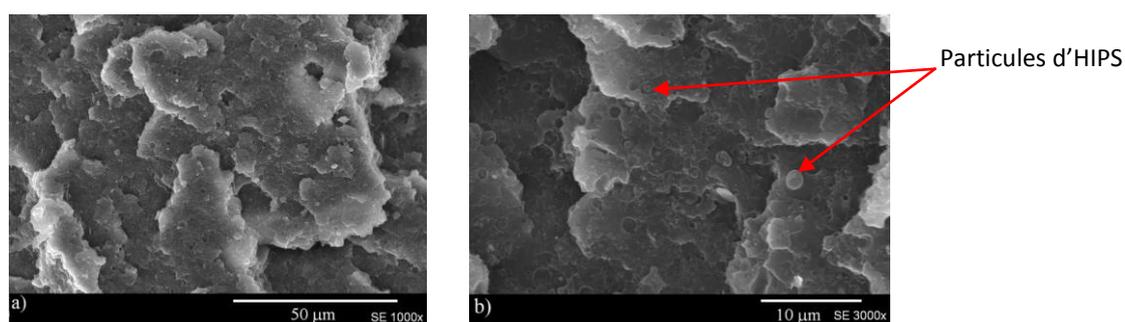


figure V-40 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange R/H5/PMMA5 : a) dans la couche intermédiaire ; b) à cœur.

Faciès de rupture du mélange R/H5/SMMA-5 (figure V-41)

A l'échelle macroscopique, le faciès de rupture possède une zone de blanchissement plus importante que le mélange sans compatibilisant, la déformation plastique a donc été plus importante. Les observations montrent que l'ajout de ce compatibilisant tend à réduire la

présence de cavités dans la zone intermédiaire (figure V-41a) et tend à ancrer les particules d'HIPS dans la matrice de manière à ce qu'elles ne soient pas arrachées lors du choc dans le cœur (figure V-41b). Le SMMA contribue à la liaison entre le SAN et le PS. Ces observations sont proches de celles du mélange réalisé avec l'ABS-PC FR vierge.

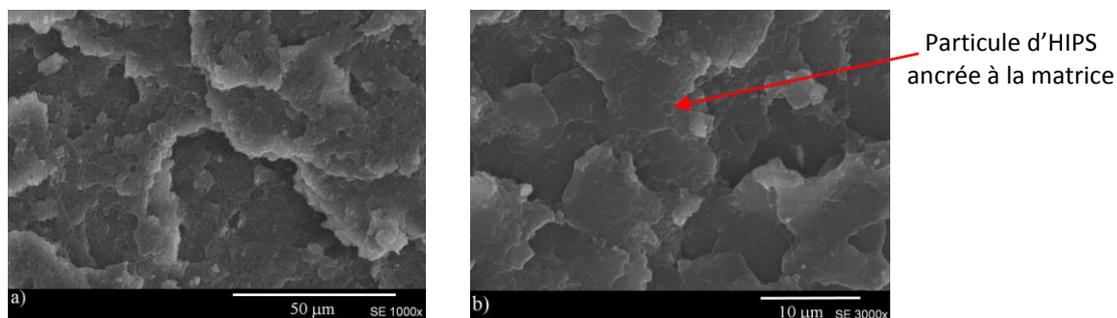


figure V-41 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange R/H5/SMMA5 : a) dans la couche intermédiaire ; b) à cœur.

V.2.2.1.2 Mélanges compatibilisés ABS-PC FR recyclé contenant 5%PP

Faciès de rupture du mélange R/PP5/EMA-5 (figure V-42)

Les observations morphologiques montrent la présence de particules arrachées à la matrice et de cavités. Les cavités de la couche intermédiaire sont de forme ellipsoïdale. Celles-ci sont moins allongées en présence d'EMA (5 à 10 μm). L'ajout de l'EMA augmente la granulométrie des particules arrachées à cœur (0,8 à 6,2μm). Cette augmentation indique que l'EMA viendrait enrober les particules de PP comme pour le mélange avec l'alliage ABS-PC FR vierge. La décohésion a donc lieu à l'interface SAN/EMA et non à l'interface EMA/PP. L'EMA ayant plus d'affinité avec le SAN que le PP avec le SAN, la propagation de la fissure sera ralentie par cette nouvelle interface EMA/SAN ce qui améliorera probablement la résistance au choc.

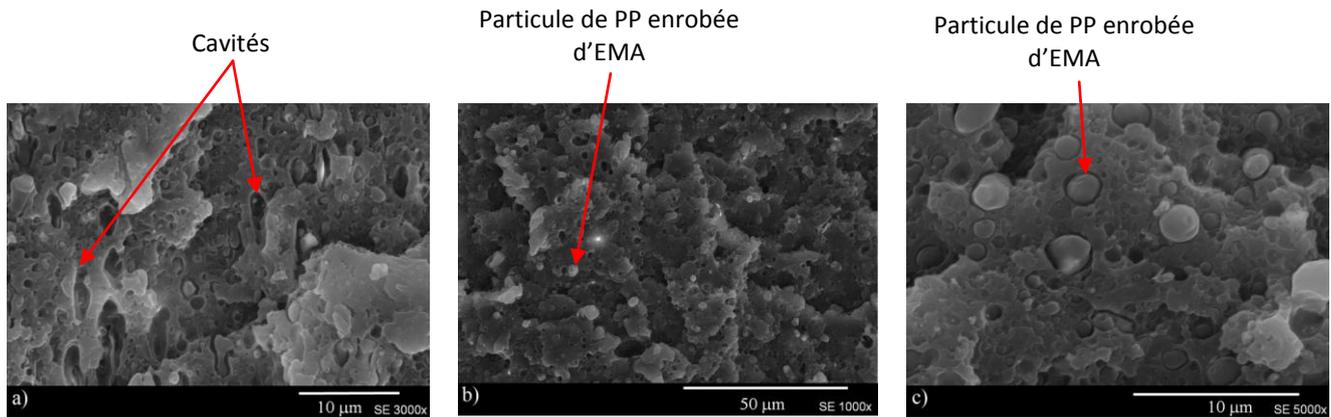


figure V-42 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange R/PP5/EMA-5 : a) dans la couche intermédiaire ; b) et c) à cœur.

Faciès de rupture du mélange R/PP5/GMA-5 (figure V-43)

Les observations morphologiques montrent qu'en présence du GMA, les particules arrachées dans la couche intermédiaire ne sont plus de forme allongée mais plutôt sphérique et de granulométrie inférieure aux particules arrachées sans compatibilisant (0,4 à 2,7 μ m). La granulométrie des particules à cœur n'a pas été modifiée (0,4 à 2,8 μ m). Le GMA réduit uniquement la taille des particules dans la couche intermédiaire et la sous peau de l'éprouvette. Ces observations ne sont pas identiques à celles observées sur le mélange ABS-PC FR vierge.

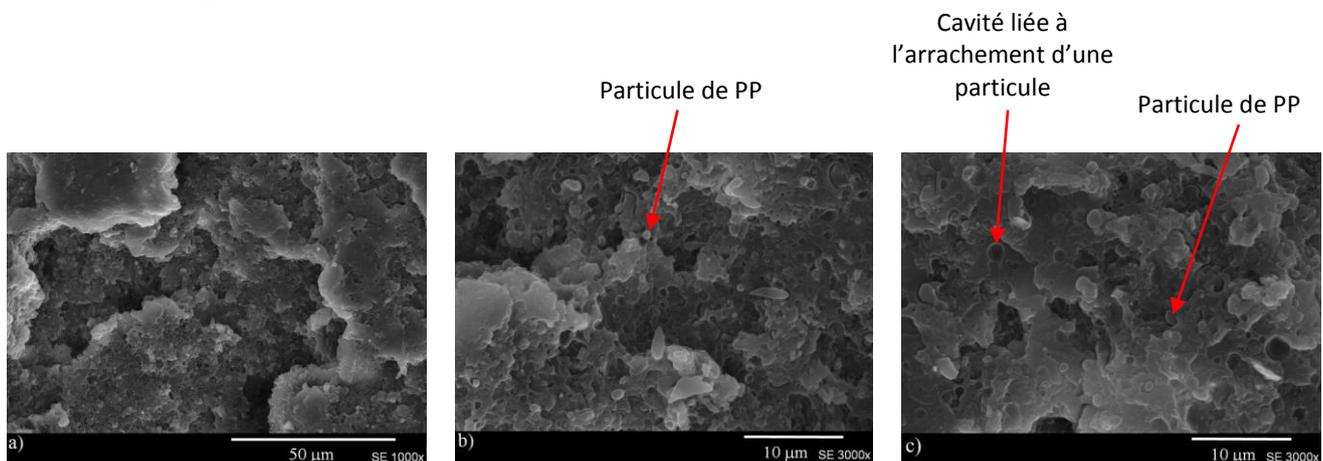


figure V-43 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange R/PP5/GMA5 : a) et b) dans la couche intermédiaire ; c) à cœur.

Faciès de rupture du mélange R/PP5/SBM-5 (figure V-44)

Les particules de PP arrachées lors du choc sans compatibilisant sont ancrées dans la matrice en présence du SBM car quasiment aucune particule n'est séparée de la matrice. Le SBM améliore l'interface PP/SAN et permet aux particules de PP de participer à la dissipation

de l'énergie reçue lors du choc. Le SBM manifeste un effet compatibilisant pour le mélange recyclé. Ces observations sont en accord avec les observations sur le mélange ABS-PC FR vierge.

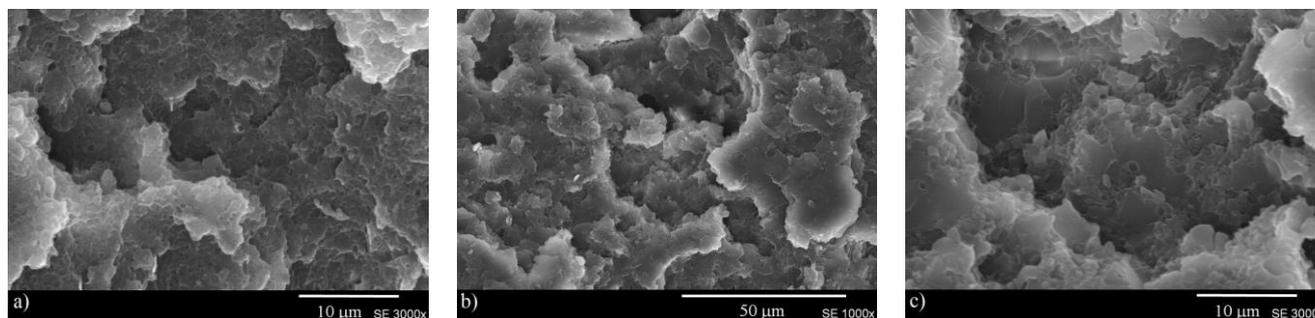


figure V-44 : Morphologies MEB du faciès de rupture après choc Charpy entaillé d'un mélange R/PP5/SBM5 : a) dans la couche intermédiaire ;b) et c) à cœur.

Conclusion partielle

L'étude microscopique a permis d'évaluer l'efficacité des compatibilisants sur les mélanges ABS-PC FR recyclé contenant 5% d'HIPS ou 5% de PP et de comparer les effets de chaque compatibilisant sur le mélange recyclé et vierge. Afin de vérifier si il existe une cohérence de l'effet des compatibilisants sur la morphologie du faciès de rupture entre vierge et recyclé, un tableau récapitulatif décrivant les effets des compatibilisants de l'ABS-PC FR vierge et recyclé a été établi (tableau V-12).

L'ajout de compatibilisant conduit globalement aux mêmes changements et aux mêmes effets sur la morphologie du faciès de rupture que ce soit pour le mélange ABS-PC FR vierge ou recyclé.

Le PMMA ne semble pas être efficace pour compatibiliser le *mélange R/H5* car il n'a aucune influence sur la morphologie du faciès de rupture. En revanche, la morphologie des faciès de rupture montre que le mélange R/H5 contenant du MBS ou du SMMA semble avoir absorbée plus d'énergie lors de la rupture que le mélange dépourvu de compatibilisant. Le premier parce qu'il augmente la déformation plastique, joue le rôle de modificateur d'impact et diminue la taille des particules arrachées. Le second améliore l'adhésion interfaciale par création de « pontage/ancrage » entre les nodules et la matrice.

Pour le *mélange R/PP5*, les trois compatibilisants (EMA, GMA et SBM) semblent être efficaces pour compatibiliser ce mélange. En se plaçant à l'interface PP/SAN, l'EMA diminue

la tension interfaciale, la nouvelle interface SAN/EMA apparaît plus cohésive que l'interface SAN/PP. Le GMA modifie la forme des particules dispersées dans la matrice, alors que le SBM améliore l'adhésion interfaciale car après le choc, les particules sont ancrées dans la matrice.

	ABS-PC FR Vierge + 5% HIPS	ABS-PC FR Recyclé + 5% HIPS
Le MBS	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Augmentation de la déformation plastique ▪ Cavitation des particules de PB ▪ Particules d'HIPS connectées à la matrice 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Augmentation de la déformation plastique ▪ Diminution de la taille des particules arrachées dans le cœur
Le PMMA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cavitation du PB ▪ Présence de particules d'HIPS 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Présence de particules d'HIPS
Le SMMA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ancrage des particules d'HIPS dans la matrice ▪ Disparition des particules d'HIPS sur le faciès de rupture 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ancrage des particules d'HIPS dans la matrice
	ABS-PC FR Vierge + 5% PP	ABS-PC FR Recyclé + 5% PP
L'EMA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Augmentation de la taille des particules de PP arrachées 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Augmentation de la taille des particules de PP arrachées à cœur.
Le GMA	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Déchirement ductile ▪ Ancrage des particules de PP (connexion à la matrice par l'intermédiaire de filament) ▪ Peu de décohésion 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Modification de la forme des particules de PP dans la couche intermédiaire (allongées → sphériques)
Le SBM	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ancrage des particules de PP 	Ancrage des particules de PP

tableau V-12 : Comparaison des effets de chaque compatibilisant sur la morphologie du faciès de rupture de l'ABS-PC FR vierge et recyclé contenant 5% d'impureté

V.2.2.2 Propriétés mécaniques de mélanges ABS-PC FR recyclé contenant 5% impureté compatibilisés

V.2.2.2.1 Propriétés en traction

Les propriétés mécaniques en traction de mélanges ABS-PC FR recyclé contenant 5% en masse d'impuretés et 5% de compatibilisant sont résumées dans le tableau V-13.

Mélanges	Module d'Young (GPa)	Contrainte maximale (MPa)	Allongement à la rupture (%)
R	$2,67 \pm 0,07$	$54,4 \pm 0,7$	11 ± 2
R /H5	$2,59 \pm 0,07$	$50,5 \pm 0,7$	18 ± 2
R /H5/MBS-5	$2,39 \pm 0,06$	$45,7 \pm 0,7$	11 ± 4
R/H5/PMMA-5	$2,61 \pm 0,08$	$51,4 \pm 0,1$	15 ± 4
R /H5SMMA-5	$2,59 \pm 0,05$	$49,2 \pm 0,5$	17 ± 3
R /PP5	$2,52 \pm 0,03$	$50,4 \pm 0,5$	13 ± 1
R /PP5/EMA-5	$2,24 \pm 0,02$	$44,4 \pm 0,6$	$21,2 \pm 9$
R /PP5/GMA-5	$1,92 \pm 0,05$	$36,9 \pm 0,2$	31 ± 7
R /PP5/SBM-5	$2,29 \pm 0,1$	$45,4 \pm 0,3$	10 ± 2

tableau V-13 : Propriétés mécaniques en traction de mélanges ABS-PC FR recyclé R contenant 5% impureté et compatibilisés.

En ce qui concerne *les compatibilisants du mélange R/H5*, seul le MBS modifie toutes les propriétés mécaniques en traction du mélange R/H5. Il abaisse le module d'Young, la contrainte maximale et l'allongement à la rupture. La présence du PMMA et du SMMA n'a aucune influence sur les propriétés mécaniques en traction du mélange R/H5. Ces informations ne permettent pas de dégager une tendance sur l'efficacité des compatibilisant PMMA et SMMA. Ces résultats montrent les mêmes tendances pour un mélange réalisé avec un ABS-PC FR vierge avec les trois compatibilisants.

Pour *les compatibilisants du mélange R/PP5*, les trois compatibilisants : EMA, GMA et SBM font diminuer le module d'Young et la contrainte maximale. L'ajout de l'EMA et surtout du GMA augmente l'allongement à rupture. Par contre, l'ajout du SBM diminue l'allongement à rupture.

V.2.2.2.2 **Résistance au choc**

Mélanges R/H5 (figure V-45)

L'ajout du MBS, du SMMA et du PMMA rehausse la résistance au choc Charpy entaillé du mélange R/H5. L'amélioration de la résilience sur le mélange recyclé n'est pas aussi flagrante que sur celle du mélange vierge mais elle existe tout de même. En observant les micrographies, il semblerait que chaque compatibilisant joue un rôle différent.

- Le MBS en augmentant la déformation plastique de l'éprouvette augmente la résilience. Il joue principalement le rôle de modificateur d'impact et diminue légèrement la taille des particules d'HIPS au cœur du faciès de rupture.

- Le SMMA, en liant les deux phases SAN et PS, se révèle être le plus efficace car en ancrant les particules d'HIPS dans la matrice, celles-ci participent au mécanisme d'absorption du choc lors de la rupture.
- Le PMMA n'a aucune influence sur la morphologie du faciès de rupture mais comme l'indique la figure V-45, la résilience est améliorée. Il se pourrait que le PMMA améliore l'interface entre l'ABS et le PC des différents ABS-PC FR.

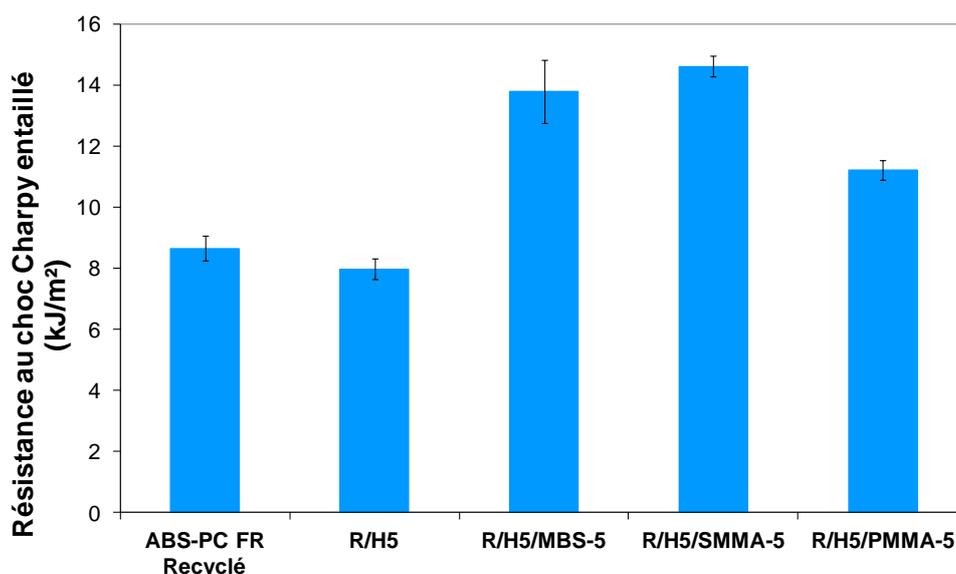


figure V-45 : Evolution de la résistance au choc Charpy entaillé d'un mélange ABS-PC recyclé FR/5%HIPS en fonction de la nature du compatibilisant introduit à 5%.

Mélanges R/PP5 (figure V-46)

Il est vrai que le mélange ABS-PC FR vierge ou recyclé n'a pas besoin d'être compatibilisé lorsqu'il contient 5%PP. Néanmoins, les résultats décrivant la résistance au choc Charpy entaillé de ce mélange compatibilisé montrent une amélioration de la résistance au choc (figure V-46). En observant les micrographies des mélanges R/PP5 compatibilisés, le comportement lors de la rupture semble différent pour chaque compatibilisant :

- L'EMA, en se plaçant à l'interface SAN/PP diminue la tension interfaciale. La rupture n'a donc plus lieu entre l'interface SAN/PP mais entre celle de l'EMA et du SAN. Cette affirmation est justifiée par l'augmentation du diamètre des particules arrachées à la matrice en présence du compatibilisant. D'après les résultats figure V-46, le mélange compatibilisé a une résilience supérieure au

mélange sans compatibilisant, ce qui indique que l'adhésion entre l'EMA et le SAN est meilleure que celle entre le PP et le SAN.

- Le GMA semble agir uniquement sur la morphologie de la couche intermédiaire. Celui-ci diminue la taille des particules dispersées dans la matrice. Il a donc un « effet compatibilisant ».
- Le SBM, quant à lui, semble permettre aux particules de PP de participer à la dissipation de l'énergie reçue lors du choc car celles-ci sont ancrées dans la matrice après la rupture. Néanmoins, la résistance au choc n'évolue par significativement.

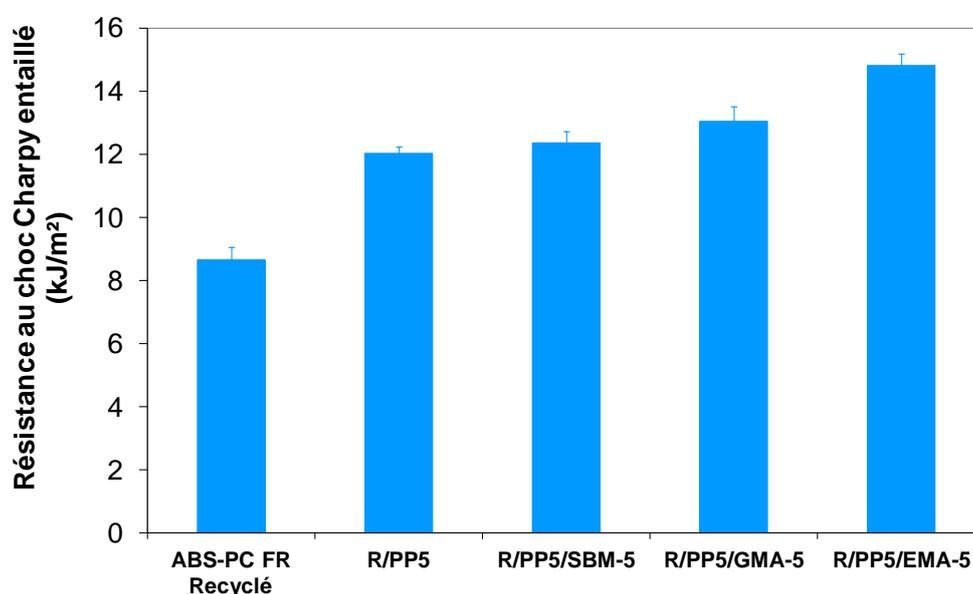


figure V-46 : Evolution de la résistance au choc Charpy entaillé d'un mélange ABS-PC recyclé FR/5%PP en fonction de la nature du compatibilisant introduit à 5%.

V.3 Conclusion

La présence de retardateur de flamme diminue fortement la résistance au choc de l'ABS-PC. Par conséquent, les résultats obtenus dans le chapitre III sur l'étude de l'influence des impuretés sur les propriétés mécaniques et notamment au choc, ne peuvent pas être transposés au mélange contenant des RF. Néanmoins, les observations réalisées par microscopie électronique en transmission ont révélé que l'impureté HIPS ou PP se localisent dans la phase ABS de l'ABS-PC FR. De même qu'à l'échelle microscopique, les micrographies du faciès de rupture révèlent les mêmes problèmes d'adhésion entre la matrice

(ABS) et les impuretés non miscibles (HIPS et PP) que l'ABS-PC soit vierge ou recyclé. On en conclut donc que la présence de RF n'influe pas sur la localisation de l'impureté.

La valeur de la résistance au choc de l'ABS-PC FR vierge est 4 fois plus faible que celle de l'ABS-PC sans RF. L'influence d'une impureté sur les propriétés mécaniques et plus particulièrement sur la résistance au choc d'un ABS-PC FR s'est avérée être complètement différente de l'influence d'une impureté sur un ABS-PC sans FR. Pour l'alliage ignifugé, on ne distingue plus ces deux comportements liés à la miscibilité de l'impureté avec l'une des phases de l'alliage. L'inclusion d'une impureté non miscible (PP) n'est plus un critère rédhibitoire vis-à-vis de la résistance au choc pour le recyclage. En effet, seul, l'ajout de l'HIPS entraîne une diminution de la résilience. Ce comportement est observé aussi bien sur l'ABS-PC FR vierge que sur le mélange recyclé.

L'influence des impuretés sur les propriétés en traction d'un ABS-PC FR présente la même évolution que celle d'un ABS-PC non ignifugé. En effet, seul le PP entraîne une diminution significative du module d'Young et la contrainte à la rupture comparé à l'influence des autres impuretés (ABS, PC, HIPS).

Les impuretés « non miscibles » sont en contact avec le SAN pour un ABS-PC FR. Par conséquent, les compatibilisants améliorant l'interface SAN/impureté et rehaussant la résistance au choc d'un ABS-PC non ignifugé améliorent également la résistance au choc des ABS-PC ignifugés même recyclés.

Pour les mélanges (vierge et recyclé) pollués par l'HIPS, les observations morphologiques montrent que le MBS entraîne une augmentation de la déformation plastique. Elles montrent, en plus, une diminution de la taille des particules arrachées dans le cas du mélange recyclé. Le SMMA améliore l'adhésion interfaciale, par la création d'ancrage entre les particules d'impuretés et la matrice. Ce sont ces deux compatibilisants qui rehaussent la résistance au choc du mélange. Quant au PMMA, celui-ci ne modifie que de très peu la morphologie et la résilience du mélange.

Pour les mélanges (vierge et recyclé) pollués par le PP, les observations morphologiques révèlent une augmentation de la taille des particules arrachées (PP+EMA) pour l'EMA et un ancrage des particules à la matrice. Le premier améliore la résilience de l'ABS-PC FR recyclé et le second celle du vierge. Quant au GMA, Sa présence ne modifie pas de la même manière la morphologie du faciès de rupture. Pour l'alliage vierge, il permet

de relier les particules de PP par l'intermédiaire de filaments tandis que pour le recyclé, les particules deviennent sphériques. Il rehausse tout de même la résistance au choc de l'ABS-PC FR vierge et recyclé.

Les tendances observées, d'un point de vue mécanique et morphologique, lors de l'ajout d'une impureté puis d'un compatibilisant à l'ABS-PC FR sont semblables entre le vierge et le recyclé.

Le comportement au feu de l'ABS-PC FR recyclé est moins efficace que celui de l'ABS-PC FR vierge. Cette différence s'explique en partie par la faible quantité de RF contenu dans l'ABS-PC FR recyclé et par une composition du mélange ABS/PC différente. La présence d'impureté diminue la résistance au feu de l'ABS-PC FR. En effet, l'ajout de 5% d'un composé diminue la teneur de RF dans le mélange et si ce composé introduit et facilement inflammable, celui-ci peut accélérer et libérer de manière anticiper des gaz inflammables, néfastes pour la tenue au feu du matériau. De la même manière, l'ajout de 5% de compatibilisant dégrade la tenue au feu de l'alliage notamment pour l'EMA et le SBM. En revanche, certains compatibilisants permettent d'améliorer le comportement au feu du mélange avec impureté comme le SMMA qui contribue à la formation de la couche protectrice (char) et améliore l'effet barrière. Cet effet pourrait être expliqué par un effet de microstructure engendré par le compatibilisant.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Devant le fort accroissement de Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE) qui jusqu'en 2006, étaient enfouis en décharge ou incinérés sans traitement préalable, l'Union Européenne a instauré des directives relatives aux DEEE visant à réduire l'emploi de certaines substances dangereuses et à mieux gérer ce type de déchets. La réglementation demande aux producteurs de mettre en place une filière favorisant le recyclage des matériaux qui les composent. Pour répondre à cette demande, le projet VALEEE a été mis en place. Son objectif consiste à optimiser la valorisation spécifique des matières plastiques issues des DEEE en combinant différents types de recyclages, mécanique, chimique, ou encore par valorisation énergétique. Ce projet fédère une quinzaine de partenaires, à la fois des groupes industriels et des laboratoires publics de recherche dont l'I2M de Bordeaux I. C'est donc dans le cadre de ce projet que j'ai été amenée à étudier le recyclage mécanique de mélanges ABS-PC issus de DEEE.

L'état de l'art sur le recyclage des polymères issus des DEEE a permis d'identifier les principaux verrous freinant l'utilisation des polymères recyclés comme matières premières secondaires. Ainsi, la présence d'impuretés (autres polymères), susceptibles, par exemple, de dégrader les propriétés mécaniques du polymère recyclé est l'un de ces verrous. La fraction massique d'impureté présente ainsi dans le polymère recyclé demeure variable d'une collecte à l'autre, ce qui entraînera une fluctuation des propriétés de la matière recyclée ; ce qui peut constituer un second verrou. Cette problématique reste un sujet très peu abordé dans la littérature. Celle-ci l'est encore moins dans des alliages de polymères et surtout lorsqu'ils provenant de déchets réels. Il a également été montré que les ABS-PC issus des DEEE contenaient des retardateurs de flamme.

L'une des solutions proposées dans la littérature afin d'améliorer le recyclage réside dans l'ajout d'un compatibilisant permettant d'améliorer les propriétés mécaniques du produit final.

Les travaux que j'ai menés durant cette thèse ont été orientés vers cette problématique et ont consisté à *proposer un procédé de recyclage robuste sur un alliage particulier, l'ABS-*

PC, issu de DEEE réel tout en tolérant jusqu'à 5% d'une impureté, c'est-à-dire contenant un autre polymère en fraction minoritaire.

L'ABS-PC a été choisi parce qu'il fait partie des polymères majoritairement présents dans le gisement des DEEE, d'une part, et qu'il contient des retardateurs de flamme phosphorés tolérés par la directive RoHS, contrairement à l'ABS et à l'HIPS, d'autre part. Ce polymère présente donc l'avantage de pouvoir être remis sur le marché après son recyclage.

La démarche présentée a consisté à complexifier l'étude au fur et à mesure à travers un protocole expérimental dans le but de se rapprocher au maximum de la composition d'un polymère issu du gisement réel en sortie du tri automatique prêt à être recyclé. L'étude a d'abord été réalisée sur un ABS-PC vierge, puis sur un ABS-PC vierge ignifugé pour aboutir à étudier un mélange d'ABS-PC ignifugés provenant de cartes d'ordinateurs recyclés, donc vieillis, dans lesquels a été introduite, de manière contrôlée, une impureté. Le fil rouge scientifique de cette étude a consisté à caractériser et à analyser les morphologies (selon les faciès de rupture et selon des surfaces polies et attaquées chimiquement) par microscopie électronique en balayage et en transmission. Ces observations ont ensuite été confrontées aux mesures de résistance au choc, qui apparaît comme la propriété la plus sensible aux modifications de composition et de morphologie.

Dans un premier temps, une simulation du recyclage a été réalisée sur un alliage ABS-PC vierge et non ignifugé dans lequel a été introduite volontairement et individuellement différentes impuretés (ABS, PC, HIPS ou PP). Ces expériences ont permis de déterminer l'influence de chacune d'entre elles sur la morphologie et les propriétés mécaniques du mélange élaboré.

Deux tendances se sont dégagées. Il a ainsi été montré que l'inclusion d'une impureté dite « compatible » (ABS ou PC) a peu d'impact sur les propriétés mécaniques ainsi que sur la morphologie. Ces impuretés ne perturbent pas, ou très peu, les mécanismes de rupture lors d'un essai choc de l'alliage initial de part leur affinité avec les composants de l'ABS-PC.

En revanche, j'ai montré que l'introduction d'une impureté dite « non miscible », telles que HIPS ou PP, entraînait des modifications importantes des propriétés mécaniques, et plus particulièrement une diminution de la résistance au choc. Dans ce cas, les observations morphologiques réalisées par microscopie électronique en balayage sur les faciès de rupture ont révélé la présence de particules arrachées de la matrice. Ces particules ont été identifiées

par microscopie électronique en transmission comme étant l'impureté introduite. Celles-ci se localisent notamment dans la phase ABS. Il a ainsi été démontré que la faible interaction entre matrice/impureté ou plus précisément entre SAN/impureté, favorise la propagation de la fissure responsable de la diminution de la résistance au choc de l'ABS-PC contenant une fraction minoritaire d'un polymère non miscible. Ces observations morphologiques permettent ainsi de cibler l'interface à améliorer et de justifier du choix du compatibilisant à incorporer dans le mélange.

Une solution a été proposée afin de masquer l'impact de ces impuretés sur la résistance au choc. Il s'agit alors de compatibiliser le mélange ABS/impureté. Il a ainsi été montré que l'amélioration de la résistance au choc de l'ABS-PC/impureté par l'ajout de compatibilisant est intimement liée à la modification de la morphologie et à la nature de l'adhésion aux interfaces entre les deux polymères. En effet, un compatibilisant considéré comme efficace se positionne à l'interface SAN/impureté et manifeste une affinité avec les deux polymères. Le mélange étant très complexe et possédant de nombreuses interfaces, une difficulté de ce travail réside dans le fait que le compatibilisant ne doit pas modifier les autres interfaces. Plusieurs compatibilisants ont également permis une diminution de la taille des particules arrachées dans le cas de la pollution de l'ABS-PC par l'HIPS comme le MBS, le PMMA et le SMMA. Dans le cas de la pollution par du PP, les compatibilisants étudiés comme l'EMA, le GMA et le SBM se sont avérés moins efficaces.

En complément de la compatibilisation, qui est une solution classique pour améliorer les propriétés d'un mélange de polymères, une seconde solution a donc été proposée afin de limiter l'effet de la fraction minoritaire. Elle consiste à optimiser le procédé de mise en œuvre à l'aide de la méthode des plans d'expériences. L'optimisation des paramètres d'injection a permis de déterminer les paramètres les plus influents sur la résistance du matériau qui sont la vitesse et la température d'injection. Ce protocole a permis de limiter l'effet de l'impureté HIPS dans l'ABS-PC. L'optimisation des paramètres de mise en œuvre a également permis d'améliorer l'efficacité des compatibilisants lors de la pollution de l'ABS-PC par l'impureté PP. Cette étude a en outre montré les relations qui existent entre la morphologie et les propriétés mécaniques d'un ABS-PC contenant des impuretés, ce qui prouve la nécessité de maîtriser la morphologie d'un alliage de polymères complexe.

En outre, les observations morphologiques ont révélé le rôle que jouaient les épaisseurs et les morphologies des différentes couches d'une pièce injectée lors de la

propagation d'une fissure au cours d'un essai de choc. Il a été ainsi démontré l'intérêt de générer des fibrilles dans la sous-peau et des nodules allongés et inclinés dans la couche intermédiaire lors de l'injection d'un alliage de polymères. Cette morphologie a pour effet de ralentir la propagation de la fissure et d'augmenter le chemin qu'elle parcourt en la déviant. Ce mécanisme permet ainsi d'absorber davantage d'énergie.

Il a aussi été montré que l'optimisation définie sur des polymères vierges pollués était toujours valable avec des ABS-PC provenant de déchets réels.

Afin d'étudier complètement les matériaux recyclés dans une filière réelle, l'étude de l'influence des impuretés et des compatibilisants a été étendue à un alliage ABS-PC vierge ignifugé puis, à un mélange d'ABS-PC ignifugés issus d'un gisement réel de DEEE. Il a été constaté que la présence de retardateurs de flamme diminuait considérablement la résistance au choc de l'ABS-PC. Il a été montré que le comportement au choc en présence d'impureté est différent de celui de l'ABS-PC vierge non ignifugé. Dans le cas de l'ABS-PC FR, une fraction minoritaire de PP n'a qu'un très faible effet et seule une fraction minoritaire de HIPS peut encore être considérée comme une impureté dans ce matériau. Enfin, il a été montré que les compatibilisants définis dans les chapitres III et IV restaient efficaces dans l'ABS-PC FR vierge ou recyclé contenant des impuretés.

Le comportement au feu de l'ABS-PC FR vierge et recyclé a été comparé. Il a été observé que la résistance au feu du mélange ABS-PC FR recyclé est plus faible que celle du matériau vierge. Ceci peut s'expliquer, soit par la dégradation des retardateurs de flamme lors du recyclage, soit par la teneur en RF supérieure du matériau vierge de référence par rapport au matériau recyclé (qui est un mélange de différents grades d'ABS-FR de taux d'ignifugeants différents), soit par la différence de la teneur en PC supérieure pour l'alliage vierge. Le comportement au feu de l'ABS-PC FR vierge contenant une impureté a également été étudié. Cette étude de la présence d'une impureté sur le comportement au feu est totalement innovante. Les mesures réalisées au cône calorimètre ont montré que l'ajout d'une impureté puis d'un compatibilisant avait généralement un effet de dégradation du comportement et de la résistance au feu de l'alliage ABS-PC FR. Ce comportement a été expliqué par l'ajout d'une fraction inflammable constituée par un polymère non ignifugé qui diminue la quantité de RF au sein du mélange et accroît ainsi le débit calorifique. De plus, certains compatibilisants ont montré un comportement intéressant (pas de dégradation supplémentaire) sur le comportement au feu de l'ABS-PC recyclé impur, notamment pour le

SMMA. Il serait alors intéressant de compléter ses essais au feu pour expliquer ce phénomène et pour chercher une relation entre la morphologie et le comportement au feu.

En conclusion, un procédé de recyclage adapté à l'ABS-PC issu des DEEE a été développé. Il a consisté à combiner l'ajout d'un compatibilisant avec l'optimisation des paramètres de mise en œuvre (extrusion – injection). Ces expériences ont ainsi montré qu'il était possible de produire un matériau recyclé ABS-PC provenant de DEEE avec une morphologie, des propriétés mécaniques et de résistance au feu maîtrisées. Le procédé, avec le mode d'action des compatibilisants choisis permet de maîtriser les caractéristiques d'usage du matériau recyclé malgré la présence d'une fraction minoritaire d'un polymère (impureté) dans une proportion pouvant atteindre 5%. Ce travail montre qu'il est possible de maîtriser des caractéristiques ciblées du matériau recyclé en présence ou non d'impureté, ce qui limite donc les fluctuations (d'une collecte à l'autre) de la qualité de matière. Les résultats obtenus constituent un grand pas en avant pour l'utilisation de ce type de matériau en tant que matière première secondaire.

Il est maintenant nécessaire de valider ce protocole sur une opération de collecte et de tri automatique à l'échelle industrielle sur une longue durée, ce qui est fait actuellement dans la suite du projet VALEEE à l'I2M.

Par ailleurs, les compatibilisants étudiés dans le cadre de cette thèse ont montré leur efficacité uniquement en présence d'une seule impureté. Or, comme il a été souligné à de nombreuses reprises, après l'étape de tri, l'ABS-PC se retrouve mélangé avec des impuretés de nature différentes. Pour faire suite à cette étude, il serait donc indispensable de rechercher un compatibilisant à large domaine d'action ou encore de vérifier si l'ajout de plusieurs compatibilisants serait susceptible d'améliorer la résilience du mélange ABS-PC contenant des impuretés de nature différentes.

Il serait également nécessaire de réaliser une analyse du cycle de vie du matériau recyclé pour mesurer le gain environnemental obtenu en complément de la performance scientifique technique.

Cette thèse ne traite que du cas particulier des mélanges ABS-PC. Il existe bien d'autres déchets, mélanges de polymères plus ou moins complexes, sur lesquels il serait nécessaire de s'attarder afin d'améliorer leur recyclage. Mon travail pourrait servir de base de

réflexion, à travers les protocoles mis en place, les mesures et les observations réalisées, à optimiser leur valorisation.

Bibliographie

Bibliographie:

[2002/95/CE, 2003] 2002/95/CE

Directive 2002/95/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 27 janvier 2003 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques.

Journal officiel de l'Union européenne, Vol. L 37, N° 1 3.2.2003, 2003, pp. 19-23.

[2002/96/CE, 2003] 2002/96/CE

DIRECTIVE 2002/96/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 27 janvier 2003 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE).

Journal officiel de l'Union européenne, Vol. L 37, N° 1 3.2.2003, 2003, pp. 24-38.

[2005-829, 2005] 2005-829

Décret no 2005-829 du 20 juillet 2005 relatif à la composition des équipements électriques et électroniques et à l'élimination des déchets issus de ces équipements.

Journal officiel de la république française, N° 39, 2005.

[Achilias *et al.*, 2009] ACHILIAS D. S., ANTONAKOU E. V., KOUTSOKOSTA E., LAPPAS A. A.

Chemical recycling of polymers from waste electric and electronic equipment.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 114, N° 1, 00218995 (ISSN), 2009, pp. 212-221.

[ADEME *et al.*, 2011] ADEME, LABOUZE E., HESTIN M., DEPROUW A., KERMORGANT R.

Rapport annuel sur la mise en oeuvre de la réglementation sur les DEEE.

2011.

[ADEME *et al.*, 2010] ADEME, LABOUZE E., HESTIN M., DEPROUW A., PAGEOT G.

Rapport annuel sur la mise en oeuvre de la réglementation sur les Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE). Données 2009.

2010.

[ADEME *et al.*, 2005] ADEME, MARTIN S., CHARTON P., AJI-EUROPE, DELAVELLE C.

Caractérisation des plastiques contenus dans les DEEE et état des lieux de la valorisation de ces plastiques.

2005.

[Agassant *et al.*, 2000] AGASSANT J. F., VINCENT M.

Modélisation de l'injection - Remplissage des moules.

Techniques de l'ingénieur, 2000, pp. AM 3695.

[Al-Mulla *et al.*, 2006] AL-MULLA A., GUPTA R. K.

-
- Recycling mixed plastics from end-of-life electronics.*
Global Plastics Environmental Conference GPEC 2006 - "Creating Sustainability for the Environment", 2006, pp. 180-184.
- [Al-Salem *et al.*, 2009] AL-SALEM S. M., LETTIERI P., BAEYENS J.
Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review.
Waste Manage, Vol. 29, N° 10, 2009, pp. 2625-2643.
- [Arnold *et al.*, 2009] ARNOLD J. C., ALSTON S., HOLDER A.
Void formation due to gas evolution during the recycling of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene copolymer (ABS) from waste electrical and electronic equipment (WEEE).
Polymer Degradation and Stability, Vol. 94, N° 4, 01413910 (ISSN), 2009, pp. 693-700.
- [Arnold *et al.*, 2010] ARNOLD J. C., WATSON T., ALSTON S., CARNIE M., GLOVER C.
The use of FTIR mapping to assess phase distribution in mixed and recycled WEEE plastics.
Polymer Testing, Vol. 29, N° 4, 01429418 (ISSN), 2010, pp. 459-470.
- [Arostegui *et al.*, 2006] AROSTEGUI A., SARRIONANDIA M., AURREKOETXEA J., URRUTIBEASCOA I.
Effect of dissolution-based recycling on the degradation and the mechanical properties of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer.
Polym Degradation Stab, Vol. 91, N° 11, 2006, pp. 2768-2774.
- [Aurrekoetxea *et al.*, 2001] AURREKOETXEA J., SARRIONANDIA M. A., URRUTIBEASCOA I., MASPOCH M.
Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene.
J Mater Sci, Vol. 36, N° 11, 2001, pp. 2607-2613.
- [Balakrishnan *et al.*, 1998] BALAKRISHNAN S., NEELAKANTAN N. R.
Mechanical properties of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS.
Polym Int, Vol. 45, N° 4, 1998, pp. 347-352.
- [Balamurugan *et al.*, 2007] BALAMURUGAN G. P., MAITI S. N.
Influence of microstructure and deformation behavior on toughening of reactively compatibilized polyamide 6 and poly(ethylene-co-butyl acrylate) blends.
European Polymer Journal, Vol. 43, 2007, pp. 1786-1805.
- [Balart *et al.*, 2005] BALART R., LÓPEZ J., GARCÍA D., SALVADOR M. D.
Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends.
Eur Polym J, Vol. 41, N° 9, 2005, pp. 2150-2160.
- [Balart *et al.*, 2006] BALART R., SÁNCHEZ L., LÓPEZ J., JIMÉNEZ A.

-
- Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/ acrylonitrile-butadiene-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment.*
Polym Degradation Stab, Vol. 91, N° 3, 2006, pp. 527-534.
- [Barthès, 2010] BARTHÈS M.-L.
Régénération d'ABS et de PC issus de DEEE sous forme d'alliage de polymères techniques ou de nanocomposites.
Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 - Bordeaux, 2010.
- [Baudry et al., 2008] BAUDRY R., BENECH F., ADEME
Taux de valorisation des DEEE et des VHU : où en sommes-nous aujourd'hui?
2008.
- [Berreur et al., 2005] BERREUR L., BELLOT B., RIVOLLET B., LILAMAND R.
Les voies de l'innovation dans les métiers de la métallurgie.
2005.
- [Boldizar et al., 2003] BOLDIZAR A., MÖLLER K.
Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing.
Polym Degradation Stab, Vol. 81, N° 2, 2003, pp. 359-366.
- [Boronat et al., 2009] BORONAT T., SEGUI V. J., PEYDRO M. A., REIG M. J.
Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process.
Journal of Materials Processing Technology, Vol. 209, N° 5, 09240136 (ISSN), 2009, pp. 2735-2745.
- [Bourginot, 2006] BOURGINOT R., DELOBEL, R., DUSQUESNE, S.
Comportement au feu des composites.
Techniques de l'ingénieur, 2006, pp. AM5 330.
- [Brachet et al., 2008] BRACHET P., HØYDAL L. T., HINRICHSEN E. L., MELUM F.
Modification of mechanical properties of recycled polypropylene from post-consumer containers.
Waste Management, Vol. 28, N° 12, 0956053X (ISSN), 2008, pp. 2456-2464.
- [Brennan et al., 2002] BRENNAN L. B., ISAAC D. H., ARNOLD J. C.
Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment.
J Appl Polym Sci, Vol. 86, N° 3, 2002, pp. 572-578.
- [Bucknall et al., 2009] BUCKNALL C. B., PAUL D. R.
Notched impact behavior of polymer blends: Part 1: New model for particle size dependence.
Polymer, Vol. 50, 2009, pp. 5539-5548.
- [Carrega, 2000] CARREGA M.
-

Matériaux industriels.

matériaux polymères, Dunod, 2000.

[Chancerel *et al.*, 2009] CHANCEREL P., ROTTER S.

Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment.

Waste Manage, Vol. 29, N° 8, 2009, pp. 2336-2352.

[Chang, 1997] CHANG M. C. O., DAVID B., RAY-CHAUDHURI T.

Handbook of Thermoplastics.

Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Polymers, 1997.

[Chaudhry *et al.*, 1998] CHAUDHRY B. I., HAGE E., PESSAN L. A.

Effects of processing conditions on the phase morphology of PC/ABS polymer blends.

J Appl Polym Sci, Vol. 67, N° 9, 1998, pp. 1605-1613.

[Chaudray, 2003] CHAUDRAY E.

Amélioration de la tenacité de matrices organiques réticulées sous rayonnement ionisant, par incorporation d'un thermoplastique.

Thèse doctorale, Université de Bordeaux 1 - Bordeaux, 2003.

[Chen *et al.*, 2011] CHEN B., EVANS J. R. G.

Mechanical properties of polymer-blend nanocomposites with organoclays: Polystyrene/ABS and high impact polystyrene/ABS.

Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol. 49, N° 6, 08876266 (ISSN), 2011, pp. 443-454.

[Chiang *et al.*, 1987] CHIANG W.-Y., HWUNG D.-S.

PROPERTIES OF POLYCARBONATE/ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE BLENDS.

Polym Eng Sci, Vol. 27, N° 9, 1987, pp. 632-639.

[Chiang *et al.*, 1997] CHIANG W.-Y., TZENG G.-L.

Effect of the Compatibilizers on Flame-Retardant Polycarbonate (PC) /Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Alloy.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 65, N° 4, 1997, pp. 795-805.

[Cho, 1998] CHO C. S.

Aryl phosphinate anhydride curing for flame retardant epoxy networks.

Polymer International, Vol. 47, N° 2, 09598103 (ISSN), 1998, pp. 203-209.

[Colbeaux *et al.*, 2007] COLBEAUX A., FENOUILLOT F., DAVID L., GERARD J. F., TAHA M., WAUTIER H.

Multifunctional covalent and ionic coupling agents of maleic anhydride modified polyethylene.

Journal of Applied Polymer Science, Vol. 105, N° 5, 00218995 (ISSN), 2007, pp. 2605-2610.

-
- [Combette *et al.*, 2005] COMBETTE P., ERNOULT I.
Physiques des polymères : II Propriétés mécaniques.
Hermann, éditeurs des sciences et des arts, 2005.
- [Dai *et al.*, 2008] DAI S., YE L.
Effect of novel compatibilizers on the properties and morphology of PP/PC blends.
Polymers for Advanced Technologies, Vol. 19, N° 8, 10427147 (ISSN), 2008, pp. 1069-1076.
- [Dawson *et al.*, 2005] DAWSON R. B., LANDRY S. D.
Recyclability of flame retardant HIPS, PC/ABS, and PPO/HIPS used in electrical and electronic equipment.
2005 IEEE Interantional Symposium on Electronics and the Environment - Conference Record, 2005, pp. 77-82.
- [Diepens *et al.*, 2011] DIEPENS M., GIJSMAN P.
Outdoor and accelerated weathering studies of bisphenol A polycarbonate.
Polymer Degradation and Stability, Vol. 96, N° 4, 01413910 (ISSN), 2011, pp. 649-652.
- [Dietz, 1978] DIETZ W., WHITE J. L., CLARK E. S.
Orientation development and relaxation in injection molding of amorphous polymers.
Polymer Engineering and Science, Vol. 18, N° 4, 00323888 (ISSN), 1978, pp. 273-281.
- [Dimitrakakis *et al.*, 2009] DIMITRAKAKIS E., JANZ A., BILITEWSKI B., GIDARAKOS E.
Determiration of heavy metals and halogens in plastics from electric and electronic waste.
Waste Management, Vol. 29, N° 10, 0956053X (ISSN), 2009, pp. 2700-2706.
- [Dumont, 2007] DUMONT J. M.
Polycarbonates.
Techniques de l'ingénieur, 2007, pp. AM3 381.
- [Eberhart, 1997] EBERHART J. P.
Analyse structurale et chimique des matériaux.
Dunod, 1997.
- [Edima, 2007] EDIMA H. C.
Carnobacterium maltaromaticum : carctéristiques physiologiques et potentialités en technologie fromagère.
Thèse doctorale, Institut national polytechnique de lorraine - Nancy, 2007.
- [Eguiazabal *et al.*, 1990] EGUIAZABAL J. I., NAZABAL J.
Reprocessing polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. Influence on physical properties.
-

-
- Polymer Engineering and Science, Vol. 30, N° 9, 00323888 (ISSN), 1990, pp. 527-531.
- [Ehenstein, 2000] EHENSTEIN G. W., MONTAGE, F.
Matériaux polymères-structure, propriétés et applications.
Science, Hermès, 2000.
- [El Otmani, 2009] EL OTMANI R.
Etude du refroidissement d'un polymère chaud sur une paroi métallique froide : influence des paramètres d'interfaces application à l'injection des polymères.
Thèse doctorale, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon - 2009.
- [Elmaghor *et al.*, 2004] ELMAGHOR F., ZHANG L., FAN R., LI H.
Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS.
Polymer, Vol. 45, N° 19, 2004, pp. 6719-6724.
- [Engelsing, 2001] ENGELSING K., MENNIG G.
Influence of the injection molding process on the free volume and its effect on the creep behavior of styrene-acrylonitrile copolymer.
Mechanics Time-Dependent Materials, Vol. 5, N° 1, 13852000 (ISSN), 2001, pp. 27-38.
- [Favis, 2000] FAVIS B. D.
Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing.
Polymer Blends, John Wiley & Sons, Vol. 1 : Formulation, pp. 501-537, 2000.
- [Fekete *et al.*, 2000] FEKETE E., FOLDES E., DAMSITS F., PUKANSZKY B.
Interaction-structure-property relationships in amorphous polymer blends.
Polymer Bulletin, Vol. 44, N° 4, 01700839 (ISSN), 2000, pp. 363-370.
- [Fekete *et al.*, 2005] FEKETE E., FÖLDES E., PUKÁNSZKY B.
Effect of molecular interactions on the miscibility and structure of polymer blends.
European Polymer Journal, Vol. 41, N° 4, 00143057 (ISSN), 2005, pp. 727-736.
- [Fellahi, 1996] FELLAHI S., FAVIS B. D., FISA B.
Morphological stability in injection-moulded high-density polyethylene/polyamide-6 blends.
Polymer, Vol. 37, N° 13, 00323861 (ISSN), 1996, pp. 2615-2626.
- [Flahaut *et al.*, 2004] FLAHAUT L., REYGNER B., MONTAGNE V., LEGRAND E., RIFFE S., SCRELEC. "*Etude pour une filière de recyclage des déchets d'équipements électriques et électroniques sur le territoire national*", Vol., pp., 2004.
- [Fowler *et al.*, 1987] FOWLER M. E., BARLOW J. W., PAUL D. R.
Effect of copolymer composition on the miscibility of blends of styrene-acrylonitrile copolymers with poly (methyl methacrylate).
Polymer, Vol. 28, N° 7, 00323861 (ISSN), 1987, pp. 1177-1184.
-

[Franco, 2008] FRANCO J.

Planification d'expériences numériques en phase exploratoire pour la simulation des phénomènes complexes.

Thèse doctorale, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne - Saint-Etienne, 2008.

[Friederich, 2011] FRIEDERICH B.

Développement de Nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement.

Thèse doctorale, Université Paul Verlaine de Metz - Metz, 2011.

[Fu *et al.*, 2008] FU X., DING M., TANG C., LI B., ZHAO Z., CHEN D. Q., ZHANG Q., FU Q., LONG H., TAN T.

Toughening of recycled polystyrene used for TV backset.

J Appl Polym Sci, Vol. 109, N° 6, 2008, pp. 3725-3732.

[Gaggar *et al.*, 1992] GAGGAR S. K., ZIEGELMEYER J. J.

Flame retardant blends of polycarbonate, ABS and a polyalkylmethacrylate having increased weld line strength.

General Electric, US.Patent No. EP0463368, 1992.

[Gallucci, 1989] GALLUCCI R. R., BOOKBINDER D. C.

Composition comprising aromatic polycarbonate, polyolefin, ethylene vinyl alcohol copolymer, and a modifier hydrogenated alkylidene vinyl aromatic block copolymer.

General Electric Company, US.Patent No. 4,806,597, 1989.

[García *et al.*, 2009] GARCÍA M. T., GRACIA I., DUQUE G., LUCAS A., RODRÍGUEZ J. F.

Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process.

Waste Manage, Vol. 29, N° 6, 2009, pp. 1814-1818.

[Gillen *et al.*, 2000] GILLEN K. T., CELINA M.

Wear-out approach for predicting the remaining lifetime of materials.

Polymer Degradation and Stability, Vol. 71, N° 1, 01413910 (ISSN), 2000, pp. 15-30.

[González *et al.*, 2009] GONZÁLEZ I., EGUIAZÁBAL J. I., NAZÁBAL J.

"On the use of the essential work of fracture procedure in the determination of the fracture energy of tough polymeric materials".

Polymer Testing, Vol. 28, N° 7, 01429418 (ISSN), 2009, pp. 760-763.

[Goupy, 1990] GOUPY J.

Etude comparative de divers plans d'expériences.

Revue de statistique appliquée, Vol. 38 n°4, pp. 5-44, 1990.

[Goupy, 1997] GOUPY J.

-
- Plans d'expériences.*
Techniques de l'ingénieur, 1997, pp. P230.
- [Grassie, 1981] GRASSIE N.
Development in polymer degradation.
Applied Science, London, 1981.
- [Greco *et al.*, 1994] GRECO R., ASTARITA M. F., DONG L.,SORRENTINO A.
Polycarbonate/ABS blends: processability, thermal properties, and mechanical and impact behavior.
Adv Polym Technol, Vol. 13, N° 4, 1994, pp. 259-274.
- [Greco *et al.*, 2000] GRECO R.,IAVARONE M.
Influence of low molecular weight ABS species on properties of PC/ABS systems.
Polym Eng Sci, Vol. 40, N° 7, 2000, pp. 1701-1715.
- [Green, 1996] GREEN J.
Mechanisms for flame retardancy and smoke suppression - A review.
Journal of Fire Sciences, Vol. 14, N° 6, 07349041 (ISSN), 1996, pp. 426-442.
- [Grigo, 1984] GRIGO R., LAZEAR N. R.,WITMAN M. W.
Polycarbonate ABS blends of improved impact strength.
Mobay Chemical Corporation, US.Patent No. 4,472,554, 1984.
- [Guest *et al.*, 1995] GUEST M. J.,VAN DAELE R.
Thermal aging of bisphenol-A polycarbonate/acrylonitrile- butadiene-styrene blends.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 55, N° 10, 00218995 (ISSN), 1995, pp. 1417-1429.
- [Gupta] GUPTA R. K.
Electronics Recycling.
- [Hagberg *et al.*, 1997] HAGBERG C. G.,DICKERSON J. L.
Recycling Nylon carpet via reactive extrusion.
Plastics Engineering, Vol. 53, N° 4, 00919578 (ISSN), 1997, pp. 41-43.
- [Haghighi-Yazdi *et al.*, 2011] HAGHIGHI-YAZDI M., TANG J. K. Y.,LEE-SULLIVAN P.
Moisture uptake of a polycarbonate blend exposed to hygrothermal aging.
Polymer Degradation and Stability, Vol. 96, N° 10, 01413910 (ISSN), 2011, pp. 1858-1865.
- [Hanafy, 2004] HANAFY G. M., MADBOULY S. A., OUGIZAWA T.,INOUE T.
Effects of AN-contents and shear flow on the miscibility of PC/SAN blends.
Polymer, Vol. 45, N° 20, 00323861 (ISSN), 2004, pp. 6879-6887.
- [Hastie, 1973] HASTIE J. W.
MOLECULAR BASIS OF FLAME INHIBITION.
-

-
- J Res Natl Bur Stand Sect A Phys Chem, Vol. 77 A, N° 6, 1973, pp. 733-754.
- [Hausnerova *et al.*, 2010] HAUSNEROVA B., KITANO T., KUTHANOVA V., P. S.
Influence of geometrical parameters of screw melt mixing on visco-elastic properties of PC/ABS blends.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 117, N° 5, 00218995 (ISSN), 2010, pp. 2847-2853.
- [Ho, 1999] HO M. H., HWANG J. R., DOONG J. L., FUNG C. P.
Impact fatigue of a polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blend.
Polymer Engineering and Science, Vol. 39, N° 4, 00323888 (ISSN), 1999, pp. 708-720.
- [Hopewell *et al.*, 2009] HOPEWELL J., DVORAK R., KOSIOR E.
Plastics recycling: Challenges and opportunities.
Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, Vol. 364, N° 1526, 09628436 (ISSN), 2009, pp. 2115-2126.
- [Hosoda *et al.*, 1989] HOSODA S., KOJIMA K.
Double staining method for transmission electron microscope observation of HIPS/ABS blend.
Polymer communications Guildford, Vol. 30, N° 3, 02636476 (ISSN), 1989, pp. 83-85.
- [Husaini *et al.*, 2001] HUSAINI, KISHIMOTO K., NOTOMI M., SHIBUYA T.
Fracture behaviour of PC/ABS resin under mixed-mode loading.
Fatigue Fract Eng Mater Struct, Vol. 24, N° 12, 2001, pp. 895-903.
- [Imai, 2003] IMAI T., HAMM S., ROTHENBACHER K. P.
Comparison of the recyclability of flame-retarded plastics.
Environmental Science and Technology, Vol. 37, N° 3, 0013936X (ISSN), 2003, pp. 652-656.
- [Inberg *et al.*, 2002] INBERG J. P. F., GAYMANS R. J.
Co-continuous polycarbonate/ABS blends.
Polymer, Vol. 43, N° 8, 2002, pp. 2425-2434.
- [ISO179-1, 2010] ISO179-1
Détermination des caractéristiques au choc Charpy. Partie 1 : Essais de choc non instrumenté.
ISSN 0335-3931, 2010.
- [ISO527-2, 1996] ISO527-2
Détermination des propriétés en traction. Partie 2 : Conditions d'essai des plastiques pour moulage et extrusion.
ISSN 0335-3931, 1996.
- [Jin *et al.*, 1998] JIN D. W., SHON K. H., JEONG H. M., KIM B. K.
-

-
- Compatibility enhancement of ABS/polycarbonate blends.*
J Appl Polym Sci, Vol. 69, N° 3, 1998, pp. 533-542.
- [Jofre *et al.*, 2005] JOFRE S., MORIOKA T.
Waste management of electric and electronic equipment: Comparative analysis of end-of-life strategies.
Journal of Material Cycles and Waste Management, Vol. 7, N° 1, 14384957 (ISSN), 2005, pp. 24-32.
- [Jones, 1987] JONES W. J., MENDELSON R. A.
"Polyblends of styrene-maleic anhydride-methyl methacrylate terpolymers, acrylonitrile-butadiene-styrene polymers and polycarbonates".
Monsanto Company, US.Patent No. 4,663,389, 1987.
- [Jouanno *et al.*, 2010] JOUANNO C., ADEME
le bilan de la filière pour la période 2006-2009 et les nouveaux défis fixés pour 2010-2014.
2010.
- [Jung *et al.*, 2009] JUNG W. H., CHOI Y. S., MOON J. M., TORTORRELA N., BEATTY C. L., LEE J. O.
Reactive processing of recycled polycarbonate/acrylonitrile butadiene styrene.
Environ Sci Technol, Vol. 43, N° 7, 2009, pp. 2563-2568.
- [Kallel, 2003] KALLEL T. K.
Etude de mélanges PE/PS Contribution au recyclage.
Thèse doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon - Lyon, 2003.
- [Kambour, 1992] KAMBOUR R. P.
Blend of polycarbonate, alkylnaphthalene formalite and impact modifier.
General Electric Company, US.Patent No. 5,100,974, 1992.
- [Karahaliou *et al.*, 2009a] KARAHALIOU E. K., TARANTILI P. A.
Preparation of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene)/ montmorillonite nanocomposites and degradation studies during extrusion reprocessing.
J Appl Polym Sci, Vol. 113, N° 4, 2009a, pp. 2271-2281.
- [Karahaliou *et al.*, 2009b] KARAHALIOU E. K., TARANTILI P. A.
Stability of ABS compounds subjected to repeated cycles of extrusion processing.
Polym Eng Sci, Vol. 49, N° 11, 2009b, pp. 2269-2275.
- [Kato, 1967] KATO K.
The osmium tetroxide procedure for light and electron microscopy of ABS plastics.
Polymer Engineering and Science, Vol. 7, N° 1, 1967, pp. 38-39.
- [Kaush, 2001] KAUSH H. H., HEYMANS N., PLUMMER C. J., DECROLY P.

-
- Matériaux polymères: Propriétés mécaniques et physiques, Principe de mise en oeuvre.*
- Traité des matériaux, Vol. 14, pp. 317 et 461, 2001.
- [Keitz *et al.*, 1984] KEITZ J. D., BARLOW J. W., PAUL D. R.
POLYCARBONATE BLENDS WITH STYRENE/ACRYLONITRILE COPOLYMERS.
J Appl Polym Sci, Vol. 29, N° 10, 1984, pp. 3131-3145.
- [Keskkula *et al.*, 1987] KESKKULA H., PAUL D. R., MCCREEDY K. M., HENTON D. E.
Methyl methacrylate grafted rubbers as impact modifiers for styrenic polymers.
Polymer, Vol. 28, N° 12, 00323861 (ISSN), 1987, pp. 2063-2069.
- [Khan *et al.*, 2007] KHAN M. M. K., HILADO C. J., AGARWAL S., GUPTA R. K.
Flammability properties of virgin and recycled polycarbonate (PC) and Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) recovered from end-of-life electronics.
J Polym Environ, Vol. 15, N° 3, 2007, pp. 188-194.
- [Khan *et al.*, 2005] KHAN M. M. K., LIANG R. F., GUPTA R. K., AGARWAL S.
Rheological and mechanical properties of ABS/PC blends.
Korea Aust Rheol J, Vol. 17, N° 1, 2005, pp. 1-7.
- [Khare *et al.*, 2011] KHARE R. A., BHATTACHARYYA A. R., KULKARNI A. R.
Melt-mixed polypropylene/acrylonitrile-butadiene-styrene blends with multiwall carbon nanotubes: Effect of compatibilizer and modifier on morphology and electrical conductivity.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, N° 5, 00218995 (ISSN), 2011, pp. 2663-2672.
- [Kim *et al.*, 1992] KIM C. K., PAUL D. R.
Effects of polycarbonate molecular structure on the miscibility with other polymers.
Macromolecules, Vol. 25, N° 12, 00249297 (ISSN), 1992, pp. 3097-3105.
- [Kim *et al.*, 1990] KIM W. N., BURNS C. M.
Phase behavior of blends of polycarbonate with partially miscible polymers.
J Appl Polym Sci, Vol. 41, N° 7-8, 1990, pp. 1575-1593.
- [Knobel, 1994] KNOBEL B., VILLEMAIRE J. P., AGASSANT J. F.
Influence of the thermomechanical parameters on the morphology of a polyamide PA-6 and polypropylene blend.
International polymer processing, Vol. 9, 1994, pp. 119-129.
- [Kolarik *et al.*, 1993] KOLARIK J., LEDNICKY F., PEGORARO M.
Blends of polycarbonate with poly(styrene-co-acrylonitrile): miscibility, interfacial adhesion, tensile properties, and phase structure.
Polym Networks Blends, Vol. 3, N° 3, 1993, pp. 147-154.
- [Kress, 1987] KRESS H. J., LINDNER C., MORBITZER L., PETERS H., OTT K. H.
-

-
- "Thermoplastic moulding compositions consisting of polycarbonates, graft polymers and copolymers".*
- Bayer, US.Patent No. 4,683,265, 1987.
- [Kulich, 2001] KULLICH D. M., GAGGAR S. K., LOWRY V., STEPIEN R.
- Encyclopedia of Polymer Science and Technology.*
- GE Plastics, Technology Center, Vol. 1, 2001.
- [Kum *et al.*, 2007] KUM C. K., SUNG Y. T., KIM Y. S., LEE H. G., KIM W. N., LEE H. S., YOON H. G.
- Effects of compatibilizer on mechanical, morphological, and rheological properties of polypropylene/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends.*
- Macromol Res, Vol. 15, N° 4, 2007, pp. 308-314.
- [Kunori *et al.*, 1980] KUNORI T., GEIL P. H.
- MORPHOLOGY-PROPERTY RELATIONSHIPS IN POLYCARBONATE-BASED BLENDS - 1. MODULUS.*
- Journal of Macromolecular Science - Physics, Vol. B18, N° 1, 00222348 (ISSN), 1980, pp. 93-134.
- [Lalande, 2007] LALANDE L.
- Structure et mécanismes de microdéformation de polyméthylméthacrylates renforcés au choc.*
- Thèse doctorale, Institut National des Sciences Appliquées - Lyon, 2007.
- [Laoutid *et al.*, 2009] LAOUTID F., BONNAUD L., ALEXANDRE M., LOPEZ-CUESTA J. M., DUBOIS P.
- New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites.*
- Materials Science and Engineering R: Reports, Vol. 63, N° 3, 0927796X (ISSN), 2009, pp. 100-125.
- [Laughner, 1992] LAUGHNER M. K.
- "Molding compositions with methyl (meth)acrylate-butadiene-styrene graft copolymers".*
- The Dow Chemical Company, US.Patent No. 5,087,663, 1992.
- [Lee *et al.*, 2009] LEE H. G., SUNG Y. T., LEE Y. K., KIM W. N., YOON H. G., LEE H. S.
- Effects of PP-g-MAH on the mechanical, morphological and rheological properties of polypropylene and poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends.*
- Macromol Res, Vol. 17, N° 6, 2009, pp. 417-423.
- [Lee *et al.*, 1992a] LEE M. P., HILTNER A., BAER E.
- Formation and break-up of a bead-and-string structure during injection moulding of a polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blend.*
- Polymer, Vol. 33, N° 4, 1992a, pp. 675-684.
- [Lee *et al.*, 1992b] LEE M. P., HILTNER A., BAER E.

-
- Phase morphology of injection-moulded polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends.*
- Polymer, Vol. 33, N° 4, 1992b, pp. 685-697.
- [Lee, 2004] LEE Y.
- "Polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene polymeric blends with improved impact resistance".*
- DuPont, US.Patent No. 2004/0014887 A1, 2004.
- [Lemaignan, 2003] LEMAIGNAN C.
- La rupture des matériaux.*
- Sciences, EDP, 2003.
- [Levchik, 2001] LEVCHIK S. V., BRIGHT D. A., ALESSIO G. R., DASHEVSKY S.
- New halogen-free fire retardant for engineering plastic applications.*
- Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 7, N° 2, 01937197 (ISSN), 2001, pp. 98-103.
- [Levchik, 2000] LEVCHIK S. V., BRIGHT D. A., MOY P., DASHEVSKY S.
- New developments in fire retardant non-halogen aromatic phosphates.*
- Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 6, N° 3, 01937197 (ISSN), 2000, pp. 123-128.
- [Levchik et al., 2005] LEVCHIK S. V., E. D. W.
- overview of recent developments in the flame retardancy of polycarbonates.*
- Polymer International, Vol. 54, N° 7, 2005, pp. 981-998.
- [Levchik et al., 2006] LEVCHIK S. V., WEIL E. D.
- Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends.*
- Journal of Fire Sciences, Vol. 24, N° 2, 2006, pp. 137-151.
- [Li, 2005] LI M., QIAN Z. Q., YANG M. B., YANG W., XIE B. H., HUANG R.
- Anisotropic microstructure-impact fracture behavior relationship of polycarbonate/polyethylene blends injection-molded at different temperatures.*
- Polymer, Vol. 46, N° 23, 00323861 (ISSN), 2005, pp. 10466-10477.
- [Li, 2004a] LI M., XIE B. H., YANG S., HUANG R., YANG M. B.
- Morphology-tensile behavior relationship in injection molded poly(ethylene terephthalate)/polyethylene and polycarbonate/polyethylene blends (I): Part I Skin-core structure.*
- Journal of material science, Vol. 39, N° 2, 00222461 (ISSN), 2004a, pp. 413-431.
- [Li et al., 2002] LI Q., TIAN M., KIM D., ZHANG L., JIN R.
- Compatibility and thermal properties of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer blends with poly(methyl methacrylate) and poly(styrene-co-acrylonitrile).*
- J Appl Polym Sci, Vol. 85, N° 13, 2002, pp. 2652-2660.
-

-
- [Li *et al.*, 2005] LI Z. M., QIAN Z. Q., YANG M. B., YANG W., XIE B. H., HUANG R.
Anisotropic microstructure-impact fracture behavior relationship of polycarbonate/polyethylene blends injection-molded at different temperatures.
Polymer, Vol. 46, N° 23, 2005, pp. 10466-10477.
- [Li, 2004b] LI Z. M., XIE B. H., YANG S., HUANG R., YANG M. B.
Morphology-tensile behavior relationship in injection molded poly(ethylene terephthalate)/polyethylene and polycarbonate/polyethylene blends (II): Part II Tensile behavior.
Journal of material science, Vol. 39, N° 2, 00222461 (ISSN), 2004b, pp. 433-443.
- [Liang *et al.*, 2001] LIANG R., GUPTA R. K. "*The effect of residual impurities on the rheological and mechanical properties of engineering polymers separated from mixed plastics*". Proc. Soc. Plast. Eng. Annual Technical Conf. Dallas, Vol. 3, pp. 2753-2757, 2001.
- [Liang *et al.*, 2002] LIANG R., GUPTA R. K. "*Processing and characterization of recycled PC/ABS blends with high recycle content*". SPE 60th ANTEC, Vol. 3, pp. 2948-2952, 2002.
- [Lindner *et al.*, 1986] LINDNER C., KOCH O., KRESS H. J., PETERS H.
Thermoplastic moulding compositions based on polycarbonate/graft polymer mixtures.
Bayer, US.Patent No. 4,596,851, 1986.
- [Lindner *et al.*, 1981] LINDNER C., OTT K. H., ARNOLD B.
ABS moulding compositions having high notched impact strength.
Bayer, US.Patent No. 4,302,378, 1981.
- [Liu *et al.*, 1999] LIU X., BERTILSSON H.
Recycling of ABS and ABS/PC blends.
J Appl Polym Sci, Vol. 74, N° 3, 1999, pp. 510-515.
- [Lombardo *et al.*, 1994] LOMBARDO B. S., KESKKULA H., PAUL D. R.
Influence of ABS type on morphology and mechanical properties of PC/ABS blends.
J Appl Polym Sci, Vol. 54, N° 11, 1994, pp. 1697-1720.
- [Luzuriaga *et al.*, 2006] LUZURIAGA S., KOVÁŘOVÁ J., FORTELNÝ I.
Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: Properties and thermal stability.
Polym Degradation Stab, Vol. 91, N° 6, 2006, pp. 1226-1232.
- [Lyons, 1970] LYONS J. W.
Journal of fire flame, Vol. 1, 1970, pp. 302.
- [Majumdar, 2000] MAJUMDAR B., PAUL D. R.
Reactive Compatibilization.
Polymer Blends, New York, Vol. 1 : Formulation, pp. 539-579, 2000.
-

-
- [Mantaux *et al.*, 2004] MANTAUX O., LORRIOT T., CHIBALON L., AURREKOETXEA J., PUERTO A., AROSTEGI A., URRUTIBEASCOA I.
Recycling study of end of life products made of ABS resin.
Journal of Materials Science and Technology, Vol. 20, N° SUPPL., 10050302 (ISSN), 2004, pp. 125-128.
- [Martin, 1998] MARTIN J. L., A.G.
Caractérisation expérimentale des matériaux II, analyse par rayons X, électrons et neutrons.
Traité des matériaux, Vol. 3, pp. 201-217, 1998.
- [Martinho *et al.*, 2012] MARTINHO G., PIRES A., SARAIVA L., RIBEIRO R.
Composition of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE) by direct sampling.
Waste Management, Vol. 32, N° 6, 0956053X (ISSN), 2012, pp. 1213-1217.
- [Maul, 2001] MAUL J., FRUSHOUR B. G., KONTOFF J. R., EICHENAUER H., OTT K. H.
Polystyrène and styrene copolymers.
Industrial Polymers Handbook - Products, Processes, Applications, pp. 789-864, 2001.
- [Menad *et al.*, 2012] MENAD N., GUIGNOT S., VAN HOUWELINGEN J. A.
New characterisation method of electrical and electronic equipment wastes (WEEE).
Waste Management, 0956053X (ISSN), 2012.
- [Mercier, 1993] MERCIER J. P., MARÉCHAL E.
Chimie des polymères.
Traité des matériaux, Lausanne, Presses polytechniques et universitaires romandes, Vol. 13, 1993.
- [Mishra *et al.*, 1995] MISHRA S. P., VENKIDUSAMY P.
Structural and thermal behavior of PC/PBT blends.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 58, N° 12, 00218995 (ISSN), 1995, pp. 2229-2234.
- [Morgan *et al.*, 2005] MORGAN A. B., CHU L. L., HARRIS J. D.
A flammability performance comparison between synthetic and natural clays in polystyrene nanocomposites.
Fire and Materials, Vol. 29, N° 4, 03080501 (ISSN), 2005, pp. 213-229.
- [Naidu *et al.*, 2004] NAIDU B. V. K., MALLIKARJUNA N. N., AMINABHAVI T. M.
Blend compatibility studies of polystyrene/poly(methyl methacrylate) and polystyrene/styrene-acrylonitrile by densitometry, viscometry, refractometry, ultraviolet absorbance, and fluorescence techniques at 30°C.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 94, N° 6, 00218995 (ISSN), 2004, pp. 2548-2550.
-

-
- [Nam *et al.*, 2003] NAM G. J., KIM H., LEE J. W.
Interfacial Shear Strength and Wettability Between Glass Fiber and PC/SAN/SMA Blends.
Polymer Composites, Vol. 24, N° 3, 02728397 (ISSN), 2003, pp. 487-494.
- [Namhata, 1999] NAMHATA S., GUEST M. J., AERTS L. M.
Blend Morphology Development during Melt Flow: Correlation of a Model Concept Based on Dynamic Phase Volume with Practical Observations.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 71, N° 2, 00218995 (ISSN), 1999, pp. 311-318.
- [Nigam *et al.*, 2005] NIGAM I., NIGAM D., MATHUR G. N.
Effect of rubber content of ABS on properties of PC/ABS blends. I. Rheological, mechanical, and thermal properties.
Polym-Plast Technol Eng, Vol. 44, N° 5, 2005, pp. 815-832.
- [Ning *et al.*, 1997] NING P., KO T. M.
Influence of miscibility on the morphology and properties of polycarbonate/(maleic anhydride)-grafted-polypropylene blend.
Polym Eng Sci, Vol. 37, N° 7, 1997, pp. 1226-1237.
- [O-Charoen *et al.*, 2008] O-CHAROEN N., LEONG Y. W., HAMADA H.
Determination of different morphological structures in PC/ABS open spiral injection moldings.
Polym Eng Sci, Vol. 48, N° 4, 2008, pp. 786-794.
- [Oudet, 1994] OUDET C.
Polymères : structure et propriétés, introduction.
Masson, 1994.
- [Patel *et al.*, 2003] PATEL A. C., BRAHMBHATT R. B., DEVI S.
Mechanical properties and morphology of PP/ABS blends compatibilized with PP-g-2-HEMA.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 88, N° 1, 00218995 (ISSN), 2003, pp. 72-78.
- [Pawlowski *et al.*, 2007] PAWLOWSKI K. H., SCHARTEL B.
Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrilebutadiene-styrene blends.
Polymer International, Vol. 56, N° 11, 09598103 (ISSN), 2007, pp. 1404-1414.
- [Pérez *et al.*, 2010] PÉREZ J. M., VILAS J. L., LAZA J. M., ARNÁIZ S., MIJANGOS F., BILBAO E., LEÓN L. M.
Effect of reprocessing and accelerated weathering on ABS properties.
Journal of Polymers and the Environment, Vol. 18, N° 1, 15662543 (ISSN), 2010, pp. 71-78.
-

-
- [Perret *et al.*, 2009] PERRET B.,SCHARTEL B.
The effect of different impact modifiers in halogen-free flame retarded polycarbonate blends – II. Fire behaviour.
Polymer Degradation and Stability, Vol. 94, 2009, pp. 2204-2212.
- [Pham *et al.*, 1997] PHAM H. T., MUNJAL S.,BOSNYAK C. P.
Handbook of Thermoplastics.
Olabisi, O., Marcel Dekker, New York, 1997.
- [Pham *et al.*, 2000] PHAM H. T., WECKLE C. L.,CERASO J. M.
Rheology enhancement in PC/ABS blends.
Adv Mater, Vol. 12, N° 23, 2000, pp. 1881-1885.
- [Pickett, 2011] PICKETT J. E.
Influence of photo-Fries reaction products on the photodegradation of bisphenol-A polycarbonate.
Polymer Degradation and Stability, Vol. 96, N° 12, 01413910 (ISSN), 2011, pp. 2253-2265.
- [Pickett *et al.*, 1997] PICKETT J. E., BARREN J. P.,OLIVER R. J.
Effect of accelerated exposure conditions on the photodegradation of BPA polycarbonate/ABS blends.
Angewandte Makromolekulare Chemie, Vol. 247, 00033146 (ISSN), 1997, pp. 1-18.
- [Pinfa, 2009] PINFA
Innovative flame retardants in E&E applications, Non-halogenated phosphorus, inorganic and nitrogen flame retardants.
2009.
- [Rafizadeh *et al.*, 2005] RAFIZADEH M., MORSHEDIAN J., GHASEMI E.,BOLOURI A.
Experimental relationship for impact strength of PC/ABS blend based on the taguchi method.
Iran Polym J Eng Ed, Vol. 14, N° 10, 2005, pp. 881-889.
- [Rybnicek *et al.*, 2008] RYBNICEK J., LACH R., LAPCIKOVA M., STEIDL J., KRULIS Z., GRELLMANN W.,SLOUF M.
Increasing recyclability of PC, ABS and PMMA: Morphology and fracture behavior of binary and ternary blends.
J Appl Polym Sci, Vol. 109, N° 5, 2008, pp. 3210-3223.
- [Sadik *et al.*, 2013] SADIK T., MASSARDIER V., BECQUART F.,TAHA M.
Polyolefins/Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) blends compatibilization: Morphology, rheological, and mechanical properties.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 127, N° 2, 00218995 (ISSN), 2013, pp. 1148-1156.
- [Sakellariou *et al.*, 1993] SAKELLARIOU P., EASTMOND G. C.,MILES I. S.
-

-
- Interfacial activity of polycarbonate/polystyrene graft copolymers in polycarbonate/polystyrene blends.*
Polymer, Vol. 34, N° 14, 00323861 (ISSN), 1993, pp. 3037-3047.
- [Salari *et al.*, 2008] SALARI D., RANJBAR H.
Study on the recycling of ABS resins: Simulation of reprocessing and thermo-oxidation.
Iranian Polymer Journal (English Edition), Vol. 17, N° 8, 10261265 (ISSN), 2008, pp. 599-610.
- [Salémis *et al.*, 2011] SALÉMIS P., ASSOCIATION E. F. R.
Keeping fire in check : an introduction to flame retardants used in electrical and electronic devices.
2011.
- [Santana *et al.*, 1998] SANTANA O. O., MASPOCH M., MARTÍNEZ A. B.
Polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: Miscibility and interfacial adhesion.
Polym Bull, Vol. 41, N° 6, 1998, pp. 721-728.
- [Sapin *et al.*, 1996] SAPIN D., DASNOY-SUMELL J.
Terpolymères ABS.
Techniques de l'ingénieur, 1996, pp. A3 345.
- [Schlummer *et al.*, 2007] SCHLUMMER M., GRUBER L., MÄURER A., WOLZ G., VAN ELDIK R.
Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management.
Chemosphere, Vol. 67, N° 9, 2007, pp. 1866-1876.
- [Seelig *et al.*, 2007] SEELIG T., GIESSEN E.
Effects of microstructure on crack tip fields and fracture toughness in PC/ABS polymer blends.
Int J Fract, Vol. 145, N° 3, 2007, pp. 205-222.
- [Seidler *et al.*, 1993] SEIDLER S., GRELLMANN W.
Fracture behaviour and morphology of PC/ABS blends.
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, Vol. 28, N° 15, 1993, pp. 4078-4084.
- [Shieh *et al.*, 2000] SHIEH J. Y., WANG C. S.
Synthesis and properties of novel phosphorus-containing hardener for epoxy resins.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 78, N° 9, 00218995 (ISSN), 2000, pp. 1636-1644.
- [Siddique *et al.*, 2008] SIDDIQUE R., KHATIB J., KAUR I.
Use of recycled plastic in concrete: A review.
Waste Management, Vol. 28, N° 10, 0956053X (ISSN), 2008, pp. 1835-1852.
-

-
- [Šlouf *et al.*, 2007] ŠLOUF M., KOLAŘÍK J.,KOTEK J.
Rubber-toughened polypropylene/acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene blends: Morphology and mechanical properties.
Polymer Engineering and Science, Vol. 47, N° 5, 00323888 (ISSN), 2007, pp. 582-592.
- [Son *et al.*, 2000] SON Y., AHN K. H.,CHAR K.
Morphology of injection molded modified poly(phenylene oxide)/polyamide-6 blends.
Polymer Engineering and Science, Vol. 40, N° 6, 2000, pp. 1376-1384.
- [Suarez *et al.*, 1984] SUAREZ H., BARLOW J. W.,PAUL D. R.
MECHANICAL PROPERTIES OF ABS/POLYCARBONATE BLENDS.
J Appl Polym Sci, Vol. 29, N° 11, 1984, pp. 3253-3259.
- [Sue *et al.*, 1991] SUE H. J., GARCIA-MEITIN E. I., BURTON B. L.,GARRISON C. C.
Novel staining technique for studying toughening mechanisms in saturated acrylic rubber-modified polymers.
Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, Vol. 29, N° 13, 08876266 (ISSN), 1991, pp. 1623-1631.
- [Swoboda, 2007] SWOBODA B.
Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés.
Thèse doctorale, Université de Montpellier II - Montpellier, 2007.
- [Tacx *et al.*, 2002] TACX J. C. J. F., ROOLANT H., FRANCKEN R. T. G.,REID V. M. C.
Phase behaviour of ternary system styrene-maleic anhydride (SMA) and two styrene-acrylonitrile (SAN) copolymers having different compositions.
Polymer, Vol. 43, N° 3, 00323861 (ISSN), 2002, pp. 737-742.
- [Tan *et al.*, 2006] TAN Z. Y., XU X. F., SUN S. L., ZHOU C., AO Y. H., ZHANG H. X.,HAN Y.
Influence of rubber content in ABS in wide range on the mechanical properties and morphology of PC/ABS blends with different composition.
Polym Eng Sci, Vol. 46, N° 10, 2006, pp. 1476-1484.
- [Tang *et al.*, 2008] TANG J. K. Y.,LEE-SULLIVAN P.
Observations of physical aging in a polycarbonate and acrylonitrile- butadiene-styrene blend.
J Appl Polym Sci, Vol. 110, N° 1, 2008, pp. 97-108.
- [Tarantili *et al.*, 2010] TARANTILI P. A., MITSAKAKI A. N.,PETOUSSI M. A.
Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE).
Polymer Degradation and Stability, Vol. 95, N° 3, 01413910 (ISSN), 2010, pp. 405-410.
- [Taurino *et al.*, 2010] TAURINO R., POZZI P.,ZANASI T.
-

-
- Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling.*
Waste Management, Vol. 30, N° 12, 0956053X (ISSN), 2010, pp. 2601-2607.
- [Tiganis *et al.*, 2002] TIGANIS B. E., BURN L. S., DAVIS P., HILL A. J.
Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends.
Polym Degradation Stab, Vol. 76, N° 3, 2002, pp. 425-434.
- [Tjong *et al.*, 2000] TJONG S. C., MENG Y. Z.
Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends.
Eur Polym J, Vol. 36, N° 1, 2000, pp. 123-129.
- [Torres *et al.*, 2007] TORRES R. A., ARELLANO-CEJA J., HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ M. E., GONZÁLEZ-NÚÑEZ R.
Effects of the blending sequence and interfacial agent on the morphology and mechanical properties of injection molded PC/PP Blends.
Polymer Bulletin, Vol. 59, N° 2, 01700839 (ISSN), 2007, pp. 251-260.
- [Trent *et al.*, 1981] TRENT J. S., PALLEY I., BAER E.
Relationships between mechanical behaviour and craze morphology in thin films of polystyrene.
JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, Vol. 16, N° 2, 00222461 (ISSN), 1981, pp. 331-340.
- [Trent *et al.*, 1983] TRENT J. S., SCHEINBEIM J. I., COUCHMAN P. R.
Ruthenium tetraoxide staining of polymers for electron microscopy.
Macromolecules, Vol. 16, N° 4, 00249297 (ISSN), 1983, pp. 589-598.
- [Ulcer, 1996] ULCER Y., CAKMAK M., MIAO J., HSIUNG C. M.
Structural gradients developed in injection-molded syndiotactic polystyrene (sPS).
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 60, N° 5, 00218995 (ISSN), 1996, pp. 669-691.
- [Utracki, 1998] UTRACKI L. A.
Commercial Polymer Blends.
Hall, Chapman &, London, 1998.
- [Utracki, 2002] UTRACKI L. A.
Polymer Blends Handbook.
Kluwer Academic, Dordrecht, 2002.
- [Vahabi, 2011] VAHABI S. H.
Combinaison de nanoparticules et de composés phosphonés pour améliorer le comportement au feu du PMMA.
Thèse doctorale, Université Montpellier - Montpellier, 2011.
-

-
- [Vergnes *et al.*, 2002] VERGNES B., PUISSANT S.
Extrusion, Extrusion monovis (partie I).
Techniques de l'ingénieur, 2002, pp. AM 3650.
- [Vilaplana *et al.*, 2008] VILAPLANA F., KARLSSON S.
Quality concepts for the improved use of recycled polymeric materials: A review.
Macromol Mater Eng, Vol. 293, N° 4, 2008, pp. 274-297.
- [Vilaplana *et al.*, 2006] VILAPLANA F., RIBES-GREUS A., KARLSSON S.
Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation.
Polym Degradation Stab, Vol. 91, N° 9, 2006, pp. 2163-2170.
- [Vilaplana, 2008] VILAPLANA F. J.
Analytical strategies for the quality assessment of recycled high impact polystyrene.
Universitat politècnica de valència - 2008.
- [Vilasagar *et al.*, 1994] VILASAGAR S., RAWLING H. S.
Low gloss flame-retarded polycarbonate/ABS blends obtained by using hydroxyalkyl (meht) acrylate functionalized ABS.
General Electric Company, US.Patent No. 5,302,646, 1994.
- [Vishwa Prasad *et al.*, 1998] VISHWA PRASAD A., SINGH R. P.
Photooxidative degradation of styrenic polymers: 13C-NMR and morphological changes upon irradiation.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 70, N° 4, 00218995 (ISSN), 1998, pp. 637-645.
- [Vivier, 2002] VIVIER S.
Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis.
Thèse doctoral, Université des Sciences et Technologies de Lille - Lille, 2002.
- [Wästlund *et al.*, 1998] WÄSTLUND C., BERNDTSSON H., MAURER F. H. J.
Miscibility of styrene-maleic anhydride and styrene-acrylonitrile blends studied by positron annihilation lifetime spectroscopy.
Macromolecules, Vol. 31, N° 10, 00249297 (ISSN), 1998, pp. 3322-3327.
- [Wildes *et al.*, 1999] WILDES G., KESKKULA H., PAUL D. R.
Fracture characterization of PC/ABS blends: Effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration.
Polymer, Vol. 40, N° 25, 1999, pp. 7089-7107.
- [Wippler, 1979] WIPPLER C.
Mise en oeuvre des matières plastiques.
-

-
- Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, G.F.P., Vol. 2 : propriétés physiques des polymères mise en oeuvre, pp. 127-177, 1979.
- [Wittmann, 1990] WITTMANN J. C.
Techniques de microscopie optique et électronique appliquées aux polymères.
Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, G.F.P., Vol. 8 : structure des polymères et méthodes d'études, pp. 433-468, 1990.
- [Wu *et al.*, 1994] WU J.-S., SHEN S.-C., CHANG F.-C.
Effect of rubber content in acrylonitrile-butadiene-styrene and additional rubber on the polymer blends of polycarbonate and acrylonitrile-butadiene-styrene.
Polym J, Vol. 26, N° 1, 1994, pp. 33-42.
- [Yang *et al.*, 1999] YANG K., LEE S. H., OH J. M.
Effects of viscosity ratio and compatibilizers on the morphology and mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends.
Polym Eng Sci, Vol. 39, N° 9, 1999, pp. 1667-1677.
- [Yu Z. *et al.*, 2009] YU Z., LI Y., ZHAO Z., WANG C., YANG J., ZHANG C., Z. L., W. Y.
Effect of rubber types on synthesis, morphology, and properties of ABS resins.
Polymer Engineering and Science, Vol. 49, N° 11, 00323888 (ISSN), 2009, pp. 2249-2256.
- [Zhang *et al.*, 2001] ZHANG X., CHEN Y., ZHANG Y., PENG Z., ZHANG Y., ZHOU W.
Effects of ABS-g-MAH on Mechanical Properties and Compatibility of ABS/PC Alloy.
Journal of Applied Polymer Science, Vol. 81, 2001, pp. 831-836.
- [Zhao *et al.*, 2009] ZHAO Y., BECQUART F., CHALAMET Y., CHEN J. D., TAHA M.
Poly[ethylene-co-(vinyl alcohol)]-graft-poly(ϵ -caprolactone) by reactive extrusion, 2-parameter analysis.
Macromolecular Materials and Engineering, Vol. 294, N° 10, 14387492 (ISSN), 2009, pp. 651-657.
- [Zhong, 2005] ZHONG G. J., LI Z. M.
Injection molding-induced morphology of thermoplastic polymer blends.
Polymer Engineering and Science, Vol. 45, N° 12, 00323888 (ISSN), 2005, pp. 1655-1665.

Annexes

Annexe 1 : Fiche technique des propriétés à atteindre avec la matière recyclée

Propriétés	Méthode de test	Unité	Valeur
Module de traction 23°C	ISO 527	G Pa	2,2 à 3,3
Allongement à la rupture en traction à 23°C	ISO 527	%	78 à 170
Contrainte maximale en traction à 23°C	ISO 527	M Pa	39 à 51
Résistance au choc Charpy non entaillé à 23°C	ISO 179	kJ/m ²	590 à 600
Résistance au choc Charpy entaillé à 23°C	ISO 179	kJ/m ²	4,9 à 21
Degré d'inflammabilité à 0,8 mm et 1,6 mm	UL 94	-	V-0
Conforme aux directives RoHS	-	-	oui
Présence de retardateur de flamme halogénés	-	-	non

Tableau A-14 : Propriétés à atteindre pour la matière recyclée, données issues du logiciel Cambridge Engineering Selector Version 2012.

Annexe 2 : Thermodynamique des mélanges de polymères

L'état thermodynamique d'un mélange est défini par l'énergie libre de mélange de Gibbs ΔG_m (A-1)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T.\Delta S_m \quad (A-1)$$

où ΔG_m , ΔH_m et ΔS_m sont respectivement les variations de l'enthalpie libre, de l'enthalpie et de l'entropie du mélange et T la température absolue.

La figure A-47 représente la variation de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la fraction volumique de l'un des constituants. Ce diagramme présente trois évolutions différentes de l'énergie libre de Gibbs. Suivant la courbe (A), ΔG_m est toujours positive, signifiant que les composants ne sont jamais miscibles, quelle que soit la composition. A l'inverse, pour la courbe (B), ΔG_m est toujours négative, les composants sont alors miscibles en toute proportion. Pour la courbe (C), ΔG_m est toujours négative mais présente une tangente commune en deux points. Le mélange peut atteindre des niveaux d'énergies faibles en se séparant en deux phases, c'est le cas de la miscibilité partielle. L'énergie libre négative est une condition nécessaire mais non suffisante à la miscibilité totale. Les critères thermodynamiques nécessaires pour qu'un mélange de polymères soit miscible sont (A-2) :

$$\Delta G_m < 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi^2} \right)_{T,P} > 0 \quad (A-2)$$

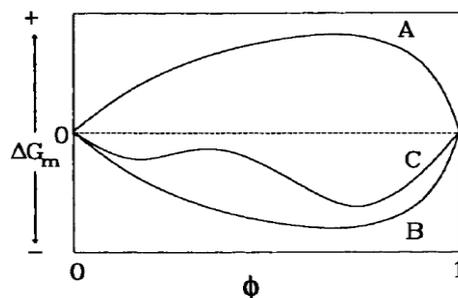


figure A-47 : Diagramme de phase de l'enthalpie libre ΔG_m en fonction de la fraction volumique Φ de l'un des constituants.

La théorie de Flory-Huggins décrit le comportement thermodynamique d'un mélange de polymères et permet d'expliquer les phénomènes de dispersion. Elle s'exprime suivant la relation suivante (A-3):

$$\Delta G_m = kT \left\{ \left(\frac{\Phi_a}{N_a} \ln \Phi_a + \frac{\Phi_b}{N_b} \ln \Phi_b \right) + (\chi_{ab} \Phi_a \Phi_b) \right\} \quad (A-3)$$

où Φ_a et Φ_b sont respectivement les fractions volumiques des polymères A et B, N_a et N_b le degré de polymérisation des chaînes des polymères A et B, χ_{ab} le paramètre d'interaction de Flory caractérisant l'interaction entre le polymère A et B, T la température et k la constante de Boltzmann.

Dans le cas où seules les interactions de London-Van der Waals sont prises en compte, L'équation A-3 peut être généralisée pour faire disparaître la notion de réseau et de paramètre de Flory χ (A-4):

$$\Delta G = RT \left\{ \left(\frac{\Phi_a}{V_a} \ln \Phi_a + \frac{\Phi_b}{V_b} \ln \Phi_b \right) \right\} + (\Lambda_{ab} \Phi_a \Phi_b) \quad (A-4)$$

Où V_a et V_b sont les volumes molaires des composants A et B, Λ_{ab} paramètre empirique d'interaction effective pouvant dépendre de la température, de la pression et de la composition du mélange et R la constante des gaz parfaits.

D'après (A-4), le premier membre correspond à la contribution de l'entropie et peut être supposé comme négligeable car la masse molaire des polymères est souvent élevée (V_a et V_b élevés). L'énergie libre dépend donc du second terme correspondant à la contribution de l'enthalpique. Pour que le polymère A et le polymère B soient miscibles, il faut donc que Λ_{ab} soit négatif ou très faible. Or le paramètre d'interaction est proportionnel au carré de la différence des paramètres de solubilité d'Hildebrand (A-5) d'où :

$$\Lambda_{ab} = \frac{V_r}{RT} (\delta_a - \delta_b)^2 \quad (A-5)$$

Où V_r le volume molaire de référence, δ_a et δ_b les paramètres de solubilité des polymères A et B.

Or d'après l'équation A-5, Λ_{ab} sera toujours positif ou nul, donc défavorable à la miscibilité. Il faut donc minimiser le paramètre d'interaction pour tendre vers un mélange miscible. Par conséquent, les paramètres de solubilité des composants doivent être très proches l'un de l'autre.

Annexe 3 : Mélanges ABS-PC compatibilisés brevetés

Fabricant	Teneur en PC (wt %)	Teneur en ABS (wt %)	Nature et teneur du compatibilisant (wt % sauf spécifié)	Référence
Mobay	5 à 95	5 à 95	0,1 à 15phr du copolymère éthylène/acide acrylique (EAA)	[Friederich, 2011]
		10	acrylate de méthyle butadiène styrène (MBS)	Japan, 1983
Monsanto	5 à 70	5 à 70 (ABS contenant du styrène et α -méthyl styrène)	5 à 70 d'un copolymère de styrène méthyl méthacrylate-anhydride maleique (SMMA-MA)	[Grigo, 1984]
Bayer	10 à 80	10 à 60	10 à 60 copolymère styrène-acrylonitrile/méthacrylate de glycidyle (SAN-GMA) + 1 à 20% élastomère d'acrylonitrile-butadiène (NBR)	[Lindner <i>et al.</i> , 1986]
Bayer (Bayblend)	20 à 80	10 à 60	10 à 60 copolymère acrylonitrile butadiène greffé α -méthyle styrène/méthacrylate de méthyle (MeABS) + 1 à 70% copolymère d'acrylonitrile/ α -méthyl styrène/ méthacrylate de méthyle (MeSAN)	[Combette <i>et al.</i> , 2005]
General Electric (SABIC)			ABS modifié avec un groupement acide ou SEBS + alcool de polyvinyle (EVOH) + polypropylène ou ses copolymères	[Gallucci, 1989]
Borg warner chemicals'	15 à 65	4 à 19	25 à 75 copolymère styrène/ acrylonitrile /anhydride maléique (SAN-MA)	Parsons, 1989
General Electric (SABIC)		5 à 25	1 à 20 PMMA	[Gaggar <i>et al.</i> , 1992; Kambour, 1992]
Dow Chemical	50 à 80	10 à 65	Copolymère greffé core/shell (Cœur : butadiène-styrène ou butadiène-styrène-acrylonitrile, Milieu : styrène, Peau : alkyl methacrylate ou + styrène 3 à 12 MBS)	[Engelsing, 2001]
DuPont	70 à 30	30 à 70	environ 16 Copolymère méthyle acrylate d'éthylène EMA	[Dietz, 1978]
	50 à 75	10 à 25	5 à 35 copolymère styrène acrylonitrile méthacrylate d'hydroxy-éthyle greffé butadiène (ABS-HEMA) ; + RF 10 à 15phr resorcinol diphosphate	[Vilasagar <i>et al.</i> , 1994]

Annexe 4 : Formule pour plans d'expériences

Coefficient de corrélation R^2

$$R^2 = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (A.6)$$

avec \hat{y}_i la réponses calculées par le modèle, y_i la réponses expérimentales et \bar{y} la moyenne des toutes les valeurs y_i .

Variance d'ajustement

$$\sigma_a^2 = \frac{\sum (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2}{ddla} \quad (A.7)$$

avec \bar{y}_i la moyennes des résultats des répliques pour chaque point expérimental,
 $ddla$: le degrés de liberté pour variance d'ajustement = (nombre de moyennes indépendantes – nombre de coefficients calculés) .

Variance expérimentale

$$\sigma_e^2 = \frac{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2}{ddle} \quad (A.8)$$

avec $ddle$: les degrés de liberté pour variance expérimentale = (nombre d'expériences – nombre de moyennes indépendantes) .

Variance des résidus

$$\sigma_r^2 = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{ddlr} \quad (A.9)$$

avec $ddlr$: les degrés de liberté pour variance des résidus =(nombre d'expériences – nombre de coefficients calculés) .

Précision des coefficients

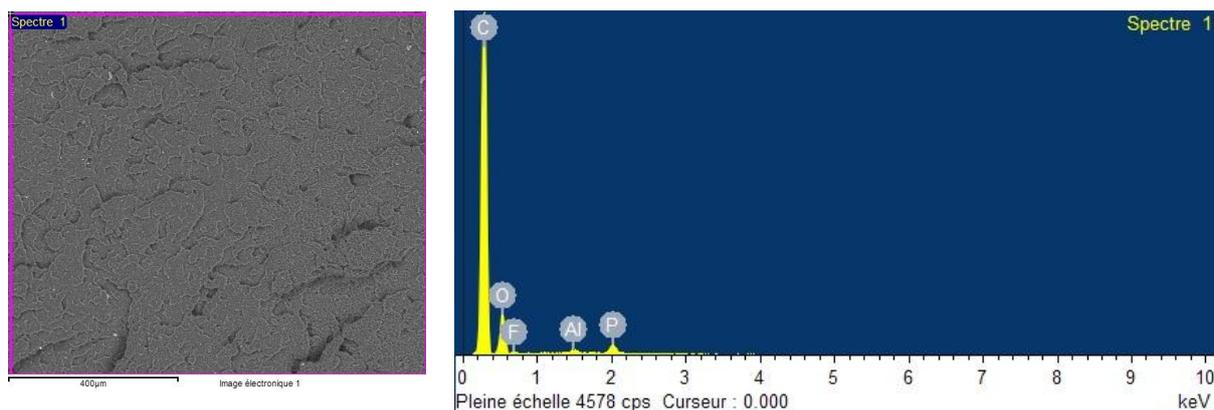
$$\sigma_{a_i} = \sqrt{\sigma_r^2 \cdot \text{diag}({}^t\mathbf{X} \cdot \mathbf{X})^{-1}} \quad (A.10)$$

Test de validité du modèle (F de Fischer)

Si $\left(F = \frac{\sigma_a^2}{\sigma_e^2} \right) \leq F_{Fischer}$ le modèle est validé.

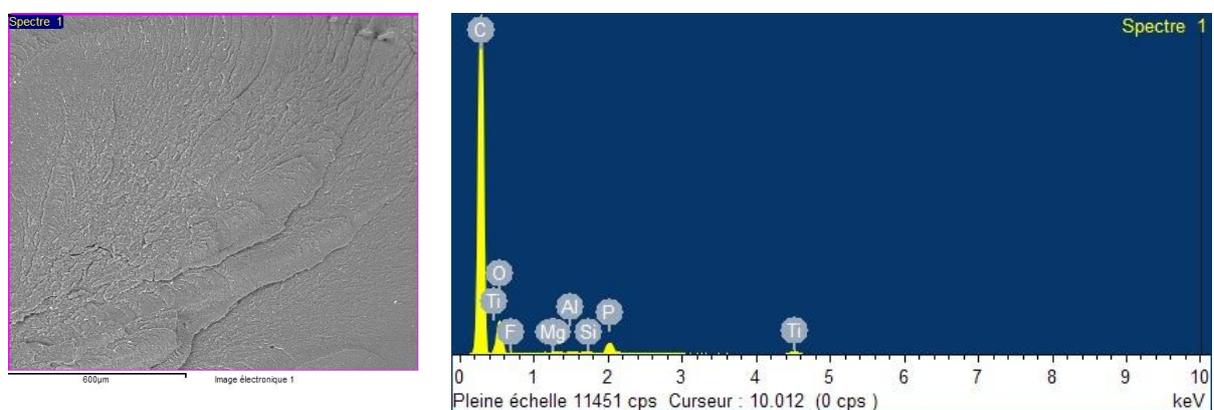
Annexe 5 : Analyse EDS par MEB sur l'alliage B30FR et mélange d'alliage ABS-PC FR issus de DEEE

Alliage ABS-PC FR Bayblend FR 3008 HR (B30FR)



Élément	% Masse	% Atomique
C K α	73.64	79.43
O K α	23.47	19.01
F K α	1.26	0.86
Al K α	0.34	0.16
P K α	1.28	0.54
Total	100.00	

Mélange d'alliage ABS-PC provenant de carters d'ordinateurs issus de DEEE (R).



Elément	%Masse	% Atomique
C K α	73.96	79.77
O K α	23.57	19.09
F K α	0.73	0.50
Mg K α	0.07	0.04
Al K α	0.04	0.02
Si K α	0.05	0.02
P K α	0.95	0.40
Ti K α	0.63	0.17
Totaux	100.00	

Procédé de recyclage de mélanges ABS-PC issus de déchets d'équipement électriques et électroniques (DEEE)

Résumé :

L'objectif de cette thèse est de proposer un procédé de recyclage de mélanges ABS-PC issus des Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE) réels capable de s'affranchir des contraintes liées au recyclage des polymères.

Ces contraintes sont liées, entre autre, à la présence d'impuretés (autres polymères) après l'étape de tri et au procédé de remise en forme. L'influence de la présence d'impureté dans un alliage ABS-PC sur ces propriétés mécaniques (résistance au choc et traction) a donc été étudiée en s'appuyant sur des observations morphologiques. Il s'est avéré que la présence d'impureté non miscible conduit à la dégradation des propriétés mécaniques de l'ABS-PC. L'ajout de compatibilisants a été étudié afin de masquer l'effet de l'impureté. Il a ainsi été montré que l'amélioration de la résilience du mélange (ABS-PC/impureté) est intimement liée à la modification de la morphologie et à la nature de l'adhésion aux interfaces. Il a ensuite été constaté que l'optimisation des paramètres de mise en œuvre engendre une modification de la morphologie. Cette modification peut entraîner une augmentation de la résistance au choc.

Ces deux méthodes ont ensuite été appliquées à un mélange d'ABS-PC ignifugé issu des DEEE contenant une impureté. L'ajout de compatibilisant et de la modification des paramètres de mise en œuvre améliore la résilience. En revanche, cela a un effet néfaste sur le comportement au feu de l'alliage ABS-PC ignifugé.

Summary:

The aim of this PhD work was to propose a recycling process method of PC-ABS blend from real Waste Electrical and Electronic Equipment deposit (WEEE) deposits. This recycling process has to be able to overcome the problematic related to polymer recycling.

The main constraints about recycling process are the presence of polymeric impurities after sorting step as well as mechanical reprocessing (extrusion and injection molded). Firstly, the effect of impurities on the mechanical properties (tensile and impact strength) and morphology (SEM, TEM) of PC-ABS blends have been studied. The presence of immiscible impurity deteriorates the mechanical properties of PC-ABS. The addition of an appropriate compatibilizer enhances the interface between PC-ABS and the impurity. The compatibilizer improves the impact strength and changes the morphology of this blend. Secondly, the optimization of injection molding parameters generates a change in morphology. This change leads to an increase of the impact strength.

Both methods were applied to a flame retardant PC-ABS from WEEE with an impurity. The addition of a compatibilizer and the modification of injection molding parameters improve the impact strength. The presences of an impurity and a compatibilizer have a negative effect on the flame retardant properties of the PC-ABS blend.