



**HAL**  
open science

## Structuration des mélanges ABS/PC en vue du recyclage des DEEE.

Aboubaker Alkhuder

► **To cite this version:**

Aboubaker Alkhuder. Structuration des mélanges ABS/PC en vue du recyclage des DEEE.. Matériaux. Conservatoire national des arts et métiers - CNAM, 2014. Français. NNT : 2014CNAM0951 . tel-01132493

**HAL Id: tel-01132493**

**<https://theses.hal.science/tel-01132493>**

Submitted on 17 Mar 2015

**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.

**CONSERVATOIRE NATIONAL DES ARTS ET METIERS**  
Équipe Propriétés et Architecture des Alliages et Mélanges

**THÈSE** présentée par :  
**Aboubaker ALKHUDER**

Soutenance prévue le : 18 décembre 2014

pour obtenir le grade de : **Docteur du Conservatoire National des Arts et Métiers**  
Discipline/ Spécialité : **Matériaux**

**Structuration des mélanges ABS/PC en  
vue du recyclage des DEEE**

**THÈSE dirigée par :**

<b>M. CHEVALIER Jean-Pierre</b>	Professeur, Cnam
<b>M. SOLLOGOUB Cyrille</b>	Maître de Conférences, Cnam
<b>M. GERVAIS Matthieu</b>	Maître de Conférences, Cnam

**RAPPORTEURS :**

<b>M. DUMON Michel</b>	Professeur, Université de Bordeaux 1
<b>Mme MIJA Alice</b>	Maître de Conférences HDR, Université de Nice Sophia -Antipolis,

---

**JURY :**

<b>M. DUMON Michel</b>	Rapporteur
<b>Mme MIJA Alice</b>	Rapporteur
<b>M. TAHA Mohamed</b>	Membre
<b>M. CHEVALIER Jean-Pierre</b>	Directeur de thèse
<b>M. SOLLOGOUB Cyrille</b>	Co-encadrant de thèse
<b>M. GERVAIS Matthieu</b>	Co-encadrant de thèse

*A mon père*  
*A ma mère*

# Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire P-2AM (Propriétés et Architecture des Alliages et Mélanges, EA 4626) du CNAM, spécialisé dans la structuration des mélanges de polymères. Il faisait suite à un projet de recherche (2005-2007) financé par l'ADEME.

Je souhaite remercier tout d'abord M. Jean-Pierre CHEVALIER, directeur du P-2AM, de m'y avoir accueilli et de m'avoir permis d'effectuer mes travaux de recherche au sein du laboratoire.

Ce travail a été encadré par M. Jean-Pierre CHEVALIER, M. Cyrille SOLLOGOUB, et M. Matthieu GERVAIS. Je tiens à leur adresser mes plus sincères remerciements et ma plus grande reconnaissance pour leur encadrement, ainsi que leurs conseils scientifiques qui ont été complémentaires, et leur disponibilité, malgré leurs nombreuses autres responsabilités.

Je suis honoré de la présence de M. Michel DUMON et Mme Alice MIJA, dans mon jury. Je les remercie d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je remercie également M. Mohamed TAHA qui a accepté d'être membre de mon jury de thèse. Je remercie tous les membres de ce jury pour leurs remarques pertinentes et pour avoir mis en relief le coté original de mon travail.

Je n'aurai pas pu réaliser tous mes mélanges, effectuer tous les essais et caractérisations sans l'aide précieuse de M. Alain GUINAULT et d'Anne GRANDMONTAGNE. Je les remercie chaleureusement et amicalement pour leur soutien et leur grande disponibilité. Merci à Alain pour son savoir-faire et ses conseils aussi bien sur le plan scientifique.

Mes remerciements vont également à M. Matthieu PEDROS, du laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux pour avoir fabriqué des mélanges avec le procédé de coextrusion fibrillaire et d'avoir effectué les nombreuses observations des éprouvettes au MEB.

J'adresse ma sympathie et mes remerciements à tous les membres du laboratoire, qui tout au long de ces trois années, ont su me soutenir et m'accueillir dans une ambiance chaleureuse et conviviale. Merci de m'avoir fait bénéficier de vos conseils et de vos expériences.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer toute ma famille, et notamment mes parents, mes sœurs et mes frères. Merci à mon père et à ma mère pour m'avoir soutenu durant toutes ces années. Mon père a toujours été présent dans mes pensées au cours de ces dernières 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 remercierais jamais assez. Je remercie également tous mes amis qui ont toujours été à côté de moi : merci pour leur soutien au quotidien et leur patience. Merci de m'avoir supporté et d'avoir été là quand j'en avais besoin.

# Résumé

La présence de matières plastiques dans les DEEE (déchets des équipements électriques et électroniques) a augmenté de 25% ces cinq dernières années. Avec la mise en place de nouvelles réglementations imposant des objectifs de recyclage élevés et l'augmentation des cours du pétrole, le recyclage des matières plastiques devient plus que jamais d'actualité. Dans ce contexte, tout en travaillant avec des polymères vierges, l'objectif de ce travail est de trouver une voie de valorisation des DEEE par le mélange de polymères. Le travail s'est focalisé sur l'amélioration des propriétés mécaniques des mélanges ABS/PC (70%/30% en masse) en structurant la morphologie de mélanges sous formes allongées (fibres et/ou lamelles). Pour ce faire, des outils spécifiques novateurs (éléments multiplicateurs de couches, filière de coextrusion fibrillaire) sont développés et utilisés. La démarche consiste à structurer d'abord des joncs, qui sont ensuite granulés, puis injectés lors d'une deuxième étape pour fabriquer des éprouvettes. Lorsque des morphologies allongées sont obtenues, des améliorations notables de propriétés (au choc en particulier) sont observées. Le travail termine par l'étude de l'effet sur la structuration et les propriétés finales d'un compatibilisant, l'ABS greffé anhydride maléique, synthétisé par extrusion réactive et rajouté au mélange ABS/PC.

Mots clés : polymères, recyclage, DEEE, mélanges ABS/PC, structuration de morphologies de mélanges, compatibilisation, extrusion réactive

## Résumé en anglais

Plastics in WEEE (Waste of Electric and Electronic Equipments) have increased up to 25% in the last five years. As new regulations are setting up increased recycling objectives and the oil price is also increasing, plastic recycling is more than ever an issue. In this context, while still working on virgin polymers, this work objective is to find a way to valorize the WEEE by the use of polymer blends. This work is focused on the upgrading of mechanical properties of ABS/PC (70%/30% wt%) blends by structuring the morphology of the blends creating elongated shapes (fibers and/or lamellas). To do so, innovative specific tools have been developed and used such as layer-multiplying mixing elements or fibrillar coextrusion die. The first step of the procedure is to create structured strands of polymers which are then pelletized. Then these pellets are injected in a second step to create specimens. When elongated morphologies are obtained, significant improvements are observed in properties, especially for impact behavior. Finally, this work studies the effect of a compatibilizer on the structuration and the final properties of the blends. The compatibilizer, maleic anhydride grafted ABS, was synthesized through reactive extrusion and added in ABS/PC blends.

Keywords : Polymer, recycling, WEEE, ABS/PC blends, structuration of blend morphology, compatibilization, reactive extrusion

# Table des matières

<b>Remerciements</b> .....	3
<b>Résumé</b> .....	5
<b>Résumé en anglais</b> .....	6
<b>Table des matières</b> .....	7
<b>Liste des tableaux</b> .....	11
<b>Liste des figures</b> .....	13
<b>Introduction générale</b> .....	22
<b>Chapitre I. Étude Bibliographique</b> .....	28
I.1- Généralités sur le recyclage des polymères et des DEEE .....	28
I.1.1- Le recyclage des déchets plastiques .....	28
I.1.2- Les DEEE et leur recyclage.....	34
I.1.3- Conclusion .....	41
I.2- Les mélanges ABS/PC.....	43
I.2.1- Les composants du mélange .....	43
I.2.2- Les mélanges ABS/PC : liens structures - propriétés .....	47
I.2.2.1- Généralités sur les mélanges ABS/PC et SAN/PC.....	47
I.2.2.2- La miscibilité entre les constituants du mélange .....	48
I.2.2.3- Les propriétés mécaniques des mélanges ABS/PC .....	52
I.2.2.4- Les morphologies des mélanges ABS/PC .....	57
I.2.3- Compatibilisation du mélange ABS/PC – Mélanges ABS/PC recyclés.....	70
I.2.3.1- Les différentes stratégies de compatibilisation des mélanges ABS/PC .....	70
I.2.3.2- Incidence de la compatibilisation sur les propriétés des mélanges ABS/PC...	73
I.2.3.3- Les mélanges ABS/PC et leur compatibilisation dans le contexte du recyclage .....	78
I.2.4- Conclusion .....	80
I.3– La démarche de structuration des morphologies de mélange .....	81
I.3.1- Généralités sur les morphologies de mélange .....	81
I.3.2- Les outils de structuration de morphologies de mélange .....	85
I.3.3- La démarche de structuration au service du recyclage .....	93
I.3.4- Conclusion .....	96

I.4- Conclusions de l'étude bibliographique et démarche et objectifs scientifiques de la thèse.....	97
<b>Chapitre II. Matériaux, procédés de mise en œuvre et méthodes de caractérisation ....</b>	<b>101</b>
II.1- Les matériaux utilisés dans l'étude .....	101
II.1.1- L'Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS).....	101
II.1.2- Le Polycarbonate (PC) .....	102
II.2- Les procédés de mise en œuvre et les outils de structuration.....	103
II.2.1- Préparation des granulés structurés .....	104
II.2.1.1- Conditions de séchage .....	105
II.2.1.2- L'extrudeuse bivis .....	105
II.2.1.3- Les procédés de structuration de coextrusion .....	108
II.2.1.3.1- L'extrudeuse monovis .....	108
II.2.1.3.2- La coextrusion multicouche .....	110
II.2.1.3.3- La coextrusion fibrillation.....	113
II.2.2- Préparation des éprouvettes injectées.....	114
II.2.2.1- Détermination de la fenêtre de processabilité .....	115
II.2.2.2- La presse à injecter JSW .....	116
II.3- Techniques de caractérisation .....	118
II.3.1- Caractérisation rhéologique.....	118
II.3.2- Caractérisation morphologique .....	120
II.3.2.1- Microscopie optique.....	120
II.3.2.2- Microscopie électronique à balayage .....	121
II.3.2.3- Microscopie à force atomique .....	123
II.3.3- Caractérisation mécanique .....	124
II.3.3.1- Traction uni-axiale .....	124
II.3.3.2- Choc .....	125
II.3.3.3- Analyse thermomécanique dynamique (DMTA).....	126
<b>Chapitre III. Les mélanges structurés ABS/PC.....</b>	<b>129</b>
III.1- Fabrication des éprouvettes structurées d'ABS/PC .....	129
III.1.1- Caractérisation rhéologique initiale .....	129
III.1.2- Détermination du rapport de viscosité .....	132
III.1.3- Bilan des échantillons fabriqués .....	134

III.2- Caractérisation morphologique des joncs structurés.....	134
III.2.1- Structure multicouche .....	135
III.2.2- Structure fibrillaire.....	139
III.2.3- Structure nodulaire.....	140
III.3- Caractérisation morphologiques des éprouvettes injectées.....	140
III.3.1- Vues globales .....	140
III.3.2- Mise en place d'un protocole d'analyse morphologique .....	143
III.3.3 – Comparaison des différents échantillons.....	148
III.4- Caractérisation mécanique des éprouvettes injectées .....	157
III.4.1- Traction uni-axiale .....	157
III.4.2- Propriétés au choc .....	160
III.4.3- Analyse thermomécanique dynamique (DMTA).....	161
III.5- Conclusion .....	165

<b>Chapitre IV. Compatibilisation du mélange ABS/PC par greffage d'anhydride maléique sur l'ABS. Incidences sur les morphologies et comportements .....</b>	<b>169</b>
IV.1 - Greffage de l'anhydride maléique sur l'ABS .....	169
IV.1.1 - Greffage dans un mélangeur interne.....	170
IV.1.2 - Greffage par extrusion bi-vis .....	171
IV.1.3 – Caractérisation de l'ABS-greffé-anhydride maléique (ABS-g-AM).....	175
IV.2- Préparation et caractérisation des joncs structurés d'ABS/PC en présence d'ABS greffé anhydride maléique.....	176
IV.2.1- Différents mélanges ABS/PC compatibilisés .....	177
IV.2.2- Caractérisation des joncs structurés compatibilisés par microscopie .....	178
IV.2.3- Caractérisation des joncs structurés compatibilisés par analyse thermomécanique dynamique (DMTA).....	180
IV.2.3.1- Analyse des joncs multicouches non compatibilisés .....	180
IV.2.3.2- Etat de l'art sur l'analyse thermomécanique dynamique de systèmes multicouches.....	182
IV.2.3.3- Analyse des joncs multicouches compatibilisés .....	187
IV.3- Caractérisation des éprouvettes injectées d'ABS/PC compatibilisées par ABS-g-AM .....	195
IV.3.1- Observation des structures par MEB et analyse morphologique.....	195
IV.3.2- Propriétés au choc.....	198

IV.4- Conclusion .....	199
<b>Conclusion générale et perspectives</b> .....	202
<b>Bibliographie</b> .....	205
<b>Résumé</b> .....	223
<b>Résumé en anglais</b> .....	223

# Liste des tableaux

<i>TABLEAU 1. CARACTERISTIQUES MECANIQUES ET THERMIQUES DES POLYCARBONATES STANDARDS, D'APRES [81].....</i>	<i>45</i>
<i>TABLEAU 2. COMPARAISON DES COMPORTEMENTS QUALITATIFS DES POLYMERES ABS-PC, D'APRES [85].....</i>	<i>47</i>
<i>TABLEAU 3. PROPRIETES PRINCIPALES DU GRADE D'ABS TERLURAN GP22 .....</i>	<i>102</i>
<i>TABLEAU 4. PROPRIETES PRINCIPALES DU GRADE DE PC LEXAN 121R<sup>TM</sup> DE SABIC .....</i>	<i>103</i>
<i>TABLEAU 5. CONDITIONS DE SECHAGE DES MATIERES .....</i>	<i>105</i>
<i>TABLEAU 6. CARACTERISTIQUES DE L'EXTRUDEUSE BIVIS HAAKE.....</i>	<i>106</i>
<i>TABLEAU 7. PARAMETRES DE REGLAGE DE L'EXTRUDEUSE BIVIS POUR UN MELANGE ABS/PC (70/30) : PROFILS DE TEMPERATURE ET VITESSES DE VIS.....</i>	<i>107</i>
<i>TABLEAU 8. ÉPAISSEUR DE LA COUCHE THEORIQUE DE PC POUR UN JONC DE 2 MM DE DIAMETRE D'ABS/PC (70/30).....</i>	<i>111</i>
<i>TABLEAU 9. PARAMETRES D'EXTRUSION POUR LA COEXTRUSION MULTICOUCHE D'UN MELANGE ABS/PC (70/30).....</i>	<i>113</i>
<i>TABLEAU 10. PARAMETRES D'EXTRUSION POUR LA COEXTRUSION MULTICOUCHE D'UN MELANGE ABS/PC (70/30).....</i>	<i>114</i>
<i>TABLEAU 11. PRINCIPAUX PARAMETRES D'INJECTION UTILISES POUR INJECTER LES GRANULES STRUCTURES ABS/PC.....</i>	<i>118</i>
<i>TABLEAU 12. LES DIFFERENTS MELANGES D'ABS/PC PREPARES.....</i>	<i>134</i>
<i>TABLEAU 13. ÉPAISSEUR MOYENNE DES COUCHES MESUREES SUR LES DIFFERENTS SYSTEMES MULTICOUCHES.....</i>	<i>138</i>
<i>TABLEAU 14. VALEURS CARACTERISTIQUES DES DISTRIBUTIONS .....</i>	<i>148</i>
<i>TABLEAU 15. DONNEES CARACTERISTIQUES DES DISTRIBUTIONS POUR LES SIX MELANGES ETUDIES - COUPE TRANSVERSE.....</i>	<i>151</i>
<i>TABLEAU 16. DONNEES CARACTERISTIQUES DES DISTRIBUTIONS POUR LES SIX MELANGES ETUDIES - COUPE LONGITUDINALE.....</i>	<i>154</i>
<i>TABLEAU 17. TYPES ET GRANDEURS CARACTERISTIQUES DES MORPHOLOGIES OBTENUES SUR LES EPROUVETTES DES SIX MELANGES.....</i>	<i>157</i>
<i>TABLEAU 18. LES VALEURS CARACTERISTIQUES DU COMPORTEMENT EN TRACTION DES MELANGES .....</i>	<i>159</i>

<i>TABLEAU 19. TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE DES DEUX COMPOSANTS DU MELANGE...</i>	<i>164</i>
<i>TABLEAU 20. PARAMETRES DE REGLAGE DE L'EXTRUDEUSE BIVIS POUR LE MELANGE DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE AVEC L'ABS.....</i>	<i>172</i>
<i>TABLEAU 21. PARAMETRES DE REGLAGE DE L'EXTRUDEUSE BIVIS POUR LA REACTION DE GREFFAGE RADICALAIRE DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE SUR L'ABS : PROFILS DE TEMPERATURE ET VITESSES DE VIS.....</i>	<i>172</i>
<i>TABLEAU 22. ESSAIS DE COMPATIBILISATION DU MELANGE ABS/PC (70/30 THEORIQUE) AVEC UN ABS GREFFE ANHYDRIDE MALEIQUE.....</i>	<i>178</i>
<i>TABLEAU 23. PARAMETRES DE REGLAGE DE L'EXTRUDEUSE BIVIS POUR LE MELANGE DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE AVEC L'ABS.....</i>	<i>178</i>
<i>TABLEAU 24. BILAN DES TEMPERATURES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTES MATIERES ET METHODES DE STRUCTURATION.....</i>	<i>181</i>
<i>TABLEAU 25. BILAN DES TEMPERATURES CARACTERISTIQUES DES DIFFERENTS MULTICOUCHES ABS/PC AVEC OU SANS AJOUT D'ABS-G-AM DANS UNE DES PHASES.....</i>	<i>189</i>
<i>TABLEAU 26. BILAN DES TEMPERATURES CARACTERISTIQUES DES MULTICOUCHES ABS/PC 70/30 6 MELANGEURS AVEC DIFFERENTES PROPORTIONS D'ABS-G-MA INSEREES DANS L'ABS.....</i>	<i>190</i>

# Liste des figures

FIGURE 1. ÉVOLUTION DE LA PRODUCTION D'ORDURES MENAGERES PAR HABITANT ENTRE 1960 ET 2009 [1].....	22
FIGURE 2. UTILISATION DE MATIERES PREMIERES DE RECYCLAGE DANS L'INDUSTRIE PRIMAIRE DE FRANCE, D'APRES [6].....	29
FIGURE 3. ÉVOLUTION DU NOMBRE D'EEE MIS SUR LE MARCHE EN FRANCE ENTRE 2006- ET 2012 [3].....	36
FIGURE 4. COMPOSITION (EN MASSE) DES DEEE TRAITES (446 083 TONNES TRAITÉES) [3].....	38
FIGURE 5. REPARTITION DES DEEE PAR TYPES DE POLYMERES ([54] ET [55]).....	38
FIGURE 6. FORMULE DE L'ACRYLONITRILE-BUTADIENE-STYRENE [69] .....	43
FIGURE 7. MORPHOLOGIE OBSERVEE AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION (MET) DE DEUX ABS SYNTHETISES SELON DEUX TECHNIQUES : POLYMERISATION EN MASSE (GAUCHE) ET PAR EMULSION (DROITE) (D'APRES [68]).....	44
FIGURE 8. FORMULE CHIMIQUE DU POLYCARBONATE.....	45
FIGURE 9. RESISTANCE AU CHOC (IZOD) DU POLYCARBONATE EN FONCTION DE LA MASSE MOLECULAIRE ET DE L'ÉPAISSEUR DE L'ENTAILLE [81].....	46
FIGURE 10. VARIATIONS DES TGS DES DEUX CONSTITUANTS DANS LES MELANGES ABS/PC [86] (A : PC ET B : ABS) .....	49
FIGURE 11. CONTRAINTE DE CISAILLEMENT MESUREE SUR UN TEST DE RESISTANCE AU CISAILLEMENT D'UN SYSTEME PC-SAN EN FONCTION DU POURCENTAGE D'AN DANS LE SAN [90].....	50
FIGURE 12. ÉVOLUTION DE LA TAILLE DES PARTICULES DE SAN DISPERSEES DANS DU PC EN FONCTION DU TAUX D'AN DANS LE SAN [91].....	51
FIGURE 13. VALEURS PREDITES PAR LA THEORIE DE HELFAND DE L'ÉPAISSEUR INTERFACIALE ET DE LA TENSION INTERFACIALE DU COUPLE PC-SAN, EN FONCTION DU TAUX MASSIQUE D'AN DANS LE SAN (D'APRES [91]). .....	51
FIGURE 14. TENSION INTERFACIALE ENTRE LE PC ET LE SAN, MESUREE PAR LA TECHNIQUE DE RUPTURE DE FILAMENT, POUR DIFFERENTS TAUX D'AN DANS LE SAN (D'APRES [101])......	52
FIGURE 15. RESISTANCE AU CHOC CHARPY EN FONCTION DE LA COMPOSITION DU MELANGE [86]	54
FIGURE 16. MODULES D'YOUNG ET RESISTANCE AU CHOC DES MELANGES ABS/PC EN FONCTION DE LA COMPOSITION DES MELANGES [110].....	55

<i>FIGURE 17. ÉVOLUTION DES PROPRIETES MECANQUES DE MELANGES ABS/PC (FILMS EXTRUDES), EN FONCTION DU TAUX DE PC : MODULE ELASTIQUE (A), CONTRAINTE A L'ECOULEMENT (B), ELONGATION A LA RUPTURE (C) D'APRES [112] .....</i>	<i>56</i>
<i>FIGURE 18. COURBES DE TRACTION DES MELANGES ABS-PC, D'APRES [86].....</i>	<i>57</i>
<i>FIGURE 19. COURBES DE VISCOSITE DES MELANGES ABS/PC (PX : PCX%/ABS(100-X)%) [114] .....</i>	<i>59</i>
<i>FIGURE 20. MORPHOLOGIES DE MELANGES ABS/PC OBSERVEES SELON DEUX TECHNIQUES : AU MET APRES MARQUAGE DU BUTADIENE (GAUCHE) [78], AU MEB APRES CRYOFRACTURE (DROITE) [114] .....</i>	<i>60</i>
<i>FIGURE 21. MELANGE PC/ABS (30/70), DANS LAQUELLE LE PC EST DISSOUS PAR UNE SOLUTION FORTEMENT BASIQUE (A GAUCHE) ET PC/ABS (70/30), ATTAQUE PAR UNE SOLUTION FORTEMENT ACIDE QUI DISSOUT L'ABS (A DROITE) [121] .....</i>	<i>61</i>
<i>FIGURE 22. EFFET DE LA COMPOSITION D'UN MELANGE DE POLYMERE A/B SUR SA MORPHOLOGIE ([69]).....</i>	<i>61</i>
<i>FIGURE 23. MORPHOLOGIES POUR DIFFERENTES COMPOSITIONS DU MELANGE PC/ABS (D'APRES [124]). .....</i>	<i>62</i>
<i>FIGURE 24. EFFET DE LA TENEUR EN BUTADIENE DE L'ABS SUR LA MORPHOLOGIE D'UN MELANGE ABS/PC (70/30) [121] .....</i>	<i>62</i>
<i>FIGURE 25. TAILLE MOYENNE DES NODULES EN FONCTION DU RAPPORT DE VISCOSITE POUR 2 COMPOSITIONS PC/ABS (75/25 ET 25/75) [125] .....</i>	<i>64</i>
<i>FIGURE 26. EFFET DE L'OUTIL DE MELANGE SUR LA MORPHOLOGIE DU MELANGE PC/ABS (60/40) .....</i>	<i>64</i>
<i>FIGURE 27. OBSERVATION PAR MEB DE DIFFERENTES ZONES DANS L'ÉPAISSEUR D'UNE EPROUVETTE OBTENUE PAR INJECTION DANS UN MOULE A SPIRALE D'UN MELANGE PC/ABS (60%/40%) (D'APRES [129]) .....</i>	<i>65</i>
<i>FIGURE 28. REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES MORPHOLOGIES OBSERVEES DANS LES EPROUVETTES INJECTEES D'ABS/PC POUR DIFFERENTES COMPOSITIONS DU MELANGE (D'APRES [130]) .....</i>	<i>66</i>
<i>FIGURE 29. EFFET DU RAPPORT DE VISCOSITE SUR LA MORPHOLOGIE DE MELANGE (VISCOSITE PC2 &gt; VISCOSITE PC1) [133] .....</i>	<i>68</i>
<i>FIGURE 30. ÉVOLUTION D'UNE MORPHOLOGIE PC/ABS (55%/45%) APRES RECUIT (D'APRES [62]) .....</i>	<i>69</i>
<i>FIGURE 31. TEMPS DE RUPTURE DE FIBRILLES DE SAN DANS DU PC.....</i>	<i>69</i>
<i>FIGURE 32. SCHEMA DE PRINCIPE DE COMPATIBILISATION DEVELOPPE PAR [141] .....</i>	<i>71</i>

FIGURE 33. REACTION ENTRE LE GROUPE ANHYDRIDE DE L'ABS-G-AM ET LES GROUPES TERMINAUX OH DU PC [145].....	73
FIGURE 34. RESISTANCE AU CHOC DE MELANGES ABS/PC EN FONCTION DU TAUX DE PC POUR DIFFERENTES EPAISSEURS D'ECHANTILLON AVEC ET SANS COMPATIBILISANT, D'APRES [141]	75
FIGURE 35. EFFET DE LA COMPATIBILISATION SUR LES PROPRIETES AU CHOC DES MELANGES ABS/PC [113].....	76
FIGURE 36. EFFET DU TAUX DE GREFFAGE SUR LA RESISTANCE AU CHOC DU MELANGE (ABS/ABS-G-AM/PC 60/10/30) (A GAUCHE) ET EFFET DE LA TENEUR EN ABS-G-AM DE MELANGES CONTENANT 30% DE PC (A DROITE) .....	77
FIGURE 37. AMELIORATION DES PROPRIETES EN TRACTION DES MELANGES PC/ABS 70/30 COMPATIBILISES [147] .....	77
FIGURE 38. EFFET DE CYCLES DE MISE EN ŒUVRE REPETES SUR LA RESISTANCE AU CHOC (A GAUCHE) ET L'INDICE DE FLUIDITE (A DROITE) DE MELANGES ABS/PC (●), PC (○) ET ABS (□) (D'APRES [64]). .....	79
FIGURE 39. PRINCIPALES MORPHOLOGIES OBSERVEES DANS LES MELANGES DE POLYMERES IMMISCIBLES ET PROPRIETES ATTENDUES CORRESPONDANTES [149] .....	82
FIGURE 40. MECANISMES DE DEVELOPPEMENT DE MORPHOLOGIES PAR FORMATION PUIS RUPTURE DE FILMS [149].....	83
FIGURE 41. PRINCIPE DE LA COEXTRUSION COUPLEE A DES MELANGEURS STATIQUES, D'APRES [160].....	86
FIGURE 42. PRINCIPE D'UN ELEMENT GENERATEUR D'INTERFACES (ISG), D'APRES [162] .....	86
FIGURE 43. ÉLÉMENT GENERATEUR D'INTERFACES (ISG), DECRIT PAR SCHRENK [161, 163], ET PRINCIPE DE DIVISION DANS UN ELEMENT A 4 CANAUX (D'APRES [162]).....	87
FIGURE 44. ÉLÉMENT GENERATEUR D'INTERFACES (ISG), COMMERCIALISE PAR ROSS ENGINEERING [164].....	87
FIGURE 45. SCHEMA DU MELANGEUR STATIQUE MULTIFLUX [166] .....	88
FIGURE 46. PRESENTATION DU PROCEDE DEVELOPPE PAR L'EQUIPE DU PR. BAER [169].....	88
FIGURE 47. SCHEMA DE PRINCIPE DU MELANGEUR CHAOTIQUE (CHAOTING MIXING) [185].....	89
FIGURE 48. DIAGRAMME DE MORPHOLOGIES DE MELANGES [183] .....	90
FIGURE 49. MORPHOLOGIES DE MELANGES OBTENUES A L'AIDE DU MELANGEUR CHAOTIQUE : STRUCTURE MULTICOUCHE [184] ET STRUCTURE FIBRILLAIRE [183] .....	90
FIGURE 50. DESCRIPTION DES TROIS ETAPES DU PROCEDE DE FIBRILLATION [190] .....	91
FIGURE 51. PRINCIPE DE FIBRILLATION PAR ETIRAGE EN CONTINU [191].....	92

<i>FIGURE 52. MELANGES PET/PP EN SORTIE D'EXTRUDEUSE BIVIS (A GAUCHE) ET APRES ETIRAGE ET DISSOLUTION DE LA MATRICE PP (A DROITE) (D'APRES [195]).....</i>	<i>93</i>
<i>FIGURE 53. PRINCIPE DE VALORISATION DE MATIERES RECYCLES A L'AIDE DU PROCEDE DE MICROFIBRILLATION [190] .....</i>	<i>94</i>
<i>FIGURE 54. LIEN ENTRE LA TENUE A L'IMPACT ET LA MICROSTRUCTURE POUR DIFFERENTS MELANGES PE/PS FABRIQUES PAR MELANGE CHAOTIQUE (D'APRES [73])......</i>	<i>95</i>
<i>FIGURE 55. FENETRE DE PROCESSABILITE POUR L'INJECTION DE GRANULES MULTICOUCHES DE PP ET DE PA 66 [167].....</i>	<i>96</i>
<i>FIGURE 56. DEMARCHE DE STRUCTURATION DEVELOPPEE EN DEUX ETAPES .....</i>	<i>104</i>
<i>FIGURE 57 : EXTRUDEUSE BIVIS (HAAKE) DU CNAM.....</i>	<i>106</i>
<i>FIGURE 58. VUE DU BAIN D'EAU DE REFROIDISSEMENT ET DU GRANULATEUR .....</i>	<i>108</i>
<i>FIGURE 59. SCHEMA D'UNE EXTRUDEUSE MONOVIS [207] .....</i>	<i>109</i>
<i>FIGURE 60. PRINCIPE GENERAL DU PROCEDE DE COEXTRUSION MULTICOUCHE UTILISE DANS LE CADRE DE CETTE ETUDE .....</i>	<i>110</i>
<i>FIGURE 61. PHOTO DU BLOC MELANGEUR CONTENANT LES ELEMENTS MULTIPLICATEURS DE COUCHES (EMC) AVEC UNE FILIERE PLATE (A GAUCHE) ET SCHEMA EN COUPE DU BOITIER DE COEXTRUSION ET DU BLOC AVEC LES EMC (A DROITE) .....</i>	<i>111</i>
<i>FIGURE 62. STRUCTURE MULTICOUCHES FORMEES DANS DES FILMS : CONTINUES POUR LE PMMA/PS (90/10) (GAUCHE), DISCONTINUES POUR LE PET/PAMXD6 (95/5) (DROITE) ..</i>	<i>112</i>
<i>FIGURE 63. PHOTO DE LA TETE DE COEXTRUSION UTILISEE DANS LE PROCEDE DE COEXTRUSION FIBRILLATION (GAUCHE) – MICROGRAPHIE DE LA COUPE DU JONC STRUCTURE EXTRUDE AVEC CETTE TETE (DROITE) .....</i>	<i>114</i>
<i>FIGURE 64. FENETRE DE PROCESSABILITE OFFERTE PAR LE COUPLE PP/PA6 POUR LE PROCEDE DE FIBRILLATION (D'APRES[213]).....</i>	<i>115</i>
<i>FIGURE 65. FENETRE DE PROCESSABILITE DES MELANGES STRUCTURES ABS/PC .....</i>	<i>116</i>
<i>FIGURE 66. PRESSE A INJECTER JSW J55ELII .....</i>	<i>117</i>
<i>FIGURE 67. ÉPROUVETTES OBTENUE PAR LA PRESSE A INJECTER JSW.....</i>	<i>118</i>
<i>FIGURE 68. RHEOMETRE A CONTRAINTE IMPOSEE BOHLIN GEMINI (GAUCHE) ET GEOMETRIE PLAN-PLAN (DROITE) .....</i>	<i>119</i>
<i>FIGURE 69. OBSERVATION DU JONC ABS/PC (70/30) 0M (TRICOUCHE INITIAL) AU MICROSCOPE OPTIQUE (GAUCHE) ET A LA LOUPE BINOCULAIRE (DROITE) .....</i>	<i>121</i>
<i>FIGURE 70. OBSERVATION AU MEB APRES CRYOFRACTURE D'UNE SECTION DE JONC STRUCTURE (ABS/PC 70/30 3M).....</i>	<i>121</i>

<i>FIGURE 71. COUPES TRANSVERSALES ET LONGITUDINALES EFFECTUEES DANS LES EPROUVETTES INJECTEES POUR CARACTERISATION MORPHOLOGIQUE AU MEB .....</i>	122
<i>FIGURE 72. MICROGRAPHIES DES MELANGES D'ABS/PC - A : COUPE LONGITUDINALE ; B : COUPE TRANSVERSALE .....</i>	122
<i>FIGURE 73. IMAGES OBTENUES PAR AFM DE LA SECTION D'UN JONC STRUCTURE ABS/PC (70/30) 3M : AMPLITUDE (GAUCHE), PHASE (DROITE) .....</i>	123
<i>FIGURE 74. COURBE D'ESSAI DE TRACTION CARACTERISTIQUE.....</i>	124
<i>FIGURE 75. MACHINE DE TRACTION INSTRON 4507 .....</i>	125
<i>FIGURE 76. PHOTOGRAPHIE DE L'APPAREIL DE DMTA TRITEC .....</i>	126
<i>FIGURE 77. ÉPROUVETTE DE CHOC - SCHEMA DES COUPES TRANSVERSALE ET LONGITUDINALE...</i>	127
<i>FIGURE 78. BALAYAGE EN DEFORMATION A 220°C POUR DEUX FREQUENCES SUR L'ABS .....</i>	130
<i>FIGURE 79. COURBES RHEOLOGIQUES DE L'ABS A DIFFERENTES TEMPERATURES .....</i>	131
<i>FIGURE 80. COURBES RHEOLOGIQUES DU PC A DIFFERENTES TEMPERATURES .....</i>	132
<i>FIGURE 81. ÉVOLUTION EN FONCTION DU GRADIENT DE VITESSE DE CISAILLEMENT ET A DIFFERENTES TEMPERATURES DU RAPPORT DE VISCOSITE DE L'ABS ET CELUI DU PC.....</i>	133
<i>FIGURE 82. MORPHOLOGIES DE JONCS OBTENUS PAR CO-EXTRUSION MULTICOUCHES CM : 0 MELANGEUR (3 COUCHES) A GAUCHE ; 3 MELANGEURS (17 COUCHES) A DROITE.....</i>	135
<i>FIGURE 83. OBSERVATION AU MICROSCOPE OPTIQUE DE LA SECTION DU JONC CM 6M (129 COUCHES ALTERNEES) .....</i>	136
<i>FIGURE 84. OBSERVATION DE LA SECTION DU JONC STRUCTURE 10M AU MEB (GAUCHE) ET A L'AFM (DROITE).....</i>	136
<i>FIGURE 85. OBSERVATION DE LA SECTION DU JONC STRUCTURE 10M AU MEB – ZONES PRESENTANT DES RUPTURES DE COUCHES. ....</i>	137
<i>FIGURE 86. MICROGRAPHIE DE LA SURFACE CRYOFRACTUREE DANS LE SENS D'EXTRUSION (SENS LONGITUDINAL) DU JONC STRUCTURE PAR COEXTRUSION MULTICOUCHE 6M. ....</i>	138
<i>FIGURE 87. OBSERVATION DE LA SECTION DU JONC STRUCTURE CAP AU MICROSCOPE OPTIQUE</i>	139
<i>FIGURE 88. MICROGRAPHIE DE LA SURFACE CRYOFRACTUREE DANS LE SENS D'EXTRUSION (SENS LONGITUDINAL) DU JONC STRUCTURE PAR COEXTRUSION FIBRILLAIRE.....</i>	139
<i>FIGURE 89. MICROGRAPHIE DE LA SECTION CRYOFRACTUREE (SENS TRANSVERSE) D'UN JONC STRUCTURE PAR BIVIS .....</i>	140
<i>FIGURE 90. COUPES OBSERVEES SUR LES EPROUVETTES INJECTEES .....</i>	141
<i>FIGURE 91. VUES GLOBALES DE L'EPROUVETTES CM 0M : COUPES TRANSVERSES (A GAUCHE) ET COUPES LONGITUDINALES (A DROITE) .....</i>	142

<i>FIGURE 92. VUES GLOBALES DE L'ÉPROUVETTES CM 6M : COUPES TRANSVERSES (A GAUCHE) ET COUPES LONGITUDINALES (A DROITE) .....</i>	<i>143</i>
<i>FIGURE 93. <math>D_{MAX}</math> ET <math>D_{MIN}</math> DE PARTICULES DE PHASE DISPERSÉE DE PC, MESURÉES PAR LE LOGICIEL IMAGE J .....</i>	<i>144</i>
<i>FIGURE 94. ZONES DE LA COUPE TRANSVERSE DE L'ÉCHANTILLON CM 6M, OBSERVÉES A FORT GRANDISSEMENT.....</i>	<i>145</i>
<i>FIGURE 95. MICROGRAPHIES OBTENUES A DIFFÉRENTS ENDROITS DE LA COUPE TRANSVERSE CLICHES PRIS AU GROSSISSEMENT X 2000, ECHELLE DE 20 <math>\mu</math>M.....</i>	<i>146</i>
<i>FIGURE 96. OBSERVATION A GRANDISSEMENT INTERMÉDIAIRE D'UNE COUPE CM 6M LONGITUDINALE .....</i>	<i>146</i>
<i>FIGURE 97. DISTRIBUTION POUR LES ZONES 2, 3 ET 4 DES GRANDEURS <math>D_{MAX}</math> ET SURFACE DES PARTICULES.....</i>	<i>147</i>
<i>FIGURE 98. MICROGRAPHIES DE COUPES TRANSVERSES EFFECTUÉES AU MEB DANS DES ZONES RICHES EN PC POUR LES SIX MÉLANGES : 0 MÉLANGEUR (0M), 3 MÉLANGEURS (3M), 6 MÉLANGEURS (6M), 10 MÉLANGEURS (10M), BIVIS, CAP.....</i>	<i>149</i>
<i>FIGURE 99. HISTOGRAMMES DE <math>D_{MAX}</math> DE PARTICULES DE PC DANS LES MÉLANGES D'ABS/PC - COUPE TRANSVERSE.....</i>	<i>150</i>
<i>FIGURE 100. HISTOGRAMMES DU RAPPORT D'ASPECT <math>D_{MAX}/D_{MIN}</math> DES PARTICULES DE PC DANS LES MÉLANGES D'ABS/PC - COUPE TRANSVERSE.....</i>	<i>150</i>
<i>FIGURE 101. MICROGRAPHIE DE SIX CLICHES EN COUPE LONGITUDINALE PRIS AU COURS DE L'OBSERVATION MEB POUR LES SIX MÉLANGES, 0 MÉLANGEUR (0M), 3 MÉLANGEURS (3M), 6 MÉLANGEURS (6M), 10 MÉLANGEURS (10M), BIVIS ET CAP. ....</i>	<i>152</i>
<i>FIGURE 102. HISTOGRAMMES DE <math>D_{MAX}</math> DE PARTICULES DE PC DANS LES MÉLANGES D'ABS/PC - COUPE LONGITUDINALE.....</i>	<i>152</i>
<i>FIGURE 103. OBSERVATION D'UNE COUPE LONGITUDINALE D'UN ÉCHANTILLON CAP AVEC QUELQUES LONGUES STRUCTURES CONTINUES SURLIGNÉES .....</i>	<i>153</i>
<i>FIGURE 104. HISTOGRAMMES DU RAPPORT D'ASPECT <math>D_{MAX}/D_{MIN}</math> (DE 1 A 2 : HAUT ; DE 3 A 10 :BAS) DES PARTICULES DE PC DANS LES MÉLANGES D'ABS/PC - COUPE LONGITUDINALE .....</i>	<i>154</i>
<i>FIGURE 105. MICROGRAPHIES DANS LES DEUX SENS DE DECOUPE POUR LES DIFFÉRENTS MÉLANGES .....</i>	<i>155</i>
<i>FIGURE 106. COURBES DE TRACTION DE L'ABS (GAUCHE) ET DU PC (DROITE) .....</i>	<i>158</i>
<i>FIGURE 107. COURBES DE TRACTION DES DIFFÉRENTS MÉLANGES .....</i>	<i>159</i>
<i>FIGURE 108. VALEURS DE LA RÉSISTANCE AU CHOC DES DIFFÉRENTS MÉLANGES ABS/PC FABRIQUÉS.....</i>	<i>160</i>

FIGURE 109. ÉVOLUTION DES MODULES ELASTIQUES (A GAUCHE) ET DU FACTEUR DE PERTE (A DROITE) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LE PC ET L'ABS.....	162
FIGURE 110. COMPARAISON DES COURBES D'ÉVOLUTION DU FACTEUR DE PERTE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ENTRE LE CŒUR ET LE BORD DES EPROUVETTES POUR DIFFERENTS MELANGES.....	162
FIGURE 111. COMPARAISON DES COURBES DU MODULE ELASTIQUE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ENTRE LE CŒUR ET LE BORD DES EPROUVETTES POUR DIFFERENTS MELANGES (CM 10M ET BV).....	163
FIGURE 112. ÉVOLUTION DU FACTEUR DE PERTE POUR DES ECHANTILLONS PRELEVES A CŒUR DE DIFFERENTS MELANGES .....	164
FIGURE 113. GREFFAGE RADICALAIRE DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE SUR L'ABS .....	170
FIGURE 114. CYCLISATION DU POLYACRYLONITRILE PAR CHAUFFAGE .....	171
FIGURE 115. SPECTRES INFRA-ROUGE EN TRANSMISSION DE L'ABS ET DU MELANGE ABS/AM AVANT PURIFICATION .....	173
FIGURE 116. SPECTRES INFRA-ROUGE EN TRANSMISSION DU MELANGE ABS/AM AVEC ET SANS AMORCEUR DCP APRES ELIMINATION DE L'AM RESIDUEL .....	174
FIGURE 117. ÉVOLUTION DU FACTEUR DE PERTE ( $\tan \Delta$ ) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE - SPECTRES OBTENUS PAR DMTA POUR L'ABS ET L'ABS-G-AM.....	175
FIGURE 118. COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE L'ABS ET DE L'ABS-G-AM.....	176
FIGURE 119. OBSERVATION AU MEB DE LA SECTION DU JONC STRUCTURE 10MGPC.....	179
FIGURE 120. OBSERVATION DE LA SECTION DU JONC STRUCTURE 10MGPC A L'AFM .....	180
FIGURE 121. ÉVOLUTION DU FACTEUR DE PERTE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE JONCS STRUCTURES NON COMPATIBILISES .....	181
FIGURE 122. POSITION ET INTENSITE DU PIC INTERMEDIARES POUR LES DIFFERENTS ECHANTILLONS CM.....	182
FIGURE 123. REPRESENTATION DE L'ÉVOLUTION EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DE $\tan \delta$ POUR UN POLYMERE AMORPHE (A) ET POUR UN SYSTEME MULTICOUCHE CONSTITUE DE DEUX POLYMERES AMORPHES (B) (NAZARENKO ET AL. [239]) .....	184
FIGURE 124. MORPHOLOGIES DE MELANGES OBTENUES DANS LES EPROUVETTES INJECTEES (COMPOSITION PC/SAN 60-40) DANS LA DIRECTION TRANSVERSE (X, Y) ET DANS LA DIRECTION D'INJECTION (Z, X) (D'APRES MCLAUGHLIN [240]).....	185
FIGURE 125. ÉVOLUTION DE $\tan \delta$ EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR DES MELANGES PC/SAN DE DIFFERENTES COMPOSITION : ECHANTILLONS OBTENUS PAR COMPRESSION (___) ET PAR INJECTION (- - -) (MCLAUGHLIN [240]) .....	186

<i>FIGURE 126. ÉVOLUTION DU PIC INTERMEDIAIRE AVEC LE NOMBRE DE COUCHES (SHEN ET AL. [241])</i> .....	187
<i>FIGURE 127. ANALYSES THERMOMECANIQUES DES MELANGES ABS/PC AVEC 0 MELANGEURS AVEC ET SANS ADDITION DE 2% D'ABS-G-AM DANS LA PHASE ABS OU LA PHASE PC</i> .....	188
<i>FIGURE 128. ANALYSES DMTA DES MULTICOUCHES ABS/PC 6 MELANGEURS AVEC PLUSIEURS PROPORTIONS D'ABS-G-MA INSEREES DANS L'ABS</i> .....	190
<i>FIGURE 129. ORIENTATION DU JONC ABS/PC DANS LES MORS DE LA DMTA</i> .....	191
<i>FIGURE 130. INFLUENCE DE L'ORIENTATION DU JONC DANS LES MORS DE DMTA SUR LE PIC INTERMEDIAIRE SUR LES TRICOUCHES ABS/(PC + ABS-G-AM 2%)</i> .....	191
<i>FIGURE 131. ÉVOLUTION DU PIC INTERMEDIAIRE SUR DES TRICOUCHES D'ABS ET DE PC FAITS PAR COMPRESSION SOUS LA FORME ABS/PC/ABS ET PC/ABS/PC</i> .....	192
<i>FIGURE 132. INFLUENCE DE L'ORIENTATION DU MATERIAU TRICOUCHE ABS/PC/ABS REALISE PAR PRESSE SUR LE TAN DELTA</i> .....	193
<i>FIGURE 133. MICROGRAPHIES DU MELANGE 0M – COUPES TRANSVERSE ET LONGITUDINALE NON COMPATIBILISE (A GAUCHE) ET COMPATIBILISE (DROITE)</i> .....	196
<i>FIGURE 134. COMPARAISON DE <math>D_{MAX}</math> ET <math>D_{MIN}</math> ENTRE LES DEUX MELANGES, 0M NON COMPATIBILISE ET 0M COMPATIBILISE, DANS LES SENS TRANSVERSE ET LONGITUDINAL</i> .....	196
<i>FIGURE 135. DISTRIBUTION DES SURFACES DES PARTICULES DANS LES ECHANTILLONS CM 3M ET CM 3MG – VUE EN COUPE</i> .....	197
<i>FIGURE 136. MICROGRAPHIES DU MELANGE 10M – COUPES TRANSVERSE ET LONGITUDINALE NON COMPATIBILISE (A GAUCHE) ET COMPATIBILISE (DROITE)</i> .....	198
<i>FIGURE 137. RESISTANCE AU CHOC CHARPY D'EPROUVETTES ENTAILLEES SUR LES MELANGES COMPATIBILISES</i> .....	199

## *Introduction générale*

# Introduction générale

## Contexte socio-économique

La France produit chaque année entre 700 et 800 millions de tonnes de déchets, toutes catégories confondues (déchets produits par les ménages, les artisans, les commerçants, les entreprises, les agriculteurs ou les collectivités). Par exemple, la Figure 1 montre l'évolution de la production d'ordures ménagères par habitant de 1960 à 2009. Il apparaît que les nouveaux modes de consommation et la diffusion généralisée de nouvelles technologies (voiture, ordinateurs, écrans, téléphones portables, ...) ont conduit au doublement de la production des ordures ménagères en 50 ans [1]. Le coût de la dépense nationale de gestion des déchets est estimé à 14 milliards d'euros en 2009 dont plus de 12,5 milliards d'euros pour les activités de services (collecte et traitement). De plus, malgré un contexte économique globalement défavorable ces dernières années, le chiffre d'affaires des services liés à la collecte et au traitement des déchets est de plus de 5 milliards d'euros, en hausse régulière annuelle de 2% [2].

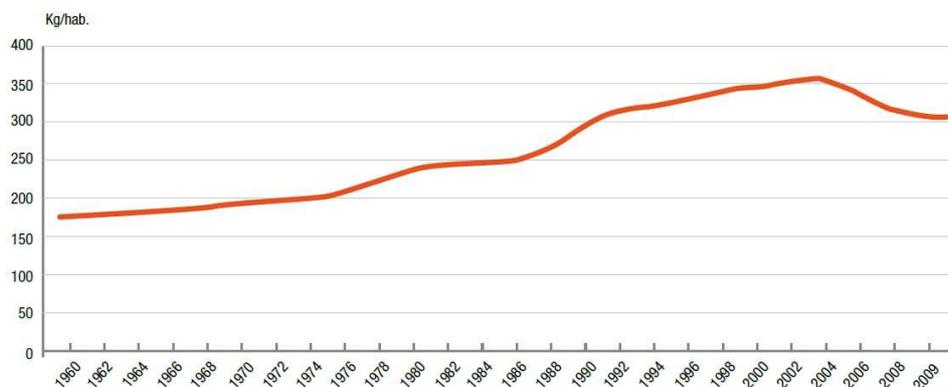


Figure 1. Evolution de la production d'ordures ménagères par habitant entre 1960 et 2009 [1]

Avec la mise en place de nouvelles réglementations imposant des objectifs de recyclage élevés, et l'augmentation des cours du pétrole, le recyclage des matières plastiques devient plus que jamais d'actualité. De tous les matériaux, le plastique est en effet celui dont la progression mondiale a été la plus rapide. Sa production a presque doublé entre 1980 et 1995 et sa part dans les équipements n'a cessé de croître. Parallèlement, les plastiques restent les matériaux les moins recyclés.

La consommation de matières plastiques dans les produits DEEE (Déchets des équipements électriques et électroniques) a augmenté de 25% ces cinq dernières années. En 2012, 609 millions d'EEE ont été mis sur le marché en France, pour un poids de 1,60 million de tonnes. Sur cette quantité, 471 000 tonnes ont été collectées, dont 463 600 tonnes ont été traitées (446 100 tonnes de DEE ménagers contre 17 500 tonnes professionnels). Finalement, 358 200 tonnes ont été recyclées, ce qui correspond à 78% des déchets ménagers traités contre 50% des déchets professionnels [3]. Ces chiffres montrent l'importance d'améliorer la collecte et les méthodes de recyclage.

Ceci est d'autant plus vrai que les DEEE sont soumis à de fortes contraintes légales en matière de recyclage. Une directive européenne [4], dite « directive DEEE », parue durant l'été 2005 impose aux producteurs de DEEE (Déchets Equipements Electriques et Electroniques) de valoriser à 80% (en masse) leurs produits au 31 décembre 2006 et de les recycler à 70%. Cette directive a subi une refonte en 2012 [5], afin de mieux prendre en compte les spécificités de la filière et fixer des objectifs de recyclage et valorisation plus ambitieux (objectifs augmentés de 5% à partir d'août 2015). Avec ces directives, transposées au droit français en 2005 et 2014, le producteur est désormais responsable du produit en fin de vie. Il doit assurer le financement de toutes les étapes : collecte, traitement, valorisation, élimination. Ainsi, pour toutes ventes de nouveaux produits, les responsabilités techniques et financières de l'élimination des DEEE sont définies contractuellement. Le producteur impute sur son prix de vente le coût du recyclage et le consommateur peut, de son côté, exiger une traçabilité du produit.

Notons que d'autres secteurs liés aux matières plastiques sont aussi soumis à de fortes contraintes légales en matière de recyclage. Par exemple dans le secteur automobile, le marquage des pièces plastiques en vue d'une valorisation matière est rendu obligatoire par la directive européenne sur les VHU (Véhicules Hors d'Usage). Il est clair que la valorisation des plastiques automobiles deviendra à court terme incontournable pour atteindre l'objectif des 95% en masse de valorisation fixé pour 2015. L'utilisation accrue de matières recyclées est la suite logique de cette valorisation. Dans un premier temps, elle concernera des pièces non visibles du véhicule pour ensuite s'intéresser à des pièces plus exposées aux contraintes mécaniques ou au vieillissement.

## Contexte scientifique

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du laboratoire P-2AM (Propriétés et Architecture des Alliages et Mélanges, EA 4626) du CNAM, spécialisé dans la structuration des mélanges de polymères. Il faisait suite à un projet de recherche (2005-2007) financé par l'ADEME et porté par le CNAM qui visait à élaborer le savoir-faire nécessaire à la valorisation des polymères issus des DEEE en les mettant en œuvre par voie de mélange avec d'autres types de déchets de polymères, de manière à assurer leur réemploi "matière" dans les meilleures conditions technico-économiques.

Cette stratégie de valorisation des polymères par voie de mélange est particulièrement intéressante dans le cas des DEEE. En effet, les limites des technologies existantes de tri optique ou de séparation densimétrique des polymères issus de ces DEEE ne permettent pas de délivrer des fractions de composition parfaitement homogène. D'autre part parce que le réemploi matière direct de ces polymères dans la filière électrique/électronique d'origine sera rendu particulièrement difficile par la réglementation LSD (Directives 2002/95/CE et 2003/108/CE) applicable dès 2006 en raison de la présence d'ignifugeants bromés, et du risque de contamination par des métaux lourds.

Le projet s'articulait autour d'une démarche qui consistait :

- à identifier et à qualifier les sources de déchets de polymères disponibles provenant d'une part des DEEE et d'autre part des autres filières usuelles de recyclage.
- à sélectionner les combinaisons de polymères les plus intéressantes, en prenant en compte à la fois les problèmes techniques, d'hygiène et sécurité, et les aspects économiques de l'opération.
- à mener à bien successivement à l'échelle laboratoire puis à l'échelle pilote la réalisation et l'évaluation de ces mélanges.
- à valider la faisabilité du projet à l'échelle pré-industrielle (lots de plusieurs tonnes).

Pour mener à bien ces objectifs, le projet a bénéficié d'un consortium de partenaires aux compétences complémentaires et composé du CNAM (initiateur et porteur du projet), du CRITT Polymères Picardie, de l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques), ainsi que la société PMG.

Le projet a permis de mettre en évidence un intérêt certain à recycler les DEEE, et plus particulièrement l'ABS de ces DEEE. Les démanteleurs de déchets (tels que Véolia, SITA, ...), notamment ceux qui démantèlent les capotages d'écran d'ordinateurs pour en extraire les

substances toxiques, n'ont pas d'autres solutions aujourd'hui que de vendre leur matière en Asie. Il y aurait donc intérêt à fournir un recycleur pour créer des mélanges à base d'ABS aux propriétés optimisées. Le projet a montré la difficulté de trouver des sources de déchets d'ABS fiables et reproductibles. Nous avons donc travaillé essentiellement avec de l'ABS vierge.

Les travaux menés au Cnam ont porté sur deux mélanges d'intérêt (ABS-PA et ABS-PC), et sur deux procédés de mise en œuvre permettant d'obtenir des morphologies de mélange différentes. La technique classique d'extrusion bi-vis a conduit à des structures finement dispersées de type nodulaire alors que le procédé de mélangeage par coextrusion, développé au sein de l'équipe P2-AM du Cnam a permis de favoriser la formation de structure lamellaire ou fibrillaire. L'objectif scientifique, en filigrane de ce projet, portait déjà sur l'amélioration de propriétés des mélanges (en particulier tenue thermique) liée à la structuration en morphologies allongées (fibrilles et/ou lamelles).

Malgré une difficulté à obtenir des morphologies allongées pour les mélanges ABS/PC (vierge ou recyclé), ceux-ci ont présenté des propriétés de tenue au choc acceptable, sans l'utilisation de compatibilisant. En revanche, les propriétés des mélanges ABS/PA ont été plutôt décevantes, malgré une structuration réussie, ce qui s'explique certainement par une absence totale de compatibilité. Il est ressorti donc que le mélange le plus intéressant aux niveaux techniques et économiques est le mélange ABS-PC avec introduction de PC vierge ou recyclé issu du recyclage de CD et ce, quelque soit le procédé de transformation retenu.

Ce travail de thèse a débuté après la fin de ce projet ADEME et a ainsi pu bénéficier de ses résultats préliminaires et de l'expérience acquise lors du projet. Tout en restant attaché au contexte du recyclage des DEEE, ce travail a cherché à se concentrer sur des problématiques plus « amont », en cohérence avec la démarche scientifique de structuration de la matière en vue de l'obtention de propriétés spécifiques développée au sein de l'équipe P-2AM. Ce travail s'est ainsi fixé pour objectif de mieux comprendre les mécanismes contrôlant l'établissement de morphologies de mélanges ABS/PC et leur lien avec les propriétés finales du polymère. En particulier, il proposera différents outils et approches pour obtenir des morphologies d'ABS/PC structurés, par exemple sous forme de fibrilles et/ou lamelles. Afin de s'affranchir de toutes les difficultés liées aux matières recyclées, ce travail se limitera à l'emploi de polymères vierges.

Ce mémoire de thèse, composé de quatre chapitres, débute par une étude bibliographique. Après quelques généralités sur le recyclage des polymères et des DEEE, cette étude a pour but de dégager les principaux résultats issus des nombreux travaux sur les mélanges ABS/PC. La dernière partie de ce chapitre sera consacrée à un état de l'art sur la démarche de structuration des mélanges de polymères et des outils développés.

Le deuxième chapitre présente les matériaux employés dans l'étude (ABS vierge et PC vierge), ainsi que les outils de structuration utilisés. L'intégralité des protocoles expérimentaux suivis et des méthodes de caractérisation utilisés lors de ces travaux de thèse sont également exposés dans ce chapitre.

Dans le troisième chapitre, sont présentés les résultats obtenus sur les mélanges structurés d'ABS/PC. Le lien entre la morphologie de mélanges et les propriétés (essentiellement mécaniques) sera particulièrement scruté dans cette partie.

Enfin, une étude de compatibilisation de ce mélange par greffage d'anhydride maléique sur l'ABS est détaillée dans le quatrième chapitre de la thèse. L'incidence de ce greffage sur les morphologies créées et sur les propriétés sera soigneusement discutée.

*Chapitre I*  
*Étude Bibliographique*

# **Chapitre I. Étude Bibliographique**

Ce chapitre bibliographique se décompose en quatre parties. Dans un premier temps, nous rappelons quelques données générales sur le recyclage des polymères, les approches et les techniques de valorisation des déchets polymères. La deuxième partie porte plus spécifiquement sur les DEEE, leurs techniques de valorisation et les travaux existant dans ce domaine. Dans la troisième partie, nous nous intéressons aux nombreux travaux sur les mélanges ABS/PC, leurs propriétés et leur mise en œuvre. Enfin, la dernière partie est consacrée aux techniques de structuration des mélanges de polymères, démarche utilisée dans le cadre de ces travaux pour améliorer les propriétés des mélanges et proposer une voie potentielle de valorisation des DEEE.

## **I.1- Généralités sur le recyclage des polymères et des DEEE**

### **I.1.1- Le recyclage des déchets plastiques**

Les polymères sont de très loin les matériaux les moins recyclés. Les récents bilans proposés par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) indiquent que le taux global d'utilisation de Matières Premières de Recyclage (MPR) en France des plastiques était en 2008 de l'ordre de 5% (de la production totale), très en dessous des autres matériaux, comme l'indique la Figure 2 [6]. Les données plus récentes ont montré que ces chiffres n'ont quasiment pas évolué durant cette dernière décennie [7].

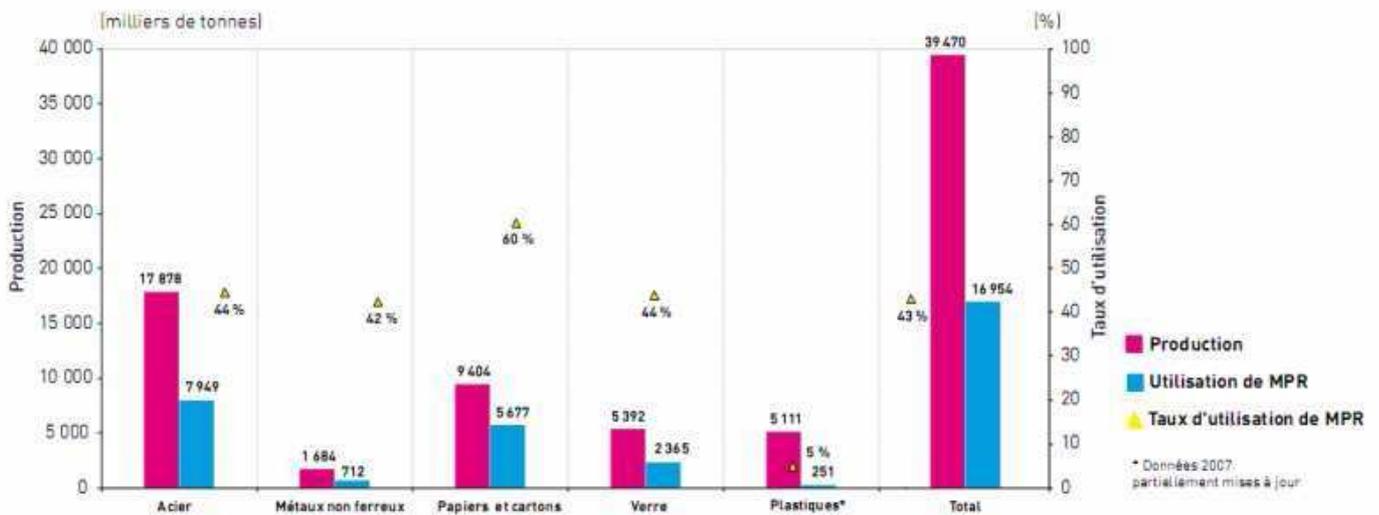


Figure 2. Utilisation de matières premières de recyclage dans l'industrie primaire de France, d'après [6]

Ce faible taux s'explique par des difficultés intrinsèques aux matières plastiques elles-mêmes ainsi qu'aux procédés de recyclage des plastiques [8]. Les plastiques présentent en effet des compositions très hétérogènes et sont rarement composés d'un homopolymère : ajout d'additifs, charges, mélanges de polymères, grades différents... La contamination des déchets, la difficulté pour collecter, trier et identifier les déchets plastiques, la grande dispersion dans les usages et les grandes variétés de polymères et de grades sont autant de paramètres qui rendent le recyclage des matières plastiques complexes et coûteux.

Il est difficile de se faire une idée précise des chiffres du recyclage et des différentes voies de valorisation des plastiques, tant les données sont encore peu nombreuses et dispersées, les termes ambigus, parfois contradictoires. Néanmoins, d'après Siddique et al. [9] qui se réfèrent à des données de 2003, 80% des déchets plastiques aux USA sont mis en décharge, 8% incinérés et 7% recyclés. Le pourcentage de déchets plastiques recyclés est passé à 9% en 2012, d'après le site de l'Agence de Protection Environnementale (EPA) [10]. Des données fournies par l'ADEME sur l'élimination et la valorisation des déchets plastiques en Europe en 2011 font état de 41% de déchets mis en décharge, 34% valorisés énergétiquement et 25% recyclés [11]. Dans tous les cas, le pourcentage de déchets recyclés est faible et son augmentation représente un véritable enjeu sociétal, technologique et scientifique.

## *Les différentes méthodes de valorisation des déchets plastiques*

Al-Salem et al. [12] distinguent quatre voies de recyclage et de valorisation des déchets plastiques ('plastic solid waste (PSA)').

Le recyclage primaire consiste à « ré-introduire » directement, sans modification quelconque, dans les procédés de mise en œuvre des rebuts, résidus du procédé ou des déchets, à hauteur le plus souvent de 10 à 20% de déchets. Ce recyclage concerne essentiellement les déchets industriels et est généralement directement effectué par le transformateur (dans 95% des cas, d'après [13]). Plus rarement, le recyclage primaire concerne des déchets plastiques ménagers, qui posent néanmoins le problème de la collecte, du tri et de la décontamination.

On désigne par recyclage secondaire, ou recyclage mécanique, l'ensemble des méthodes de valorisation des déchets plastiques qui consiste à récupérer, puis broyer mécaniquement les déchets en vue de les réutiliser dans des procédés pour fabriquer de nouvelles pièces. Ce recyclage suppose des étapes de collecte, tri et décontamination particulièrement délicates pour les déchets ménagers. Ce recyclage est limité également par les phénomènes de dégradation des polymères, qui conduisent à des détériorations substantielles et rapides de propriétés.

Le recyclage tertiaire, ou recyclage chimique, se réfère aux technologies développées pour convertir les plastiques en molécules plus petites, généralement des liquides ou des gaz, qui vont servir de base à la production de nouveaux produits pétrochimiques ou plastiques. Les processus mis en œuvre sont typiquement la pyrolyse, l'hydrogénation, le craquage, la solvololyse, la dépolymérisation directe (glycolyse, méthanolyse). Récemment, une attention particulière s'est portée sur le recyclage chimique, comme outil de production de combustibles à partir de déchets plastiques. Ces techniques ont été particulièrement efficaces et utilisées sur des PET et certains polyamides (PA 6 et PA 66). Le principal avantage de cette technique de recyclage réside dans la possibilité de traiter des systèmes à base de polymères hétérogènes et contaminés.

Enfin, le recyclage quaternaire, autrement désigné par valorisation énergétique, consiste à traiter les déchets par incinération pour récupérer de l'énergie sous forme de chaleur, vapeur ou électricité. Cette solution est considérée aujourd'hui en dernière instance, lorsque les autres voies de valorisation sont considérées comme non-viables économiquement. Les principales limitations de cette technique de recyclage découlent des dégagements toxiques qui émanent des plastiques lors de leur combustion.

## *Le recyclage mécanique*

Parmi les techniques de recyclage et les voies de valorisation exposées ci-dessus, notre intérêt se porte sur le recyclage mécanique. Cette technique de recyclage, bien que difficile à mettre en œuvre et souvent coûteuse (voir l'étude de Rebeiz and Craft [14] pour un détail des contraintes économiques et techniques), répond de façon satisfaisante à la question des déchets plastiques, dans la mesure où elle permet de réduire la quantité de déchets à enfouir, d'économiser des ressources fossiles et de faire des gains d'énergie [9]. Une étude récente, fondée sur des analyses de cycles de vie, a en effet montré que cette technique était généralement préférée aux autres en terme de coût énergétique globale et d'émission de gaz à effet de serre [15]. Des efforts doivent donc être poursuivis pour développer et améliorer cette technique de recyclage.

Pour mettre en œuvre une approche de recyclage mécanique, il est nécessaire au préalable de procéder à des étapes de décontamination et de tri. Un premier niveau de tri consiste à séparer les déchets plastiques des autres types de déchet. Un deuxième niveau plus fin a pour but de séparer les polymères selon leur nature. Si de nombreuses méthodes ont été développées et proposées pour trier et séparer les polymères, souvent basées sur les différences de propriétés physiques des matériaux (densité, conductivité électrique, susceptibilité magnétique, couleur, ...) (voir par exemple les revues de Al-Salem et al. [12] et de Drain et al. [16]), ces méthodes sont souvent coûteuses et peuvent parfois s'avérer inefficaces à séparer totalement les polymères, par types. Dans ce cas, il est classique de procéder à un recyclage sous forme de mélanges, contenant deux produits ou plus de polymères de nature, de grades ou de formulations différents (la littérature utilise ici le terme générique de 'polymer mixtures'). Dans ce dernier cas de figure, la solution la plus naturelle et la plus économique consisterait à créer des mélanges de polymères dans des proportions obtenues directement dans les sources de déchets.

Le recyclage mécanique se heurte également au fait que les polymères soient sensibles à la dégradation et que, contrairement à d'autres matériaux comme les métaux ou le verre, les polymères subissent des modifications chimiques importantes lors de leur mise en œuvre et/ou leur utilisation. Les mécanismes de dégradation varient selon les produits et les sollicitations mises en jeu pendant la transformation ou l'utilisation des plastiques, et ils entraînent des dégradations de propriétés physiques et mécaniques importantes [17-19], liées généralement à une diminution de la masse molaire. Par exemple, l'effet dégradant d'étapes

répétées de mise en œuvre sur des polyoléfinés recyclés fait l'objet de nombreuses études depuis longtemps [20-24].

Concernant les mélanges de polymères, dans la très grande majorité des cas, les produits fabriqués présentent des propriétés mécaniques dégradés par rapport aux composants initiaux pris séparément. Cela s'explique par le fait que les polymères sont généralement immiscibles, ce qui entraîne une séparation de phases dans le mélange, la création d'interface entre les domaines du mélange avec des adhésions interfaciales mauvaises.

Il faut enfin souligner que la plupart des polymères recyclés contient de nombreuses impuretés [25, 26], qui sont soit structurales (liées à l'humidité pendant la mise en œuvre, au vieillissement thermique et/ou photochimique pendant l'usage du matériau ...) soit des corps étrangers (additifs, saletés, ...), présents généralement en concentrations faibles. Ces impuretés détériorent encore les propriétés mécaniques du matériau recyclé et peuvent, de plus, exacerber les mécanismes de dégradation évoqués plus haut.

### ***Les stratégies de revalorisation des polymères recyclés***

Il apparaît donc que les matériaux recyclés obtenus présentent des propriétés dégradées, qu'ils soient recyclés seuls ou en mélanges. Par conséquent, pour rendre viable le recyclage mécanique, différentes stratégies de revalorisation ('upgrading') des propriétés des matériaux recyclés ont été proposées et sont recensées dans la revue de Vilaplana et Karlsson [27].

La technique de restabilisation ('restabilisation') ne permet pas d'améliorer à proprement parler les propriétés des polymères recyclés, mais empêche, ou ralentit plutôt, leur dégradation ultérieure. Elle consiste à rajouter des stabilisants (thermiques, UV, mise en œuvre ...) qui auront pour effet de « rajeunir » les matériaux recyclés et/ou d'empêcher leur dégradation lors d'étapes de transformation ultérieures. Cette technique s'est fortement développée au début des années 90 et, en 1995, deux revues de l'état de l'art dans ce domaine paraissent (Pospisil et al. [26] et Pfaender et al. [28]). Les équipes de Tsenoglou (Grèce) et de Pfaender (Allemagne) ont continué à travailler sur cette technique en l'appliquant à plusieurs polymères recyclés comme les polyoléfinés [29].

Le concept de reconstruction ('rebuilding'), proposé par l'équipe de la Mantia [30, 31], prolonge celui de la stabilisation et propose de modifier la structure chimique du polymère recyclé, de façon à améliorer ses propriétés. Il s'agit donc d'incorporer certains additifs chimiques pendant le recyclage mécanique, typiquement des générateurs de radicaux libres, susceptibles d'induire des branchements moléculaires, des réactions de réticulation, et donc

d'augmenter les masses molaires et d'améliorer ainsi les propriétés mécaniques. Cette stratégie a été appliquée avec succès par exemple sur le PE recyclé [32] et le PET recyclé, sur lequel des allongeurs de chaîne ont été greffés en extrusion réactive [33].

Une autre stratégie consiste à « doper » les propriétés des polymères recyclés en leur ajoutant des charges organiques [34] (fibres naturelles, cellulosiques ou autres charges organiques) ou inorganiques [35]. Comme dans tous les systèmes composites à base de polymères, la compatibilisation de la charge avec la matrice polymère est un point crucial pour les propriétés finales du composite. Les composites à matrices polymère recyclé et à charges naturelles ont connu un certain succès, dans la mesure où ils constituent des matériaux à faible impact environnemental [36]. Il est intéressant de noter que certaines études ont montré que des matrices polymères recyclés, du fait de la présence d'impuretés, pouvaient dans certains cas avoir une meilleure compatibilité avec les charges organiques et/ou réduire la reprise en eau de ces composites [37].

La dernière stratégie, largement étudiée, repose sur le concept de valorisation par mélange. Paul et al. [38], remarquant que les mélanges dont la composition était déterminée directement par les proportions des matières dans les gisements de déchets donnaient des propriétés fortement dégradées, proposent de modifier la composition du mélange et de le déplacer vers une zone de composition offrant de meilleures propriétés. Une façon relativement simple et classique de faire cela est de mélanger le polymère recyclé avec du polymère vierge, de façon à ajuster la composition [39]. C'est en particulier une méthode classique pour recycler les rebuts industriels.

Il faut souligner que l'objectif de la valorisation de déchets recyclés par voie de mélange a motivé de nombreuses recherches sur les mélanges, en particulier le lien entre composition et propriétés de mélanges. De manière à rendre l'étude plus facile et plus précise, il est classique de mener une étude préliminaire sur des polymères vierges (i.e. non recyclés) [38]. Cela permet en particulier de s'affranchir des problèmes de contamination et de dégradation, et d'éliminer l'étape de broyage et lavage, nécessaire avant la transformation des déchets recyclés. Néanmoins, il est clair que cela ne constitue qu'une première étape lors de laquelle l'objectif fixé en terme de propriétés doit absolument être atteint, et que ce succès ne garantit aucunement le succès ultime avec la matière recyclée.

Enfin, une stratégie très répandue pour améliorer les propriétés mécaniques de mélanges de polymères immiscibles demeure la compatibilisation [40]. Une procédure de compatibilisation efficace existe pour la plupart des couples de polymères et de nombreux mélanges compatibilisés de polymères sont commercialisés. Un agent de compatibilisation

peut être ajouté au mélange comme un troisième composant ou être créé in situ lors d'un procédé réactif. Le compatibilisant ajouté doit migrer à l'interface, réduire la tension interfaciale et la taille de la phase dispersée, et/ou augmenter l'adhésion interfaciale, contribuant à une amélioration des propriétés mécaniques. La compatibilisation de mélanges de déchets polymères est néanmoins plus complexe, car on a affaire à des polymères dégradés, et l'étape de compatibilisation doit être peu coûteuse et relativement simple [41].

De même que le recyclage a largement bénéficié du savoir-faire existant sur la compatibilisation des mélanges de polymères, les exigences et besoins du recyclage ont stimulé de nouvelles recherches et le développement de nouveaux compatibilisants. La revue complète de Vilaplana et al. [27] dresse une liste des compatibilisants (réactifs et non-réactifs) classiquement utilisés dans le recyclage de déchets polymères. Elle recense également les principales études portant sur la valorisation de déchets plastiques par voie « mélanges compatibilisés », en précisant la nature et la proportion des mélanges recyclés, le compatibilisant utilisé et le procédé de mélangeage.

Cette dernière stratégie de valorisation par voie de mélanges sera mise en œuvre dans le cadre de cette étude. Le paragraphe suivant, consacré au recyclage des déchets d'équipements électriques et électroniques, permettra d'identifier la nature et la composition des mélanges pertinents et économiquement viables.

### **I.1.2- Les DEEE et leur recyclage**

Dans les nombreux débats des dernières années portant sur l'impact environnemental et la gestion des déchets, les DEEE (déchets d'équipements électriques et électroniques) ont occupé une place importante [42]. Cela s'explique d'une part par la quantité croissante et la grande diversité des équipements électriques et électroniques (EEE) utilisées par la société moderne. Les évolutions rapides de la société ces 30 dernières années dans les modes de vie, de travail, de communication ont en effet fortement augmenté les EEE, qui, du fait d'une innovation sans cesse plus grande et d'une évolution rapide des technologies, deviennent très vite obsolètes. La gestion des DEEE est devenue un enjeu logistique, environnemental et sociétal majeur. Progressivement, les DEEE ont été reconnus comme une source de déchet distincte et importante parmi les nombreux déchets solides.

Parallèlement, une prise de conscience du caractère toxique de certains additifs présents dans les EEE (plomb, mercure, polychlorobiphényles,...), potentiellement dangereux pour l'homme et l'environnement en cas de mauvais traitements de déchets, s'est opérée. De nombreuses études scientifiques ont paru dans la première décennie du XXI<sup>ème</sup> siècle sur le recyclage des DEEE, motivées par des directives gouvernementales et des cas de contaminations sévères liées à des DEEE dans les pays émergents. Le grand public a été sensibilisé par des médiatisations de cas d'exportation illégale de DEEE des pays de l'OCDE vers l'Afrique, la Chine, l'Inde où ils sont démantelés et recyclés de manière peu contrôlée et peu sûre, et sont donc dangereux et nocifs pour l'homme.

Les publications portant sur les enjeux et les stratégies développées pour la gestion des DEEE ces dix dernières années ont été particulièrement nombreuses (voir par exemple les revues [43-45]). Il en ressort que devant la croissance du gisement, une prise de conscience s'est opérée dans les années 1990 et différentes politiques de gestion de ces déchets ont été initiées, conduisant en particulier aux directives européennes sur les DEEE et à l'établissement d'une filière à responsabilité élargie du producteur (EPR), détaillés plus bas. Kiddee et al. [44] abordent la question délicate des produits nocifs présents dans les DEEE, leur nature, leur quantité, leur niveau de toxicité, leur impact environnemental et sur la santé humaine. Les auteurs dressent également une synthèse de certains outils développés pour la gestion des DEEE dans différents pays : analyse de cycle de vie (LCA), analyse des flux de matières (MFA), analyse multicritères (MCA), filière à responsabilité élargie du producteur (EPR). A partir d'études de cas dans de nombreux pays des différents continents, Ongondo et al. [45] dégagent les tendances générales en termes de génération, traitement, prévention et régulation des déchets. Cette étude identifie et discute quatre priorités communes à tout le globe concernant les DEEE : la diminution des ressources, l'impact sur l'environnement et la santé, les stratégies de collecte des déchets, les considérations éthiques liées aux DEEE.

### *Quelques chiffres*

Le terme d'EEE, regroupe un grand nombre d'appareils aux dimensions et poids très variés [3] : machine à laver, téléphone portable, télévision, perceuse, distributeur automatique, thermomètre électronique, lampe, outil d'analyse, etc. Le marché de ces EEE a évolué de manière très rapide ces 30 dernières années et connaît depuis quelques années une stagnation, comme le montre la Figure 3. En effet, si la crise a induit une légère diminution de la production, celle-ci est compensée par l'apparition de nouveaux produits émergents (par

exemple, alors que le marché tactile était inexistant en 2008, les français possédaient 3,6 millions de tablettes et 15 millions de smartphones en 2012 [46]).

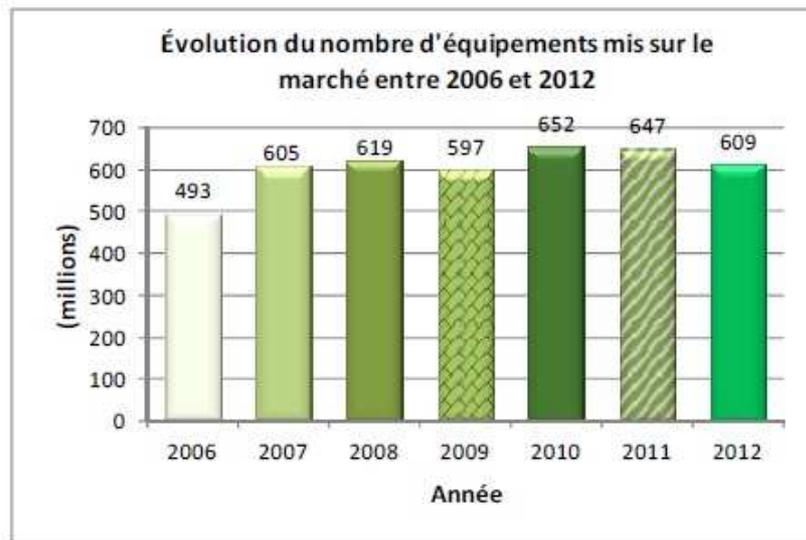


Figure 3. Évolution du nombre d'EEE mis sur le marché en France entre 2006- et 2012 [3]

Ainsi, d'après l'ADEME qui édite depuis 7 ans un rapport annuel sur les DEEE, 609 millions d'équipements ont été mis sur le marché français en 2012, représentant 1,60 million de tonnes d'EEE [3]. Ces déchets proviennent majoritairement (à 90 %) des équipements ménagers. A titre comparatif, l'Europe des 27 produit en moyenne 9 millions de tonnes d'EEE [47].

La collecte des DEEE a fortement augmenté ces dernières années : alors qu'en 2006, 20 milliers de tonnes seulement ont été collectés, ce chiffre est passé à 471 milliers en 2012 (dont 453 de déchets ménagers). Cette augmentation s'explique par la mise en place de la filière et les efforts de collecte des éco-organismes. Le tonnage total des DEEE traités en 2012 (464 milliers de tonnes) était légèrement inférieur au tonnage collecté. Le recyclage est le principal mode de traitement des DEEE (77%).

### ***Réglementation et mise en place d'une filière à responsabilité élargie du producteur (REP)***

Devant le flux croissant des déchets issus des EEE (croissance annuelle estimée à 2-3% par an), il a été décidé de mettre en œuvre une filière de gestion spécifique de ces déchets. Ces filières à responsabilité élargie du producteur (REP), promues par l'OCDE (Organisation pour la coopération et le développement économiques) dans les années 1990, sont fondées sur le

principe du « pollueur - payeur » selon lequel le producteur d'un produit est responsable de ce produit tout au long de son cycle de vie [1]. Ainsi, la filière de collecte et de recyclage des DEEE est opérationnelle en France depuis le 22 juillet 2005 pour les DEEE professionnels, et depuis le 15 novembre 2006 pour les DEEE ménagers [48]. Le décret du 20 juillet 2005 fait suite aux deux directives européennes (2002/96/CE et 2002/95/CE ROHS du 27 janvier 2003), qui portent respectivement sur la collecte sélective et le traitement de produits en fin de vie des DEEE et sur la restriction de l'utilisation de substances dangereuses dans les EEE, et les transpose en droit français. Ces directives ont été mises à jour en 2011 et 2012 et transposées en droit français en 2013 et 2014. Elles proposent une définition des DEEE et un classement en catégories (au nombre de 7), interdisent l'utilisation de substances dangereuses, fixent des objectifs de collecte (dès 2016, 45% du poids moyen des EEE mis sur le marché les trois dernières années) et des objectifs de recyclage et valorisation.

Des données sur la filière sont disponibles et régulièrement mises à jour sur le site du ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie [48]. Elles permettent d'avoir un état des lieux en ce qui concerne le gisement et le traitement de la filière.

Fin 2002, en réponse à la directive européenne relative aux DEEE, une plateforme européenne de recyclage (ERP : European Recycling Platform) a été créée. Une des missions de cette ERP est de « promouvoir des techniques de recyclage, innovantes, au meilleur coût » [49]. ERP France, éco-organisme agréé par les pouvoirs publics, a été créé en 2004. Il est chargé d'assurer, pour ses adhérents, l'enlèvement et le traitement des Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE). D'autres éco-organismes, agréés par l'Etat, ont été créés pour organiser au mieux la collecte et le recyclage de ces DEEE : Ecologic [50], Eco-systèmes [51], Recylum [52]...

### ***Composition des déchets DEEE***

Afin de maîtriser et d'ajuster aux mieux nos méthodes d'analyse, il est primordial de connaître les différents types de matériaux rencontrés dans les DEEE. Les DEEE sont très hétérogènes et complexes en termes de type, taille et forme des composants et matériaux [53]. Des campagnes de caractérisation sont menées par les éco-organismes pour connaître la composition des déchets traités. La Figure 4 montre que les métaux constituent la plus grande partie (50 % en masse) des matériaux présents dans les DEEE, suivis des polymères et du verre.

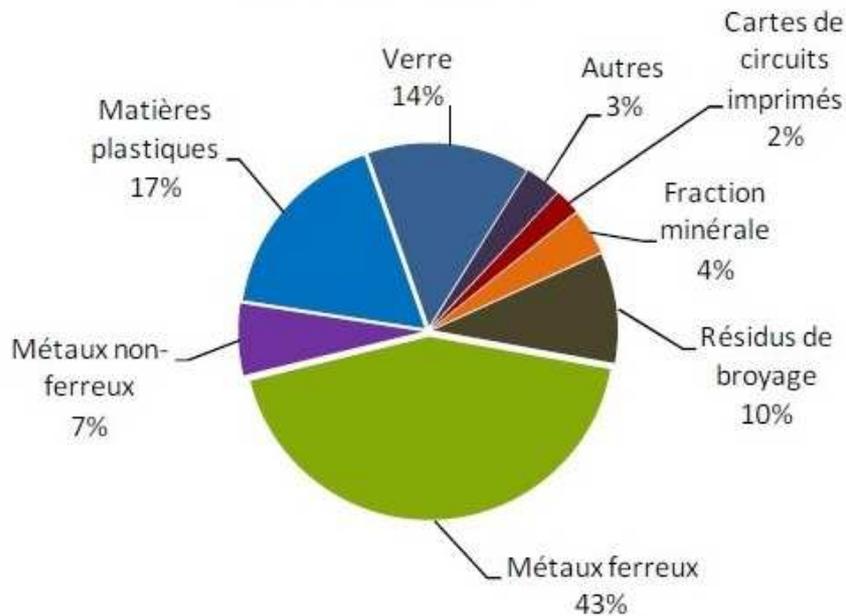


Figure 4. Composition (en masse) des DEEE traités (446 083 tonnes traitées) [3]

A cela il faut associer la répartition des DEEE par types de polymères. Cette répartition va dépendre fortement de la source des déchets, chaque EEE n'utilisant pas de façon majoritaire le même polymère. La Figure 5 propose deux répartitions issues de deux études (Ramesh et al. [54] et Ramesh Babu et al. [55]).

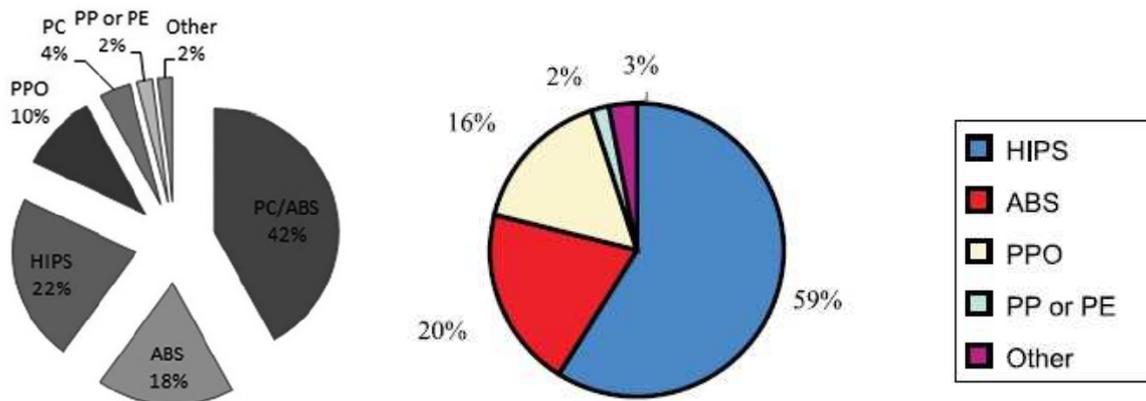


Figure 5. Répartition des DEEE par types de polymères ([54] et [55])

Il ressort que plus de 15 polymères ou mélanges de polymères composent ces DEEE, dont l'ABS, le HIPS, le PP, le PS, le SAN, le PU, le PA, les mélanges PC/ABS et HIPS/PPO.

Les deux polymères majoritaires sont le polystyrène choc (HIPS) et l'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS), utilisés pour leur propriété de résistance aux chocs. Le polyphénylène oxide (PPO) présente des propriétés intéressantes comme la résistance à la température, une bonne rigidité, une haute résistance au choc et au fluage.

### ***Recyclage des DEEE***

Ramesh et al. [54] insistent sur les difficultés du recyclage des polymères issus des DEEE. Tout d'abord, la diversité des polymères oblige à mettre en place des techniques pertinentes de séparation [56]. D'autre part, les polymères utilisés dans les DEEE sont chargés de nombreux additifs (organiques ou non-organiques), parfois dangereux, destinés à modifier et améliorer les propriétés des matières plastiques : couleur, températures de fusion, inflammabilité, densité ... Ces additifs peuvent être des pigments ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cd}$ ), des retardateurs de flamme (souvent des composés phosphorés ou halogénés) ou différents stabilisants ou plastifiants ( $\text{Ba}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$  et  $\text{Zn}$ , ou PCB ...) [57, 58]. Les retardateurs de flammes en particulier, indispensable du fait de l'utilisation domestique des DEEE, posent de gros problèmes de toxicité lorsqu'ils brûlent. De même, la directive Limitation des Substances Dangereuses dans les DEEE (LSD) applicable depuis 2006 révisée en 2011), limite l'utilisation du Cadmium à 100 pm, et les métaux lourds à 1000 pm. De ce fait, la réutilisation des DEEE est difficilement envisageable, et leur recyclage énergétique dans des incinérateurs ou leur enfouissement à proscrire [59].

La réutilisation de matière recyclée pure pose problème dans la mesure où cette technique exige une matière recyclée très pure, donc des moyens de tri extrêmement coûteux. De plus, les faibles quantités et l'irrégularité des gisements constituent un frein sérieux au recyclage de ces polymères issus des DEEE [59]. Enfin, de nombreuses études montrent des détériorations sérieuses des propriétés mécaniques, en particulier à cause de la dégradation par oxydation de la phase butadiène [60-65]. Dans ce contexte, la matière recyclée ne pourra être mise en concurrence avec la matière vierge. De façon générale, Klason et al. [66] soulignent la difficulté de recycler des polymères techniques. En effet, ayant des propriétés meilleures que les polymères de commodité, il n'y a pas de viabilité économique à produire des polymères techniques recyclés présentant de mauvaises propriétés, mécaniques en particulier. Les auteurs montrent qu'il est possible de valoriser l'ABS issu de déchets en le mélangeant avec d'autres polymères.

La solution envisagée de réemploi des DEEE qui semble donc la plus prometteuse est la voie mélange. Cette technique repose sur la combinaison de différents polymères recyclés issus des DEEE ou d'autres gisements comme l'automobile par exemple. Il est possible également d'envisager de « doper » les polymères recyclés, pour améliorer leurs propriétés, en les mélangeant avec de la matière vierge. Comme le préconise une étude menée pour l'ADEME [67], l'amélioration des performances mécaniques des plastiques recyclés issus des DEEE passe par l'optimisation des mélanges de polymère.

Etant donnée la nature des différents polymères composant les DEEE, les mélanges à envisager sont les deux suivants : ABS/HIPS et ABS/PC. Les perspectives offertes par les mélanges ABS/PC dans le contexte du recyclage des DEEE [60, 66, 68-73] semblent plus nombreuses que celles des mélanges ABS/HIPS [74]. Tarantili et al. [75] mènent une étude parallèle de ces deux mélanges envisageables dans le cadre du recyclage des DEEE. Ils observent en particulier que le mélange ABS/PC, bien qu'immiscible, présente un certain niveau de compatibilité, alors que dans le mélange ABS/HIPS, il existe une miscibilité totale entre le SAN de l'ABS et le HIPS. Alors que les propriétés des mélanges ABS/HIPS vont suivre un comportement typique de « loi des mélanges », les mélanges ABS et le PC, immiscibles, pourront présenter des effets synergiques et des propriétés améliorées du fait de la structuration de morphologie de mélanges, ce que nous allons explorer dans le cadre de ce travail.

Il est, de plus, important d'anticiper les enjeux futurs du recyclage pour estimer les évolutions de la consommation de polymères et ainsi mettre le doigt sur les gisements les plus importants à traiter. Ainsi, la consommation du mélange ABS/PC est passée d'une situation quasi-nulle il y a quelques années à une utilisation plus générale aujourd'hui [67]. Les ABS et PC, très présents dans les carcasses d'ordinateur, sont donc des polymères en constante augmentation dans les gisements des DEEE [76].

Enfin, une filière de recyclage uniquement pour le PC est économiquement peu viable dans la mesure où le PC se trouve en quantité faible dans les gisements de déchets [69]. Ainsi, son recyclage en mélange avec d'autres polymères, en particulier l'ABS, représente une solution unique de valorisation pour ce polymère technique.

### **I.1.3- Conclusion**

Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) ont connu une croissance importante ces dernières années. Cela s'explique essentiellement par une évolution rapide des technologies, qui rendent les EEE rapidement obsolètes et facilement accessibles à moindre coût au plus grand nombre de personnes. Malgré l'augmentation de la quantité de ces déchets et une prise de conscience générale de l'importance de leur gestion, ces gisements restent aujourd'hui largement inexploités. Pour ces déchets variés, composés de plusieurs matériaux, les étapes de collecte, démantèlement, tri, séparation en vue du recyclage sont complexes. La présence de substances nocives dans ces déchets rend le recyclage encore plus difficile. Finalement, les contraintes économiques liées à toutes ces difficultés empêchent l'émergence de filières de recyclage qui soient économiquement viables. Face à ces difficultés, des directives et des stratégies sont proposées par les acteurs politiques (en particulier les directives européennes de 2003 et 2011) pour réglementer la valorisation des déchets et leurs effets bénéfiques commencent peu à peu à se faire sentir. Dans ce contexte, il semble important que le milieu de la recherche scientifique se mobilise également pour trouver des voies de valorisation à ces DEEE.

Parmi les différentes solutions de recyclage possibles, celle qui consiste à mélanger de façon mécanique les polymères en vue d'obtenir des propriétés améliorées, semble raisonnable et prometteuse. En effet, les polymères issus des DEEE présentent des propriétés (mécaniques essentiellement) dégradées, du fait de dégradations pendant la mise en œuvre ou le cycle de vie. Il paraît indispensable, en vue d'un recyclage viable, d'arriver à « doper » (« upgrade ») leurs propriétés, en les mélangeant à d'autres polymères. Les deux polymères qui retiendront notre attention dans le cadre de cette étude sont l'ABS et le PC, deux polymères fortement présents dans les DEEE et dont la part est amenée probablement à croître dans les prochaines années. Notre étude se focalisera donc sur les mélanges ABS/PC, en vue de valoriser l'ABS et le PC issus des DEEE. Toutefois, notre approche, en cohérence avec les compétences et les thématiques scientifiques de l'équipe de recherche P-2AM du CNAM, va se limiter à travailler avec des matériaux vierges. Cela permettra de s'affranchir d'un certain nombre de difficultés, rencontrées et identifiées lors de l'étude préliminaire qu'a constitué le projet financé par l'ADEME, comme l'approvisionnement en matières recyclées, les mécanismes complexes de dégradation/vieillessement de ces polymères pendant la mise en

œuvre et/ou leur cycle de vie, les questions d'hygiène et sécurité liées à la présence d'additifs toxiques dans les produits recyclés. Malgré cela, dans le souci de coller au mieux à la réalité du contexte complexe des recyclages des polymères issus des DEEE, nous nous limiterons à des compositions de mélanges ABS/PC qui correspondent aux flux générés par les gisements de déchets. Les différentes études de composition ont montré que l'ABS était largement majoritaire par rapport au PC, c'est pourquoi nous nous intéresserons aux mélanges majoritairement composés d'ABS. Le paragraphe suivant est consacré entièrement aux mélanges ABS/PC en général, largement étudiés dans la littérature.

## I.2- Les mélanges ABS/PC

### I.2.1- Les composants du mélange

#### Acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS)

L'ABS est un terpolymère obtenu par copolymérisation de styrène, de butadiène et d'acrylonitrile. Il est composé de deux éléments essentiels : un copolymère d'acrylonitrile/styrène (SAN), qui constitue la matrice, et des nodules de caoutchouc (butadiène greffé de copolymères de styrène/acrylonitrile). La formule de l'ABS est donnée à la Figure 6.

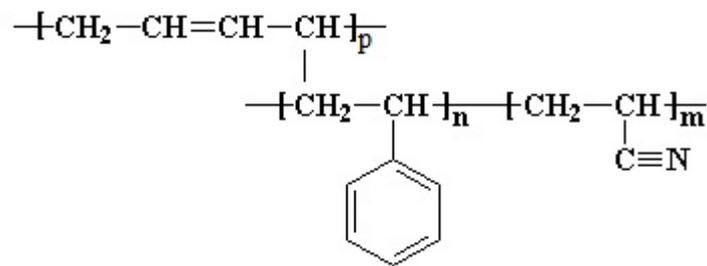


Figure 6. Formule de l'Acrylonitrile-butadiène-styrène [69]

Les greffons sur les nodules de butadiène assurent une bonne compatibilité avec la matrice, ce qui procure au polymère de bonnes propriétés mécaniques, en particulier une excellente résistance au choc. Avec le Polystyrène choc (HIPS) et les mélanges PVC/caoutchoucs nitriles, l'ABS devient historiquement le troisième membre d'une famille de polymères multiphasés, présentant une haute résistance au choc et constitués d'une matrice thermoplastique et d'une phase dispersée caoutchoutique [77].

On peut réduire les différentes techniques de synthèse de l'ABS à deux principales [68, 77-79], qui conduisent à des morphologies légèrement différentes. La première, dite *polymérisation en masse*, s'inspire de la synthèse du PS choc. Elle consiste à polymériser les monomères de styrène et acrylonitrile, dilués dans le latex d'élastomère non réticulé. A mesure que le copolymère styrène-acrylonitrile (SAN) se forme, une séparation de phase a lieu, suivie d'une inversion de phase lors de laquelle le SAN devient la phase matrice continue et du SAN est « piégé », sous forme d'inclusions, dans les particules de

polybutadiène. La quantité de caoutchouc qui peut être incorporée dans de l'ABS synthétisé de cette façon est limitée, du fait des effets de viscosité, à 18% en masse et les particules de caoutchouc résultant sont relativement larges (0,5 – 1  $\mu\text{m}$ ). La deuxième technique de synthèse, dite *par émulsion aqueuse*, contient deux étapes de polymérisation. Premièrement, le latex de butadiène est polymérisé et réticulé pour former le polybutadiène. Dans un deuxième temps, du styrène et de l'acrylonitrile sont polymérisés en présence de particules de polybutadiène pour former une matrice SAN et des nodules de caoutchoucs greffés SAN. Cette technique permet d'incorporer des quantités supérieures de caoutchouc et conduit à des nodules de tailles plus petites (typiquement 0,1 - 0,5  $\mu\text{m}$ ). La Figure 7 compare les morphologies de ces deux types d'ABS, telles qu'observées au microscope électronique à transmission (MET).

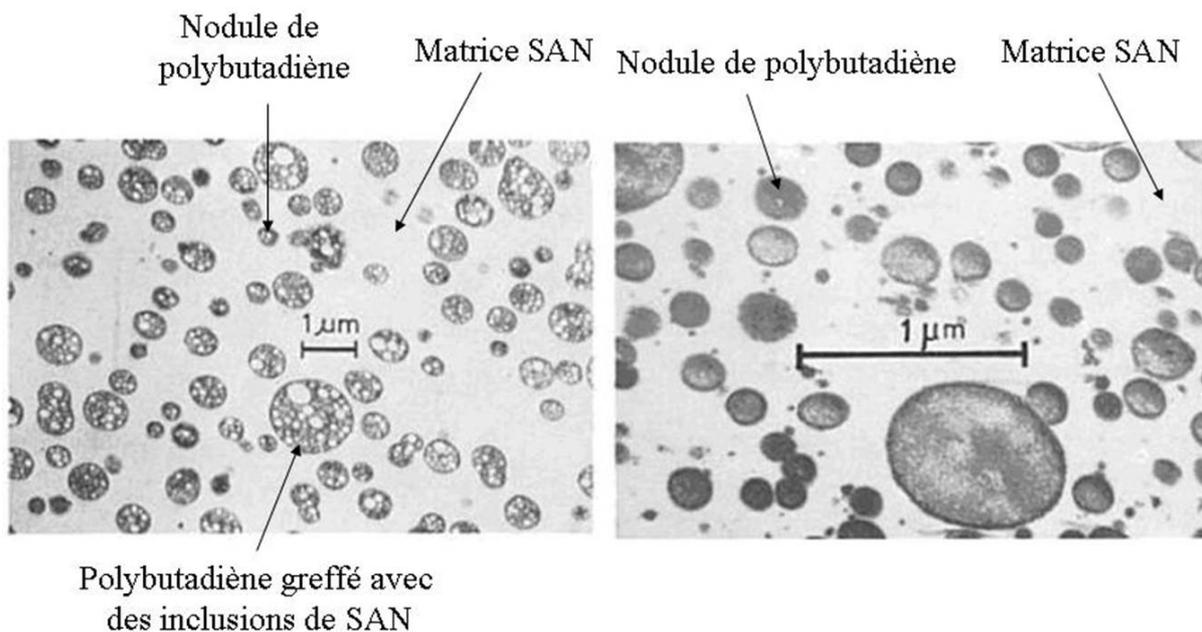


Figure 7. Morphologie observée au microscope électronique à transmission (MET) de deux ABS synthétisés selon deux techniques : polymérisation en masse (gauche) et par émulsion (droite) (d'après [68]).

Les propriétés et performances de l'ABS dépendent de nombreux paramètres, comme la taille et la distribution des nodules de caoutchouc, la densité de réticulation du caoutchouc, le niveau de greffage de SAN sur les nodules, le poids moléculaire et la distribution de la matrice de SAN. Ces points ne seront pas détaillés dans cette partie bibliographique (voir les différentes revues très complètes existantes [77, 79, 80]), dans la mesure où nous allons nous concentrer sur les propriétés des mélanges ABS/PC.

## Polycarbonate (PC)

Parmi les deux familles de polycarbonate, les aliphatiques et les aromatiques, les derniers sont les plus courants et les plus utilisés dans les mélanges commerciaux ABS/PC. Ils sont dérivés du bisphénol A et leur formule chimique est donnée sur la Figure 8.

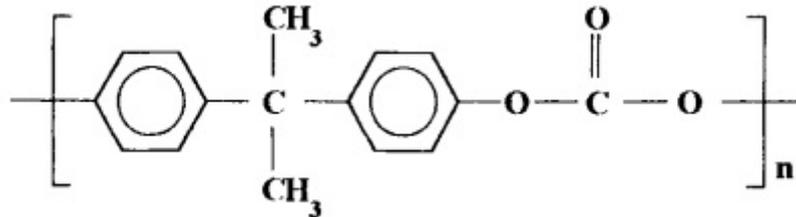


Figure 8. Formule chimique du polycarbonate

En dépit de son coût relativement élevé, qui le limite en termes d'application, le PC est réputé pour ses bonnes propriétés mécaniques et sa bonne stabilité thermique jusqu'à 400°C, température à laquelle commence la dégradation thermique. Par exemple, le PC sec peut rester pendant des heures à 300°C sans subir de dégradation.

Propriétés	Valeur moyenne	Norme
<b>Mécaniques</b>		
Résistance à la rupture (MPa)	65	ISO 527
Allongement à la rupture (%)	100	ISO 527
Module en traction (MPa)	2 350	ISO 527
Résistance à la flexion (MPa)	90	ISO 178
Module en flexion (MPa)	2 300	ISO 178
Dureté à l'empreinte (MPa)	95	ISO 2039-1
<b>Comportement au choc (Résistance au choc IZOD)</b>		
Entaillé (kJ/m <sup>2</sup> )	12	ISO 180
Non entaillé (kJ/m <sup>2</sup> )	NC	ISO 180
<b>Thermiques</b>		
Vicat B120 (°C)	140	ISO 306
HDT sous 1,81 MPa	122	ISO 75
HDT sous 0,45 MPa	133	ISO 75

Tableau 1. Caractéristiques mécaniques et thermiques des polycarbonates standards, d'après [81]

Le

Tableau 1 résume les propriétés mécaniques et thermiques d'un PC standard. Il apparaît qu'à l'état vitreux, le polycarbonate présente également une très bonne résistance au choc (surtout lorsqu'il est non entaillé), bien supérieure à d'autres polymères amorphes comme le PS et le PMMA. Cependant cette résistance au choc dépend fortement de la masse molaire du matériau et de l'entaille, comme le montre la Figure 9.

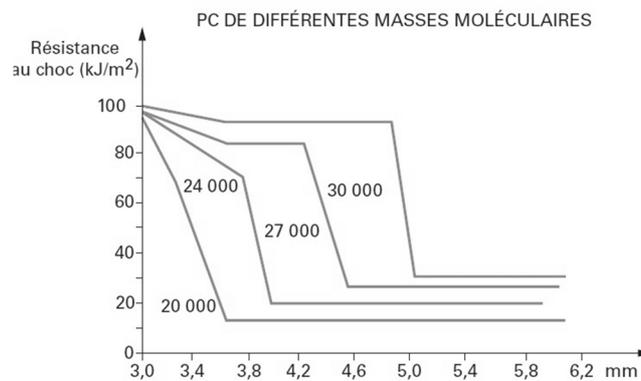


Figure 9. Résistance au choc (Izod) du Polycarbonate en fonction de la masse molaire et de l'épaisseur de l'entaille [81]

Plusieurs origines ont été proposées dans la littérature à cette bonne résistance au choc [82] : une température de transition  $\gamma$  à basse température (autour de  $-100^{\circ}\text{C}$ ), la présence de contraintes résiduelles liées à la mise en œuvre, un excès de volume libre.

## I.2.2- Les mélanges ABS/PC : liens structures - propriétés

### I.2.2.1- Généralités sur les mélanges ABS/PC et SAN/PC

Les premiers mélanges ABS/PC datent des années 1960 [83, 84], mais il a fallu dix ans pour atteindre une production importante à l'échelle industrielle de ces mélanges. De nombreux mélanges d'ABS/PC ont été commercialisés dès les années 1960 : Bayblend<sup>TM</sup>, Cycloy<sup>TM</sup>, Idemitsu<sup>TM</sup>, Iupilon<sup>TM</sup> ... Le succès commercial de tels mélanges s'explique par la combinaison intéressante de propriétés qu'offrent les mélanges, apportée par les deux composants, comme le résume le Tableau 2.

Comportement	PC	ABS
positif	<ul style="list-style-type: none"><li>- haute température de fléchissement sous charge (HDT)</li><li>- résistance mécanique</li><li>- ténacité (toughness) à faible T°</li><li>- transparence</li><li>- stabilité dimensionnelle</li><li>- propriétés électriques</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- faible coût</li><li>- processabilité</li><li>- tenue au choc</li><li>- sensibilité à l'entaille</li></ul>
négatif	<ul style="list-style-type: none"><li>- processabilité</li><li>- sensibilité à l'entaille</li><li>- fissuration sous contrainte</li><li>- résistance chimique</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- faible température de fléchissement sous charge (HDT)</li></ul>

Tableau 2. Comparaison des comportements qualitatifs des polymères ABS-PC, d'après [85]

Ainsi, les mélanges combinent la bonne faculté de mise en œuvre et le faible coût de l'ABS avec les bonnes propriétés mécaniques, tenue à la température du PC. Les mélanges commerciaux les plus répandus sont ceux pour lesquels l'ABS est minoritaire et constitue une phase dispersée dans le PC. Les propriétés recherchées alors sont clairement d'augmenter la ténacité du PC (très sensible à l'entaille) en rajoutant de l'ABS.

D'un point de vue scientifique, un fort intérêt s'est fait sentir dans les années 80-90 avec un nombre important de travaux destinés à mieux comprendre le lien entre la morphologie complexe de ces mélanges, la mise en œuvre et les propriétés d'usage, en premier lieu, mécaniques. Néanmoins, la morphologie des mélanges ABS/PC, formés de 4 constituants (PC, PS, PAN (polyacrylonitrile) et PB (polybutadiène)), est souvent très complexe à étudier. C'est la raison pour laquelle de nombreux travaux se sont intéressés dans un premier temps au mélange plus simple formé par le SAN et le PC, que l'on peut considérer d'une certaine façon comme le mélange précurseur et modèle du système plus complexe ABS/PC.

Si certains des résultats obtenus pour les mélanges PC/SAN peuvent être directement transposés aux mélanges PC/ABS, certains autres obtenus pour ces derniers mélanges sont souvent plus confus voire contradictoires. Plusieurs raisons peuvent expliquer cela :

- Tous les ABS utilisés sont des mélanges commerciaux et ont souvent des compositions (taux de AN/B/S) différentes,
- les mélanges ont été obtenus par des techniques et des outils différents (mélangeur de type Brabender, extrudeuse monovis ou bivis),
- de même, les échantillons testés ont été fabriqués de manières différentes (cast à partir de solution, thermocompression, injection, extrusion, ...),
- les matériaux de base (ABS et PC) ont des indices de fluidité différents (Melt Flow Index), ce qui implique une grande variété de ratio de viscosité et donc de morphologie de mélanges.

De même, en ce qui concerne les propriétés mécaniques et la résistance aux chocs, des tendances générales sont difficiles à dégager, étant donnée la diversité des conditions des essais : types d'essai (traction, flexion, choc Izod ou Charpy), types d'éprouvettes (non entaillées, entaillées, types d'entailles...).

Une étude systématique et rigoureuse des propriétés des mélanges ABS/PC a été entreprise dans le milieu des années 90 par une équipe italienne de l'Institut de recherche et technologie des matières plastiques de Naples. Cette étude a donné lieu à la publication de revues [85-87] sur les mélanges ABS/PC, dont nous ne reprendrons pas ici l'intégralité des conclusions. Nous concentrerons notre synthèse bibliographique sur trois aspects de ces mélanges : la miscibilité, les propriétés mécaniques et la morphologie de mélanges.

### **I.2.2.2- La miscibilité entre les constituants du mélange**

De nombreux auteurs ont mesuré par DSC les températures de transition vitreuse (T<sub>g</sub>) des deux composants du mélange : Greco et al. [86], Kim et al. [88], Santana et al. [89]. La

Figure 10 montre l'évolution de ces deux températures en fonction de la composition du mélange.

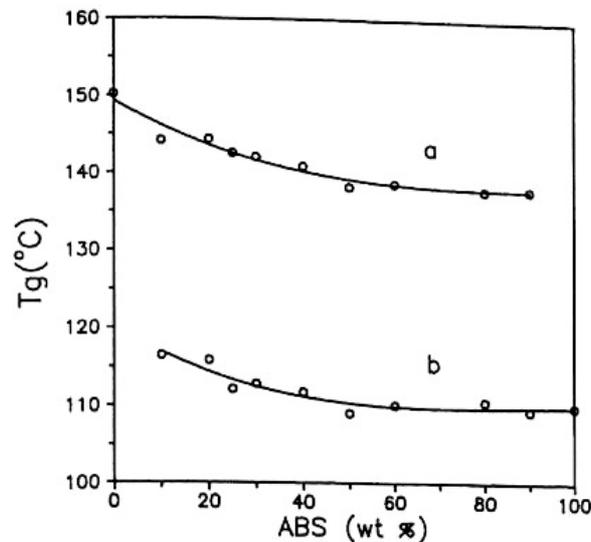


Figure 10. Variations des Tgs des deux constituants dans les mélanges ABS/PC [86] (a : PC et b : ABS)

Les Tgs des deux constituants purs sont : Tg (PC) = 150°C et Tg (ABS) = 110°C. Il apparaît que, à mesure que l'ABS est ajouté à du PC, la Tg de ce dernier connaît d'abord une décroissance monotone puis atteint une valeur plateau. La Tg de l'ABS connaît une évolution exactement contraire. Une évolution similaire a été observée sur les Tgs du mélange PC/SAN par plusieurs auteurs (dont Keitz et al. [90] et Callaghan et al. [91]), et a été expliquée par le fait que les espèces de faibles masses molaires contenues dans le SAN migraient vers le PC. Cette interprétation a été abondamment reprise pour le mélange ABS/PC. Ainsi, Greco et al. [86] supposent qu'une « interzone », i.e. une interphase, se crée entre l'ABS et le PC, dans laquelle existe un gradient de concentration en espèces de faibles masses molaires d'ABS. C'est le changement en concentration de cette zone qui provoque le décalage de Tg observé à mesure que la concentration en ABS du mélange augmente. Au-delà d'une certaine concentration, l'interphase se sature, ce qui explique la « valeur plateau » qu'atteint l'évolution de la Tg.

Une étude poussée sur la miscibilité des mélanges PC/SAN et PC/ABS menée par Kim et al. [88] a permis de quantifier les fractions massiques d'un composé qui ont migré dans l'autre. Il ressort que le SAN ou l'ABS se trouvant dans la phase riche en PC est en quantité plus importante que le PC se trouvant dans la phase riche en ABS.

Keitz et al. [90] ont mesuré l'adhésion interfaciale entre du PC et du SAN dans lequel ils font varier le taux d'AN. La mesure d'adhésion se fait à l'aide d'un test de mesure de résistance au cisaillement. Comme l'illustre la Figure 11, il apparaît clairement qu'un maximum d'adhésion est obtenu pour une composition d'AN dans le SAN autour de 25% en

masse. Comme le remarquent les auteurs, cette composition correspond à la composition azéotropique du copolymère styrène-acrylonitrile, souvent utilisée pour la synthèse ABS. Cette adhésion optimale entre du PC et du SAN contenant 25% d'AN serait suffisante pour conférer de bonnes propriétés mécaniques aux mélanges SAN/PC et expliquerait le fait qu'il n'y ait pas besoin de compatibilisant dans les mélanges ABS/PC.

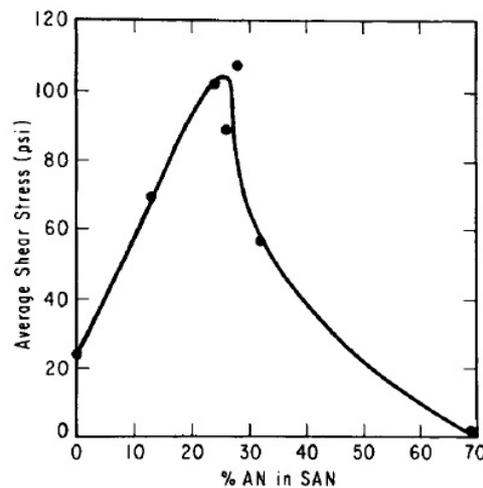


Figure 11. Contrainte de cisaillement mesurée sur un test de résistance au cisaillement d'un système PC-SAN en fonction du pourcentage d'AN dans le SAN [90]

Depuis, cet optimum d'interaction thermodynamique a été confirmé par de nombreuses études sur les mélanges PC/SAN et/ou PC/ABS [91-95]. Il s'agit avant tout d'études expérimentales et cet optimum est déduit à partir de mesures d'adhésion, de propriétés mécaniques, mais également d'observations de morphologies. Par exemple, Callaghan et al. [91] mesurent le diamètre moyen des particules de SAN dispersées dans la matrice PC, pour des mélanges PC/SAN (75/25%) préparés dans un mélangeur interne type Brabender et présentant différents taux d'AN. Ils montrent clairement (cf. Figure 12) que le diamètre est minimal pour un taux proche de 25% en masse. Ce résultat rejoint les observations de Quintens et al. [94] effectuées sur des mélanges PC/SAN (60/40) obtenus par injection, qui mettent en évidence de plus un optimum dans l'élongation à la rupture pour ce même taux de 25% d'AN dans le SAN.

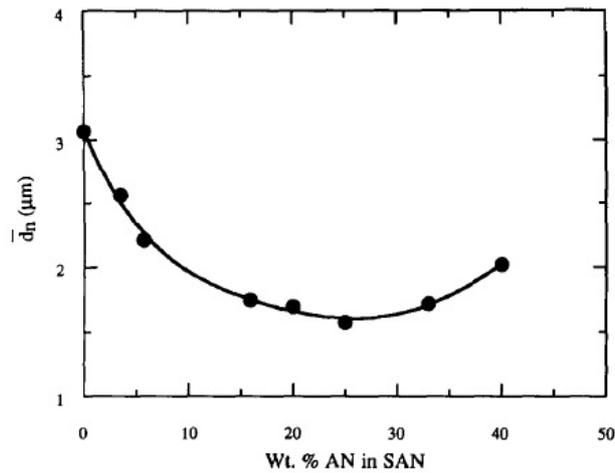


Figure 12. Evolution de la taille des particules de SAN dispersées dans du PC en fonction du taux d'AN dans le SAN [91]

Ces études expérimentales sont couplées et complétées par des approches plus théoriques, fondées sur la thermodynamique des mélanges. Ainsi, Quintens et al. [94], en se fondant sur la théorie du champ moyen développé par Helfand (voir par exemple [96]), calculent une épaisseur d'interface entre le PC et le SAN qu'ils trouvent maximale (de l'ordre de 200 nm) pour un taux de 24 % en masse d'AN (soit 37% mol d'AN) dans le copolymère SAN. Callaghan et al. [91] montrent que l'énergie d'interaction, calculée à l'aide des théories de Flory-Huggins [97, 98] et Sanchez Lacombe [99], est minimale autour d'un taux d'AN de 25-27%. Enfin, en se fondant sur la théorie de Helfand [96, 100], ces mêmes auteurs estiment la tension interfaciale et l'épaisseur interfaciale entre le PC et le SAN, en fonction du taux d'AN dans le SAN. Les prédictions mettent une fois de plus en avant l'existence d'un optimum entre 20 et 30 % d'AN (cf. Figure 13).

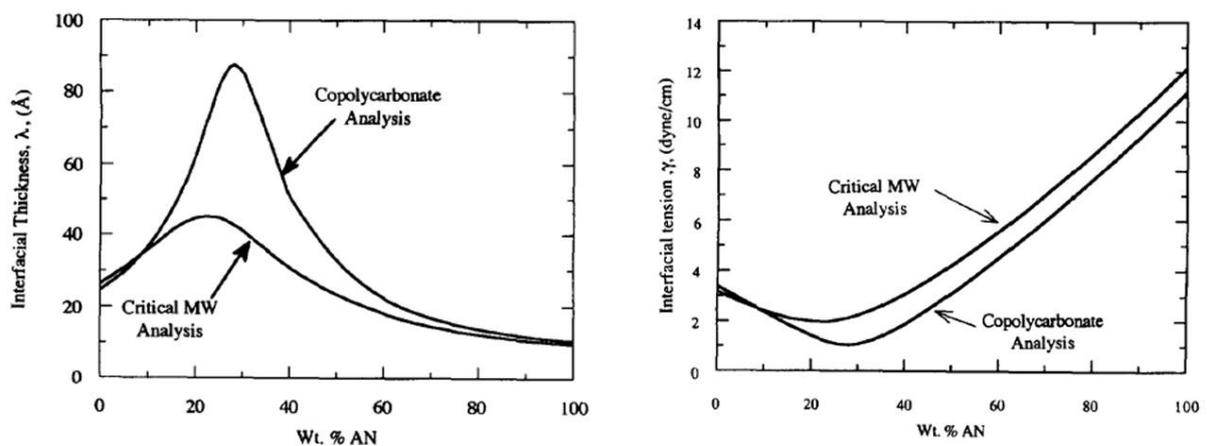


Figure 13. Valeurs prédites par la théorie de Helfand de l'épaisseur interfaciale et de la tension interfaciale du couple PC-SAN, en fonction du taux massique d'AN dans le SAN (d'après [91]).

Une mesure de la tension interfaciale entre le PC et le SAN est proposée par Watkins et al. [101]. Elle repose sur la méthode développée par Elemans et al. [102] pour mesurer la tension interfaciale entre deux polymères incompatibles, qui consiste à étudier la rupture d'un filament du premier polymère dispersé dans une matrice constituée par le deuxième polymère. Le maximum de miscibilité, correspondant au minimum de la valeur de tension interfaciale, est trouvé pour une composition de 15% d'AN, valeur légèrement inférieure aux 20-25% d'AN trouvés par les études précédentes.

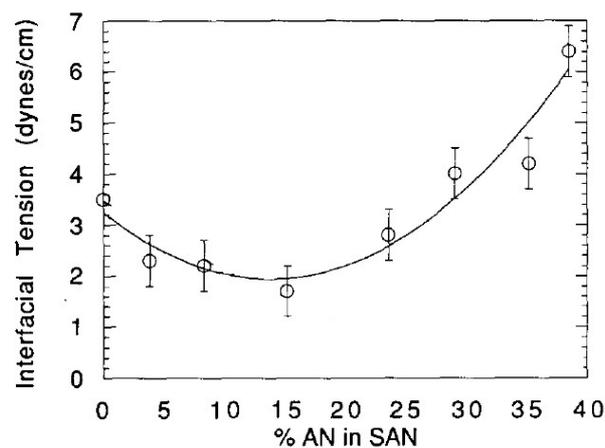


Figure 14. Tension interfaciale entre le PC et le SAN, mesurée par la technique de rupture de filament, pour différents taux d'AN dans le SAN (d'après [101]).

Ces résultats sur la miscibilité entre l'ABS et le PC montrent que, bien qu'étant immiscibles, ces deux polymères connaissent un niveau de compatibilité important, entre le SAN présent dans l'ABS et le PC. En particulier, il n'est pas nécessaire d'ajouter un additif pour compatibiliser ce mélange, dont les propriétés mécaniques, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, sont tout à fait satisfaisantes. Pour cette raison, le mélange ABS/PC a été désigné d'alliage, i.e. de « mélange compatibilisé », qui a connu un fort succès commercial. Toutefois, dans le contexte du recyclage en particulier, la question de la compatibilisation de ce mélange par ajout d'un agent compatibilisant a été posée et étudiée, ce que nous aborderons plus loin.

### I.2.2.3- Les propriétés mécaniques des mélanges ABS/PC

Parmi les propriétés mécaniques, nous nous limiterons dans le cadre de cette revue bibliographique aux comportements en traction et aux chocs de ces mélanges.

### *Les comportements au choc*

Dans l'ABS, des nodules de butadiène sont incluses dans la matrice fragile de SAN pour améliorer les propriétés au choc de ce dernier. Cette démarche d'ajout de « modifiants chocs » est classique (voir par exemple le PS choc) et le rôle de ces nodules de caoutchouc dispersés dans la matrice pour initier des microdéformations locales qui vont dissiper l'énergie et retarder la fracture du matériau est maintenant bien compris (voir par exemple [103]). La résistance au choc de l'ABS, qui mesure sa ténacité ou sa résilience, dépend dans une large mesure de sa teneur en butadiène (on parle d'ABS « mi-choc » pour des teneurs en butadiène entre 10 et 14% et d'ABS « superchoc » pour des teneurs supérieures à 18% [79]). Dans le cas du PC, on assiste à un comportement ambivalent puisque non entaillé, celui-ci présente une très bonne résistance au choc qui disparaît dès que l'éprouvette est entaillée [104]. Par exemple, Kinloch et al. [105] montrent que la ténacité du PC fortement entaillé est égale à 6% de la ténacité du PC faiblement entaillé. Dès lors, il est difficile de prévoir le comportement au choc des mélanges ABS/PC d'autant plus que la morphologie de ces mélanges est souvent complexe.

Notre but n'est pas de rentrer dans les détails des mécanismes de fracture de ces mélanges, sur lesquels quelques études complètes ont porté [104, 106-109], et qui sortiraient du cadre de ce travail. Il s'agira plutôt de dégager, à partir des nombreuses études expérimentales menées sur ces mélanges, des tendances qualitatives sur les propriétés de résilience. La comparaison directe et quantitative entre ces études est délicate et hasardeuse, dans la mesure où les tests utilisés pour mesurer la résilience sont très variés (Charpy ou Izod, entaillé ou non entaillé, normes ISO ou ASTM), ainsi que les unités de résilience et la façon de présenter les résultats.

L'équipe de Greco met en évidence un effet synergétique des propriétés au choc (choc Charpy) pour les mélanges avec une composition de 20-30% en poids d'ABS. En effet, comme le montre la Figure 15, pour ces compositions, la résistance au choc Charpy est multipliée par un facteur 5, passant d'une rupture fragile pour le PC pur à une rupture ductile pour les mélanges à faibles taux d'ABS. Les particules d'ABS constituent des zones de concentration de contraintes, induisant un mécanisme de déformation par bande de cisaillement.

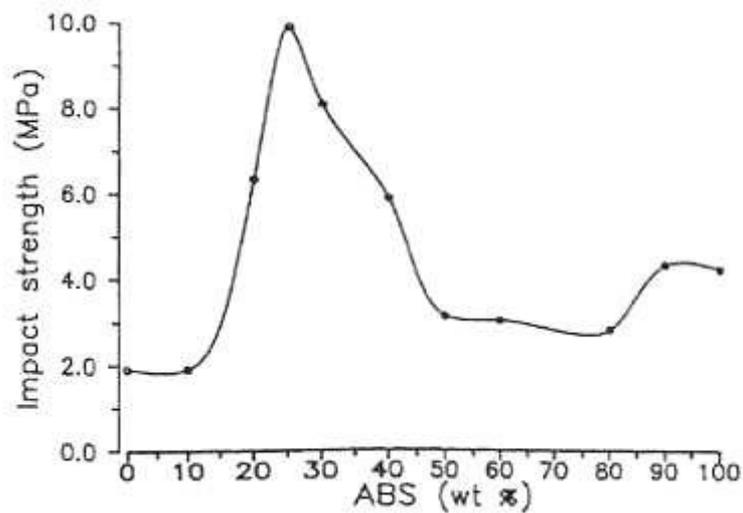


Figure 15. Résistance au choc Charpy en fonction de la composition du mélange [86]

Des tendances assez similaires sont observées par l'étude plus récente de Krache et al. [110]. Comme le montre la Figure 16, ils observent que le module d'Young suit une loi des mélanges alors que ce n'est pas le cas pour les propriétés de résistance au choc : les mélanges riches en ABS présentent une plus grande fragilité que l'ABS. Un effet synergétique particulièrement prononcé est observé pour la composition 90% de PC, pour laquelle la résistance au choc atteint presque 90 kJ/m<sup>2</sup>, ce qui s'explique par une forte interaction à cette composition.

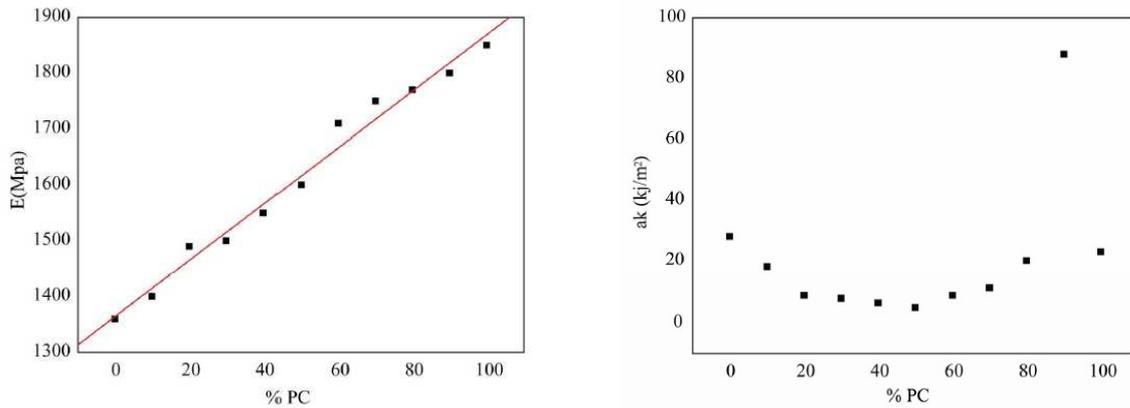


Figure 16. Modules d'Young et résistance au choc des mélanges ABS/PC en fonction de la composition des mélanges [110]

Chiang et al. [111] trouvent également, avec deux ABS qui se différencient par leur teneur en butadiène (GP-ABS : 19% de butadiène, HB-ABS : 32% de butadiène), une baisse de la résilience pour les mélanges riches en ABS et une amélioration pour les mélanges très riches en PC, avec une amélioration particulièrement prononcée pour l'ABS contenant un fort taux de butadiène, introduit à 10% dans le PC.

Barthes et al. [69, 70] montrent, pour les mélanges riches en ABS, que pour revenir au niveau de résilience de l'ABS, le mélange doit contenir au minimum 30-40% de PC. En effet, à ces taux de PC, la morphologie commence à être plus « organisée », avec une orientation privilégiée dans le sens de l'écoulement lors de l'injection, jusqu'à venir former une morphologie co-continue pour une composition 50%/50%. De façon générale, ces auteurs observent que, à composition égale, une morphologie présentant une structure allongée (type fibrilles ou lamelles) offre une meilleure résilience qu'une morphologie nodulaire.

La plupart des auteurs s'accordent donc sur le fait que rajouter du PC en petite quantité dans l'ABS est défavorable à la résistance aux chocs, alors que le rajout d'ABS en petite quantité dans du PC peut conduire à des effets synergétiques spectaculaires. Le rôle de la morphologie, dont Seelig et al. [104] pressentent l'influence potentielle sur les propriétés mécaniques, a été peu étudié. Seuls Barthes et al. préconisent une morphologie structurée allongée pour améliorer la résilience de ces mélanges.

### ***Les comportements en traction***

Suarez et al. [112] ont effectué la première étude complète des propriétés mécaniques (essais de traction et au choc Izod) des mélanges ABS/PC en fonction de la composition du mélange. Dans cette étude, les mélanges sont effectués dans une petite extrudeuse monovis de laboratoire (L/D=20). Deux types d'échantillons sont ensuite fabriqués : des films (épaisseur de 300  $\mu\text{m}$  environ, et de 60 mm de large) obtenus par extrusion directe dans une filière plate et des éprouvettes, injectées après granulation des mélanges. Les comportements mécaniques de ces deux types d'échantillons sont globalement similaires.

L'évolution du module d'Young et de la contrainte à l'écoulement est légèrement en dessous de la loi des mélanges linéaire, comme le montre la Figure 17. L'élongation à la rupture montre néanmoins une déviation par rapport à la loi des mélanges importante, avec un minimum obtenu pour le milieu de la composition. Les mélanges présentent néanmoins sur toute la gamme de composition un comportement ductile, contrairement à la plupart des mélanges incompatibles.

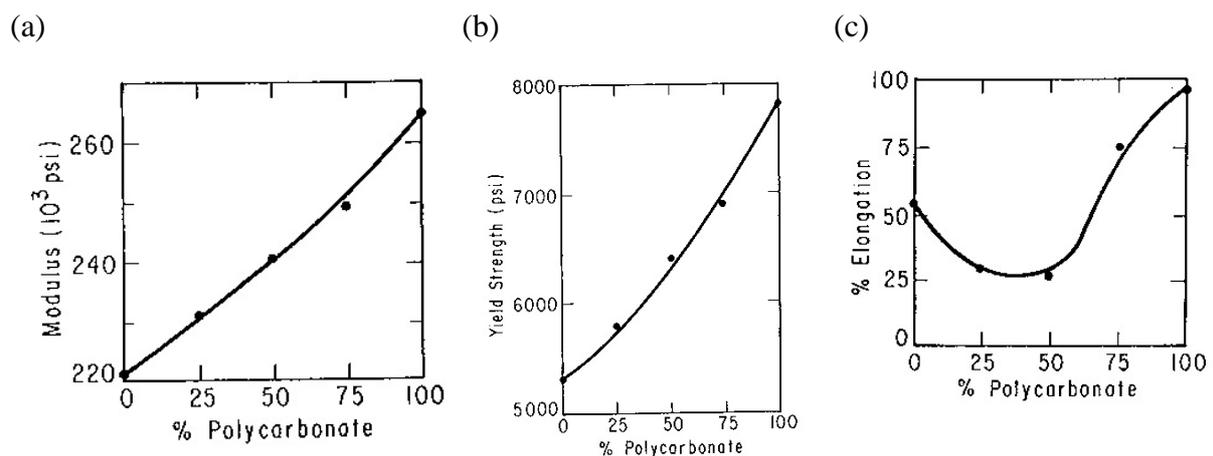


Figure 17. Évolution des propriétés mécaniques de mélanges ABS/PC (films extrudés), en fonction du taux de PC : module élastique (a), contrainte à l'écoulement (b), élongation à la rupture (c) d'après [112]

Une autre caractérisation complète des propriétés mécaniques des mélanges ABS/PC est due à l'équipe de Greco et al. [85-87].

Les courbes de traction des mélanges ABS/PC obtenues par cette équipe pour différentes concentrations sont données sur la Figure 18. Le PC présente les plus grandes valeurs de contrainte au seuil et à la rupture, ainsi que de déformation à la rupture. Lorsque l'on rajoute de l'ABS, la ductilité du PC est réduite et les valeurs caractéristiques nommées précédemment diminuent. A 30% d'ABS, la courbe se modifie légèrement : le pic s'élargit et le comportement devient de plus en plus fragile : la rupture se produit juste après le seuil. A

partir de 60% d'ABS, composition autour de laquelle se produit l'inversion de phase, le comportement du mélange s'approche de celui de l'ABS pur, mais avec des valeurs de contraintes et de déformation légèrement supérieures.

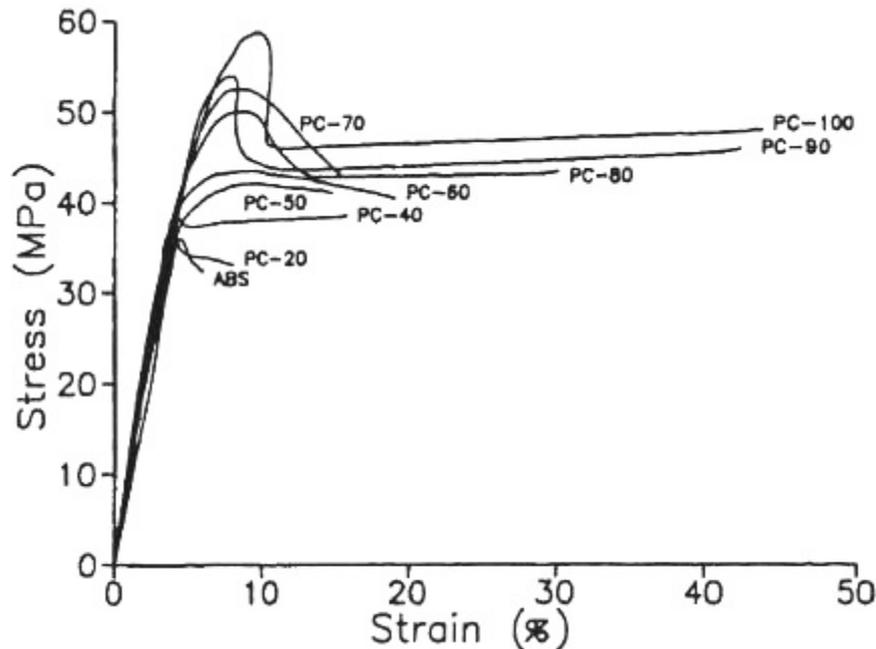


Figure 18. Courbes de traction des mélanges ABS-PC, d'après [86]

La variation du module d'Young en fonction de la composition suit la prédiction du modèle de Kerner, ce qui confirme, d'après les auteurs, la bonne adhésion entre les domaines d'ABS et de PC. Des courbes et des tendances tout à fait similaires sont proposées par Balakrishnan et Neelakantan [113].

La plupart des auteurs s'accordent donc sur le fait que l'ajout d'ABS dans le PC entraîne une baisse de ductilité de ce dernier. Ainsi, comme l'expliquent certains auteurs [86, 113], la capacité du PC à supporter de grandes déformations et à se déformer de façon ductile avec la propagation d'une striction (« cold drawing ») est entravée dès que l'on rajoute de l'ABS.

#### I.2.2.4- Les morphologies des mélanges ABS/PC

##### *Généralité sur la mise en œuvre du mélange*

Les températures de mise en œuvre du mélange ABS/PC ont besoin d'être optimisées étant donné que le PC est mis en œuvre à des températures supérieures à celles de l'ABS. Il a

été de plus observé que des températures excessives pour l'ABS réduisaient considérablement ses propriétés au choc, du fait de la dégradation des particules de caoutchouc présentes dans l'ABS. Pour ces raisons, la température maximale utilisée pour la mise en œuvre des mélanges ABS/PC n'excède jamais 260°C et peut être éventuellement abaissée pour les mélanges contenant une majorité d'ABS.

Greco et al. [86] ont effectué des mélanges, à différentes compositions, dans un mélangeur interne de type Brabender. Ils ont, pour chaque vitesse de rotation  $n$  des rotors, mesuré le couple  $M$ . Ils ont ensuite considéré que le rapport  $M/n$  du couple est un paramètre permettant de quantifier la processabilité du mélange. Ils ont ainsi observé que l'ajout d'ABS dans le PC améliorerait la processabilité du PC (i.e. réduisait la valeur du rapport  $M/n$ ). Ainsi, l'ajout d'ABS provoque une réduction de la viscosité du mélange jusqu'à un taux d'ABS autour de 40-50%. Au-delà, une stabilisation est observée, mise en relation avec le fait que l'ABS constitue dès lors la phase majoritaire du mélange.

Une autre cause de la baisse de la viscosité du PC provoquée par l'ajout de l'ABS est peut-être liée à la migration dans le PC des espèces à faible masse molaire, dont il a été question précédemment.

Balakrishnan et al. [114] ont mesuré la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement des mélanges ABS/PC, pour toute la gamme de composition des mélanges. Leurs courbes, présentées à la Figure 19, montrent clairement que le fait d'ajouter de l'ABS dans le PC conduit à une décroissance rapide de la viscosité. En rajoutant 25% d'ABS, on tombe sur le niveau de viscosité de l'ABS seul. Trois facteurs sont proposés pour expliquer ce comportement à « déviation négative » : un effet de plastification, en particulier par les espèces de faible masse molaire comme déjà évoqué précédemment [115], une dégradation du PC induite par les sels métalliques présents dans l'ABS [116], enfin, une faible tension interfaciale.

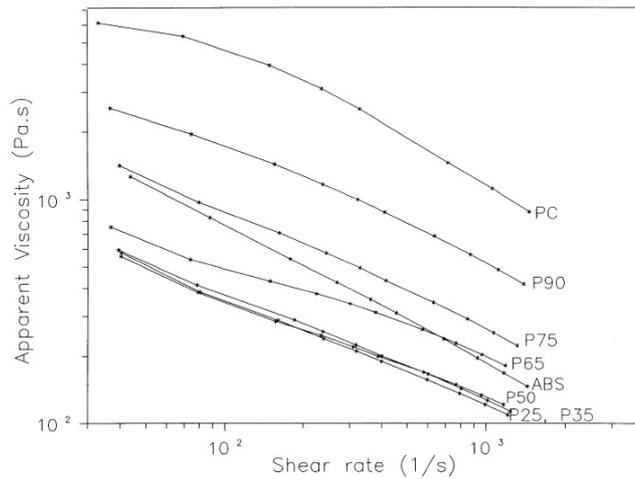


Figure 19. Courbes de viscosité des mélanges ABS/PC (PX : PCX%/ABS(100-X)%) [114]

### ***L'observation des morphologies de mélanges***

Les mélanges ABS/PC sont en fait constitués de 4 espèces de polymères différents et de trois phases et la morphologie créée dépend de beaucoup de paramètres : caractéristiques moléculaires des composants, composition de l'ABS, composition du mélange, propriétés rhéologiques, conditions de mise en œuvre, traitement thermique, ...

Avant de revenir sur les différentes études abordant ces aspects, nous passons rapidement en revue les techniques d'observation des morphologies des mélanges ABS/PC. Une méthode classique [95, 117] consiste à marquer le butadiène contenu dans l'ABS avec de l'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_4$ ) ou du tétr oxyde d'osmium ( $\text{OsO}_4$ ), pour une observation au microscope électronique à transmission (MET). Cependant, cette technique révèle le butadiène de l'ABS et ne met pas en relief la morphologie du mélange ABS/PC, pour lequel le contraste entre les deux polymères est trop faible, du fait d'une densité trop proche. Une autre méthode simple [64, 88, 111, 113, 114] consiste à observer au MEB une surface (cryo)fracturée, mais là encore, comme le montre la Figure 20, le contraste entre les deux phases est trop faible.

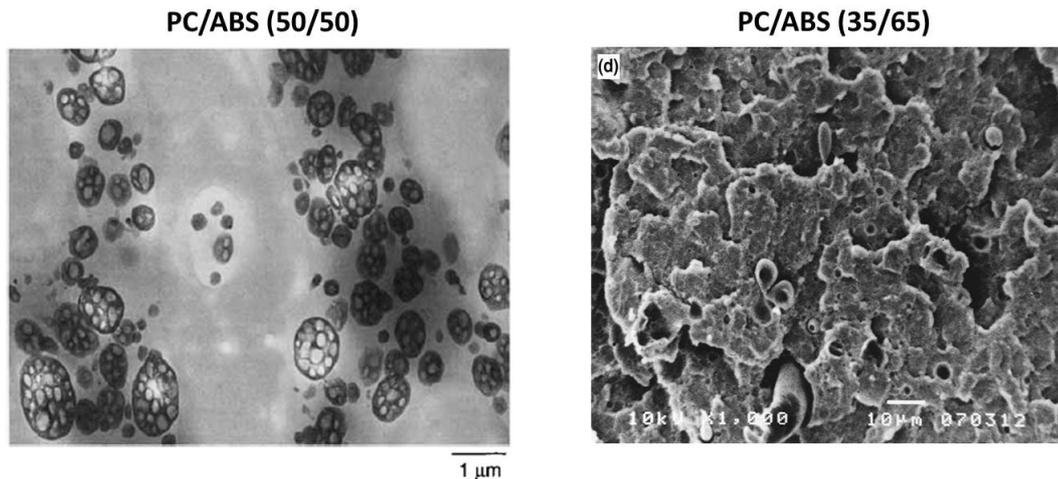


Figure 20. Morphologies de mélanges ABS/PC observées selon deux techniques : au MET après marquage du butadiène (gauche) [78], au MEB après cryofracture (droite) [114]

Une approche alternative propose de dissoudre de façon sélective un des composants du mélange et à observer dans un deuxième temps la morphologie par MEB. Eastmond et al. [118] proposent une solution pour dissoudre de façon sélective le PC par hydrolyse alcaline dans les mélanges contenant du PC. Dong et al. [119], afin d'obtenir une vision fine de la morphologie des mélanges ABS/PC, préconisent l'emploi simultané de deux techniques de dissolution sélectives : la première, utilisant une solution basique aqueuse, va hydrolyser le PC ; la seconde, utilisant une solution d'acide fortement oxydante, va attaquer préférentiellement la phase ABS. A leur suite, de nombreuses études [62, 70, 120, 121] utilisent l'une ou l'autre de ces techniques de dissolution sélective, selon que l'ABS ou le PC constitue la phase majoritaire (cf. Figure 21). En effet, afin de conserver au mieux la morphologie de mélanges initiale, on cherchera à dissoudre préférentiellement la phase minoritaire qui constitue la phase dispersée.

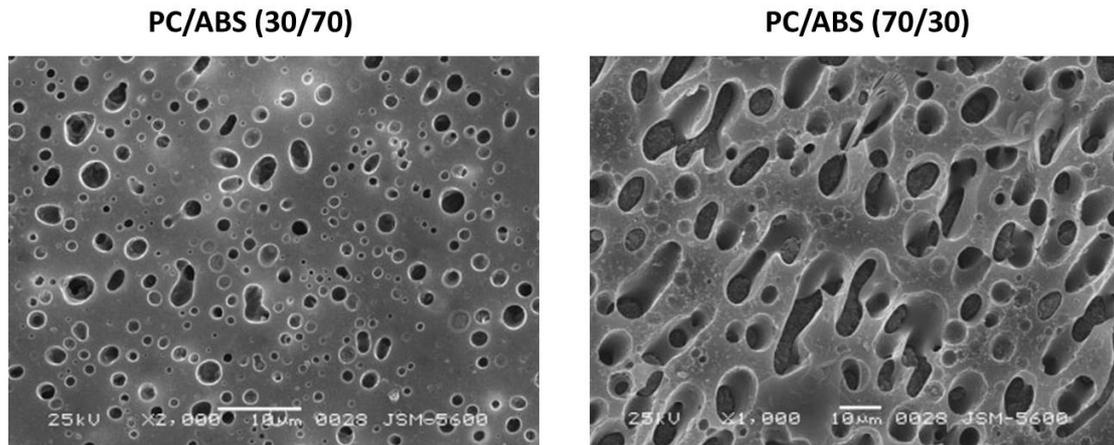


Figure 21. Mélange PC/ABS (30/70), dans laquelle le PC est dissous par une solution fortement basique (à gauche) et PC/ABS (70/30), attaqué par une solution fortement acide qui dissout l'ABS (à droite) [121]

### Effet de la composition

De façon classique, les morphologies de mélange dépendent de la composition du mélange. On peut résumer l'effet de la composition sur la morphologie de mélanges à l'aide du schéma présenté à la Figure 22. Aux deux extrémités de ce diagramme, un composant du mélange est majoritaire par rapport à l'autre et constitue la phase matrice, dans laquelle la phase minoritaire est dispersée sous forme de nodules. Aux compositions intermédiaires, i.e. au milieu du diagramme, on obtient une morphologie dite co-continue, où les deux phases sont interpénétrées les unes aux autres. La transition entre une morphologie nodulaire et co-continue s'effectue à une composition qui varie selon de nombreux paramètres, principalement l'affinité entre les deux phases et le rapport de viscosité des deux phases [122, 123].

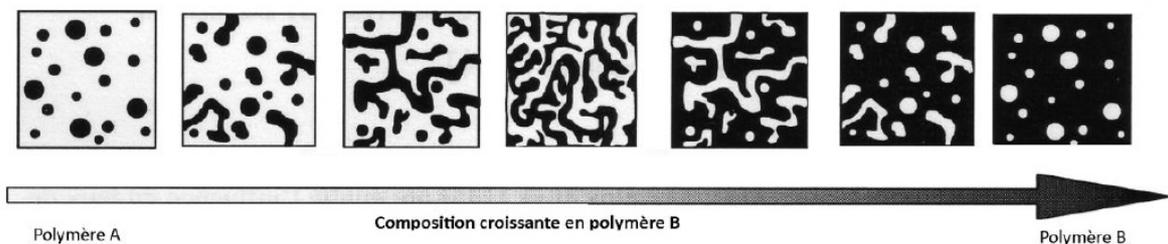


Figure 22. Effet de la composition d'un mélange de polymère A/B sur sa morphologie ([69])

Dans le cas du mélange ABS/PC, l'étude de Wu et al. [124] montre une morphologie co-continue pour les deux compositions PC/ABS 50/50 et 65/35 (cf. Figure 23). Il apparaît que la

transition entre la morphologie nodulaire et la co-continue se produit à des compositions différentes, selon que la matrice soit le PC (entre 35 et 50 % d'ABS) ou l'ABS (entre 20 et 35 % de PC), ce qui traduit la différence de viscosité entre les deux produits.

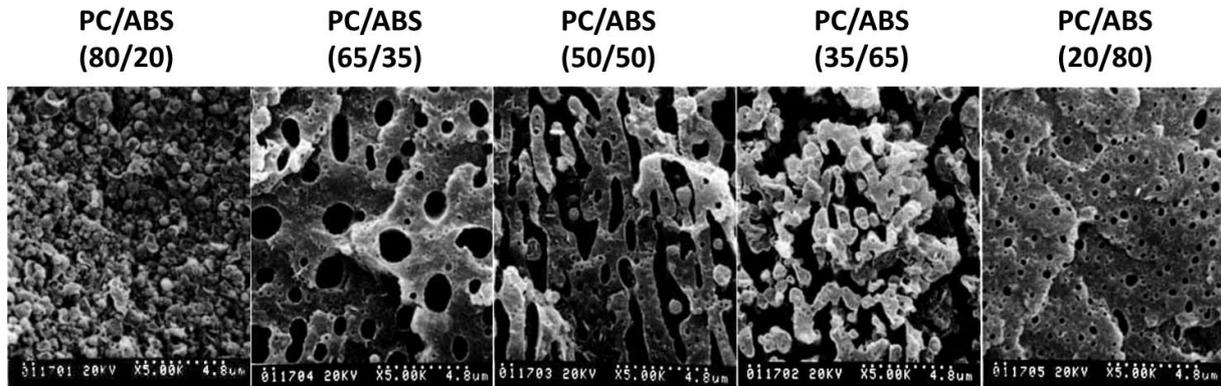


Figure 23. Morphologies pour différentes compositions du mélange PC/ABS (d'après [124]).

Tan et al. [121] étudient l'influence de la teneur en butadiène de l'ABS sur la morphologie du mélange ABS/PC. Pour une composition donnée, les auteurs observent que plus la teneur en butadiène est élevée, plus la taille des nodules de PC croît d'abord légèrement (taux de 30%) puis décroît (pour 55%, cf. Figure 24) pour donner des formes hétérogènes. Cet effet s'explique, d'après les auteurs, par l'augmentation de viscosité de l'ABS générée par l'ajout de butadiène, modifiant le rapport de viscosité du PC et e l'ABS. En particulier, l'ABS très visqueux lorsque le taux de butadiène est de 55% cisaille fortement les nodules de PC, dont la taille est diminuée.

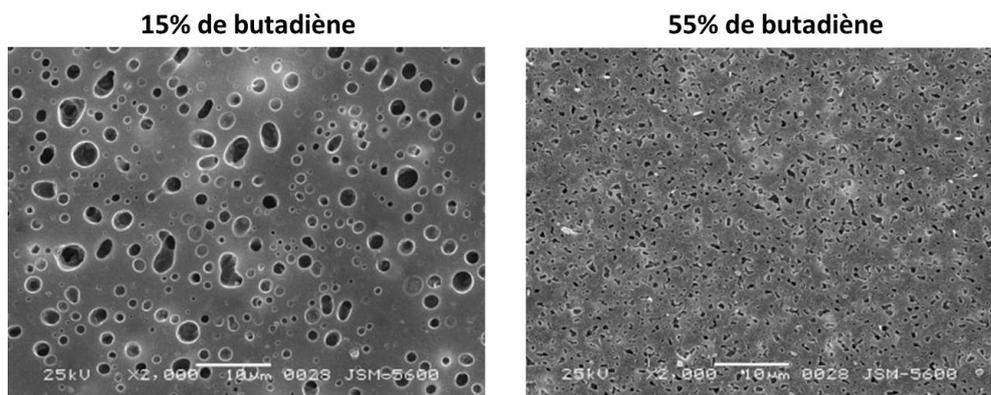


Figure 24. Effet de la teneur en butadiène de l'ABS sur la morphologie d'un mélange ABS/PC (70/30) [121]

Lombardo et al. [78] étudient l'influence du type d'ABS sur la morphologie des mélanges ABS/PC. Trois ABS, synthétisés selon des techniques différentes et présentant des teneurs et des tailles de nodules différentes, sont utilisés pour effectuer des mélanges majoritaires en PC.

Ils observent en particulier que, lorsque la teneur en butadiène de l'ABS est importante (55%), les nodules forment des agrégats qui confèrent à la phase ABS des formes irrégulières.

### *Effet de la mise en œuvre*

Relativement peu d'études traitent de l'effet des conditions de mise en œuvre sur la morphologie des mélanges ABS/PC. Kim et al. [88] comparent des mélanges ABS/PC (riches en PC ou en ABS) obtenus par dépôt/évaporation de solution (solution casting) avec des mélanges obtenus par extrusion. La morphologie nodulaire obtenue dans les deux cas est plus nette et régulière sur les films obtenus par extrusion.

L'effet de différents paramètres de mélanges sur la morphologie obtenue est étudié par Chaudhry et al. [62], qui s'intéressent à un mélange PC/ABS (55%/45%) obtenu dans un mélangeur interne à différents temps et températures de mélange et vitesses de rotation des rotors. Des domaines dispersés bien définis de PC dans l'ABS sont obtenus pour des temps courts (1 à 2 minutes) ou des températures basses (230°C). Des temps plus longs (5, 7 et 10 minutes) ou des températures plus élevées (250, 270°C) conduisent à une élongation des deux phases et à la formation d'une morphologie quasi co-continue. Aucun effet de la vitesse n'est observé.

De façon générale et classique, les morphologies obtenues par extrusion sont nodulaires ou co-continues, en fonction essentiellement de la composition. Ainsi, Yang et al. [125] s'intéressent aux deux compositions suivantes du mélange ABS/PC, obtenues à l'aide d'une extrudeuse bi-vis : un mélange riche en ABS : 25%/75% et un autre riche en PC : 75%/25%. Ils trouvent que la morphologie obtenue est nodulaire et que la taille des nodules diminue à mesure que le mélange progresse dans l'extrudeuse. En utilisant plusieurs grades de PC, ils étudient l'effet du rapport de viscosité entre l'ABS et le PC sur la taille moyenne des nodules. Le diamètre des nodules atteints est minimal lorsque le rapport de viscosité est proche de 1, comme le montre la Figure 25.

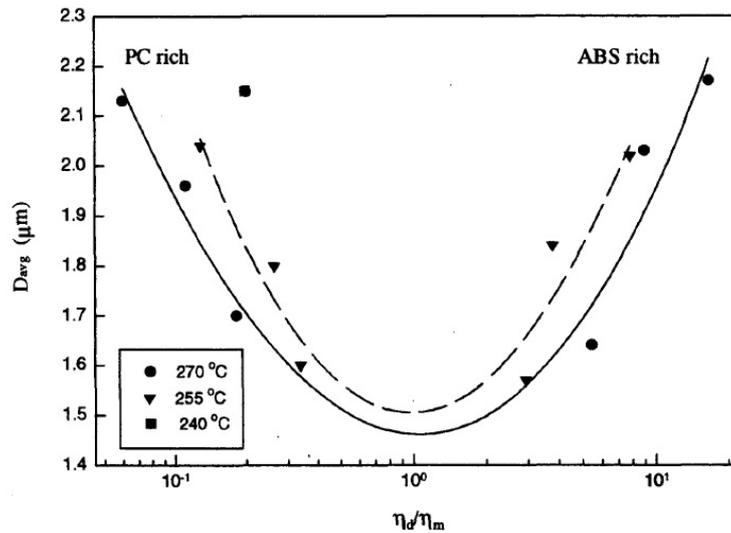


Figure 25. Taille moyenne des nodules en fonction du rapport de viscosité pour 2 compositions PC/ABS (75/25 et 25/75) [125]

La différence entre les extrudeuses monovis et bivis est mise en évidence par Hausnerova et al. [126], qui trouvent que les morphologies obtenues par la bivis sont plus fines et régulières, comme le montre la Figure 26. Ce résultat est classiquement expliqué par des cisaillements générés par l'extrudeuse bivis plus forts et longs que ceux obtenus dans l'extrudeuse monovis.

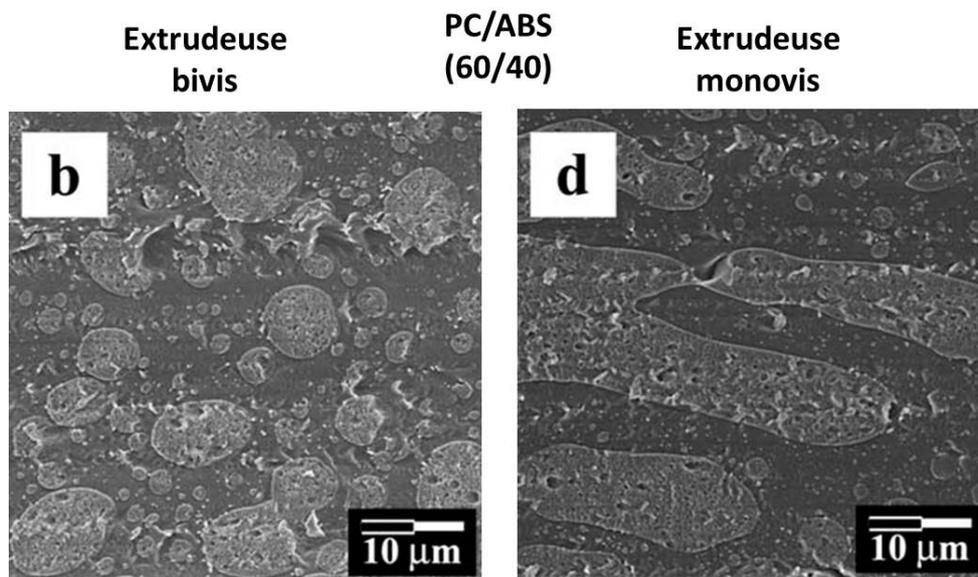


Figure 26. Effet de l'outil de mélange sur la morphologie du mélange PC/ABS (60/40)

Des morphologies allongées (fibrilles et/ou lamelles) sont observées dans des éprouvettes obtenues par le procédé d'injection, pour lesquelles apparait un fort gradient de morphologie dans l'épaisseur. Cette structure « cœur-peau » s'explique par un couplage entre des

écoulements complexes dans le moule d'injection et des refroidissements hétérogènes dans l'épaisseur.

Les gradients de morphologie dans l'épaisseur d'éprouvettes injectées ont été observés par Hamada et al. [127, 128] pour un mélange commercial, riche en PC. Ils observent que le PC apparaît sous forme de lamelles dans toute l'épaisseur de l'éprouvette. Toutefois, cette structure est fine et plus orientée à la peau, où le cisaillement est fort, et plus grossière et irrégulière à cœur, où le cisaillement est plus faible. Ces auteurs constatent également une hétérogénéité de la concentration du mélange dans l'épaisseur de l'éprouvette : alors que la teneur en PC au centre est de 70%, elle chute à 40% aux extrémités de l'éprouvette. D'après les auteurs, le PC, ayant une viscosité plus forte que l'ABS, va se placer préférentiellement dans les zones de faible cisaillement, c'est-à-dire au centre.

O-Chaoren et al. [129] s'intéressent à l'évolution de la morphologie de mélanges ABS/PC lors de l'écoulement dans un moule à spirale d'injection. Un mélange PC/ABS (60/40) est préparé d'abord par extrusion bi-vis, puis est injecté. Des micrographies sont obtenues par MEB à différents endroits dans l'épaisseur de l'éprouvette et sont montrées Figure 27 (les cavités noires correspondent à l'ABS dissous). Les auteurs identifient quatre zones distinctes : à l'extrême surface, la zone de peau (d'une épaisseur de 15-30  $\mu\text{m}$ ) ne montre pas de cavités d'ABS. Les auteurs supposent que les structures sont tellement allongées dans cette zone que le solvant n'a pas pu y pénétrer et y dissoudre la phase ABS. En dessous, une zone dite de cisaillement, où l'ABS est fortement allongé. Dans la zone intermédiaire entre la peau et le cœur, on trouve un mélange de morphologie allongées et nodulaires. Enfin, à cœur, où le cisaillement est le plus faible et le refroidissement le plus lent, une morphologie nodulaire.

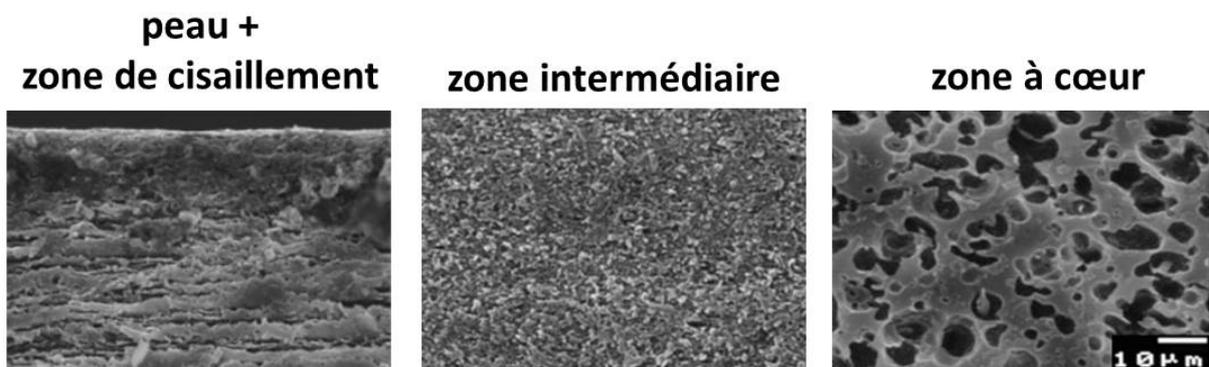


Figure 27. Observation par MEB de différentes zones dans l'épaisseur d'une éprouvette obtenue par injection dans un moule à spirale d'un mélange PC/ABS (60%/40%) (d'après [129])

Lee et al.[130] étudient l'effet des écoulements dans le procédé d'injection sur la morphologie de mélanges ABS/PC, pour différentes compositions du mélange. Cette étude très complète rappelle que la morphologie finale du mélange est le résultat de l'étape d'injection, lors de laquelle les morphologies, fortement cisillées sont étirées, et de l'étape de refroidissement, lors de laquelle les structures, avant d'être totalement figées, peuvent relaxer. De façon générale, pour toutes les compositions, les morphologies sont très différentes à cœur et à peau. Les auteurs distinguent trois domaines de composition, correspondant à trois types de morphologie ou mécanismes de formation de morphologies, qu'ils déduisent des observations morphologiques et qu'ils représentent de façon schématique (cf. quelques représentations schématiques sur la Figure 28).

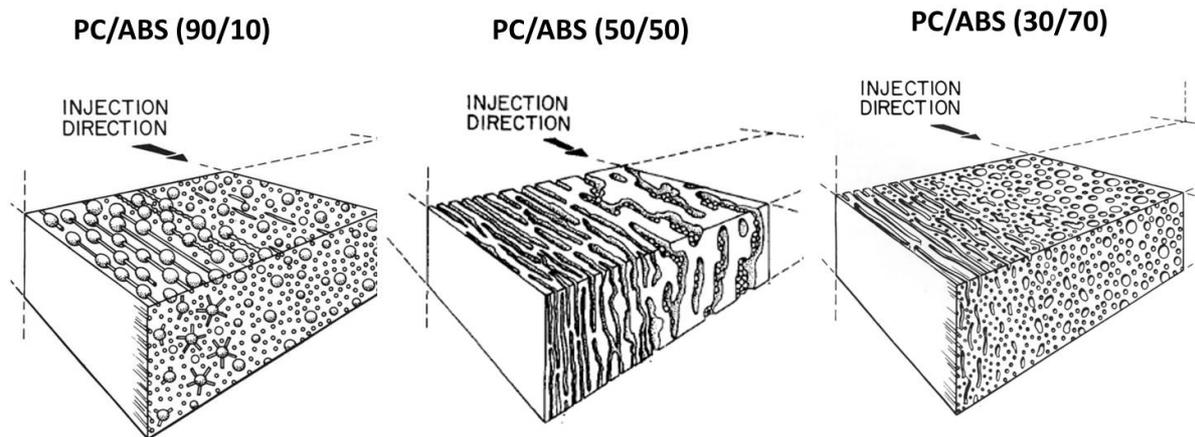


Figure 28. Représentation schématique des morphologies observées dans les éprouvettes injectées d'ABS/PC pour différentes compositions du mélange (d'après [130])

Lorsque le PC est majoritaire (de 60 à 90%) , les domaines d'ABS forment une structure très singulière (étudiée par les mêmes auteurs dans une autre étude [131]), dite en « collier de perles » ('bead-and-string structure') : les particules de butadiènes (de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre

environ) sont reliées entre elles par des fibrilles de SAN orientées dans le sens d'écoulement. Ces structures connaissent des phénomènes de rupture lorsqu'elles sont très étirées, liées à des instabilités de type Rayleigh. Dans la zone intermédiaire de composition (60/40 à 40/60), la structure est caractérisée par des « colliers de perles » coalescés et interconnectés et des lamelles d'ABS. Enfin, on retrouve une structure plus classique dans la dernière gamme de composition, riche en ABS, où le PC est dispersé sous formes de structures allongées près des bords et nodulaires au centre. Le gradient dans le rapport d'aspect des structures est déterminé par l'élongation générée dans les écoulements et la vitesse de refroidissement après l'étape de remplissage, qui détermine le niveau de relaxation possible. Les auteurs remarquent que dans les mélanges riches en ABS, le PC est moins étiré que l'ABS dans les mélanges riches en PC. Cela s'explique par le fait que le PC est plus visqueux que l'ABS. D'après les auteurs, les morphologies dans les mélanges riches en ABS ne connaissent aucun phénomène de rupture type instabilités de Rayleigh.

L'influence du rapport de viscosité sur la taille de la phase dispersée est étudiée par plusieurs auteurs. Jin et al. [132] montrent que plus la viscosité de l'ABS se rapproche de celle du PC, plus la morphologie nodulaire créée pour des mélanges ABS/PC (70%/30%) par extrusion biphase est fine. Un résultat équivalent est trouvé par Namhata et al. [133], qui étudient la morphologie obtenue dans le procédé d'injection pour deux PC de viscosité différente (viscosité PC2 > viscosité PC1 > viscosité ABS). La Figure 29 montre que les structures sont plus fines avec le PC1 qu'avec le PC2, c'est-à-dire quand le rapport de viscosité est proche de 1. Des tendances similaires sont trouvées par Wu et al. [124], Tan et al. [121] et Yang et al. [125]. En revanche, Barthes [69] montre que la viscosité du PC n'a plus d'effet notable sur la morphologie du mélange dès que le pourcentage d'ABS est supérieur à 60%, i.e. pour les mélanges riches en ABS.

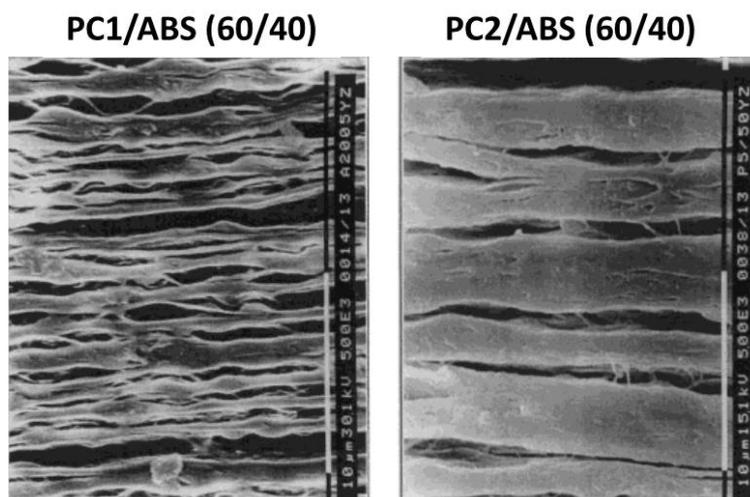


Figure 29. Effet du rapport de viscosité sur la morphologie de mélange (viscosité PC2 > viscosité PC1) [133]

### ***Stabilité des morphologies***

D'après ce qui vient d'être vu, les conditions de mise en œuvre ont un rôle primordial dans la formation de la morphologie pendant la mise en œuvre. Mais les conditions de mise en œuvre sont également responsables de la stabilité des morphologies, dans le cas éventuel où des étapes ultérieures de mise en œuvre sont envisagées.

Ainsi Quintens et al. [134] ont montré que des morphologies de SAN/PC étaient instables et connaissaient des modifications si elles étaient soumises à une étape de recuit (à 200°C, au-dessus de la Tg du PC). Une éprouvette injectée d'un mélange 60/40 de PC/SAN, possédant initialement une structure co-continue hétérogène type « cœur-peau », voit sa morphologie évoluer vers une structure bien dispersée après recuit. De même, Cheng et al. [135] ont mis en évidence des changements de morphologie générés par des étapes de recuit sur des mélanges de polymères à base de PC.

Le manque de stabilité des mélanges ABS/PC injectés lors d'une étape de recuit thermique est mis en évidence déjà par Wu et al. [124]. Inspirés par ces travaux, Chaudhry et al. [62] étudient la stabilité d'une morphologie de PC/ABS (55/45) obtenue au mélangeur interne à 250°C pendant 10 minutes (vitesse de rotation du rotor : 50 rpm). Cette morphologie est soumise à un recuit de 30 minutes à 250°C. Comme le montrent les micrographies de la Figure 30, la morphologie, présentant initialement des phases fortement allongées par le cisaillement dans le mélangeur interne, est substantiellement modifiée après le recuit : les phases d'ABS et de PC se sont rétractées, ont coalescé pour former une morphologie de PC dispersée dans l'ABS. En augmentant le temps de recuit, la taille de cette phase dispersée augmente. Ainsi, en l'absence de cisaillement, les auteurs concluent que la force motrice est l'énergie interfaciale qui va promouvoir la coalescence des particules de PC.

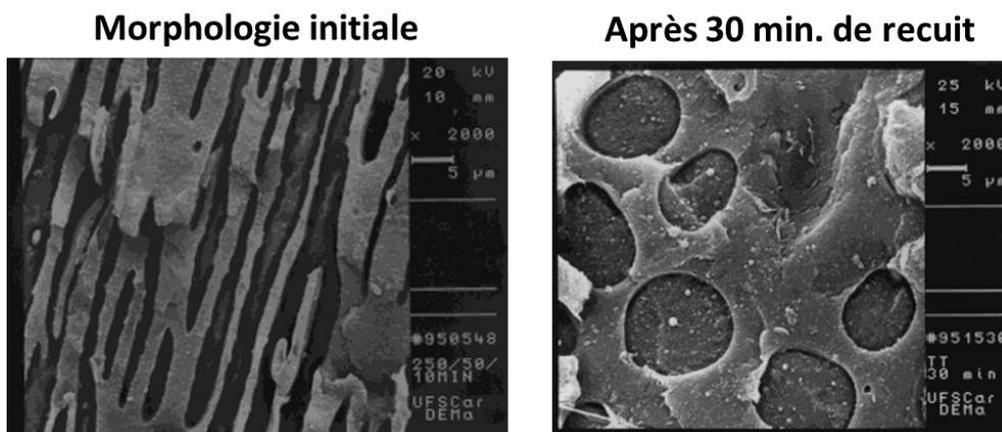


Figure 30. Évolution d'une morphologie PC/ABS (55%/45%) après recuit (d'après [62])

En lien avec ces questions de stabilité de morphologie, Watkins et al. [101] estiment des temps de rupture pour des filaments de SAN dans une matrice de PC. Pour ce faire, ils se basent sur la théorie de fluctuation d'Elemans et al. [102] qui utilisent l'analyse de Tomotika et al. [136]. Les temps de rupture obtenus sont donnés, en fonction du rayon du filament ( $R_0$ ) et du rapport de viscosité (Figure 31). Il apparaît que, lorsque le rapport de viscosité est de 1 et que la tension interfaciale est à son minimum, des filaments de SAN aussi minces que 0,1 mm persistent environ 1 minute ou plus avant leur rupture. Ces temps sont comparables à ceux rencontrés dans des cycles d'injection. Les auteurs expliquent de cette façon la présence de nombreuses fibrilles étirées et non cassées dans des éprouvettes injectées de PC/SAN où le PC est la phase continue.

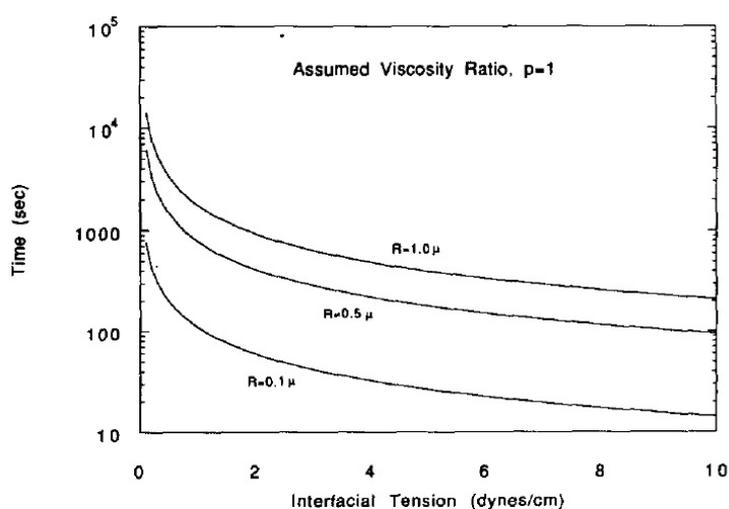


Figure 31. Temps de rupture de fibrilles de SAN dans du PC

### **I.2.3- Compatibilisation du mélange ABS/PC – Mélanges ABS/PC recyclés**

Malgré une bonne compatibilité entre le SAN de l'ABS et le PC, une bonne adhésion entre l'ABS et le PC et des propriétés mécaniques des mélanges raisonnables, de nombreuses études ont proposé de compatibiliser les mélanges ABS/PC en rajoutant un troisième composant. Les motivations pour cette démarche de compatibilisation sont diverses et visent généralement à « revaloriser » le mélange, en améliorant ses propriétés mécaniques qui se sont dégradées précédemment. Cette dégradation a pu se produire soit pendant l'utilisation de la pièce, soit pendant la mise en œuvre : dégradation du butadiène de l'ABS, dégradation du PC [64, 116, 137, 138] (par des sels métalliques présents dans l'ABS, présence d'humidité ..). Dans le contexte du recyclage des mélanges ABS/PC en particulier, cette compatibilisation a été utilisée et étudiée. Chiang et al. [139] essayent de compenser la détérioration des propriétés mécaniques liées à la présence de retardateurs de flamme en ajoutant des compatibilisants commerciaux. Un dernier intérêt de la compatibilisation est lié au fait que, comme nous l'avons vu précédemment, les mélanges ABS/PC ont une morphologie instable. Il peut donc y avoir un intérêt à stabiliser cette structure, pendant une étape de recuit ou de mise en œuvre ultérieure, par une démarche de compatibilisation [140].

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons dans un premier temps aux différentes stratégies de compatibilisation utilisées pour le mélange ABS/PC. Puis nous développerons l'incidence de cette compatibilisation sur les propriétés et morphologies des mélanges.

#### **I.2.3.1- Les différentes stratégies de compatibilisation des mélanges ABS/PC**

Une revue des différentes stratégies utilisée pour compatibiliser les mélanges ABS/PC permet de les regrouper en trois catégories.

##### ***Synthèse d'un compatibilisant à façon***

Cho et al. [141] ont synthétisé un agent compatibilisant dédié au mélange ABS/PC. La stratégie de compatibilisation mise en œuvre dans leur étude consiste à synthétiser un copolymère greffé constitué d'une chaîne principale (différents polyalkylacrylates : poly(ethyl)acrylate, poly(n-butyl)acrylate, poly(t-butyl)acrylate) à base de chaînes

incompatibles avec l'ABS et le PC, et des greffons compatibles avec les deux constituants du mélange (polycaprolactone). Les auteurs s'attendent à ce qu'un tel copolymère greffé vienne se loger efficacement à l'interface entre l'ABS et le PC, selon le schéma de principe donné à la Figure 32.

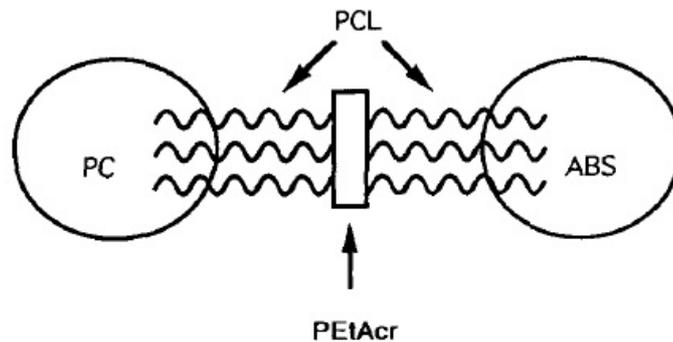


Figure 32. Schéma de principe de compatibilisation développé par [141]

Les résultats sur les propriétés mécaniques des mélanges compatibilisés montrent que des améliorations de propriétés sont notables dès l'incorporation d'un faible taux de compatibilisant (1 phr). Ceci peut s'expliquer, d'après les auteurs, par le fait que l'architecture du compatibilisant est telle qu'il vient se loger préférentiellement à l'interface et va rapidement saturer celle-ci.

Toutefois, malgré l'efficacité de ce compatibilisant synthétisé à façon, il faut reconnaître que sa synthèse est difficile et coûteuse (le coût de la poly(caprolactone) est plutôt élevé).

### ***Utilisation d'un compatibilisant commercial***

Il est classique, surtout dans une approche plutôt industrielle, d'essayer des compatibilisants moins coûteux et déjà testés sur d'autres mélanges.

Chiang et al. [139] proposent d'ajouter des modifiants chocs commerciaux, présentant une structure type « core-shell », à des mélanges PC/ABS 80/20 : méthacrylate-butadiène-styrène (MBS), copolymère d'éthylène-acétate de vinyle (EVA), copolymère de styrène et d'anhydride maléique (SAM). La teneur en compatibilisant reste raisonnable (de 1 à 5 phr). Les auteurs remarquent que tous ces compatibilisants sont porteurs du groupe carbonyle qui peut se dissoudre avec le PC. Tasdemir [142] utilise du styrène-butadiène-styrène (SBS de la marque Kraton), modifiant choc classique de nombreux mélanges de polymères, qu'il

introduit à des taux allant jusqu'à 10% en masse. Yang et al. [125] étudient également l'effet sur des mélanges riches en PC (PC/ABS 75/25) de plusieurs compatibilisants (introduits jusqu'à 5% en masse) présentant des structures caoutchoutiques de type « core-shell » (cœur-écorce) : acrylonitrile/acrylate/styrène (ASA), cœur butylacrylate et écorce méthacrylate de méthyle (IM), méthacrylate butadiène styrène (MBS) et du PMMA. Ces quatre composés contiennent un groupe carbonyle qui va se dissoudre dans le PC et présentent une affinité soit avec le groupe méthacrylate du PC, soit avec le groupe styrénique de l'ABS.

D'autres auteurs [132, 140, 143] que Yang et al. proposent l'utilisation de PMMA comme compatibilisant, dont il a été montré qu'il venait se loger efficacement à l'interface des mélanges PC/SAN [144] et qui constitue souvent la partie « shell » des modifiants chocs. Choi et al. [143] s'inspirent des résultats de Cheng et al. [92] pour utiliser le PMMA comme compatibilisant du mélange ABS/PC. L'ABS utilisé a un taux d'AN de 34 % en masse, ce qui est en dehors de la gamme (15-30 % en masse) pour laquelle la compatibilité entre le SAN et le PC est maximale. Ils constatent en observant les micrographies, que l'adhésion interfaciale est meilleure avec la présence de PMMA.

### ***Stratégie liée au greffage d'anhydride maléique (AN)***

Cette stratégie est probablement la plus utilisée car elle est à la fois simple et peu coûteuse à mettre en œuvre, et elle montre un certain degré d'efficacité. Généralement, le but du greffage d'anhydride maléique (AM) est d'introduire des sites réactionnels et/ou d'obtenir une polarité équivalente entre les deux composants du système. Dans le cas du PC, aucun de ces deux cas de figure n'est valable. En effet, les segments de l'ABS sont plus polaires que ceux du PC donc le greffage d'AM ne fera qu'augmenter l'écart de polarité. On pourrait s'attendre à ce que les groupes OH au bout des chaînes de PC se lient avec les groupements anhydrides via une réaction d'estérification, décrite sur la Figure 33.

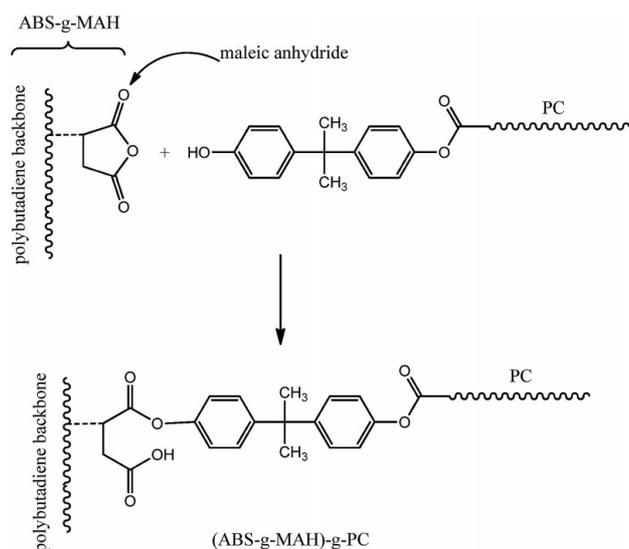


Figure 33. Réaction entre le groupe anhydride de l'ABS-g-AM et les groupes terminaux OH du PC [145]

Balakrishnan et al. [113, 114] furent les premiers à greffer de l'AM sur de l'ABS. Aucun détail sur la méthode de greffage n'est donné par les auteurs, mais un effet efficace de la compatibilisation sur les propriétés mécaniques des mélanges ABS-g-AM/PC est observé. Zhang et al. [146] synthétisent dans une extrudeuse baxis, selon un protocole expérimental non décrit, de l'ABS-g-AM avec différents taux de greffage (entre 0 et 2,5 % en masse). Ils étudient ensuite l'effet du taux de greffage et de la concentration en ABS-g-AM sur les propriétés mécaniques du mélange ABS/PC, contenant 30% de PC.

Tjong et al. [147] ont « mixé » deux stratégies, car ils utilisent comme compatibilisant un mélange de polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM) et de résine epoxy, deux produits commerciaux et peu onéreux. Pour ce faire, ils ont d'abord mélangé 95% en poids d'ABS et 5% de PP-g-AM dans une extrudeuse baxis pour obtenir un mélange désigné ABS(M). Ils ont ensuite fait par baxis des mélanges à base de PC comportant des taux d'ABS(M) variant de 10 à 40% et en rajoutant de la résine epoxy à différents taux (0,5 ; 1,0 ; 2,0 phr). Le jonc obtenu est granulé, les granulés sont injectés puis les éprouvettes testées mécaniquement.

### I.2.3.2- Incidence de la compatibilisation sur les propriétés des mélanges ABS/PC

#### *Effet sur les propriétés mécaniques et la morphologie*

Dans le cas du compatibilisant synthétisé à façon par Cho et al. [141], il est apparu, en mesurant la résistance au choc Izod (entaillé), que le compatibilisant poly(éthyl)acrylate (PetAcr-g-PCL) offre les meilleurs résultats et que la concentration de 1 phr (1 partie de copolymère pour 100 parties de résine) semble la concentration optimale : l'ajout d'une quantité supérieure de compatibilisant n'améliore pas voire détériore les propriétés au choc. Les auteurs expliquent cela par le fait que le compatibilisant vient se placer de façon préférentielle à l'interface (d'où la faible quantité nécessaire pour avoir un effet notable) et qu'il se produit ensuite un phénomène de saturation de l'interface. Ces résultats sont mis en regard d'autres travaux menés par l'équipe de Lee et al. [148] sur les mélanges PC/SAN (50/50) dans lesquels le PCL est utilisé comme compatibilisant. Des améliorations considérables sur la résistance au choc sont obtenues pour une composition de compatibilisant ajouté supérieure à 20% en masse.

Les auteurs ont suivi l'évolution de la résistance au choc des mélanges ABS/PC en fonction du pourcentage en PC pour des échantillons de 3 et 6 mm d'épaisseur, avec et sans compatibilisant, présentée sur la Figure 34. Sans compatibilisant, la résistance au choc suit une loi de mélange classique. Les valeurs plus élevées pour les échantillons plus fins peuvent s'expliquer d'après les auteurs par la dépendance à l'épaisseur des propriétés du PC et/ou par une orientation moléculaire plus grande dans les pièces injectées plus fines. En ajoutant une faible quantité de compatibilisant, une augmentation importante de la résistance au choc est observée, particulièrement pour les taux de PC importants et les échantillons de faible épaisseur. Cette amélioration importante traduit d'après les auteurs un changement de morphologies de mélanges. L'effet de l'ajout d'un compatibilisant (1, 2 et 3 phr) sur la morphologie est observé sur un échantillon injecté de 3 mm de PC/ABS (60/40), composition pour laquelle l'effet du compatibilisant est particulièrement marqué. En plus de rendre l'interface entre les deux composants plus nette, il se trouve que l'ajout de compatibilisant tend à allonger les structures, qui finissent par se rompre. Cette étude montre, de façon indirecte, qu'une structure allongée a une meilleure résistance au choc.

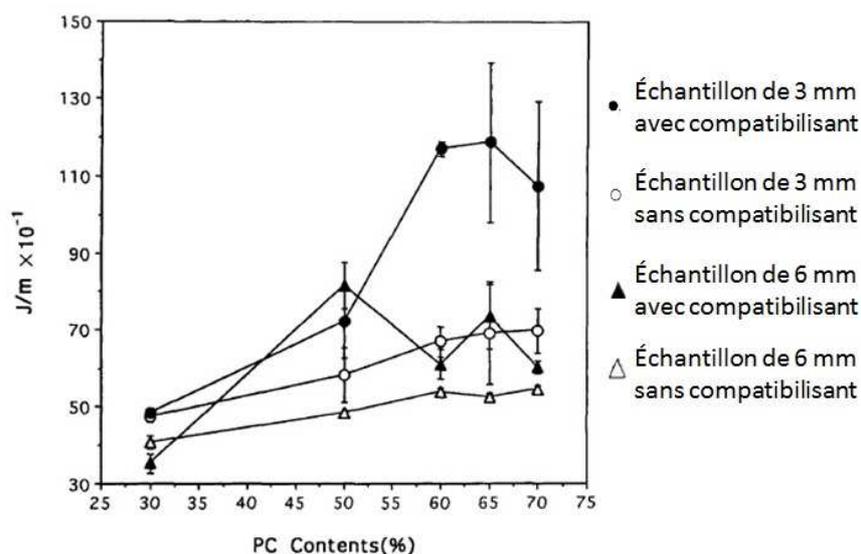


Figure 34. Résistance au choc de mélanges ABS/PC en fonction du taux de PC pour différentes épaisseurs d'échantillon avec et sans compatibilisant, d'après [141]

Les études utilisant des modifiants chocs comme compatibilisant mettent généralement en évidence des améliorations de la résistance au choc. Toutefois, certaines autres propriétés mécaniques, en traction par exemple, peuvent être détériorées. Par exemple, Tasdemir [142] obtient par ajout de SBS, une augmentation de la résistance au choc Izod et de l'élongation à la rupture, mais une réduction du module élastique, de la contrainte au seuil et de la dureté. Chiang et al. [139] trouvent des améliorations substantielles des propriétés au choc pour le MBS et l'EVA, avec une légère détérioration des propriétés en traction (modules et contraintes). A l'inverse, l'ajout de SMA ne modifie pas les propriétés au choc mais améliore les propriétés en traction. Pour les trois compatibilisants, la morphologie nodulaire semble plus homogène et plus fine que sans compatibilisant.

Dans l'étude de Yang et al. [125], l'effet des compatibilisants sur les propriétés en traction est à peine perceptible, tandis qu'une légère amélioration des propriétés au choc est mesurée pour 3% de PMMA. De l'observation des morphologies, il ressort que seul l'ajout de PMMA (à 3%) conduit à une diminution légère de la taille des nodules ( $1,69 \pm 0,6 \mu\text{m}$  sans compatibilisant contre  $1,56 \pm 0,6 \mu\text{m}$  avec du PMMA).

Les améliorations des propriétés mécaniques liées à la présence de l'ABS-g-AM dans les mélanges ABS/PC sont substantielles. Balakrishnan et al. [113] considèrent que les mélanges PC/MABS présentent des comportements en traction ductiles, alors que les mélanges PC/ABS sont plutôt semi-fragiles. Les améliorations des propriétés au choc sont nettes sur toute la

gamme de composition, comme le montre la Figure 35. En particulier, pour les faibles taux de PC, on est parvenu au niveau de résistance de l'ABS seul. Les auteurs attribuent cette amélioration à la réaction entre le groupe anhydride de l'ABS-g-AM et les groupes terminaux OH du PC (cf. Figure 33).

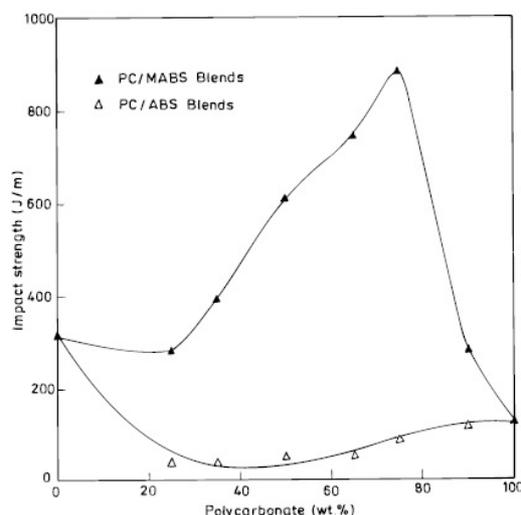


Figure 35. Effet de la compatibilisation sur les propriétés au choc des mélanges ABS/PC [113]

Zhang et al. [146] retrouvent une courbe similaire à celle de la Figure 35 en ajoutant au mélange ABS/PC 10% en masse de ABS-g-AM avec un taux de greffage (TG) de 1,74%. Ils observent que, pour une composition de mélange donnée (ABS/ABS-g-AM/PC 60/10/30), le taux de greffage influe sur la résistance au choc du mélange et qu'un taux optimum de greffage apparait (cf. Figure 36). On suppose toujours que l'ABS-g-AM et les groupements terminaux du PC interagissent pendant le mélange. Une augmentation du taux de greffage augmente donc les chances de réaction, d'où une amélioration de la résistance au choc avec le taux de greffage. Néanmoins, les sites OH sont peu nombreux et à un certain taux de greffage, tous les sites sont saturés. Malheureusement, l'ABS-g-AM est plus fragile que l'ABS (du fait de la polarité de l'AM) et sa résistance au choc décroît en augmentant le taux de greffage. Ainsi, un taux de greffage trop élevé sature les sites OH et fragilise le mélange.

Les auteurs étudient également l'influence de la teneur en ABS-g-AM sur la résistance au choc d'un mélange contenant 30% de PC, pour différents taux de greffage d'AM sur l'ABS-g-AM. Il ressort aussitôt (Figure 36) l'existence d'un optimum pour les faibles taux de greffage (0,5 et 1,74%), et un effet rapidement néfaste pour un fort taux de greffage (3,39 %). La détérioration des propriétés quand la teneur en ABS-g-AM ou le taux de greffage sont trop grands, peut s'expliquer de deux façons. D'une part, le dicumyl peroxide (DCP), utilisé pour

le greffage de l'AM sur l'ABS peut, lorsqu'il est présent en trop grande quantité, dégrader l'ABS. De plus, un excès d'ABS-g-AM provoque une fragilisation du mélange.

Il ressort de cette étude complète qu'un optimum est à trouver à la fois dans le taux de greffage de l'AM sur l'ABS et dans la teneur en ABS-g-AM à introduire dans le mélange.

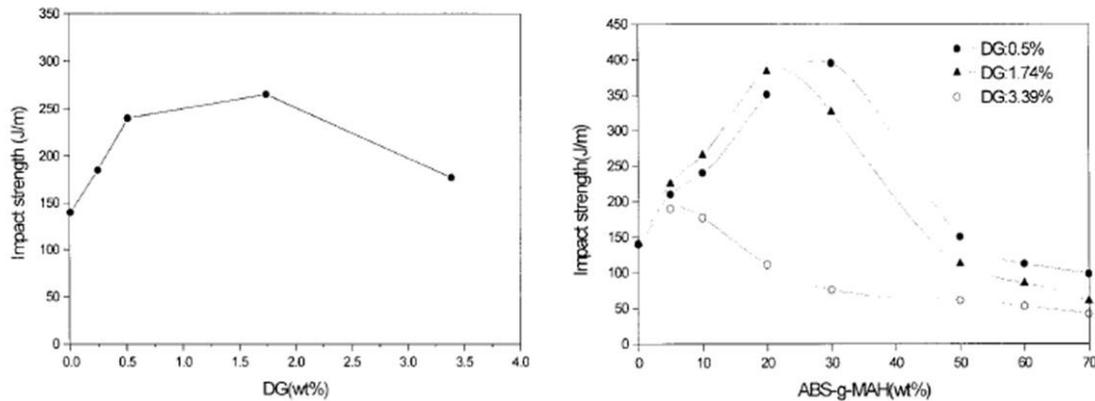


Figure 36. Effet du taux de greffage sur la résistance au choc du mélange (ABS/ABS-g-AM/PC 60/10/30) (à gauche) et effet de la teneur en ABS-g-AM de mélanges contenant 30% de PC (à droite)

Enfin, Tjong et al. [147] constatent que le mélange PC/ABS(M) 70/30 présente des nodules plus petits que le mélange équivalent PC/ABS (sans PP-g-AM), conduisant à une amélioration notable des propriétés au choc (de 580 à 772 J/m) et de la ductilité (de 19% à 90%) (cf. Figure 37). L'ajout de résine époxy ne modifie pas fortement la morphologie, mais les interfaces apparaissent de façon moins nette sur les micrographies, pouvant indiquer une meilleure adhésion interfaciale. Les propriétés sont encore améliorées : élongation à la rupture de 157 % et résistance au choc de 816 J/M pour 2 phr d'époxy rajouté dans le PC/ABS(M).

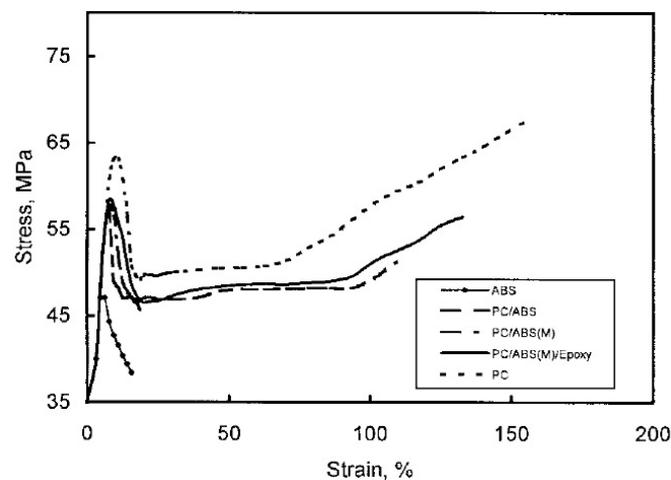


Figure 37. Amélioration des propriétés en traction des mélanges PC/ABS 70/30 compatibles [147]

### *Effet sur la stabilité*

L'autre effet du compatibilisant est de stabiliser la morphologie et donc de diminuer les mécanismes de coalescence. Yang et al. [125] soumettent un échantillon de mélange ABS/PC, avec et sans PMMA, à un recuit statique à 240°C pendant 5 et 30 minutes. Ce test confirme que le PMMA stabilise la morphologie et empêche la coalescence : les nodules, après 5 minutes de recuit, sont de taille plus grande en l'absence de PMMA que dans le mélange compatibilisé.

### **I.2.3.3- Les mélanges ABS/PC et leur compatibilisation dans le contexte du recyclage**

Eguiazabal et al. [64] étudient, dans le cadre du recyclage, l'effet de plusieurs mises en œuvre successives (par le procédé d'injection) de mélanges ABS/PC sur les propriétés. Des analyses par spectrométrie infrarouge couplées à des mesures en DMA ont permis de mettre en évidence des dégradations (oxydation et/ou réticulation) de la phase butadiène. Concernant l'effet sur les propriétés mécaniques, alors que le module d'élasticité et la contrainte à l'écoulement ne sont pas affectés par ces mises en œuvre successives, les propriétés à la rupture en traction et la résistance au choc connaissent une décroissance importante à partir du 3<sup>ème</sup> cycle. Par exemple, comme l'illustre la Figure 38, la résistance au choc baisse de moitié après le 5<sup>ème</sup> cycle. Parallèlement, une augmentation d'un facteur trois est observée sur l'indice de fluidité (MFI). Il est important de souligner que les matériaux seuls, ABS et PC, subissent également des détériorations de propriétés, mais qui restent largement inférieures à celles du mélange. Cela semble indiquer une forte modification des interfaces du mélange, ce que confirment les observations morphologiques qui montrent des nodules de butadiène plus nombreux et plus petits après le 5<sup>ème</sup> cycle.

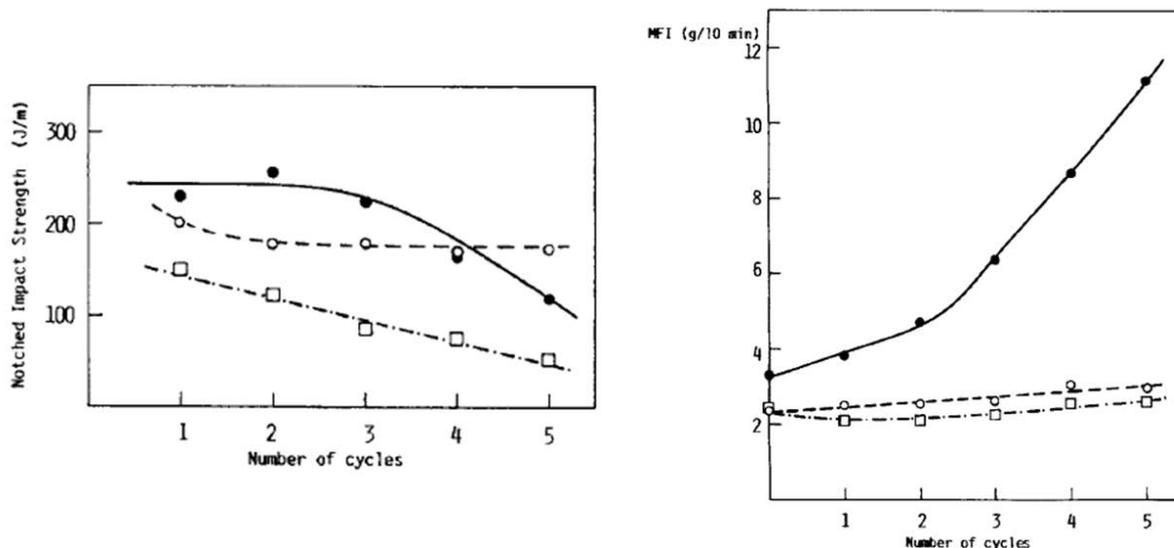


Figure 38. Effet de cycles de mise en œuvre répétés sur la résistance au choc (à gauche) et l'indice de fluidité (à droite) de mélanges ABS/PC (●), PC (○) et ABS (□) (d'après [64]).

Larsson et Bertilsson [72] constatent que la résistance au choc de l'ABS issu des DEEE est la propriété qui nécessite d'être le plus améliorée. Ils proposent de valoriser l'ABS recyclé en le mélangeant avec du PC. Ils constatent que la proportion de PC par rapport à l'ABS, issus des gisements DEEE, est de 1 pour 4. Malheureusement, les mélanges ABS/PC (70/30) présentent un minimum de la résistance au choc précisément pour cette valeur. L'ajout d'un modifiant choc (MBS) est donc entrepris pour doper les propriétés du mélange. Les propriétés obtenues en combinant du PC (20%) avec du MBS (5 et 10 phr) sont tout à fait intéressantes et dépassent celles de l'ABS seul. Cette amélioration serait liée à la concentration des particules de MBS à l'interface ABS/PC, rendant cette interface plus forte. Les auteurs soulignent par ailleurs, la difficulté de recycler l'ABS contenant des retardateurs de flammes, question que nous n'avons pas abordé dans le cadre de ce travail.

Barthes et al. [69, 70] notent que la perte de résilience de l'ABS est très limitant pour la valorisation des ABS recyclés. La réalisation de mélanges ABS-PC devrait permettre d'une part de produire une matière recyclée de résilience comparable à l'ABS vierge, et d'autre part d'augmenter le taux de valorisation des gisements de matière. Les travaux de cette équipe sur les mélanges ABS-PC composés majoritairement d'ABS (matière vierge ou neuve) ont permis de montrer qu'il était possible d'atteindre des résiliences supérieures à la résilience de l'ABS seul avec des mélanges contenant un taux minimal de 30% de PC. Ils ont de plus montré que des structures allongées (fibrilles), en particulier des morphologies co-continues, offraient de meilleures propriétés mécaniques.

Dans une autre étude, la même équipe (Liu et Bertillon [73]) s'intéresse à la valorisation par voie de mélange de polymères techniques recyclés issus des déchets automobiles : ABS, et ABS/PC majoritairement, PMMA et PA minoritairement. Ils montrent que doper un mélange d'ABS, ABS/PC (70/30) avec un MBS (5 phr) permet d'atteindre des niveaux de propriétés mécaniques tout à fait acceptables.

## **I.2.4- Conclusion**

Les études sur les mélanges ABS-PC sont extrêmement nombreuses et peuvent être, de façon grossière, regroupées en deux catégories correspondant à deux vagues d'intérêt pour ces mélanges. La première vague, dans les années 80-90 du siècle précédent, a suivi la commercialisation de ces mélanges, et a cherché à relier la microstructure complexe de ces mélanges aux propriétés. La plupart des mélanges étudiés alors était constituée majoritairement de phase PC. L'ABS y était généralement ajouté pour améliorer les propriétés de tenue au choc. L'intérêt pour les mélanges ABS/PC connut un regain lors de la deuxième vague (années 2000-2010), liée aux problématiques de recyclage. En effet, ces deux polymères sont particulièrement présents dans les gisements issus des DEEE et des VHU (véhicules hors d'usage). Dans ce genre d'études, les mélanges ABS/PC sont majoritairement composés de phase ABS, pour respecter les flux des polymères issus des gisements.

Pour un type d'ABS et de PC donnés, les morphologies de mélanges dépendent essentiellement de la composition et des outils et conditions de mise en œuvre. Lorsque l'un des polymères est majoritaire, la morphologie obtenue a priori est nodulaire. Des morphologies allongées sont obtenues lorsque le mélange est injecté dans un moule. Toutefois, du fait d'écoulements complexes et d'effets thermiques importants (effet fontaine, solidification à la paroi, ...) dans le procédé d'injection, les morphologies de mélange induites sont complexes et hétérogènes dans l'épaisseur, avec des structures à cœur différentes de celles en peau. Généralement, les morphologies en peau sont plus allongées que celles à cœur, mais leur degré d'allongement et d'affinement dépend de beaucoup de paramètres et est difficile à prévoir. Dans le cas de mélanges riches en ABS, la différence de viscosité avec le PC en phase dispersée, induit des allongements, mais rarement des ruptures de fibrilles.

Les morphologies allongées sont intéressantes, dans la mesure où elles procurent des améliorations de propriétés mécaniques, la tenue au choc en particulier. Un rapport de

viscosité le plus proche de 1, de forts cisaillements et une bonne compatibilité semblent favoriser la création de fibrilles/lamelles de PC dans l'ABS.

La compatibilisation de ces mélanges est envisagée pour stabiliser les structures et apporter des améliorations de propriétés mécaniques. Parmi les trois stratégies de compatibilisation, la moins coûteuse et la plus efficace reste celle liée au greffage de l'AM sur l'ABS. En rajoutant de l'ABS-g-AM dans le mélange ABS/PC, on s'attend à créer une réaction entre le groupe anhydride de l'ABS-g-AM et les groupes terminaux OH du PC, et améliorer ainsi l'adhésion à l'interface. Cette réaction doit toutefois se faire durant le mélange en présence de sites réactionnels relativement faibles. Un optimum dans le taux de greffage et le pourcentage d'ABS-g-AM à rajouter est à trouver.

Dans le cadre du recyclage, les propriétés mécaniques de l'ABS recyclé, en particulier sa tenue au choc, sont fortement dégradés. Ceci est essentiellement dû à une forte sensibilité à la thermo-oxydation des nodules de butadiène. Il y a donc nécessité à améliorer les propriétés de l'ABS recyclé. Le rajout de PC est une solution qui est intéressante et étudiée, mais dans le cas d'ABS majoritaires, les propriétés de tenue au choc des mélanges ABS/PC connaissent une déviation négative et sont inférieures à l'ABS seul. Pour les ramener au moins au niveau de l'ABS, des compatibilisants type « modifiant choc » sont utilisés.

## **I.3– La démarche de structuration des morphologies de mélange**

### **I.3.1- Généralités sur les morphologies de mélange**

Les mélanges de polymères ont connu un succès important dans les dernières décennies du siècle précédent car ils permettent l'optimisation de propriétés difficilement accessibles ou de façon plus économique qu'avec des homopolymères ou des copolymères.

Certains mélanges de polymères sont miscibles, comme les couples PS/PPE et PMMA/PVDF, et dans ce cas, les propriétés obtenues pour le mélange sont généralement une moyenne des propriétés des polymères parents (loi des mélanges). Dans la plupart des cas, les mélanges de polymères sont immiscibles, ce qui a pour conséquence qu'une séparation de phase se produit et une morphologie de mélange apparaît. Les couples les plus intéressants, et qui ont été pour la plupart commercialisés, sont ceux présentant des propriétés synergétiques, i.e. supérieures aux deux polymères parents. L'exemple le plus courant est l'augmentation considérable de la tenue au choc d'un polymère fragile par ajout de 10 à 20 % de nodules

élastomériques (cas du PS choc). Mais de nombreuses propriétés peuvent être obtenues en fonction de la morphologie de mélanges obtenue à la fin du procédé. La Figure 39 rassemble un certain nombre de morphologies de mélange et détaille les propriétés attendues associées à ces différentes morphologies. La maîtrise de la fabrication de ces morphologies de mélanges durant les procédés de mise en œuvre représente donc un enjeu majeur pour l'obtention de matériaux à base de mélanges de polymères aux propriétés améliorées.

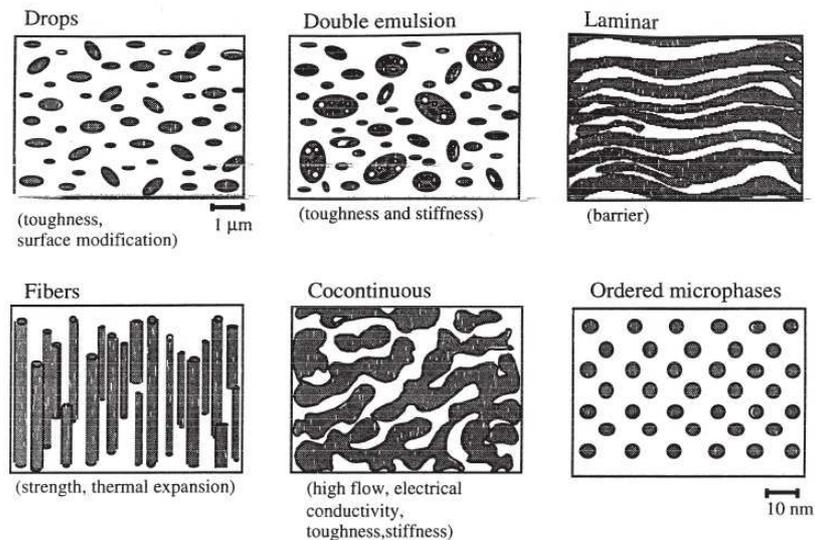


Figure 39. Principales morphologies observées dans les mélanges de polymères immiscibles et propriétés attendues correspondantes [149]

### ***Formation et évolution des morphologies de mélanges dans les procédés de mise en œuvre***

De très nombreux paramètres gouvernent la formation et l'évolution de ces différentes morphologies. Il s'agit à la fois de paramètres intrinsèques au couple de polymères mélangés (viscosité, élasticité, degré d'affinité i.e. compatibilité,...) comme des paramètres externes dépendant du procédé (nature et intensité des sollicitations thermomécaniques, ...) ou de la composition du mélange. La littérature sur ce sujet est extrêmement abondante (voir par exemple des articles de revue comme [122, 150]), et pendant des décennies, la recherche en science des matériaux a consisté à montrer le lien qui existe entre les morphologies/structures internes des polymères (microstructure est le terme générique le plus adapté), les propriétés d'usage/les performances du matériau et les procédés de mise en œuvre.

Les nombreux travaux dans ce domaine, menés en particulier dans l'équipe du professeur Macosko, ont permis de proposer un mécanisme de formation des morphologies dans les écoulements complexes existant dans les procédés de mise en œuvre. Lorsque des granulés de

polymères sont mélangés dans un procédé, de fortes contraintes sont imposées par le procédé (extrudeuse monovis, bivis ou mélangeur interne) sur les granulés qui ramollissent sous l'effet de la température. Ces contraintes provoquent un arrachement de matière sous la forme de films ('sheets'). L'existence de ces films a été mise en évidence dans des mélanges effectués dans un mélangeur interne (batch mixer), après trempe et dissolution de la matrice polymère à l'aide d'un solvant sélectif [151, 152]. Lindt et al. [153] et Sundararaj et al. [154] ont observé également ce mécanisme de formation de films ('sheeting mechanism') dans une extrudeuse monovis et bivis, et de façon générale, lorsqu'une goutte de polymère fondu est cisailée au sein d'une matrice à des taux suffisamment élevés.

Lorsqu'il continue à être cisailé, le film formé de la phase dispersée commence à se trouser et à se déchirer, donnant naissance, lorsque les trous formés sont suffisamment grands et coalescent, à des cylindres / fibrilles, puis des gouttes / nodules, comme le montre la Figure 40. Les mécanismes à l'origine de ces instabilités ne sont pas toujours compris, mais les raisons évoquées dans la littérature de façon quasi-systématique sont les instabilités de Rayleigh, qui apparaissent lorsque les contraintes dues à la tension de surface deviennent supérieures aux contraintes de cisaillement.

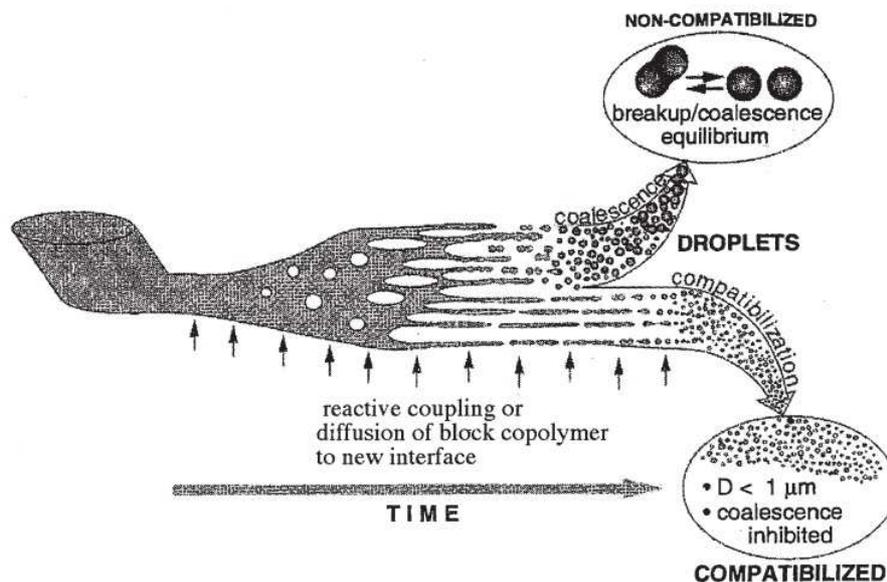


Figure 40. Mécanismes de développement de morphologies par formation puis rupture de films [149]

Des études précédentes, il ressort les points suivants :

- ce mécanisme de formation puis rupture de films apparaît quand les phénomènes de fusion et de mélange ont lieu simultanément ;
- une forte diminution de l'épaisseur de la phase dispersée se produit dans les premiers instants du mélange, et atteint une valeur limite comprise entre 0,1 et 1  $\mu\text{m}$ .

Dans un article pionnier, intitulé « les mélanges de polymère structurés », Meijer et al. [155] mettent en avant le caractère hautement instable des différentes morphologies de mélange, durant la mise en œuvre des mélanges. Cette remarque est d'autant plus vraie pour les structures allongées (fibrillaires ou lamellaires), qui comme l'illustre bien la Figure 40, sont des morphologies transitoires. Pour la morphologie nodulaire, l'ajout d'un compatibilisant reste la technique la plus utilisée pour stabiliser la morphologie, réduire la taille de la phase dispersée et augmenter l'adhésion interfaciale entre les deux phases du mélange. Pour les autres morphologies, d'autres stratégies devront être proposées (figeage de la structure par réticulation, outils spéciaux de structuration).

### ***La démarche de structuration : une évolution récente de maîtrise du procédé***

Dans l'approche classique des procédés, la microstructure est appréhendée comme la conséquence des conditions de mise en œuvre, des contraintes mécaniques (vitesses de déformation de cisaillement et/ou d'élongation, champs de contraintes et de pression, ...) et thermiques (gradient de température, vitesses de chauffe/refroidissement, ...) subies par le matériau pendant la mise en œuvre. Il est significatif de remarquer qu'on parle souvent de « microstructure induite (sous entendue par le procédé) », terminologie qui traduit bien le fait que la microstructure est « subie ». En définitive, la démarche de recherche développée depuis des décennies peut se résumer de la façon suivante :

- Identification des paramètres procédés influant sur la microstructure,
- Etude de la modification de la microstructure selon certaines directions,
- Etude de l'effet sur les propriétés finales.

L'objectif *in fine* de ces travaux de recherche consiste à optimiser les conditions du procédé en vue d'obtenir une microstructure offrant de meilleures propriétés finales. Toutefois, il est souvent constaté que la marge de progrès obtenue sur les propriétés finales est souvent limitée. Ceci s'explique essentiellement par le fait que la marge de manœuvre sur les paramètres du procédé n'est pas grande et donc l'effet sur la microstructure est faible.

C'est la raison pour laquelle, comme le soulignent certains auteurs [156, 157], une tendance relativement récente dans le domaine de la mise en œuvre est de mettre au point des outils ou des procédés novateurs qui permettent de contrôler au mieux la structuration de la microstructure à toutes les échelles. Ces procédés, dénommés par les auteurs « procédés de structuration », se caractérisent généralement par l'application d'un champ externe (de cisaillement, d'étirage, d'ultrason, électronique, magnétique) pour contrôler, autant que faire se peut, la structure à toutes les échelles.

### **I.3.2- Les outils de structuration de morphologies de mélange**

La création et l'évolution des morphologies de mélanges étant particulièrement complexes et dépendant de beaucoup de paramètres, de nombreux outils destinés à mieux maîtriser les morphologies de mélange ont été proposés.

#### ***La coextrusion associée à des mélangeurs statiques***

La première stratégie consiste à séparer la plastification des deux polymères de l'étape de mélangeage. En définitive, il s'agit d'utiliser deux extrudeuses pour plastifier séparément les deux polymères, de les combiner en utilisant des outils de coextrusion classique, puis de les forcer à s'écouler dans des mélangeurs statiques. Cette technique a été largement utilisée pour induire des fibrillations dans les polymères à cristaux liquides thermotropiques [158-160].

Alors que dans les outils classiques de mélangeage, le mélange est essentiellement dispersif, les mélangeurs statiques agissent sur la base d'un mélange essentiellement distributif (pliages, étirages, recombinaisons, ...). Machiels et al. [158] expliquent que le contrôle de la dimension de la phase dispersée dans les écoulements dans les mélangeurs statiques est plus facile et peut se faire simplement, en particulier en ajustant le nombre de mélangeurs statiques. Enfin, ils remarquent que cette technique permet une plastification des polymères à des températures différentes, voire la coextrusion de deux polymères n'ayant a priori pas de superposition de fenêtres de mise en œuvre. Sukhadia et al. [160] baptisent ce procédé le « dual-extruder-mixing method ». La Figure 41 montre le schéma de principe de cette technique.

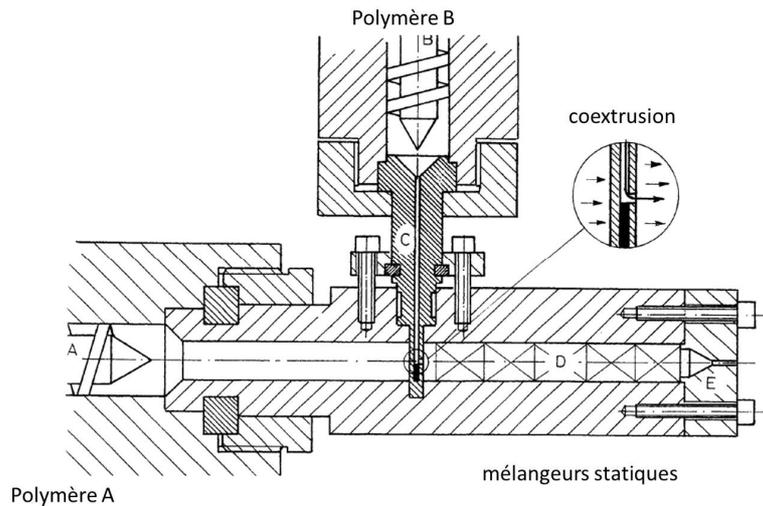


Figure 41. Principe de la coextrusion couplée à des mélangeurs statiques, d'après [160]

Cette technique (coextrusion associée à des mélangeurs statiques) est également à la base des « éléments générateurs d'interfaces » (Interfacial Surface Generators, ISG), dont le principe a été énoncé dans un brevet de Schrenk de 1992 [161]. Dans ce brevet, l'auteur propose de former une structure multicouche en utilisant la combinaison en série de mélangeurs statiques qui viendront imposer au flux initial les trois étapes suivantes : division, empilement et recombinaison des flux. Les auteurs décrivent les trois étapes nécessaires à la création de la structure, correspondant à trois zones (ou sous-éléments) de l'élément, selon le principe détaillé sur la Figure 42 . Si la structure initiale est composée de deux couches parallèles superposées, cette structure est découpée verticalement en deux dans la première zone. Ces deux flux identiques s'écoulent dans la deuxième zone du mélangeur, où les deux flux sont empilés l'un sur l'autre. Enfin, dans la troisième section, les flux sont recombinaisonnés pour former une structure contenant deux fois plus de couches qu'initialement.

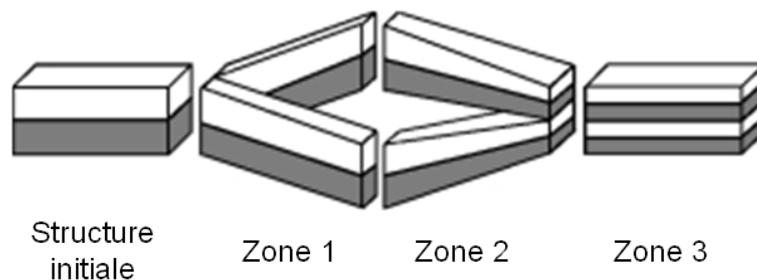


Figure 42. Principe d'un élément générateur d'interfaces (ISG), d'après [162]

Dans les brevets de Shrenk et al. [161, 163], les auteurs considèrent une division à 4 canaux, comme décrit sur la Figure 43, ce qui augmente l'efficacité de multiplication des couches.

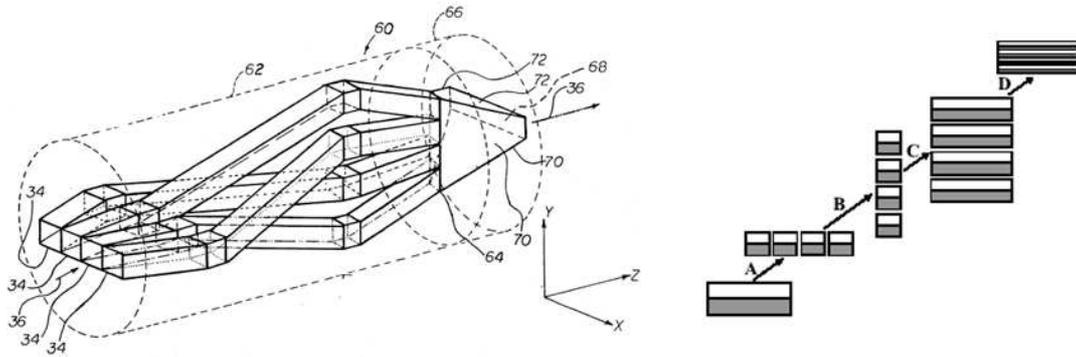


Figure 43. Élément générateur d'interfaces (ISG), décrit par Schrenk [161, 163], et principe de division dans un élément à 4 canaux (d'après [162])

D'autres études par la suite, comme par exemple le travail de Ghumman [162], appellent les ISG des éléments multiplicateurs de couche (en français : EMC ou en anglais : LME, Layer Multiplicating Element). La relation entre le nombre d'EMC en série et le nombre de couches créées est :

$$\text{Nombre total de couches} = \text{nombre de couches initial} \times 2^{\text{nombre de EMC}}$$

Il apparaît qu'en faisant évoluer les EMC de 0 à 12, il est possible de faire varier le nombre de couches produites de 3 à 12228. Des éléments EMC, reposant sur le principe à 4 canaux décrit par Schrenk et al. [161, 163], sont commercialisés par la société Ross Engineering et sont présentés sur la photo de la Figure 44.



Figure 44. Élément générateur d'interfaces (ISG), commercialisé par Ross Engineering [164]

Un autre mélangeur, d'une grande simplicité et dénommé le « mélangeur statique multiflux » (multiflux static mixer), a été conçu par Sluijters [165] et est présenté à la Figure 45.

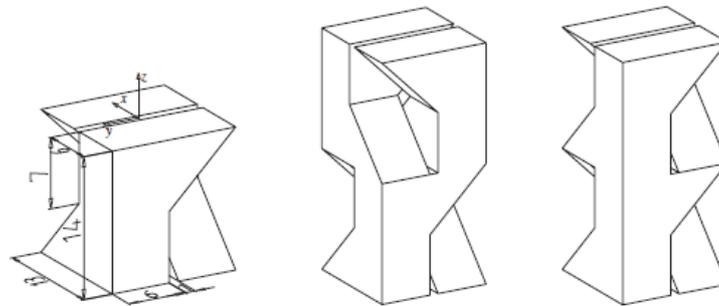


Figure 45. Schéma du mélangeur statique Multiflux [166]

Ce design de mélangeurs statiques a été utilisé par l'équipe du professeur Baer, pour développer le procédé multinanocouche (cf. Figure 46), avec lequel des films ayant des couches atteignant quelques nanomètres ont été créés. Dans de nombreuses études (voir les revues suivantes [167-170]), cette équipe a montré le fort intérêt et potentiel de ce procédé et des structures multinanocouches, aussi bien d'un point de vue fondamental (étude des phénomènes de confinement [171] et des interfaces [172]...) que d'un point de vue matériaux (propriétés barrière [173], optiques [174], mécaniques [175, 176], électrique [177]...).

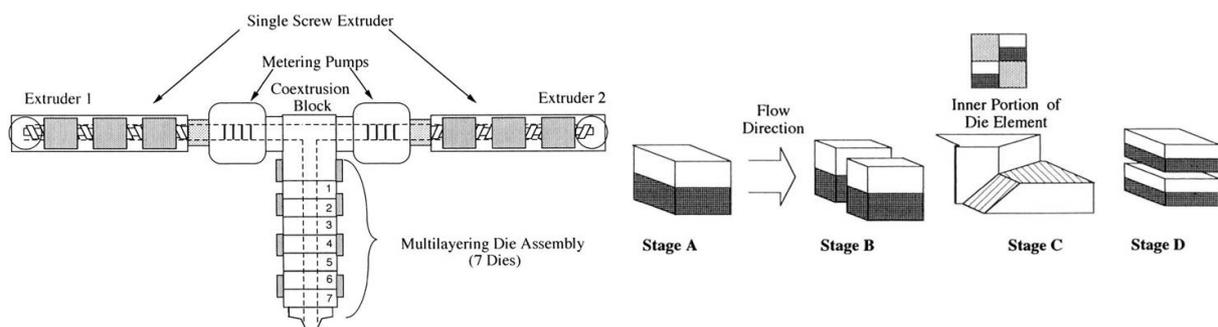


Figure 46. Présentation du procédé développé par l'équipe du Pr. Baer [169]

L'équipe P-2AM du CNAM a également développé un tel procédé multinanocouche, qu'elle a utilisé pour disperser des nanocharges (nanotubes de carbone [178], graphène [179]) ou structurer des morphologies de mélanges sous forme de lamelles [180].

### *Mélange par advection chaotique ('Chaotic mixing')*

Une équipe américaine de l'Université de Clemson, autour du professeur Zumbrunnen, a développé dans les années 2000 le concept de « mélange intelligent » ('smart blending') [181] fondé sur la théorie du mélange par advection chaotique ('chaotic mixing'). En s'appuyant sur ce domaine particulier de la mécanique des fluides, développé par Aref en 1984 [182], l'équipe de Zumbrunnen a montré que le mélange par advection chaotique constituait, de façon paradoxale, un outil privilégié pour contrôler les morphologies de mélanges de polymère [183]. Ils ont proposé un outil de mélangeage en continu, fondé sur le mélange par advection chaotique dont le schéma de principe est donné à la Figure 47 [184].

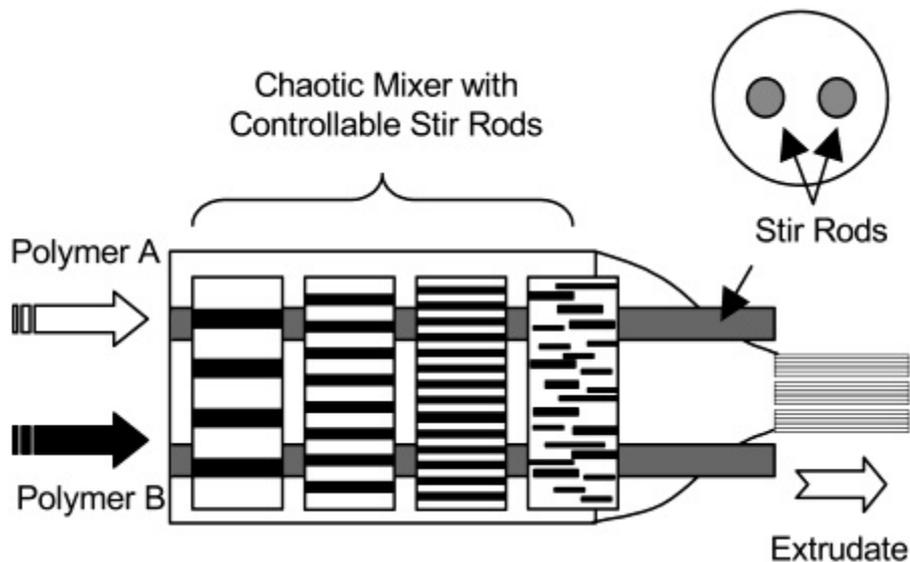


Figure 47. Schéma de principe du mélangeur chaotique (chaotic mixing) [185]

Dans ce mélangeur, un flux de polymère A minoritaire et un flux de polymère B majoritaire, issus de deux extrudeuses indépendantes, sont introduits dans le mélangeur où un mélange par advection chaotique est appliqué à l'aide de deux tiges en rotation ('stir rods') de façon alternée. La morphologie de mélange est donc contrôlée par le nombre de séquences de rotation appliquées aux flux de polymères (noté N). Les auteurs proposent un « diagramme de morphologies » (cf. Figure 48) qui, en fonction de la composition du mélange et du nombre de séquences, donnent la morphologie escomptée.

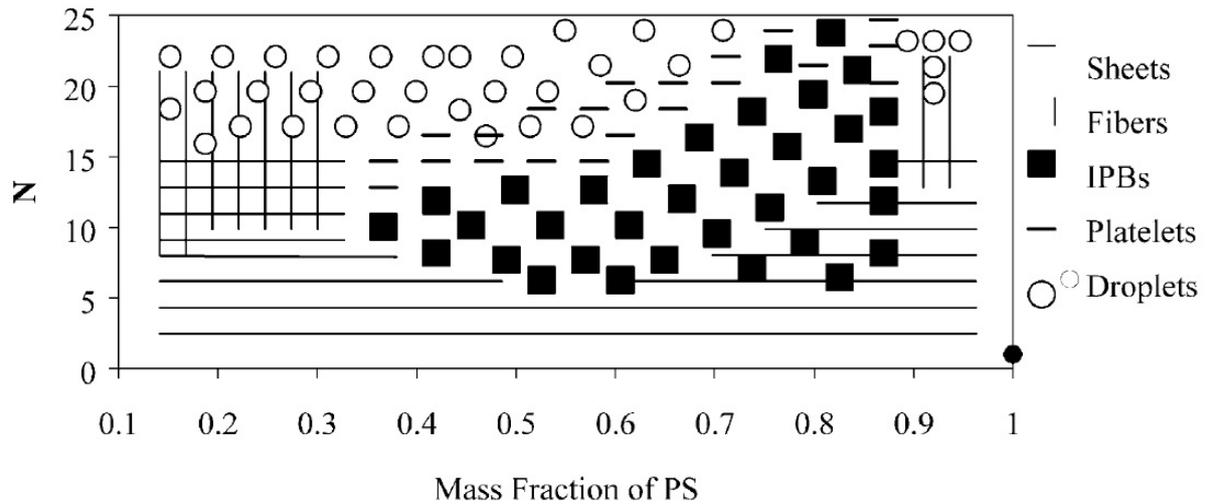


Figure 48. Diagramme de morphologies de mélanges [183]

La Figure 49 montre des morphologies obtenues à l'aide de cet outil mélangeur.

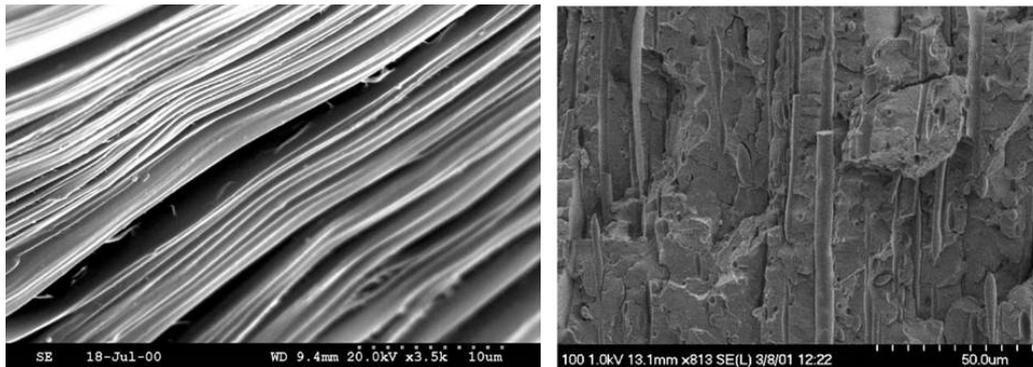


Figure 49. Morphologies de mélanges obtenues à l'aide du mélangeur chaotique : structure multicouche [184] et structure fibrillaire [183]

### Formation des structures après l'extrusion

Inspiré de la fabrication des composites in situ à base de PCL (polymères à cristaux liquides, LCP en anglais), où des polymères flexibles étaient mélangés à des PCLs thermotropiques étirés pendant le procédé formant de fines fibrilles à haut rapport d'aspect et procurant des propriétés de renforts notables [186], l'équipe des professeurs Estatiev et Fakirov (Sofia, Bulgarie) ont mis en place au début des années 1990 un procédé de microfibrillation [187-189]. Ce procédé permet de créer in-situ des composites appelés

« composites micro-fibrillés » (CMFs), en trois étapes représentées schématiquement sur la Figure 50 :

- le *mélange* de deux polymères immiscibles à l'état fondu,
- la *fibrillation* par étirage, à l'état fondu ou caoutchoutique,
- l'*isotropisation* de la structure, avec éventuelle mise en forme finale.

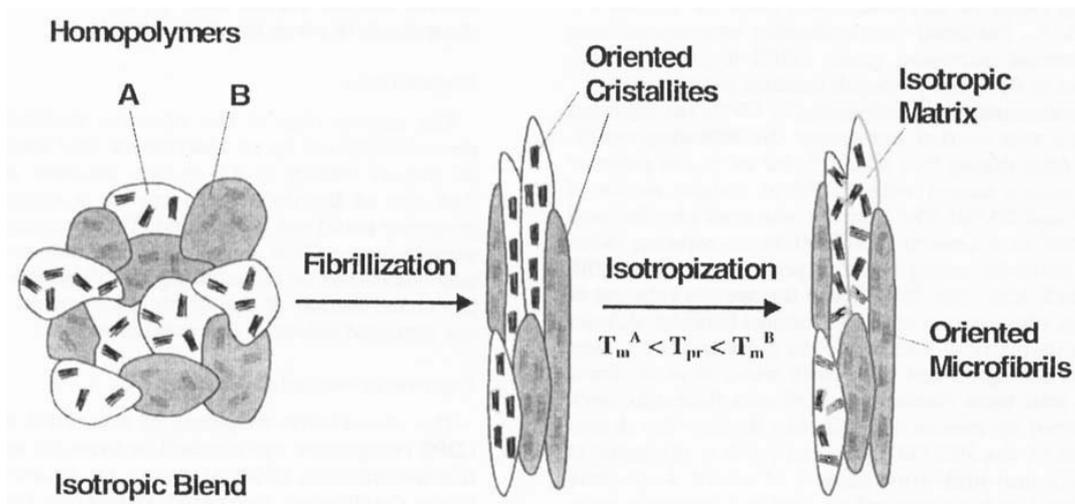


Figure 50. Description des trois étapes du procédé de fibrillation [190]

Pour la première étape, les outils classiques de mélange en continu sont utilisés (extrudeuse monovis, bivis, ...). A la fin de cette étape, la morphologie obtenue est souvent nodulaire et une étape d'étirage est indispensable pour provoquer la fibrillation. Les techniques utilisées pour cet étirage sont diverses. Jayanarayanan et al. [191, 192] ont ainsi mis au point un dispositif inspiré du filage textile avec deux jeux de calandre ayant des vitesses différentes ( $V_2$  supérieure à  $V_1$ ), présenté Figure 51. Dans ce cas, le jonc du mélange de polymères (PP/PET) est d'abord refroidi dans un bac d'eau froide, avant d'être chauffé à 100°C par courant d'air chaud. Dans d'autres cas [193], une simple étape d'étirage dans le fondu en sortie d'extrudeuse est appliquée.

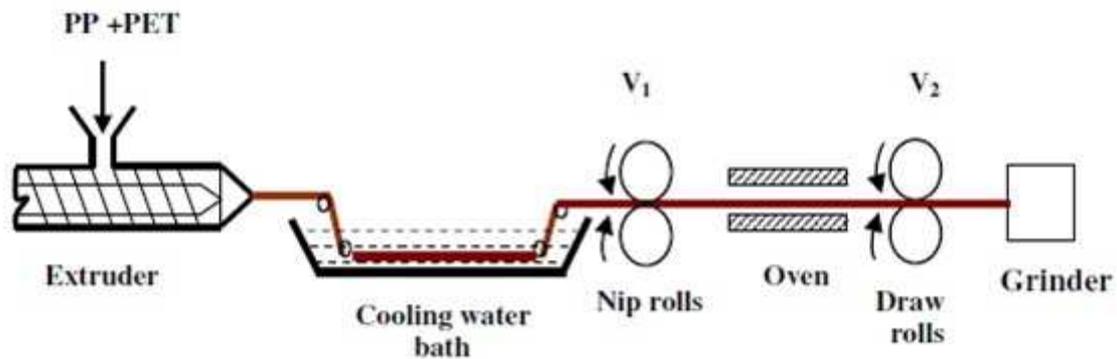


Figure 51. Principe de fibrillation par étirage en continu [191]

La dernière étape d'isotropisation consiste à relaxer les chaînes macromoléculaires de la matrice tout en maintenant les fibres de la phase dispersée. Elle se fait donc en appliquant un recuit thermique à une température intermédiaire entre les températures de fusion de la matrice (faible  $T_f$ ) et celle de la phase dispersée (haute  $T_f$ ). Une caractéristique primordiale des matériaux utilisés dans ce procédé réside dans l'écart (de 30°C au moins, d'après [194]) qu'il doit y avoir entre les températures de fusion. Trois techniques sont classiquement utilisées pour cette étape d'isotropisation : un recuit en étuve, la presse à compression et le procédé d'injection. Dans ces deux dernier cas, l'isotropisation s'accompagne d'une mise en œuvre du matériau.

La Figure 52 montre que, à partir de nodules de PET dispersés dans une matrice de PP pour un mélange PET/PP (40/60) (micrographie de gauche), des fibrilles à haut rapport d'aspect de PET sont formées grâce au procédé de microfibrillation (micrographie de droite). Les auteurs montrent que cette structure fibrillaire est conservée dans une étape ultérieure de mise en œuvre par injection, moyennant des conditions opératoires adaptées, i.e. une température d'injection nettement inférieure à la température de fusion du PET.

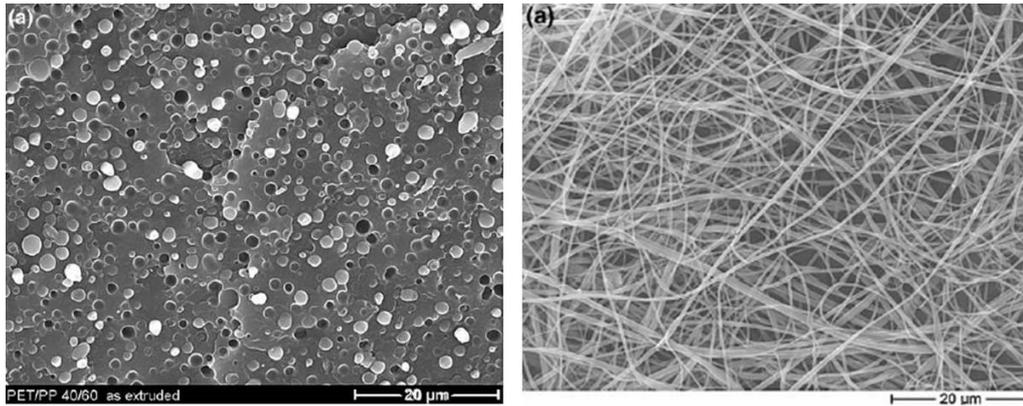


Figure 52. Mélanges PET/PP en sortie d'extrudeuse baxis (à gauche) et après étirage et dissolution de la matrice PP (à droite) (d'après [195])

### I.3.3- La démarche de structuration au service du recyclage

Parmi les différents procédés de structuration présentés précédemment, certains ont été utilisés dans le contexte du recyclage. Dans la mesure où la démarche de structuration a pour but de procurer des propriétés améliorées au mélange final, elle peut constituer une voie de valorisation possible pour les produits recyclés.

Le procédé de microfibrillation, comme vu précédemment, consiste à créer des composites polymères-polymères qui présentent l'énorme avantage, par rapport à des composites classiques (matrice + fibres), d'être recyclables tout en offrant des propriétés mécaniques similaires aux composites classiques. Il a été en effet montré [196, 197] que les composites micro-fibrillés ont un module d'Young et une contrainte au seuil de 30 à 50% supérieurs à la valeur moyenne des composants du mélange, et similaires à des composites ayant la même matrice et renforcés avec des fibres de verre courtes. De plus, la déformation à la rupture et la résilience sont bien plus grandes que celles des systèmes composites renforcés de fibres de verre. Ce procédé présente ainsi un fort potentiel pour la valorisation des déchets plastiques. Le schéma de la Figure 53, extrait de l'étude d'Evstatiev et al. [190], montre le principe d'utilisation du procédé de microfibrillation pour le recyclage et la valorisation de déchets plastiques. Dans leur étude, Evstatiev et al. [190] utilisent du PET recyclé, issu de bouteilles soufflées, pour renforcer une matrice de LDPE.

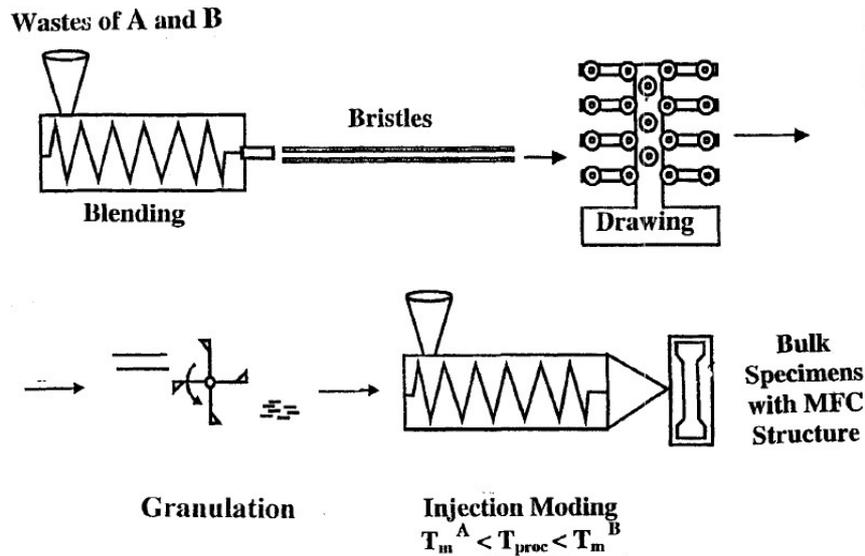


Figure 53. Principe de valorisation de matières recyclés à l'aide du procédé de microfibrillation [190]

En ce qui concerne le procédé de mélange par advection chaotique, Liu et al. [73] l'utilisent pour structurer le mélange PS/LDPE en vue du recyclage (seuls des produits vierges sont utilisés dans le cadre de l'étude), dans le but d'augmenter leur résistance aux chocs. Ils font l'hypothèse qu'une phase dispersée présentant un haut rapport d'aspect (typiquement fibrilles) permettrait de compenser la faible adhésion interfaciale et ainsi améliorer le transfert de contrainte dans le mélange.

Pour baisser la tension interfaciale et stabiliser la structure, les auteurs ajoutent 1% (vol.) d'un compatibilisant (Kraton SEBS) dans un mélange PS/LDPE (91%/9% en vol.). Le mélangeur développé par l'équipe [198] permet de contrôler la morphologie créée en fonction du nombre  $N$  de séquences de mélange imposées par le mélangeur. L'étude a montré que pour  $N < 20$ , la morphologie créée était lamellaire, fibrillaire pour  $20 < N < 30$  et nodulaire lorsque  $N > 30$ . Un test d'impact a permis de remonter à une mesure de résistance à l'impact. La Figure 54 présente la résistance à l'impact du mélange ( $W_b$ ) rapportée à celle du PS seul ( $W_{PS}$ ) en fonction de la microstructure du mélange. Il ressort clairement que la meilleure résistance à l'impact est obtenue pour une structure fibrillaire. Alors que l'ajout de 9% de LDPE sans mélangeage réduit de moitié la résistance à l'impact du PS pur, celle-ci est augmentée de presque 70% car la structure obtenue est fibrillaire.

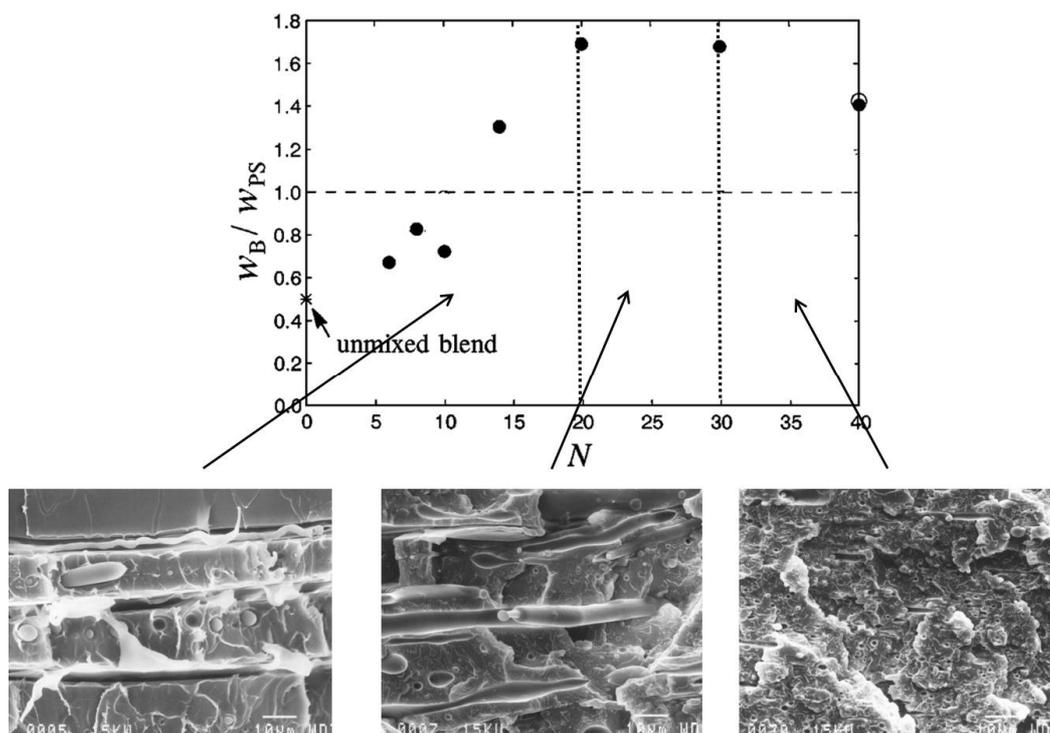


Figure 54. Lien entre la tenue à l'impact et la microstructure pour différents mélanges PE/PS fabriqués par mélange chaotique (d'après [73]).

Avec le procédé multiplicateur de couches, une étude, bien que non liée au contexte du recyclage, mérite d'être mentionnée. Jarus et al. [167] créent avec ce dispositif une structure multicouche qu'ils cherchent à conserver dans une étape ultérieure de mise en œuvre par injection. Dans une démarche similaire à celle utilisée pour la microfibrillation, la deuxième mise en œuvre est effectuée à une température judicieusement choisie, permettant une fusion de la matrice tout en maintenant la phase dispersée solide pour subir des déformations minimales. Des granulés structurés sous forme de multicouches de PP et de PA66 ont ainsi été extrudés puis réinjectés à une température située entre les deux températures de fusion, comme le montre la Figure 55, dans le but de maintenir des lamelles de PA66 dans le PP et obtenir de bonnes propriétés barrière aux gaz. En fonction du nombre initial de couches dans les granulés structurés, des conditions d'injection et de la position dans l'épaisseur de l'éprouvette, les lamelles sont plus ou moins bien conservées.

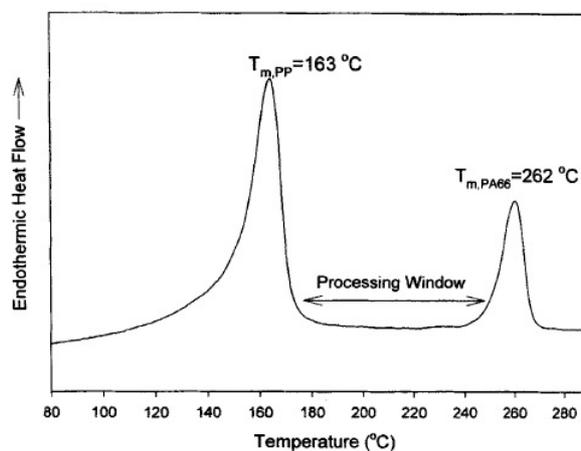


Figure 55. Fenêtre de processabilité pour l'injection de granulés multicouches de PP et de PA 66 [167]

### I.3.4- Conclusion

La morphologie des mélanges de polymères est primordiale et détermine dans une large mesure leurs propriétés. Elle est le résultat de nombreux paramètres procédés et matériaux et peut donc difficilement être pleinement contrôlée dans les procédés de mise en œuvre traditionnels. Une démarche relativement récente consiste à mettre en place des outils ou des procédés novateurs de structuration permettant un meilleur contrôle de la morphologie de mélanges, et, par conséquence, des mélanges présentant des propriétés améliorées.

Une revue de ces outils a permis d'en dégager principalement trois types. Le premier, fondé sur le mélange chaotique par advection, est un outil de mélange intelligent conçu et utilisé par une équipe américaine et permet d'obtenir, de façon contrôlée, des morphologies très variées : nodulaires, fibrillaires et multicouches. Il semble cependant peu versatile et suppose une maîtrise spécifique de l'outil de mélange, par ailleurs assez complexe à mettre en place. Le deuxième outil, le procédé de microfibrillation, connaît un succès grandissant dans le cadre de fabrication de composites « micro/nano-fibrillés » renforcés, offrant des propriétés mécaniques équivalentes aux composites chargés de fibres de verre par exemple. Enfin, le troisième outil permet de structurer la morphologie de mélanges sous forme de couches alternées, chacune pouvant atteindre des épaisseurs très faibles. Les propriétés améliorées dans ce cas sont dues soit à des effets de structure, d'interface ou de confinement.

Les procédés de structuration sont extrêmement intéressants dans le cadre du recyclage et permettent potentiellement d'offrir une voie de valorisation, par voie de mélanges structurés,

à des polymères recyclés. Quelques tentatives timides ont été entreprises avec certains de ces outils dans le cadre du recyclage, essentiellement avec des polymères vierges.

## **I.4- Conclusions de l'étude bibliographique et démarche et objectifs scientifiques de la thèse**

Ce travail de recherche se place résolument dans le contexte du recyclage des polymères, qui reste un enjeu majeur des prochaines décennies. Le gisement de déchets plastiques envisagés dans le cadre de ce travail est celui des DEEE, en constante augmentation et dont la gestion se heurte à de nombreuses difficultés détaillées dans cette revue bibliographique. Ce travail s'inscrit dans la continuité directe d'un projet financé par l'ADEME sur la valorisation des déchets issus des DEEE. En particulier, cette étude a pu montrer qu'une voie de valorisation à explorer pour ces déchets était la voie mélange. Mélanger astucieusement des déchets DEEE entre eux, avec des déchets issus d'autres sources, ou avec de la matière vierge permettrait d'obtenir des propriétés améliorées et donc d'envisager une voie de valorisation économiquement viable pour ces déchets.

Pour conférer des propriétés améliorées au mélange, la stratégie développée dans le cadre de cette thèse est celle de structuration des morphologies de mélange, thématique scientifique principale de l'équipe P-2AM (Propriétés et Architecture des Alliages et Mélanges) du CNAM. Cette équipe développe en effet des stratégies et/ou des outils de mélange « intelligents » destinés à mieux contrôler les morphologies de mélanges dans les procédés industriels de mise en œuvre, en vue d'amélioration de propriétés. Cette démarche de structuration est de plus en plus développée dans le domaine de la mise en œuvre et consiste à mettre en place des stratégies/outils pour mieux maîtriser l'organisation de la matière aux différentes échelles, dans le but d'obtenir des propriétés spécifiques améliorées. Elle est particulièrement bien adaptée à la problématique du recyclage, en particulier des polymères techniques, qui nécessitent une amélioration des propriétés pour compenser les pertes des matière recyclées liées au vieillissement pendant les différentes mises en œuvre et les cycles de vie de la pièce.

Dans la continuité du projet ADEME mené au laboratoire, ce travail de thèse se focalise sur les mélanges ABS/PC. Néanmoins, il est important de souligner que ce travail sera conduit exclusivement avec des polymères vierges, i.e. non recyclés. Ce choix a été fait dans le but de

ne pas alourdir les travaux avec les phénomènes de dégradation (auxquels les déchets de DEEE sont particulièrement sensibles), ou la question délicate d’approvisionnement de la matière recyclée. La gestion de ces questions, mises en évidence en particulier lors de l’étude ADEME, nécessite de mettre en place une méthodologie en marge des compétences scientifiques du laboratoire. L’application de la démarche de structuration développée dans le cadre de cette thèse sur des mélanges de polymères vierges ABS et PC, reste donc à être appliquée à de la matière recyclée.

Dans l’optique de coller aux mieux à la réalité du recyclage des DEEE, les compositions de mélange auxquelles on s’intéresse correspondent aux compositions des gisements de DEEE. Dans le cadre de ce travail, elle est fixée à la composition suivante : 70% en masse d’ABS pour 30% de PC. Ce choix de fixer la composition du mélange, aussi limitatif qu’il puisse paraître dans le cadre d’une thèse, se justifie par le fait que l’objectif de cette dernière est bien de modifier la morphologie à l’aide d’outils spécifiques de structuration. Ce choix permettra donc de se concentrer sur l’effet de la morphologie du mélange ABS/PC sur les propriétés finales. Il est à souligner que, comme le montrent les nombreux résultats de la littérature, les propriétés mécaniques, en particulier la résistance au choc, connaissent une déviation négative pour les compositions majoritaires en ABS. Cela renforce d’autant plus le besoin d’améliorer les propriétés mécaniques par le biais de la structuration.

Les structures que l’on cherche à créer sont allongées (fibrilles et/ou lamelles) et devraient offrir des améliorations de propriétés mécaniques. Concrètement, il s’agit donc de disperser le PC sous forme de structures allongées dans de l’ABS. De telles structures pour le mélange ABS / PC semblent difficiles à créer et se rencontrent rarement dans la littérature. Une raison à cela réside dans le fait que le PC est généralement plus visqueux que l’ABS et donc difficile à déformer et étirer dans la phase ABS plus fluide.

Nous allons donc mettre en œuvre des outils de structuration, pour essayer de « forcer » la formation de structures allongées. En particulier, la structuration envisagée comporte deux étapes. Une première lors de laquelle on crée des granulés structurés avec ces structures allongées (fibres ou multicouches/lamelles) ; une seconde qui permet de mettre en œuvre ces granulés en essayant de conserver la structure formée.

Deux outils sont principalement étudiés : un outil multiplicateur de couches, puis un outil de fibrillation. L’originalité de notre approche réside dans le fait de combiner ces outils de structuration avec des approches de compatibilisation. Le couplage entre les écoulements générés dans les outils de structuration et les réactions de compatibilisation aux interfaces des

mélanges de polymère reste un sujet scientifique d'actualité. Par-delà le contexte du recyclage et de la problématique des mélanges ABS/PC, un certain nombre de questions scientifiques sous-tendent ces travaux de thèse. Comment générer et conserver des morphologies de mélanges allongées (lamelles, fibrilles, ...) ? Comment rendre ces morphologies plus fines ? La compatibilisation permet-elle d'améliorer la démarche de structuration adoptée, d'obtenir des structures plus fines, des structures plus stables ?

***Chapitre II***  
***Matériaux, procédés de mise en œuvre et***  
***méthodes de caractérisation***

# **Chapitre II. Matériaux, procédés de mise en œuvre et méthodes de caractérisation**

Dans ce chapitre nous présentons les matériaux utilisés (grades, propriétés) ainsi que les techniques de caractérisation employées, pour les matériaux vierges comme pour les mélanges fabriqués dans le cadre de ce travail. De même, les procédés de mise en œuvre seront détaillés et la fabrication des mélanges structurés, qui a nécessité une étape d'optimisation dans la mise en œuvre, sera exposée dans ce chapitre.

## **II.1- Les matériaux utilisés dans l'étude**

Comme cela a été explicité à la fin du chapitre précédent, les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude ont tous été choisis vierges (i.e. non recyclés). Le choix de ces grades de polymères a été guidé principalement par leurs propriétés rhéologiques, comme cela sera développé dans le prochain paragraphe.

### **II.1.1- L'Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS)**

L'ABS utilisé dans cette étude est un grade Terluran<sup>®</sup> - GP 22 de BASF, qui est un grade d'injection courant, présentant une bonne résistance au choc et à la température. Ce grade est utilisé aussi bien dans les industries de l'automobile et des équipements électriques et électroniques, que dans celles du jouet, des sports et loisirs et du bâtiment. Afin de s'affranchir des complications liées à la présence d'additifs, le grade choisi est un ABS non renforcé et non ignifugé, i.e. ne contenant pas de retardateurs de flammes. Les propriétés principales, disponibles dans la fiche technique du produit, sont rappelées dans le Tableau 3.

Propriété	Méthode de test	Unité	Valeur
Masse volumique	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	1,04
Indice de fluidité volumique (MVR) (220°C)	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10min	19
Module d'Young	ISO 527-1/-2	MPa	2300
Allongement à la rupture (50 mm/min)	ISO 527-1/-2	%	10
Contrainte au seuil d'écoulement	ISO 527-1/-2	MPa	45
Résistance au choc Charpy entaillé (+ 23°C)	ISO 179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>	22
Résistance au choc Charpy entaillé (-30°C)	ISO 179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>	8
HDT A (1.80 MPa) / HDT B (0.45 MPa)	ISO 75-1/-2	°C	80 / 92
Point de Vicat VST/A/50 / VST/B/50	ISO 306	°C	105 / 96

Tableau 3. Propriétés principales du grade d'ABS Terluran GP22

Les valeurs présentées dans le Tableau 3 correspondent à des valeurs moyennes d'ABS en ce qui concerne les propriétés en traction, et à des valeurs plutôt hautes pour la résistance au choc [199].

La fenêtre de mise en œuvre conseillée pour cet ABS en injection se situe approximativement entre 220°C et 260°C.

### II.1.2- Le Polycarbonate (PC)

Le grade PC utilisé pour cette étude est le Lexan<sup>TM</sup> 121R de SABIC Innovative Plastics (anciennement GE Plastics Europe). Il correspond à un grade de polycarbonate fluide, standard et non additivé, habituellement utilisé pour la fabrication des CD Rom et DVD Rom. Ses propriétés fondamentales sont rappelées dans le Tableau 4.

<b>Propriété</b>	<b>Méthode de test</b>	<b>Unité</b>	<b>Valeur</b>
Masse volumique	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	1,19
Indice de fluidité volumique (MVR) (300°C)	ISO 1133	cm <sup>3</sup> /10min	21
Module d'Young	ISO 527-1/-2	MPa	2350
Allongement à la rupture (50 mm/min)	ISO 527-1/-2	%	125
Contrainte à la rupture	ISO 527-1/-2	MPa	65
Résistance au choc Charpy entaillé (+ 23°C)	ISO 179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>	65
Résistance au choc Charpy entaillé (-30°C)	ISO 179/1eA	kJ/m <sup>2</sup>	12
HDT A (1.80 MPa) / HDT B (0.45 MPa)	ISO 75-1/-2	°C	140/ 141
Point de Vicat VST/A/50 / VST/B/50	ISO 306	°C	122/133

Tableau 4. Propriétés principales du grade de PC Lexan 121R<sup>TM</sup> de Sabic

La plage de température pour la mise en œuvre préconisée est 280 -310°C. La température de transition vitreuse est proche de 150°C.

## **II.2- Les procédés de mise en œuvre et les outils de structuration**

La démarche utilisée dans le cadre de ces travaux de thèse consiste à procéder en deux étapes et s'inspire de travaux sur la structuration décrits dans le chapitre bibliographique (procédé de microfibrillation, par exemple). Dans une première étape, il s'agit de structurer les mélanges de polymère en extrudant des joncs que l'on granule à l'aide d'un granulateur adapté. Dans une seconde étape, les joncs granulés sont mis en œuvre par un procédé d'injection sous forme d'éprouvettes haltères, qui seront caractérisées. L'ensemble de la démarche est décrit sur la Figure 56.

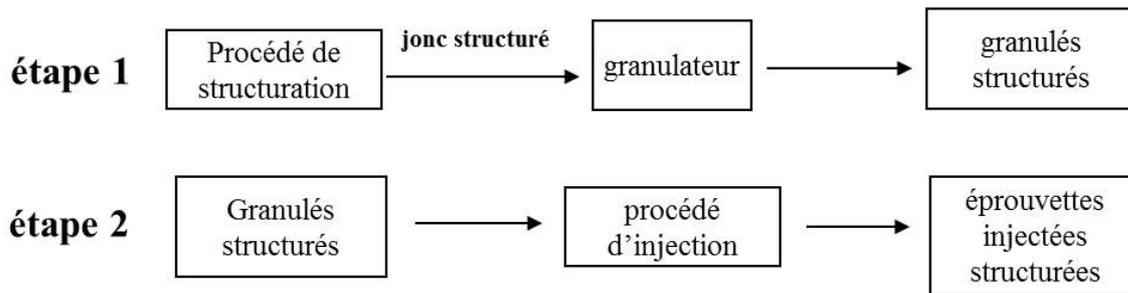


Figure 56. Démarche de structuration développée en deux étapes

Dans cette partie, nous détaillerons séparément les outils utilisés lors de ces deux étapes.

### II.2.1- Préparation des granulés structurés

Pour cette première étape de structuration des granulés, deux types d'outils ont été utilisés :

(i) une extrudeuse baxis qui est un outil classique de mélange en continu de polymères. Les morphologies de mélange classiquement obtenues à l'aide de cet outil sont des morphologies nodulaires ou co-continues [200]. La revue bibliographique du chapitre précédent a permis de confirmer que pour les mélanges ABS/PC (70/30), les morphologies obtenues généralement dans les extrudeuses baxis sont nodulaires (voir par exemple Yang et al. [201]), ce qui sera vérifié dans le cadre de notre étude. Dans tous les cas, la morphologie obtenue à l'aide de l'extrudeuse baxis constituera une morphologie « de référence ».

(ii) des outils de structuration à proprement parler, qui reposent sur le principe de la coextrusion couplée à des mélangeurs statiques ou des filières spéciales. Ces principes ont été présentés dans le premier chapitre bibliographique et se fondent sur les travaux de Machiels et al. [202] et Sukhadia et al. [203]. Cette démarche de structuration par coextrusion est particulièrement adaptée au couple ABS – PC dont les fenêtres de températures de mise en œuvre sont différentes. L'outil de structuration principal utilisé et étudié dans le cadre de ce travail est l'outil de coextrusion multicouche, développé au sein de l'équipe, et qui consiste à créer des structures sous formes de nombreuses couches alternées. Un autre outil, développé au sein du laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux et permettant de créer des structures fibrillaires, sera également utilisé.

Dans la mesure où l'on a affaire à des polymères sensibles à l'humidité, les conditions de séchage de nos matières seront évoquées dans un premier temps. Puis, nous détaillerons les trois outils de mélange utilisés.

### II.2.1.1- Conditions de séchage

Toutes les matières utilisées dans cette étude sont sensibles à l'humidité. Il est donc important de procéder avant la mise en œuvre à un séchage des matières. Celui-ci est effectué à l'aide d'un sécheur à air déshumidifié, seul système à pouvoir assurer la constance et la qualité de séchage requise pour une bonne mise en œuvre. Le sécheur utilisé est de marque SOMOS® et les conditions de séchage, généralement fournies dans les fiches techniques des produits, sont données dans le Tableau 5.

<b>Matière</b>	<b>Appareil de séchage</b>	<b>T° (°C)</b>	<b>Durée (heures)</b>
ABS	Sécheur Somos®	80	4
PC	Sécheur Somos®	120	2-3

*Tableau 5. Conditions de séchage des matières*

### II.2.1.2- L'extrudeuse bi-vis

Les extrudeuses bivi-vis sont des outils à forte capacité de mélange. Il existe différentes classes d'extrudeuse bivi-vis, qui dépendent essentiellement de deux critères [204, 205] : le sens de rotation des vis (corotatives si les deux vis tournent dans le même sens, contrarotatives sinon) et l'interpénétration des deux vis (interpénétrées si le filet de l'une pénètre dans le chenal de l'autre, non interpénétrées sinon, engrenantes ou non-engrenantes). L'extrudeuse bivi-vis que nous avons utilisée est une extrudeuse co-rotative à vis interpénétrées et engrenantes, configuration qui présente les meilleures capacités de mélange. Cette extrudeuse, de marque Thermo Haake (modèle PTW 16-40D), présente les caractéristiques données dans le Tableau 6.

Extrudeuse bi-vis HAAKE 16/40D	
Diamètre des vis (D)	16 mm
Longueur totale du fourreau (L)	640 mm
Rapport L/D	40
Couple maximal admissible	120 N.m
Nombre de zones de régulation	7
Températures de régulation	25 à 400°C
Vitesse de rotation des vis	2 à 500 tr/min
Pression maximale admissible	100 bars

*Tableau 6. Caractéristiques de l'extrudeuse bavis HAAKE*

Le profil de vis utilisé lors des essais comportent différents éléments, qui assurent le transport des granulés solides, la fusion (grâce à un pas inverse), le mélange (grâce à plusieurs éléments malaxeurs) et enfin le pompage de la matière.



*Figure 57 : Extrudeuse bavis (HAAKE) du CNAM*

Les granulés d'ABS et de PC, préalablement étuvés, sont introduits dans la bavis séparément grâce à deux trémies d'alimentation, comme le montre la photo de la Figure 57. Un système de doseur volumétrique d'alimentation par une vis, associé à chaque trémie et piloté par un boîtier de commande, permet d'ajuster la proportion relative des deux polymères.

Les différents paramètres ajustables sont la température des zones de chauffe, le débit et la vitesse de rotation des vis. La détermination d'un profil de température des différentes zones de chauffe de la bivi-vis adapté à notre mélange ABS/PC a nécessité une étape d'optimisation. En effet, le PC se met en œuvre à des températures généralement plus élevées que l'ABS, qui peuvent donc être dommageables à l'ABS particulièrement sensible à la thermo-dégradation (voir par exemple [206]). Finalement, dans la mesure où l'ABS constitue la phase majoritaire du mélange, les conditions de mise en œuvre de l'ABS ont été utilisées pour les mélanges ABS/PC. Les températures de consigne étaient faibles dans les premières zones de chauffe puis augmentaient jusqu'à 215°C à partir du cinquième élément chauffant pour redescendre autour de 200°C – 210°C en fin de vis et au niveau de la filière. Cette décroissance en fin de vis a pour objectif d'éviter une surchauffe de l'ABS. La vitesse de rotation des vis a été fixée à 300 tours par minute (ou rpm) et le débit ajusté pour avoir un couple de 70 à 80% du couple maximum de la machine. Le Tableau 7 résume l'ensemble des paramètres de réglage de l'extrudeuse bivi-vis pour l'obtention d'un mélange ABS/PC (70/30).

<b>Zone de régulation</b>	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7
<b>Température en (°C)</b>	170	180	190	200	215	200	210
	<b>vitesse rotation vis d'alimentation de la trémie</b>			<b>vitesse rotation des vis de l'extrudeuse bi-vis</b>		<b>débit massique</b>	
<b>ABS</b>	40 tr/min			300 tr/min		700 g/h	
<b>PC</b>	12 tr/min					300 g/h	

*Tableau 7. Paramètres de réglage de l'extrudeuse bivi-vis pour un mélange ABS/PC (70/30) : profils de température et vitesses de vis*

A la sortie de la vis, le mélange de polymères passe au travers d'une filière cylindrique, dite « filière jonc », qui permet d'extruder un jonc cylindrique d'un diamètre moyen en sortie de vis de 4 mm. Les joncs extrudés passent dans un bain d'eau à la sortie de l'extrudeuse et sont découpés en continu à l'aide d'un granulateur pour obtenir les granulés (cf. photo du bain et du granulateur à la Figure 58).



*Figure 58. Vue du bain d'eau de refroidissement et du granulateur*

### **II.2.1.3- Les procédés de structuration de coextrusion**

Le procédé de coextrusion n'est pas à l'origine un procédé de mélange. Sa fonction première est de produire des profilés (tubes, film ....) en combinant des matériaux différents. Chaque matière est plastifiée séparément et acheminée par une extrudeuse monovis, puis les deux flux sont combinés dans un boîtier de coextrusion, et éventuellement forcés à s'écouler dans des mélangeurs statiques. Après avoir rappelé brièvement le principe du procédé d'extrusion monovis, nous détaillerons les outils de coextrusion multicouche et fibrillaire utilisés dans le cadre de ce travail.

#### **II.2.1.3.1- L'extrudeuse mono-vis**

L'extrusion mono-vis repose sur l'association d'une vis sans fin de type Archimède, et d'un fourreau, sorte de cylindre métallique dans lequel est placée la vis en rotation (cf. Figure 59). Des blocs de colliers chauffants électriques entourent le fourreau pour le chauffer. Chaque bloc de colliers chauffants est accompagné d'un capteur de température dénommé thermocouple afin de pouvoir réguler les températures tout le long du fourreau. Les granulés de polymère sont introduits dans le système vis-fourreau à l'aide d'une trémie. La vis et la faible profondeur du filet de la vis (quelques millimètres) assurent le transport des granulés de polymère dans la zone d'alimentation, puis sa plastification sous le double effet de l'échauffement lié à la conduction thermique provenant du fourreau et la chaleur dégagée par l'autoéchauffement dû au cisaillement du polymère visqueux. Cette plastification (terme utilisé dans le domaine de la mise en œuvre pour désigner le passage de l'état solide à l'état

fondu) se produit dans la zone dite de plastification de la vis, pour laquelle la profondeur du filet de la vis connaît une réduction. Cette réduction entraîne une mise sous pression de la matière qui permet une homogénéisation et un écoulement régulier de la matière plastifiée dans la filière, outil métallique placé au bout du système vis-fourreau et qui donne sa forme au polymère.

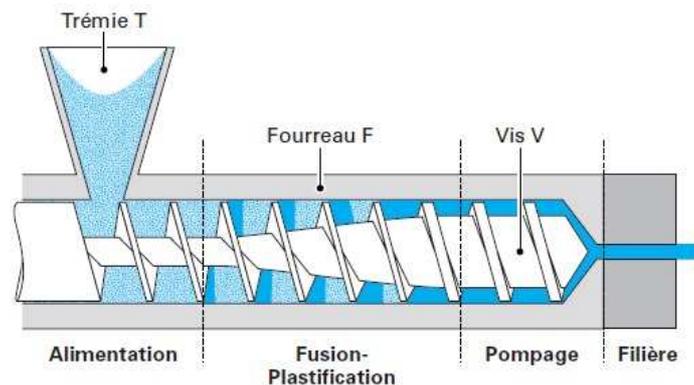


Figure 59. Schéma d'une extrudeuse monovis [207]

Au laboratoire du Cnam, deux extrudeuses monovis sont utilisées (pour le procédé de coextrusion multicouche) :

- la principale, de marque Mapre, de diamètre 30 mm et présentant une longueur de 33D, offre un débit de 2 à 15 kg/h ;
- la secondaire, de marque Scamex, modèle rheoscam, de diamètre 20 mm et présentant une longueur de 12D, a un débit de 0,1 à 2 kg/h.

Au laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux, les deux extrudeuses monovis suivantes sont utilisées (pour le procédé de coextrusion fibrillaire) :

- la principale, de marque Scamex (modèle VM 30), de diamètre 30 mm et de longueur 26D, a un débit compris entre 2 et 10 kg/h ;
- la secondaire, de marque Scamex (modèle NEB) de diamètre 19 mm et de longueur 25D, offre un débit de 0,1 à 2 kg/h environ.

### II.2.1.3.2- La coextrusion multicouche

Cet outil est développé depuis quelques années au sein de l'équipe P-2AM du CNAM et s'inspire des « éléments générateurs d'interface » développés par Schrenk et al. [208, 209]. Dans la configuration utilisée pour cette étude, le boîtier de coextrusion forme un système initial tricouche (ABS-PC-ABS) qui pénètre dans un bloc mélangeur comprenant de 1 à 10 éléments multiplicateur de couches (EMC). Chacun de ces éléments, comme l'illustre le schéma de la Figure 60, découpe en deux verticalement le flux, et les recombine en les empilant l'un sur l'autre.

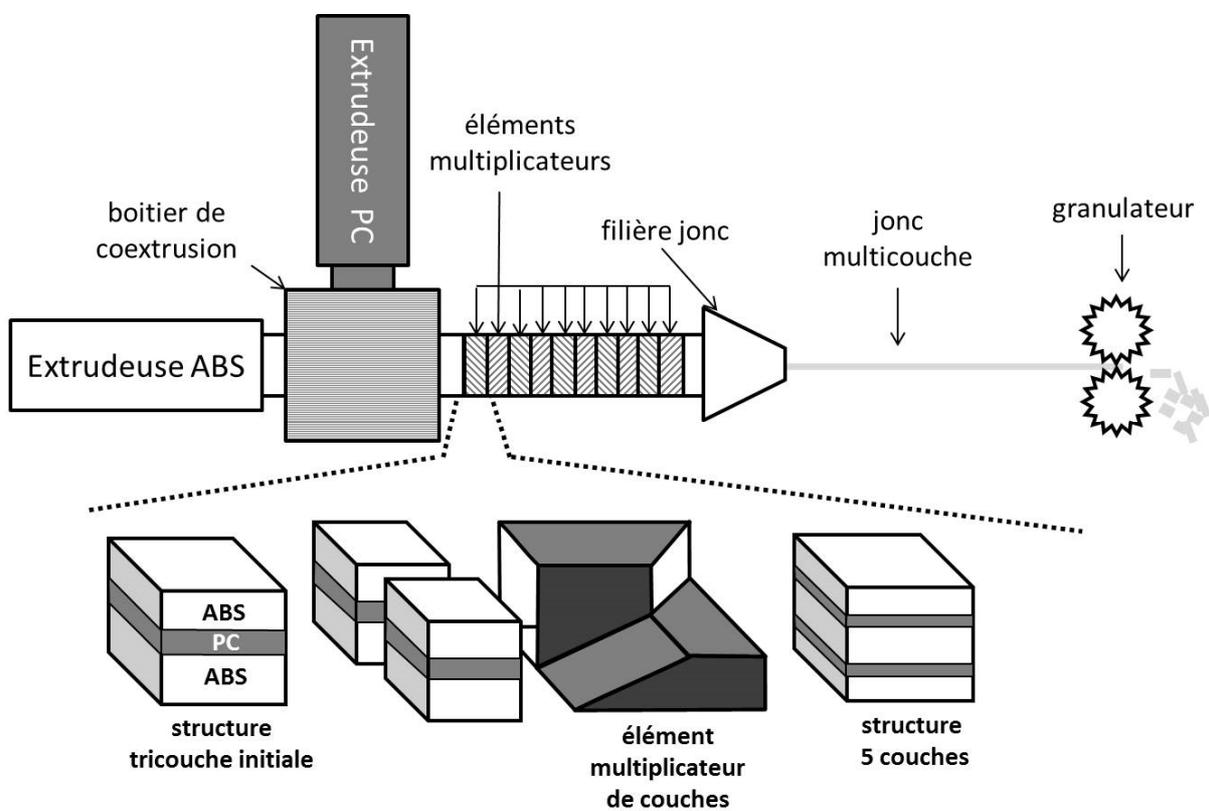


Figure 60. Principe général du procédé de coextrusion multicouche utilisé dans le cadre de cette étude

La Figure 61 montre la photo et le schéma du bloc mélangeur du CNAM contenant les éléments multiplicateurs de couches.



Figure 61. Photo du bloc mélangeur contenant les éléments multiplicateurs de couches (EMC) avec une filière plate (à gauche) et schéma en coupe du boîtier de coextrusion et du bloc avec les EMC (à droite)

Ainsi, en fonction du nombre d'éléments multiplicateurs de couches (noté  $n$ ), la structure finale créée par cette co-extrusion multicouche peut être composée d'une alternance d'un nombre très élevé de couches, donné par la relation suivante :

$$\text{Nombre total de couches} = 2^{(n+1)} + 1$$

A partir de l'épaisseur totale du jonc obtenu, du nombre de couches théorique donné par la relation précédente, et de la composition du mélange (on suppose en première approche que les compositions massique et volumique sont proches), on peut remonter à l'épaisseur théorique de chacune des couches de polymères. Le Tableau 8 donne l'épaisseur de la couche théorique de PC dans des joncs d'ABS/PC (70/30) en fonction du nombre d'éléments multiplicateurs de couches, en considérant un jonc de 2 mm de diamètre (si la filière de jonc a une ouverture de 4 mm de diamètre, le jonc subit un étirage en sortie de filière qui réduit son diamètre).

Nombre d'éléments multiplicateurs de couches (EMC)	Nombre total de couches	Épaisseur théorique d'une couche de PC
0 EMC	3 couches	600 $\mu\text{m}$
3 EMC	17 couches	75 $\mu\text{m}$
6 EMC	129 couches	10 $\mu\text{m}$
10 EMC	2049 couches	500 nm

Tableau 8. Épaisseur de la couche théorique de PC pour un jonc de 2 mm de diamètre d'ABS/PC (70/30)

L'expérience de l'équipe P-2AM avec ce procédé de coextrusion multicouche porte essentiellement sur des films. La structure que l'on forme est plutôt régulière : les couches formées sont généralement continues et régulières, comme l'illustre la micrographie de la Figure 62 (gauche), qui montre un film formé de PMMA/PS (90/10). Toutefois, dans certains cas, des phénomènes de rupture de couches peuvent apparaître, comme celle observée sur le couple PET/PAMXD6 (95/5) (Figure 62 à droite). Des études sur ces instabilités [210, 211] ont montré que pour les minimiser, il fallait combiner deux polymères qui avaient des viscosités proches dans les conditions d'extrusion.

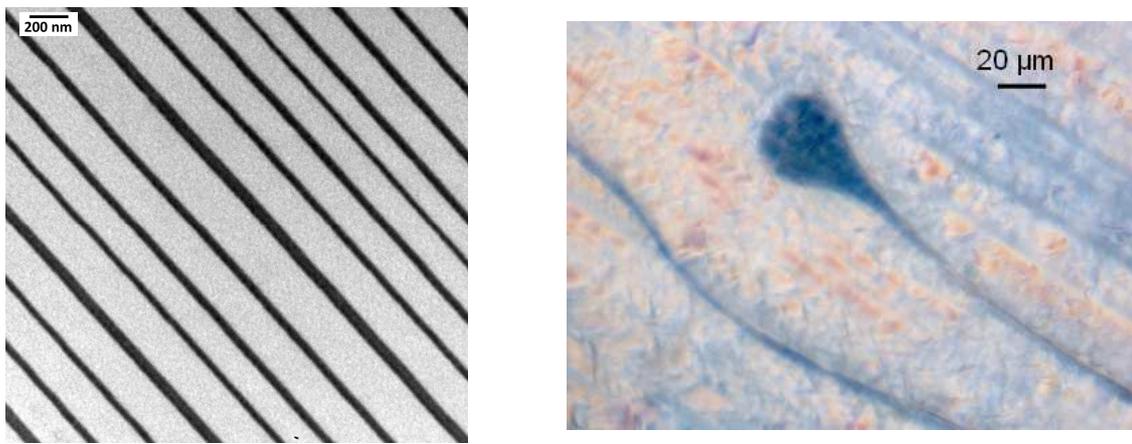


Figure 62. Structure multicouche formées dans des films : continues pour le PMMA/PS (90/10) (gauche), discontinues pour le PET/PAMXD6 (95/5) (droite)

Les profils de température pour les mélanges ABS/PC (70/30) et les vitesses de rotation des deux vis sont donnés dans le Tableau 9. Il apparaît que les températures d'extrusion sur l'extrudeuse latérale, contenant le PC, sont plus hautes que celles classiquement utilisées pour le PC. Ceci s'explique par le faible rapport L/D de l'extrudeuse latérale qui oblige à « surchauffer » la matière. De plus, il est nécessaire de fortement fluidifier le PC pour que celui-ci puisse être coextrudé sans problème avec l'ABS. Au moment où les deux polymères rentrent en contact, ils ont des températures différentes qui finissent par s'homogénéiser autour de 220°C qui est la température imposée dans le bloc de mélange et dans la filière.

<b>Température des zones de chauffe en (°C) pour l'ABS</b>	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z1 de mélange	Z2 de mélange	filière
	160	170	180	190	190	200			
<b>Température des zones de chauffe en (°C) pour le PC</b>	Z1		Z2		Z3		220	220	220
	270		320		350				
			<b>vitesse rotation vis extrudeuse</b>			<b>débit massique</b>			
<b>ABS</b>			11 tr/min			1400 g/h			
<b>PC</b>			42 tr/min			600 g/h			

Tableau 9. Paramètres d'extrusion pour la coextrusion multicouche d'un mélange ABS/PC (70/30)

### II.2.1.3.3- La coextrusion fibrillation

Cet outil est développé dans le laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux. Il consiste à combiner les deux flux de polymère à travers un bloc de coextrusion conçu « à façon », permettant de former plusieurs fibrilles de polymère en phase mineure dans un polymère de flux principal. La tête de coextrusion permettant d'acheminer le flux minoritaire sous forme de 8 fibres dispersées dans un flux principal est montrée à la photo de gauche de la Figure 63. La photo au microscope optique de la coupe d'un jonc structuré (d'environ 4-5 mm de diamètre) extrudé avec cette tête de coextrusion est montrée également Figure 63 (à droite). La régularité des 8 fibres n'est pas parfaite et dépend également de la rhéologie des deux polymères.

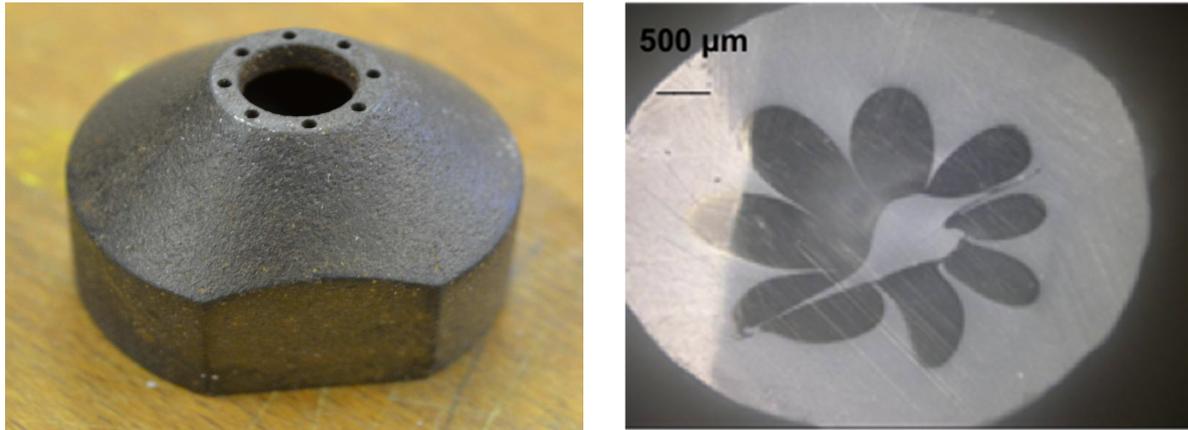


Figure 63. Photo de la tête de coextrusion utilisée dans le procédé de coextrusion fibrillation (gauche) – micrographie de la coupe du jonc structuré extrudé avec cette tête (droite)

Les conditions d’extrusion utilisées pour la fabrication de joncs structurés ABS/PC (70/30) avec des fibrilles sont résumées dans le Tableau 10.

<b>Température des zones de chauffe en (°C) pour l’ABS</b>	Z1	Z2		Z3	Tête de coextrusion
	160	180		190	
<b>Température des zones de chauffe en (°C) pour le PC</b>	Z1	Z2	Z3	Z4	220
	200	215	230	250	
		<b>vitesse rotation vis extrudeuse</b>			<b>débit massique</b>
<b>ABS</b>		32 tr/min			3540 g/h
<b>PC</b>		20 tr/min			1500 g/h

Tableau 10. Paramètres d’extrusion pour la coextrusion multicouche d’un mélange ABS/PC (70/30)

## II.2.2- Préparation des éprouvettes injectées

La deuxième étape de structuration consiste donc à injecter les granulés qui ont été structurés dans la première étape décrite dans le paragraphe précédent. Lors de cette étape de mise en œuvre, on s’intéresse particulièrement à la façon dont les structures formées vont évoluer. A ce titre, il est crucial de déterminer les conditions d’injection susceptibles de modifier le moins possible ces structures. Enfin, cette mise en forme par injection a permis

d'obtenir des éprouvettes haltères et des barreaux de choc nécessaires à la caractérisation des propriétés mécaniques des mélanges.

La détermination de la fenêtre de processabilité (températures de mise en œuvre) par injection des mélanges fait l'objet de la première partie de ce paragraphe, suivie de la description de la presse à injecter et des conditions d'injection utilisées pour mouler les éprouvettes.

### II.2.2.1- Détermination de la fenêtre de processabilité

Dans les procédés de fibrillation décrits dans la revue bibliographique, afin de conserver la structure fibrillaire de la phase dispersée créée lors de l'étape de fibrillation, les granulés sont injectés à une température intermédiaire entre les températures de fusion de la matrice et celle de la phase dispersée. Les polymères utilisés pour ce procédé de fibrillation sont donc choisis de manière à ce qu'il y ait un écart de 30°C au moins (d'après [212]) entre les températures de fusion des deux polymères. La Figure 64 montre la fenêtre de processabilité offerte par le couple PP/PA6 dans l'étude menée par Chomat et al. [213], dans le cas de polymères semi-cristallins présentant donc des températures de fusion.

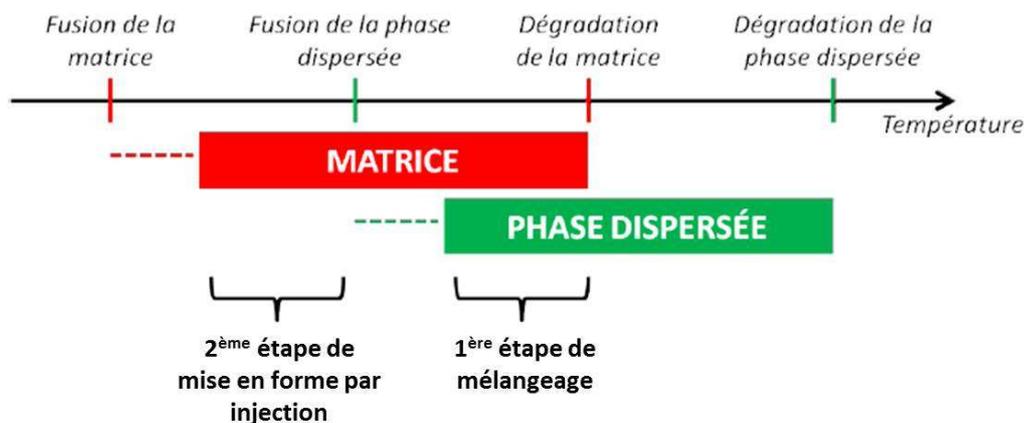


Figure 64. Fenêtre de processabilité offerte par le couple PP/PA6 pour le procédé de fibrillation (d'après[213])

Dans le cas du couple ABS/PC, la difficulté réside dans le fait que l'on a affaire à deux polymères amorphes, dont la température de transition vitreuse est distante l'une de l'autre de 40°C environ :  $T_g(\text{ABS}) = 115^\circ\text{C}$  et  $T_g(\text{PC}) = 150^\circ\text{C}$ . Il est impossible de pouvoir mettre en œuvre les mélanges à une température intermédiaire entre les deux températures de transition

vitreuse, la viscosité des deux polymères étant alors trop grande. Nous n'avons dès lors pas d'autre choix que de nous placer dans le tout début de la fenêtre de processabilité de l'ABS (cf. Figure 65). C'est dans cette zone que le PC sera le plus visqueux et donc le moins sensible à la déformation.

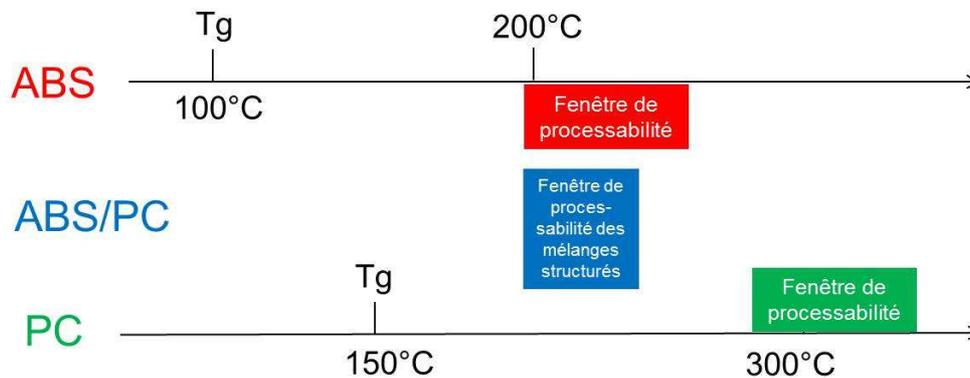


Figure 65. Fenêtre de processabilité des mélanges structurés ABS/PC

En injectant des éprouvettes de chaque mélange d'ABS/PC, il apparaît que la zone de température de mise en œuvre comprise entre 200 °C et 220 °C conduit à un écoulement du mélange dans le moule permettant d'obtenir des éprouvettes de bonne qualité.

### II.2.2.2- La presse à injecter JSW

L'injection est l'une des principales techniques de transformation des polymères. Ce procédé se découpe classiquement en trois étapes : la plastification, l'injection et le refroidissement dans le moule. L'étape de plastification utilise un système vis-fourreau semblable à celui décrit pour l'extrusion monovis. La matière plastifiée par la vis en rotation, sous l'action combinée du chauffage et du cisaillement de la matière, s'accumule en tête de vis. Une fois que la quantité de matière accumulée est suffisante pour remplir le moule, on arrête la rotation de la vis : c'est la fin de l'étape de plastification et de dosage de la matière. On met alors l'unité de plastification en contact avec l'entrée du moule. Une fois ce contact établi via la buse, la vis joue le rôle de piston et pousse la matière plastifiée dans le moule : c'est l'étape d'injection. Une pression est maintenue à la fin du remplissage afin de compenser le retrait de la matière qui se refroidit dans le moule. Le moule, régulée en

température par des canaux de circulation d'eau, reste fermé pendant un temps bien déterminé jusqu'au refroidissement de la pièce. Le moule est ensuite ouvert et la pièce éjectée.

Ces étapes successives se font toujours dans des conditions contrôlées de température, de pression, de vitesse et de temps. Nous avons utilisé dans notre étude une presse à injecter de marque JSW (modèle J55ELII) (cf. Figure 66), dont le pilotage est entièrement géré par ordinateur.



Figure 66. Presse à injecter JSW J55ELII

Le Tableau 11 rassemble les paramètres d'injection utilisés pour les mélanges ABS/PC. La température du moule de la JSW peut être réglée jusqu'à des températures de l'ordre de 70°C.

Presse à injecter JSW J55ELII	
<b>Course de dosage</b>	69 mm
<b>Vitesse d'injection</b>	15 mm/s
<b>Pression d'injection</b>	750 bars
<b>Point de commutation</b>	17 mm
<b>Pression de maintien</b>	800 bars
<b>Temps de maintien</b>	30 s
<b>Temps de refroidissement</b>	23 s
<b>Contre-pression</b>	80 bars
<b>Vitesse de rotation de la vis</b>	150 trs/min
<b>Température de la zone 1</b>	180 °C
<b>Température de la zone 2</b>	190 °C
<b>Température de la zone 3</b>	210 °C
<b>Température de la buse</b>	210°C

<b>Température du moule</b>	70°C
-----------------------------	------

Tableau 11. Principaux paramètres d'injection utilisés pour injecter les granulés structurés ABS/PC

Les granulés sont également séchés préalablement à leur mise en œuvre par injection. Pour les mélanges ABS/PC et dans le but de ne pas dégrader l'ABS, les conditions de séchage de l'ABS sont reprises, telles que rappelées dans le *Tableau 5*.

Les éprouvettes injectées ont une taille standard d'éprouvettes haltère pour des tests en traction uniaxiale (cf. Figure 67).



Figure 67. Éprouvettes obtenue par la presse à injecter JSW

## II.3- Techniques de caractérisation

### II.3.1- Caractérisation rhéologique

Les caractéristiques rhéologiques des matériaux utilisés sont primordiales pour une bonne maîtrise de la mise en œuvre. Les propriétés rhéologiques vont être en particulier déterminantes pour le choix des grades et des conditions de mise en œuvre.

Les tests ont été réalisés dans le mode dynamique, avec un rhéomètre de marque Bohlin, modèle Gemini, à contrainte imposée (voir photo de la Figure 68). Le principe de la rhéologie en mode dynamique consiste à imposer à un échantillon une déformation de cisaillement dont l'amplitude varie de façon oscillatoire sinusoïdale (de pulsation  $\omega$  et d'amplitude  $\gamma_0$ ) :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin \omega t$$

La mesure du couple par le rhéomètre permet de remonter à la contrainte résultante oscillatoire :

$$\tau = G \cdot \gamma_0 \cdot \sin(\omega t + \delta)$$

où  $\delta$  est le déphasage entre la sollicitation et la réponse du matériau. Lorsque  $\delta = 0$ , le matériau est purement élastique ; lorsque  $\delta = \pi/2$ , le matériau est purement visqueux et lorsque le déphasage est compris entre ces deux valeurs, le matériau a un comportement viscoélastique.

En utilisant le formalisme des nombres complexes, la déformation et la contrainte sinusoïdales s'écrivent :

$$\begin{aligned}\gamma(t) &= \gamma_0 e^{i\omega t} \\ \tau(t) &= \tau_0 e^{i[\omega t + \delta]}\end{aligned}$$

et le module complexe :  $G^* = \tau/\gamma$  est décomposé en une partie réelle  $G'$  (module de conservation) et une partie imaginaire  $G''$  (module de perte).

Le module de cisaillement  $G^*$  est relié à la viscosité complexe  $\eta^*$  par la relation suivante :

$$\eta^* = G^*/(i\omega) = \eta' - i\eta''$$

De même, on définit le facteur de perte de la façon suivante :

$$\text{tg}\delta = \frac{G''}{G'}$$

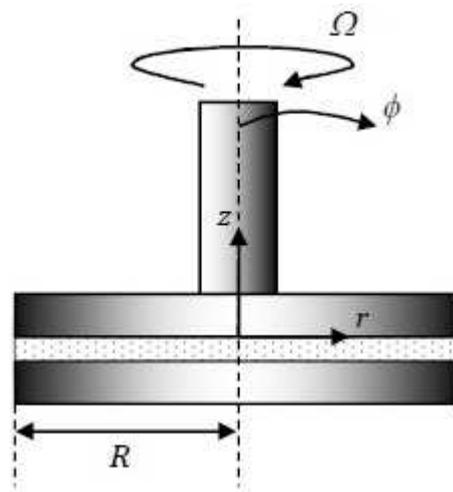


Figure 68. Rhéomètre à contrainte imposée Bohlin Gemini (gauche) et géométrie plan-plan (droite)

L'étude rhéologique a été menée avec une géométrie plan-plan de 25 mm de diamètre avec un entrefer fixé à 1 mm. Les échantillons analysés se présentent sous forme de disques ( $\Phi=25$  mm,  $e = 1$  mm). L'étude du comportement rhéologique des échantillons en fonction de la fréquence de sollicitation a été effectuée sur une gamme de fréquence de  $10^{-2}$  à  $10^2$  rad/s à une déformation située dans le domaine de viscoélasticité linéaire, soit 1%. Les essais ont été réalisés à différentes températures, après un étuvage des matières selon les conditions décrites dans le Tableau 5.

Le principe de Cox-Merz [6] permet une transposition directe des fréquences angulaires (rad/s) en taux de cisaillement correspondants ( $s^{-1}$ ) :

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma})$$

Où  $\eta^*(\omega)$  est la viscosité dynamique mesurée en mode dynamique ;

$\eta(\dot{\gamma})$ , la viscosité mesurée en mode continu ;

$\omega$  la pulsation en rad/s ;

$\dot{\gamma}$  le gradient de vitesse de cisaillement, ou taux de cisaillement, (en  $s^{-1}$ ).

## II.3.2- Caractérisation morphologique

Plusieurs méthodes ont permis de réaliser la caractérisation morphologique, qui se fait sur les échantillons obtenus à chaque étape : après la première étape, sur les joncs structurés, après la deuxième sur les éprouvettes injectées.

### II.3.2.1- Microscopie optique

Les morphologies de mélanges sur les joncs structurés sont caractérisées à l'aide d'un microscope optique. Pour ce faire, il faut préalablement découper une fine coupe du jonc (quelques micromètres d'épaisseur) à l'aide d'un microtome de marque LEICA RM 2255. Les échantillons sont ensuite mis en place entre deux lames de verre avec de l'essence de cèdre et observées en transmission avec un microscope Olympus BHSM, relié à une caméra et un logiciel d'acquisition. Le contraste entre les deux phases peut être augmenté en utilisant le système d'analyseur / polariseur croisée. Lorsque l'on souhaite avoir une vision globale du jonc, une loupe binoculaire à faible grossissement peut être utilisée (Figure 69).

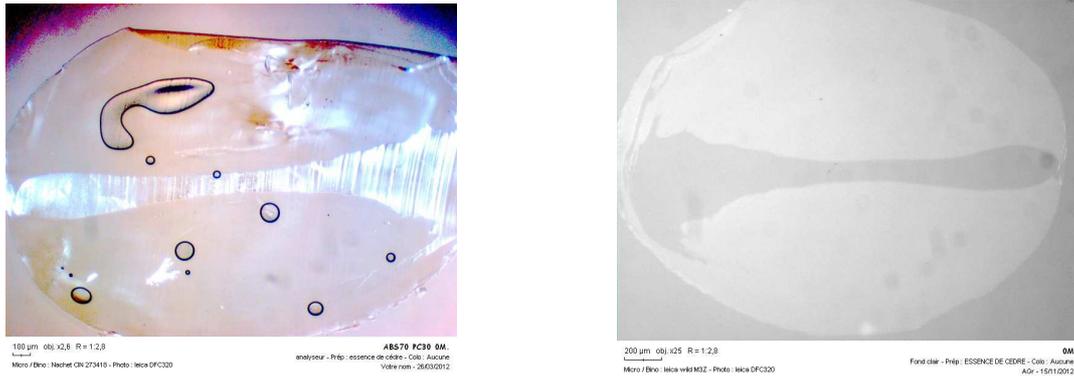


Figure 69. Observation du jonc ABS/PC (70/30) 0M (tricouche initial) au microscope optique (gauche) et à la loupe binoculaire (droite)

### II.3.2.2- Microscopie électronique à balayage

Pour compléter l'étude des morphologies des structures sur les joncs, surtout lorsque celles-ci sont de faible dimension, un microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé.

Pour l'observation au MEB, les joncs sont cryofracturés puis leur section est directement observée. Néanmoins, cette préparation d'échantillons n'est pas adaptée à l'observation des éprouvettes injectées. En effet, la surface accidentée créée par la cryofracture empêche une bonne visualisation du contraste entre les deux phases, comme le montre la Figure 70.

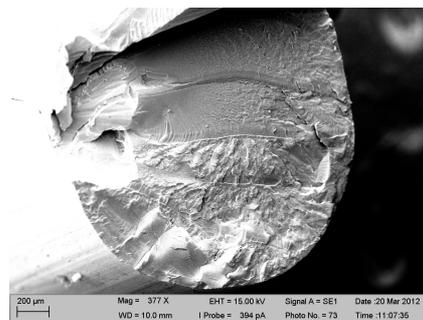


Figure 70. Observation au MEB après cryofracture d'une section de jonc structuré (ABS/PC 70/30 3M)

Une autre technique de préparation de la surface, inspirée des travaux d'Eastmond et al. [214], a été mise en place au laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux. Elle consiste à prélever des coupes dans l'éprouvette injectée, selon différentes directions et à différents endroits, comme l'illustre le schéma de la Figure 71.

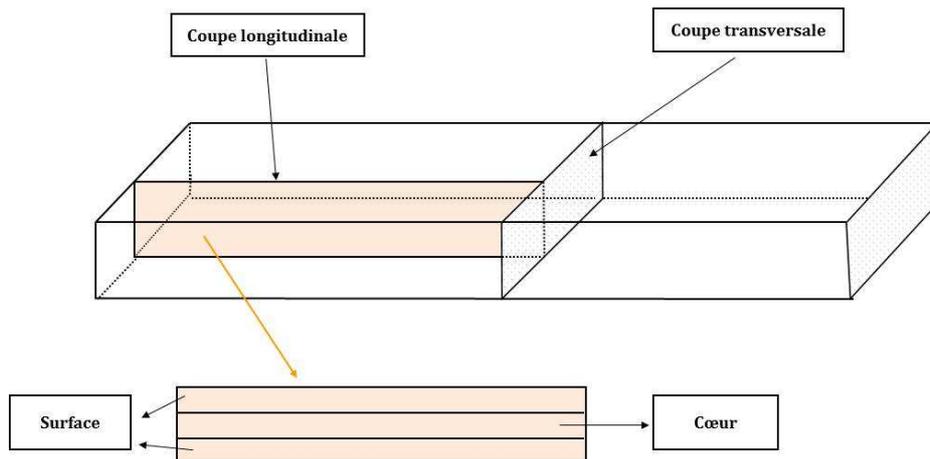


Figure 71. Coupes transversales et longitudinales effectuées dans les éprouvettes injectées pour caractérisation morphologique au MEB

Ces coupes sont enrobées dans une résine époxy transparente (de marque Buehler), découpées à l'aide d'une tronçonneuse sous jet d'eau, puis polies avec du papier à grain très fin. La surface polie est finalement trempée dans une solution de soude, concentrée à 30% en volume, à 105°C pendant environ 25 minutes. Ce traitement permet de dissoudre la phase PC, et le trou laissé par le PC apparaît en noir dans toutes les micrographies MEB (voir Figure 72).

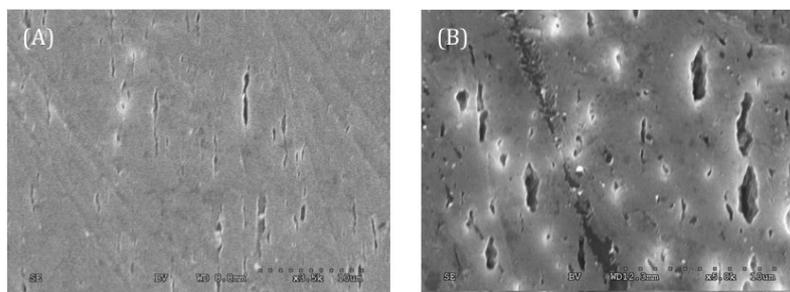


Figure 72. Micrographies des mélanges d'ABS/PC - A : coupe longitudinale ; B : coupe transversale

La dissolution de la phase PC et les observations MEB des éprouvettes après dissolution ont été effectuées au laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux, équipé d'un MEB de marque Hitachi (modèle S-3000N). Les surfaces à observer ont été recouvertes d'une fine couche d'or. Ces observations ont été complétées par des observations effectuées sur jonc au CNAM sur un MEB de marque Cambridge Instruments (modèle Stereoscan 240).

### II.3.2.3- Microscopie à force atomique

Lorsque la morphologie de la phase dispersée est de dimension inférieure au dixième de micromètre, un microscope à force atomique est utilisé pour caractériser la morphologie de mélange. Cette technique d'observation, qui nécessite une préparation particulièrement soignée de l'état de surface, n'a été utilisée que sur les joncs structurés. Des coupes du jonc sont réalisées à l'aide d'un ultramicrotome de la marque LKB et des couteaux en verre. Cette coupe est réalisée à froid (température autour de  $-80^{\circ}\text{C}$ ), température à laquelle la phase butadiène de l'ABS est à l'état vitreux, ce qui permet de ne pas détériorer l'échantillon au moment de la coupe.

Les images AFM ont été réalisées sous air ambiant avec un microscope commercial de sonde à balayage multimode (Veeco Digital Instruments diMultiMode V), fonctionnant en mode « tapping ». Les mesures ont été effectuées à l'aide de pointe en silicium de rayon 10 nm. La Figure 73 montre les images d'amplitude et de phase obtenues sur un jonc structuré ABS/PC (70/30) (3M). Les deux images révèlent nettement les nodules de butadiène et l'image en amplitude permet de distinguer les deux phases.

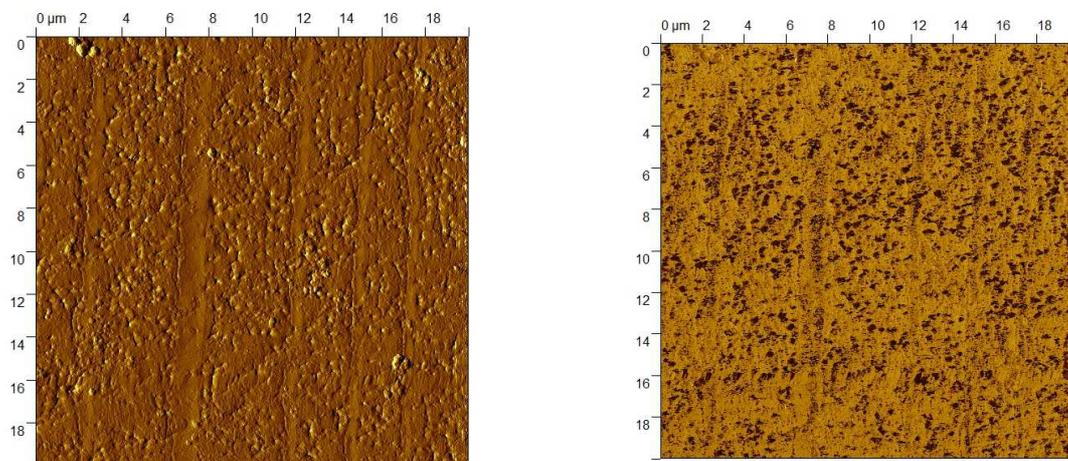
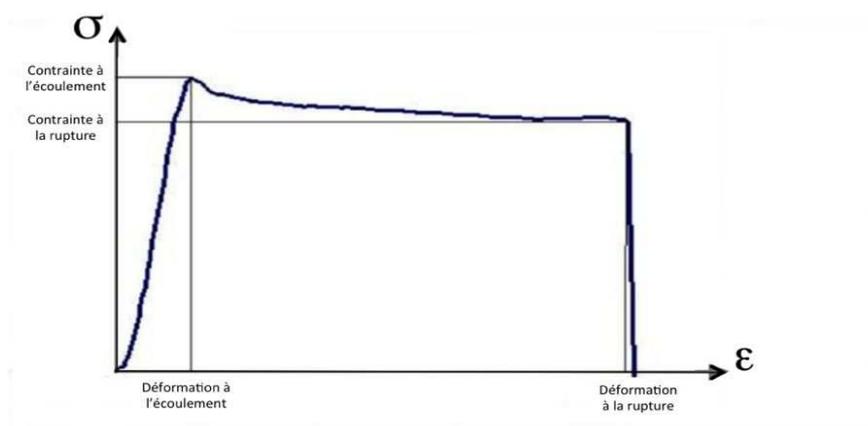


Figure 73. Images obtenues par AFM de la section d'un jonc structuré ABS/PC (70/30) 3M : amplitude (gauche), phase (droite)

## II.3.3- Caractérisation mécanique

### II.3.3.1- Traction uni-axiale

Les essais de traction uniaxiale permettent de déterminer la résistance à la déformation et à la rupture d'un matériau. A partir des mesures de l'évolution de la force et de l'allongement effectuées au cours de l'essai, les courbes de traction, qui représentent la contrainte (nominale) en fonction de la déformation (nominale) sont tracées (voir Figure 74). A partir de cette courbe, certaines caractéristiques mécaniques peuvent être déduites, telles que le module d'Young, la contrainte au seuil d'écoulement, la déformation au seuil d'écoulement, la contrainte à la rupture, la déformation à la rupture. C'est à partir de ces données que sont généralement évalués et comparés les matériaux.



Nous avons utilisé pour ces essais une machine de traction Instron modèle 4507 avec une cellule de force adaptée à nos éprouvettes de 5 kN (cf. Figure 75). Les essais ont été réalisés conformément à la norme ISO 528. Pour chaque mélange, cinq essais à des vitesses de traction de 5 mm/min ont été réalisés afin d'effectuer une moyenne sur les résultats. Après l'injection des éprouvettes, celles-ci sont conditionnées pendant 48 heures minimum avant d'effectuer les essais de traction.



Figure 75. Machine de traction Instron 4507

### II.3.3.2- Choc

Afin de caractériser nos matériaux, nous avons également effectué des essais de choc, faciles à effectuer et particulièrement discriminant en particulier pour l'ABS. Pour ces essais, nous avons employé la méthode Charpy avec un appareil de marque Zwick et des éprouvettes entaillées à 23°C ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) selon la norme NF T51 - 035. Ces éprouvettes sont préparées dans les éprouvettes injectées et ont les dimensions suivantes : 80 mm (L) X 10 mm (l) X 4 mm (e).

L'entaille, réalisée dans l'éprouvette en son centre, doit représenter 20% de la largeur totale de l'éprouvette. Pour nos éprouvettes, l'épaisseur totale étant de 4 mm, la profondeur de l'entaille doit être alors au maximum de 0,8 mm. Un couteau manuel fourni par Zwick a été utilisé pour réaliser des entailles reproductibles.

L'éprouvette est ensuite positionnée sur la machine d'essais de choc, de telle sorte que le mouton pendule vienne percuter l'échantillon du côté opposé à l'entaille. Le pendule adapté à l'énergie de rupture de nos éprouvettes est le pendule de 15 Joules. La résilience est donnée par le rapport de l'énergie de choc sur la section de l'éprouvette sous entaille.

Avant d'effectuer les essais de choc, les éprouvettes sont conditionnées pendant 48 heures minimum après injection.

### II.3.3.3- Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

Il s'agit dans ce test de solliciter une éprouvette en traction de façon dynamique et dans le domaine linéaire, selon le même principe qu'exposé précédemment pour les mesures rhéologiques. L'objectif de cet essai est d'abord de suivre l'évolution des modules élastiques et visqueux des mélanges en fonction de la température, mais dans l'état solide contrairement aux mesures rhéologiques effectuées sur le rhéomètre Bohlin. L'évolution du facteur de perte, tel que défini précédemment, permet d'identifier de façon précise les températures de transition, vitreuse dans le cas des polymères amorphes. Enfin, cette technique de caractérisation est particulièrement adaptée à l'étude de systèmes multiphasés, comme les mélanges de polymères, dans la mesure où elle peut révéler l'existence d'interphases [215].

Cette analyse thermomécanique dynamique est réalisée à l'aide d'un appareil de DMTA Tritec (Dynamic Mechanical Thermal Analysis) de marque Triton, montré à la Figure 76. Les essais sont réalisés à une fréquence de sollicitation de 1Hz sur une plage de température allant de 30° à 280°C via une rampe de température de 2°C/min.



Figure 76. Photographie de l'appareil de DMTA Tritec

Pour réaliser les essais en DMTA, les échantillons sont découpés dans les éprouvettes injectées selon des directions différentes et à des endroits différents, comme le montre la Figure 77. En particulier, dans la direction longitudinale, des échantillons ont été prélevés à cœur et au bord de l'éprouvette. Les éprouvettes pour les mesures DMTA ont une largeur de 4 mm et une épaisseur comprise entre 1 et 2 mm.

Les joncs produits par les différents procédés de mélanges ont également été testés. Comme pour toutes les autres analyses, les éprouvettes ont été conditionnées pendant 96

heures à température ambiante avant les essais, pour permettre un état d'équilibre des structures.

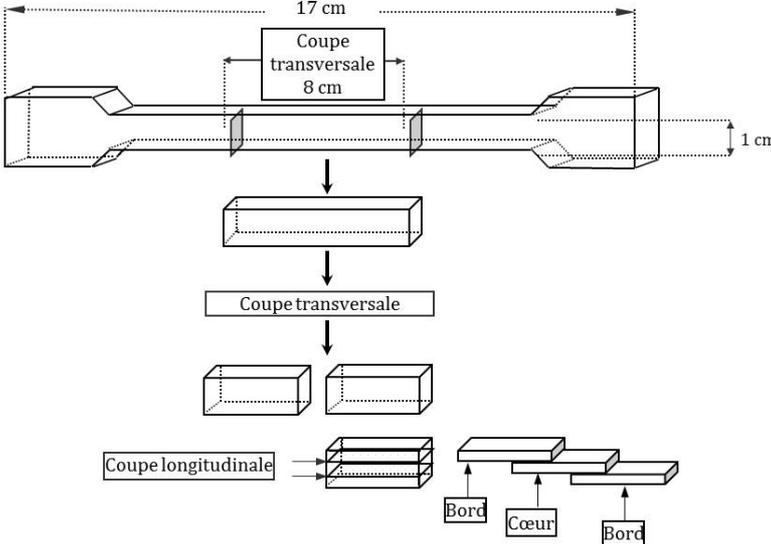


Figure 77. Éprouvette de choc - schéma des coupes transversale et longitudinale

***Chapitre III***  
***Les mélanges structurés ABS/PC***

## **Chapitre III. Les mélanges structurés ABS/PC**

Dans ce chapitre, nous présentons les différents résultats obtenus sur les mélanges ABS/PC de composition 70% / 30% en masse. Les mélanges sont caractérisés à la fin de la première étape de structuration des joncs, puis à la fin de la deuxième étape, après l'injection des granulés structurés. Dans une première partie, nous allons présenter les résultats de la caractérisation rhéologique de l'ABS et du PC dans le but de connaître le rapport de viscosité entre ces deux polymères au moment de la fabrication des éprouvettes. Nous dresserons également le bilan de tous les échantillons fabriqués et à caractériser. Dans une deuxième partie, nous présenterons une analyse morphologique qualitative et quantitative des différentes morphologies finales et étudierons en particulier, l'effet de l'étape d'injection sur la morphologie initiale des granulés structurés. Enfin, nous nous intéresserons à quelques propriétés mécaniques des éprouvettes injectées en mettant en avant leur lien avec la morphologie finalement obtenue.

### **III.1- Fabrication des éprouvettes structurées d'ABS/PC**

#### **III.1.1- Caractérisation rhéologique initiale**

Le comportement rhéologique des matériaux initiaux, ABS et PC, est caractérisé par rhéométrie dynamique, selon la méthode explicitée dans le chapitre II. Cette méthode requiert que la déformation que l'on impose se situe dans le domaine linéaire. Il est donc fondamental d'évaluer le domaine linéaire en faisant un balayage en déformation pour différentes fréquences de sollicitation. Les courbes de la Figure 78, réalisées à 0,1 et 100 Hz, montrent qu'à 220°C (température d'extrusion des mélanges), l'ABS montre un régime linéaire jusqu'à une déformation de 10%. Imposer une déformation de 1% semble dès lors tout à fait raisonnable.

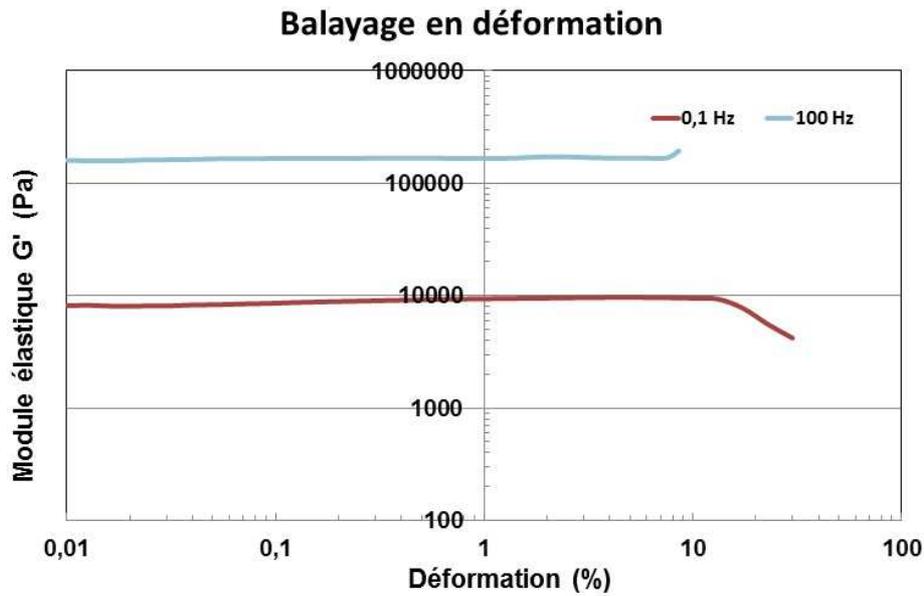
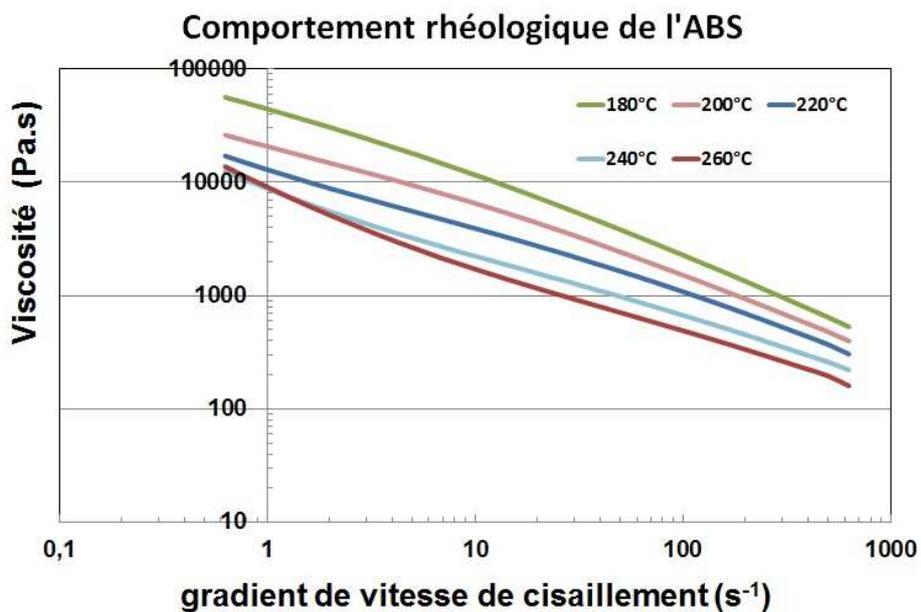


Figure 78. Balayage en déformation à 220°C pour deux fréquences sur l'ABS

Les courbes de la 216. Münstedt, H., *Rheology of rubber-modified polymer melts*. Polymer Engineering & Science, 1981. **21**(5): p. 259-270., qui tracent la viscosité en fonction du gradient de vitesse de cisaillement à différentes températures, montrent que le comportement rhéologique de l'ABS varie beaucoup en fonction du gradient de vitesse de cisaillement et relativement peu en fonction de la température. On se situe clairement dans la zone dans laquelle l'ABS connaît un comportement rhéofluidifiant.



*Figure 79. Courbes rhéologiques de l'ABS à différentes températures*

Un comportement singulier se manifeste aux basses fréquences et s'amplifie à mesure que l'on augmente la température : alors que la viscosité devrait se stabiliser pour atteindre le plateau newtonien, la viscosité semble augmenter à mesure que décroît la fréquence. Un tel comportement pourrait être lié à un phénomène de dégradation par réticulation qui entraîne une augmentation de la viscosité. Dans la mesure où nos balayages en fréquence démarrent par les hautes fréquences pour aller vers les basses, les mesures à basse fréquence se font au bout d'une dizaine de minutes, ce qui, à température élevée, pourrait suffire à entraîner une dégradation du butadiène. Toutefois, un balayage en fréquence en partant des fréquences basses ne modifie pas la forme de la courbe.

Ce comportement pseudo-solide, qui se manifeste par l'apparition d'un plateau sur le module élastique  $G'$  à basse fréquence, a été observé dans la littérature pour l'ABS et d'autres polymères chargés de butadiène (cf. Münstedt [216] ou Bertin et al. [217]), et de façon générale, pour des polymères nanochargés (voir par exemple Lertwimolnun et al. [218] pour du PP chargé de nanoargiles). Ce comportement est généralement attribué à la formation d'un réseau rigide, par percolation des charges, entraînant la limitation des processus de relaxation dans les polymères. Le temps requis pour la relaxation du matériau chargé est imposé par le temps de relaxation le plus long, en l'occurrence la relaxation du réseau percolé. Ceci explique que le matériau apparaisse solide, à l'échelle de temps des macromolécules, aux basses fréquences et/ou aux températures hautes (équivalence temps/température).

Contrairement à l'ABS, il ressort des courbes de la Figure 80 que la viscosité du PC ne dépend pas beaucoup du gradient de vitesse de cisaillement. Dans les conditions de cisaillement de l'essai, on se situe sur le plateau newtonien du PC, dont la valeur est comprise entre 100 et 10000 Pa.s pour ce grade fluide (il s'agit en effet d'un grade d'injection) de PC. La remontée de la viscosité du PC à 320°C pour les basses fréquences, peut s'expliquer par une dégradation du matériau (on se situe à des temps d'essai qui, à ces fréquences, sont de l'ordre de 25 minutes).

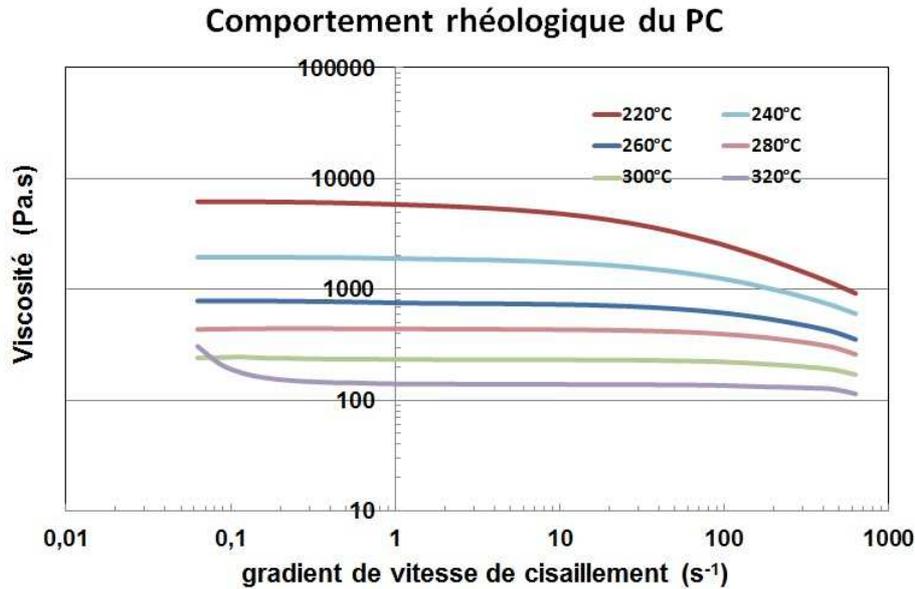


Figure 80. Courbes rhéologiques du PC à différentes températures

### III.1.2- Détermination du rapport de viscosité

La revue bibliographique a montré à quel point le rapport de viscosité entre la phase dispersée et la phase matrice était un paramètre fondamental dans les mécanismes de formation des morphologies de mélange dans les procédés de mise en œuvre. Nous nous intéressons donc à la valeur du rapport de viscosité défini comme le rapport de la viscosité de la phase dispersée (PC) sur celle de la phase matrice (ABS). La Figure 81 présente l'évolution de ce rapport en fonction du gradient de vitesse de cisaillement pour les grades utilisés dans cette étude et à différentes températures, proches des températures de mise en œuvre des différents mélanges ABS/PC, que ce soit lors de l'étape de structuration des joncs (étape 1) ou de fabrication des éprouvettes injectées (étape 2). Les gammes de cisaillement théoriques auxquelles sont soumis les mélanges lors de ces deux étapes figurent également sur les courbes.

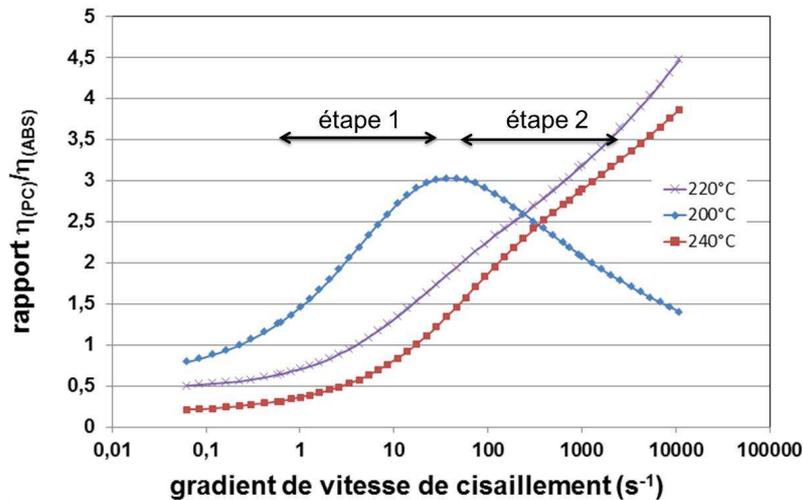


Figure 81. Évolution en fonction du gradient de vitesse de cisaillement et à différentes températures du rapport de viscosité de l'ABS et celui du PC

Les courbes de la Figure 81 appellent un certain nombre de commentaires. Tout d'abord, il ressort que le rapport de viscosité n'a pas d'évolution régulière et homogène en fonction du gradient de vitesse de cisaillement pour toutes les températures. Cela s'explique par le fait que l'ABS et le PC ont des comportements rhéologiques assez différents comme cela a été mis en évidence précédemment : plateau newtonien et forte dépendance thermique pour le PC, zone rhéofluidifiante et dépendance thermique moins prononcée pour l'ABS. Malgré cela, on constate que quelle que soit la température, le rapport de viscosité varie entre 0,2 et 4,5. De plus, le rapport de viscosité est proche de 1 dans les conditions de fabrication des joncs structurés, ce qui assure une bonne maîtrise de la structuration. Dans les conditions d'injection, où le gradient de vitesse de cisaillement est élevé, le rapport de viscosité des deux polymères est plutôt compris entre 2 et 5. Cela signifie que l'on se trouve dans des conditions où la viscosité du PC n'est pas beaucoup supérieure à celle de l'ABS. En particulier, il convient de noter que ces conditions sont très différentes de celles utilisées dans les procédés de structuration type procédé de fibrillation. Dans le cas de ces derniers, on choisit les conditions de la dernière étape de mise en œuvre de sorte que la phase dispersée soit solide (i.e. on se place entre les températures de fusion des deux phases matrice et dispersée), pour minimiser sa déformation lors de cette étape. Dans notre cas, étant donné les rapports de viscosité obtenus avec nos polymères, le PC sera sensible aux fortes déformations de cisaillement imposées aux mélanges pendant l'étape de mise en œuvre par injection.

### III.1.3- Bilan des échantillons fabriqués

Le Tableau 12 résume tous les échantillons fabriqués dans le cadre de ce travail, en précisant l’outil de mélange ou de structuration utilisé et la désignation de l’échantillon qui sera utilisée dans la suite.

<b>Méthode de préparation</b>	<b>Désignation de l'échantillon</b>
Bivis	BV
Coextrusion fibrillation	CAP
Coextrusion multicouche – 0 élément multiplicateur	CM 0M
Coextrusion multicouche – 3 éléments multiplicateurs	CM 3M
Coextrusion multicouche – 6 éléments multiplicateurs	CM 6M
Coextrusion multicouche – 10 éléments multiplicateurs	CM 10M

*Tableau 12. Les différents mélanges d'ABS/PC préparés*

### III.2- Caractérisation morphologique des joncs structurés

Il apparait fondamental de vérifier que l’étape de structuration s’est bien produite. Pour ce faire, on prélève avant la granulation des joncs extrudés que l’on observe à l’aide des techniques présentées dans le chapitre précédent. Notre intérêt, lors de cette caractérisation, va se porter sur deux aspects :

- la forme de la structure observée sur la section du jonc, sa régularité et ses dimensions ;
- la régularité de cette structure dans le sens du jonc.

Pour le premier aspect, il s’agira d’observer au microscope (optique et/ou électronique ou à force atomique) la section du jonc. Pour le second aspect, seule une cryofracture dans le sens du jonc, difficile à effectuer de façon régulière, a été possible.

### III.2.1- Structure multicouche

La Figure 82 présente la section des joncs CM 0M et CM 3M, observée à la loupe binoculaire. Le grossissement étant faible, il est possible d'observer la section des joncs dans sa globalité. Il apparaît que le jonc a une section de diamètre compris entre 2 et 2,5 mm. Conformément à ce qui était attendu, on retrouve une structure multicouche, avec un nombre de couches exactement égal à celui prévu théoriquement. L'homogénéité des couches est relative, et varie légèrement au sein d'une même couche ainsi que d'une couche à l'autre. Par exemple, dans le cas de l'échantillon CM 0M, constitué de 3 couches, ABS – PC –ABS, la couche de PC n'est pas homogène et présente des surépaisseurs aux extrémités : on passe d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  au centre environ à des épaisseurs en extrémités comprises entre 200 et 400  $\mu\text{m}$ . Ces inhomogénéités s'expliquent d'une part par des rhéologies différentes entre les deux matières. Ces phénomènes d'inhomogénéité sont très classiques en coextrusion et sont appelés des phénomènes d'enrobage ou d'encapsulation (cf. par exemple Agassant et al. [219], ou Han [220]). Ils s'expliquent par le fait que le polymère le plus fluide, pour des raisons énergétiques, a tendance à se positionner en paroi, où la contrainte de cisaillement est la plus élevée. D'autre part, il est important de souligner que les éléments multiplicateurs de couches sont situés dans un bloc mélangeur de section carrée de côté 2 cm. La structure multicouche ensuite extrudée devient à section circulaire et passe dans la filière jonc, de section circulaire décroissante. Ces changements de section entraînent des hétérogénéités d'écoulement en particulier près des parois. Cela explique en particulier, l'écrasement des couches observé sur les côtés du jonc.

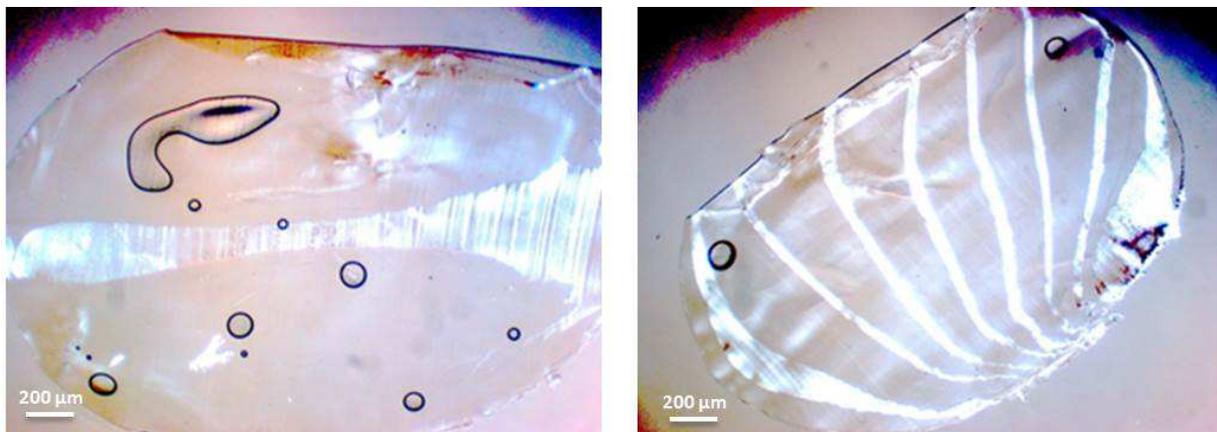


Figure 82. Morphologies de joncs obtenus par co-extrusion multicouches CM : 0 mélangeur (3 couches) à gauche ; 3 mélangeurs (17 couches) à droite.

Néanmoins, ces inhomogénéités sont masquées à mesure que le nombre d'éléments multiplicateurs et donc de couches, augmente, comme le montrent les différentes micrographies de la Figure 83. Celles-ci représentent, à différents grossissements, la structure multicouche obtenue pour 6 éléments multiplicateurs, soit un nombre total de couches atteignant 129.

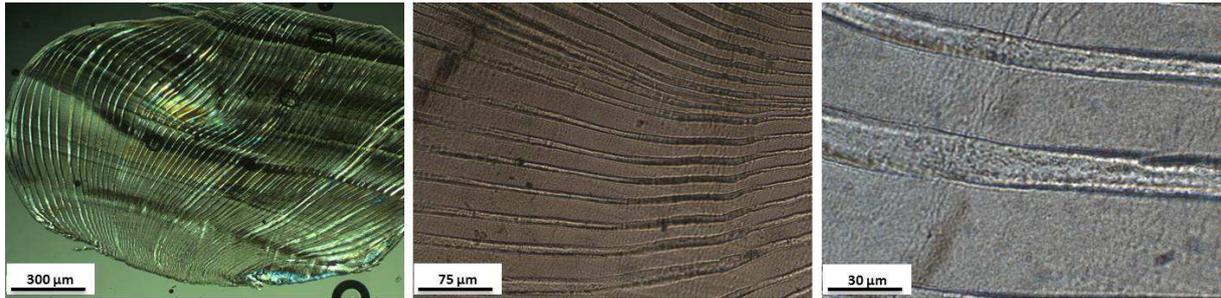


Figure 83. Observation au microscope optique de la section du jonc CM 6M (129 couches alternées)

L'observation des joncs structurés CM 10M au microscope optique n'est pas possible du fait de la faible épaisseur des couches. La Figure 84 montre la section des joncs CM 10M observée par MEB et AFM. Les deux micrographies révèlent une structure multicouche régulière, avec des couches d'épaisseur inférieures au micromètre.

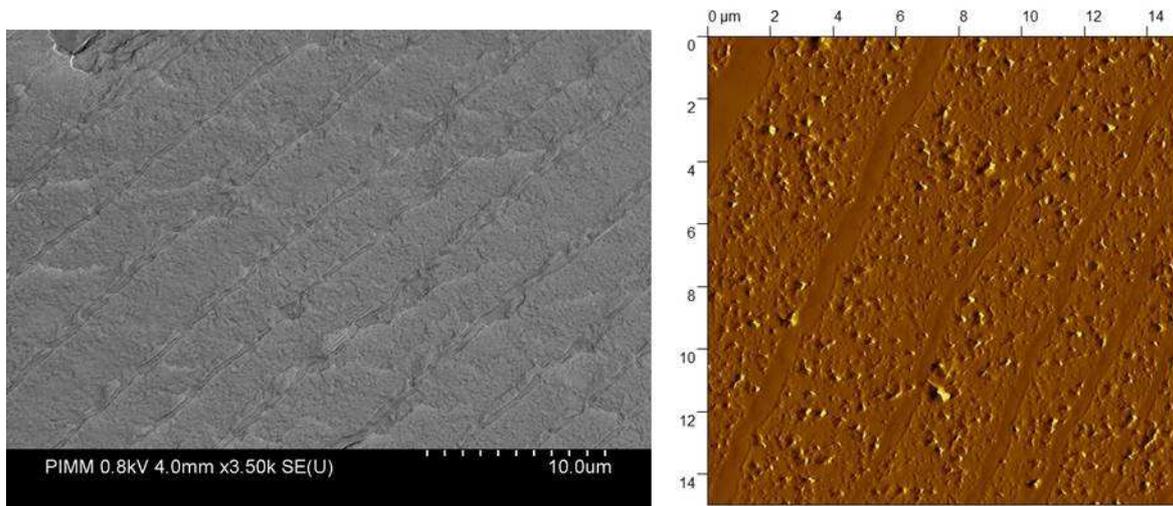


Figure 84. Observation de la section du jonc structuré 10M au MEB (gauche) et à l'AFM (droite)

Afin d'avoir une idée de la régularité et de la continuité de ces couches sur l'ensemble de l'échantillon, plusieurs zones sont explorées au MEB. Il apparaît qu'à certains endroits, la

continuité des couches est rompue, comme le montrent les micrographies de la Figure 85. Ainsi, malgré les précautions prises en terme de compatibilité rhéologique, des phénomènes de rupture de couches apparaissent par endroits sur les joncs CM 10M. L'origine de ces ruptures qui apparaissent lorsque l'épaisseur des couches diminue reste à ce jour encore peu étudiée et mal comprise. Les quelques études portant sur cette thématique [221, 223] ont mis en évidence l'importance de paramètres comme le rapport de viscosité, le rapport d'élasticité et la tension interfaciale. En faisant un parallèle avec les mécanismes de rupture de fibrille dispersée dans une matrice, il apparaît qu'en deçà d'une certaine épaisseur critique, les forces dues à la tension interfaciale ne sont plus négligeables devant les forces visqueuses et provoquent finalement la rupture des fibres. Les micrographies présentées sur la Figure 85 indiquent que les épaisseurs critiques provoquant la rupture des couches sont de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Cette valeur semble supérieure d'un ordre de grandeur aux valeurs évoquées dans les rares études [224, 225] qui abordent la question d'une épaisseur critique dans la formation de rupture de couches, qui avancent plutôt des valeurs autour de quelques dizaines de nanomètres. Ces phénomènes de rupture, que l'on n'a pas réussi à localiser précisément dans l'échantillon, peuvent être liés à des contraintes de cisaillement importantes surtout près de la paroi d'extrusion. Il est fréquent d'utiliser, pour les minimiser, une couche sacrificielle fluide extrudée en paroi (cf. [226, 227]).

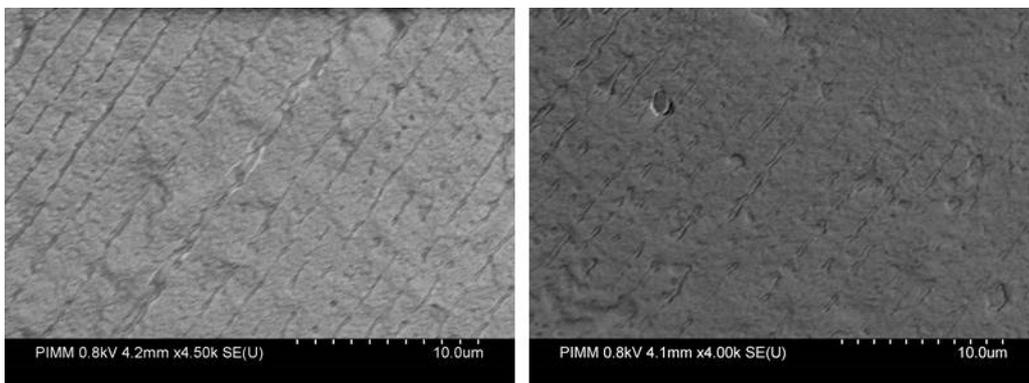


Figure 85. Observation de la section du jonc structuré 10M au MEB – zones présentant des ruptures de couches.

Les caractérisations des couches à l'aide de ces différents microscopes nous permettent d'avoir une approche plus quantitative sur l'épaisseur des couches. Le Tableau 13 regroupe les valeurs des épaisseurs moyennes des couches, mesurées sur les différentes micrographies présentées précédemment. Il ressort que l'on retrouve les épaisseurs théoriques, aux indéterminations des mesures de l'épaisseur du jonc initial et des épaisseurs de couche près.

Nombre d'éléments multiplicateurs de couches (EMC)	Nombre total de couches	Épaisseur moyenne mesurée d'une couche de PC (en $\mu\text{m}$ )
0 EMC	3	300
3 EMC	17	60
6 EMC	129	10
10 EMC	2049	0,6

Tableau 13. Épaisseur moyenne des couches mesurées sur les différents systèmes multicouches

Il importe également de vérifier l'intégrité et la continuité de ces structures multicouches dans le sens longitudinal d'extrusion des joncs. Pour ce faire, une cryofracture est effectuée dans ce sens. Du fait de la difficulté d'obtenir une coupe propre, la surface obtenue est assez accidentée, comme le montre la micrographie de la surface cryofracturée d'un échantillon CM 6M sur la Figure 86. Cette micrographie révèle bien la continuité des couches dans le sens longitudinal, i.e. le sens d'extrusion. Elle révèle également des décohésions à l'interface entre les deux polymères et l'absence d'une adhésion forte entre les deux polymères.

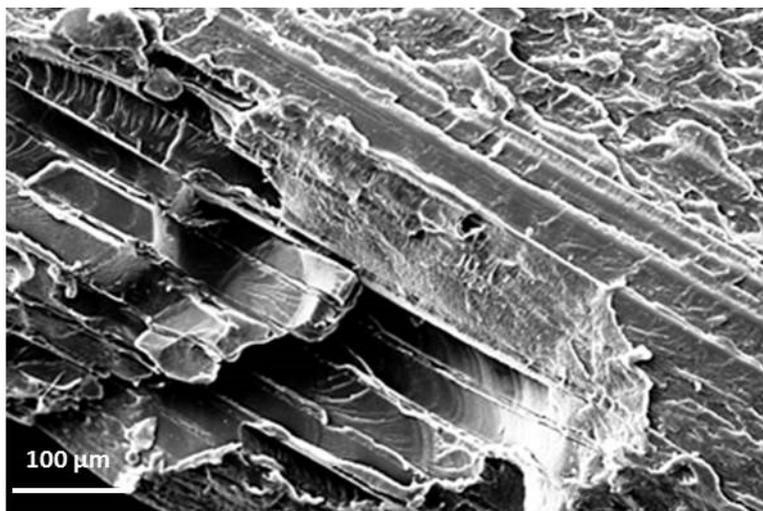


Figure 86. Micrographie de la surface cryofracturée dans le sens d'extrusion (sens longitudinal) du jonc structuré par coextrusion multicouche 6M.

### III.2.2- Structure fibrillaire

De façon similaire, le jonc structuré avec la méthode de coextrusion fibrillation est prélevé et sa section observée. Il apparaît au milieu de la section, comme le montre la Figure 87, une forme rappelant celle d'une fleur à 8 pétales, chaque pétale correspondant à la section d'une fibre fabriquée par la tête spéciale de coextrusion détaillée dans le chapitre précédent. La section d'une fibre a la forme d'une ellipse, dont le grand axe mesure entre 500 et 700  $\mu\text{m}$  et le petit axe entre 250 et 350  $\mu\text{m}$ .

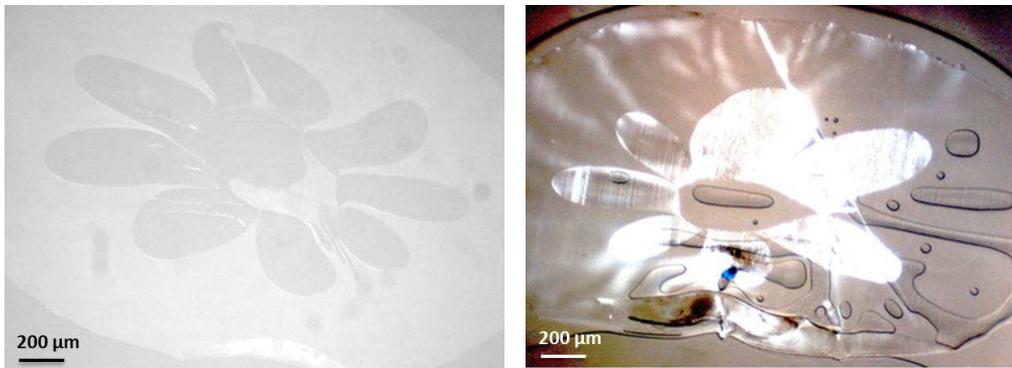


Figure 87. Observation de la section du jonc structuré CAP au microscope optique

La continuité de ces fibres ellipsoïdales dans le sens du jonc est également vérifiée à l'aide d'une cryofracture et d'une observation au MEB. La Figure 88 montre une surface obtenue après cryofracture observée au MEB et la micrographie révèle la présence des fibres, délimitées par des traits en pointillés.



Figure 88. Micrographie de la surface cryofracturée dans le sens d'extrusion (sens longitudinal) du jonc structuré par coextrusion fibrillaire

### III.2.3- Structure nodulaire

Les morphologies obtenues à l'aide de l'extrudeuse bivis sont, comme escompté, nodulaires dans les sens transverse et longitudinale, comme le montrent les micrographies de la Figure 89.

La taille des nodules, inférieure au micromètre, oblige à utiliser le MEB pour observer ces morphologies. Cette structure nodulaire fine résulte des forts cisaillements subis par le mélange dans l'extrudeuse bivis, ainsi que d'un rapport de viscosité proche de 1 qui assure la création de fins nodules.

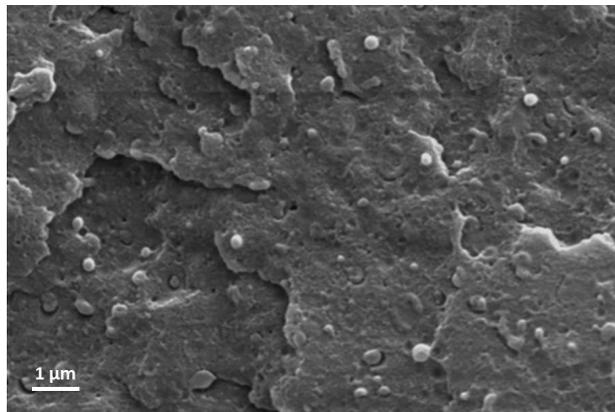


Figure 89. Micrographie de la section cryofracturée (sens transverse) d'un jonc structuré par bivis

## III.3- Caractérisation morphologiques des éprouvettes injectées

Les granulés structurés sont dans une deuxième étape injectés pour former des éprouvettes. Lors de cette étape d'injection, ils sont soumis à de forts cisaillements d'abord dans le système vis-fourreau de la presse à injecter, puis lors de l'écoulement du mélange dans le moule. Une analyse rigoureuse de la morphologie, menée dans cette partie-là, nous permettra d'étudier l'effet de ces différents écoulements sur les morphologies.

### III.3.1- Vues globales

La zone calibrée des éprouvettes injectées a les dimensions suivantes : 80 mm (L) X 10 mm (l) X 4 mm (e). Il importe dans un premier temps d'avoir une vue la plus complète et

globale possible de ces morphologies. Pour ce faire, on découpe des surfaces de l'éprouvette dans les directions transverse et longitudinale, selon la méthodologie exposée à la Figure 90. En désignant par 1 la direction d'injection, par 2 la direction de l'épaisseur de l'éprouvette et par 3 la direction transverse, des coupes ont été effectuées selon le plan 1-2 (coupe longitudinale au centre de l'éprouvette ou sur le côté) et le plan 2-3 (coupe transverse).

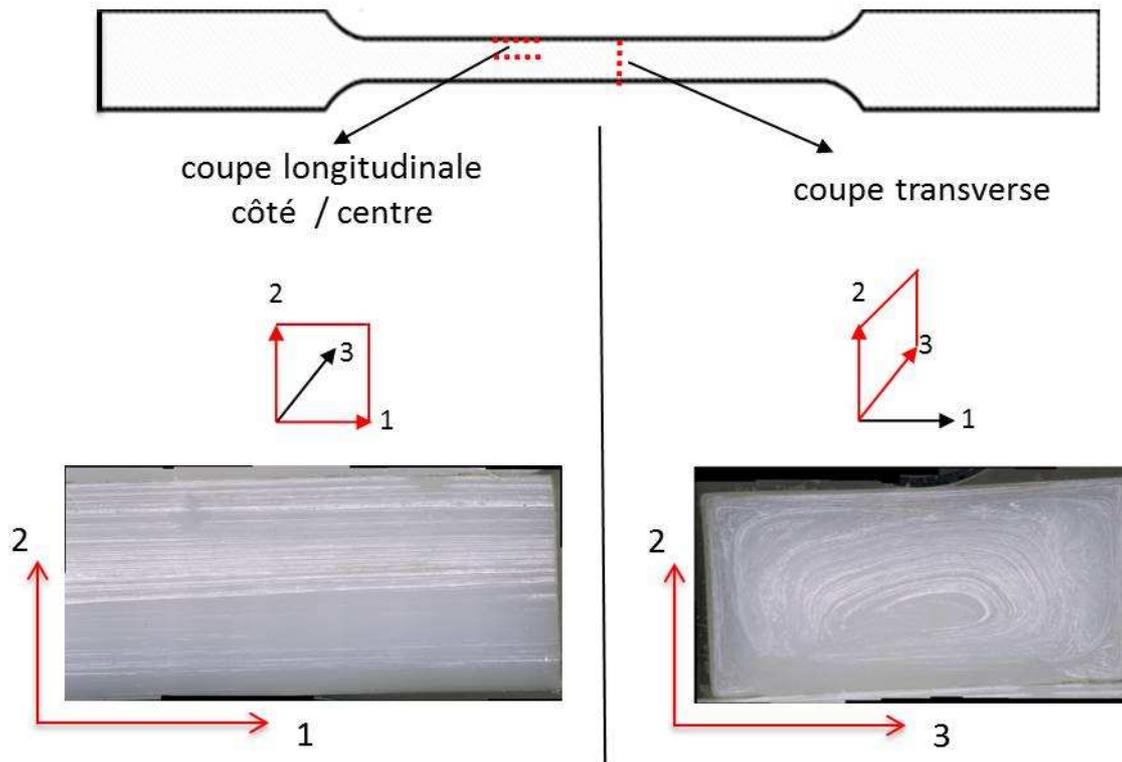


Figure 90. Coupes observées sur les éprouvettes injectées

Les surfaces obtenues sont polies après enrobage de l'échantillon dans une résine, puis trempées dans de la soude pour dissoudre le PC. Elles sont observées, pour avoir une vision globale, à l'aide d'un microscope optique numérique de marque Keyence, qui permet de combiner plusieurs images et d'avoir une vision de la totalité de la surface préparée. Des observations à faible grandissement (X40 ou X50) au MEB permettent également d'avoir une « vision globale » des morphologies.

La Figure 91 montre les micrographies obtenues sur les coupes de l'éprouvette injectée à partir de granulés CM 0M (la coupe longitudinale est effectuée sur le côté, cf. Figure 90). L'observation de ces micrographies appelle plusieurs remarques. D'une part, on constate qu'il reste des traces des couches des granulés CM 0M, qui apparaissent sous formes de lamelles,

plus ou moins épaisses et continues, dans les deux directions de l'éprouvette. Si on se souvient que l'épaisseur initiale des couches de PC est de l'ordre de 300  $\mu\text{m}$ , on constate que ces couches ont subi une réduction d'épaisseur importante lors de l'étape d'injection. L'analyse quantitative qui sera menée plus loin nous permettra d'avoir une idée précise de cette réduction.

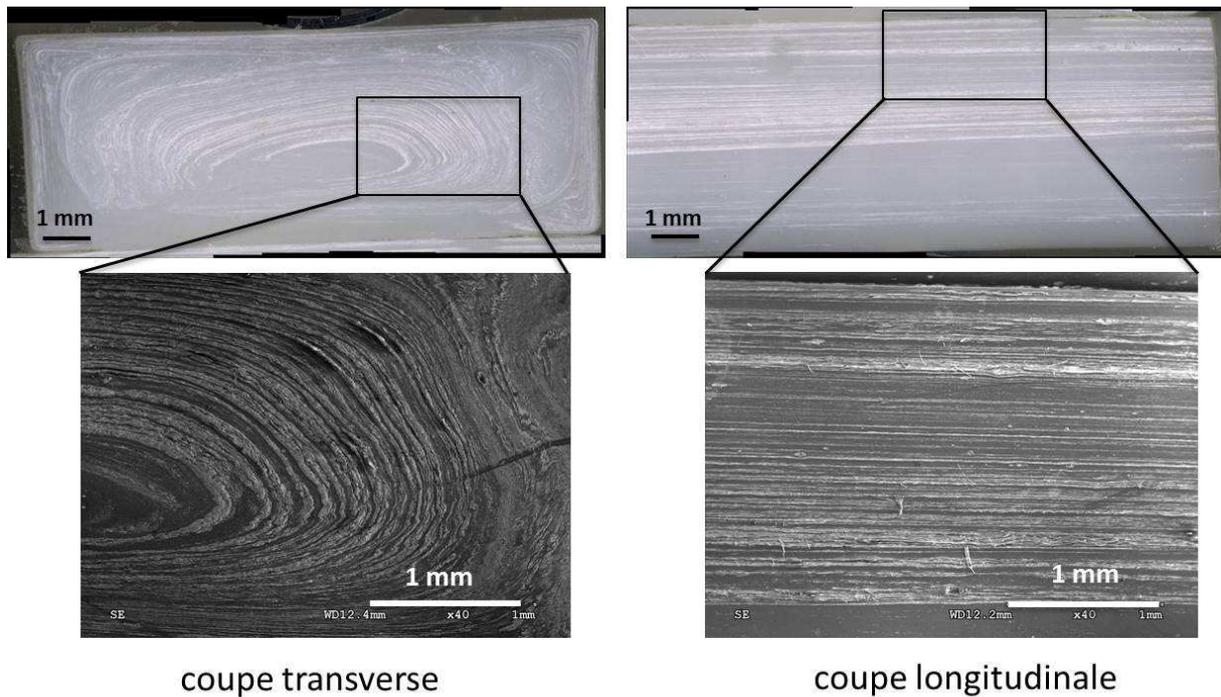


Figure 91. Vues globales de l'éprouvettes CM 0M : coupes transverses (à gauche) et coupes longitudinales (à droite)

D'autre part, la coupe longitudinale montre que les couches de PC sont bien orientées dans le sens d'injection, mais sont distribuées de façon hétérogène dans l'épaisseur de l'éprouvette, avec une concentration plus grande en paroi. L'observation de la coupe transverse offre une morphologie assez complexe et hétérogène. On observe une structure type « pelure d'oignons », caractéristique des phénomènes de ségrégation de phases ou de démixtion induits par les écoulements de cisaillement (voir par exemple [228]). On observe également des zones où les lamelles sont repliées et enroulées sur elle-même, rappelant des zones de « recirculation » autour de points neutres. Dans la mesure où cette structure complexe se retrouve tout le long de l'éprouvette, on peut en conclure qu'elle s'est formée dans la vis d'extrusion de la presse à injecter et non pendant l'écoulement dans le moule. Ces structures découlent des cisaillements subis dans le filet des vis de l'extrudeuse, entre la vis en rotation et le fourreau. L'écoulement ultérieur dans le moule d'injection aura pour effet

d'aligner dans le sens d'injection les lamelles et à créer une structure « cœur-peau » classique pour les mélanges dans le procédé d'injection (voir par exemple [229, 231]).

Pour l'échantillon 6M, les mêmes phénomènes et structures se retrouvent, sauf que les lamelles finales obtenues sont plus fines et plus rompues, donnant naissance à des nodules, comme le montrent les coupes de la Figure 92.

Des observations similaires sont obtenues sur les coupes des échantillons CAP : structures allongées (lamellaires et/ou fibrillaires) fines, rompues à de nombreux endroits. En revanche, pratiquement rien n'est visible à l'échelle observée sur les coupes obtenues sur des échantillons bivis. La taille des morphologies doit probablement nécessiter une analyse à des grossissements plus élevés. Dans tous les cas, une analyse morphologique plus poussée est nécessaire pour pouvoir comparer les échantillons entre eux.

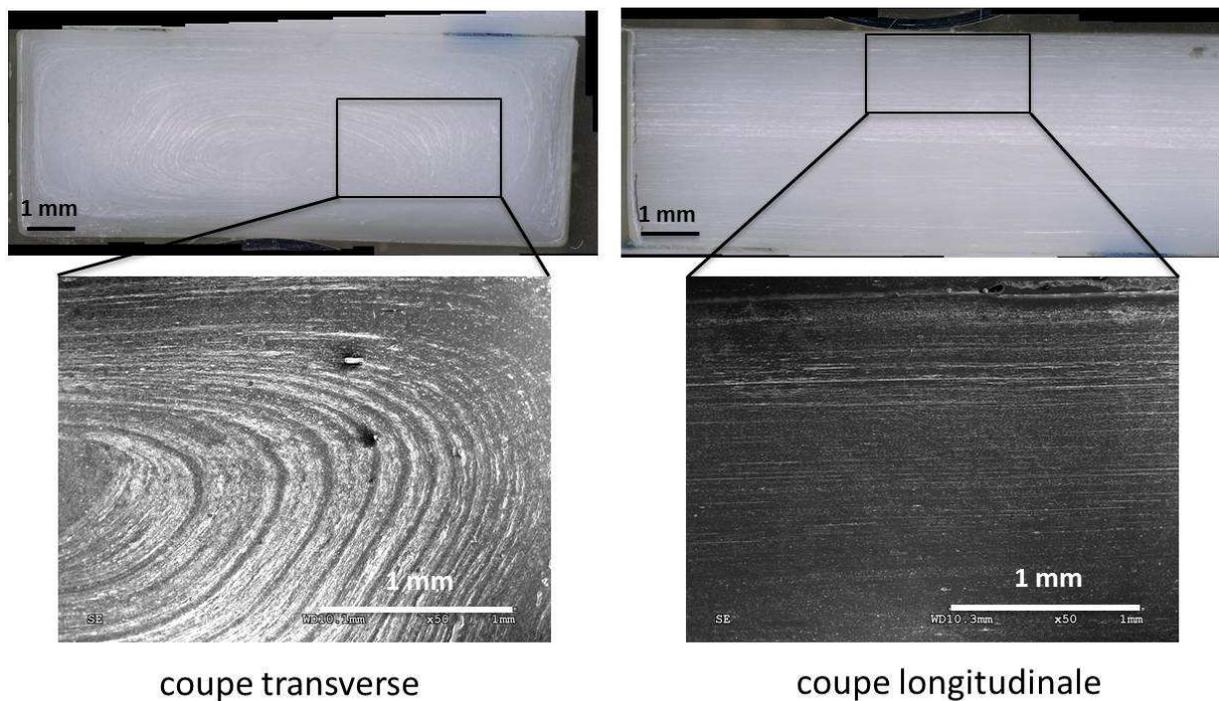


Figure 92. Vues globales de l'éprouvettes CM 6M : coupes transverses (à gauche) et coupes longitudinales (à droite)

### III.3.2- Mise en place d'un protocole d'analyse morphologique

Une étude d'analyse morphologique est nécessaire non seulement pour déterminer le type de morphologie (lamellaire, fibrillaire, nodulaire) mais également pour déterminer la taille des

domaines dispersés. Cette analyse permettra une comparaison systématique des différents échantillons. Plusieurs raisons rendent cette analyse compliquée : le contraste faible entre les deux phases, la présence de fortes hétérogénéités à la fois dans la forme de la phase dispersée et dans sa distribution. Nous nous attachons à expliquer, dans cette partie, la façon de traiter ces différents points.

L'analyse des images, plus précisément l'analyse de taille de la phase dispersée (le PC dans notre cas), a été effectuée en utilisant le logiciel libre de traitement et d'analyse d'images *Image J* sur des micrographies obtenues au MEB. Le contraste entre la matrice et la phase dispersée n'est pas suffisant pour procéder à une analyse d'image automatisée. Cela s'explique en particulier par le fait que la phase PC a été dissoute et a laissé ainsi dans la matrice des cavités de forme et de profondeur variées. Ces trous peuvent éventuellement accumuler des électrons lors du bombardement et venir perturber l'image. Pour ces raisons, l'analyse nécessite une étape de reconnaissance de la phase dispersée effectuée manuellement sur un nombre élevé de particules (entre 100 et 300 par micrographie).

Comme le montre la Figure 93, les morphologies de la phase dispersée ne sont pas toujours régulières. Dans le but de caractériser au mieux la taille et la forme de la morphologie, nous nous sommes systématiquement intéressés aux grandeurs caractéristiques suivantes :

- (i) dimension la plus grande de la particule, notée  $D_{max}$ ,
- (ii) dimension la plus petite de la particule, notée  $D_{min}$ ,
- (iii) la surface de la particule  $S$ .

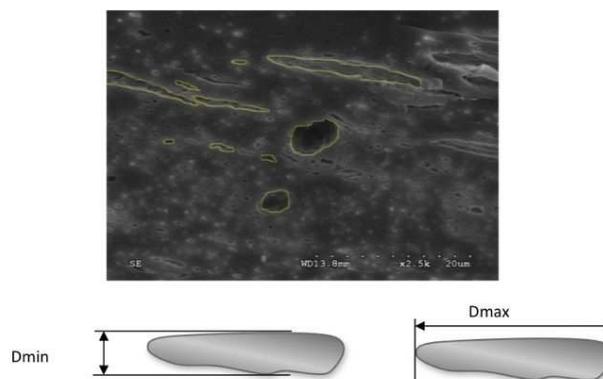


Figure 93.  $D_{max}$  et  $D_{min}$  de particules de phase dispersée de PC, mesurées par le logiciel Image J

Dans le cas particulier d'une morphologie nodulaire, la particule est caractérisée par une seule grandeur qui correspond au diamètre de la particule ( $D_{\max} \approx D_{\min}$ ). Pour des morphologies de type fibrillaire, les grandeurs mesurées correspondent à la longueur ( $D_{\max}$ ) et au diamètre des fibres, ainsi que leur rapport d'aspect ( $D_{\max} / D_{\min}$ ). Enfin, les morphologies lamellaires sont caractérisées par leur largeur, longueur et épaisseur.

Afin d'obtenir une vision plus complète de la morphologie, deux coupes orientées selon des plans perpendiculaires sont effectuées, selon la méthodologie présentée à la Figure 90. Pour la coupe longitudinale, on s'intéressera par la suite à celle effectuée au centre de l'éprouvette.

Un problème important est posé par l'hétérogénéité de distribution du PC dans l'épaisseur des éprouvettes. Or, dans le cadre de ce travail, notre objectif n'est pas de caractériser finement cette distribution hétérogène pour les différents échantillons fabriqués, mais réside bien dans la comparaison des morphologies des différentes éprouvettes injectées. On se trouve dès lors confronté à la question suivante : quelle(s) zone(s) doit-on observer et à quel grossissement, de façon à être représentatif de l'éprouvette ? Pour répondre à cette question, une analyse détaillée de l'échantillon CM 6M a été menée. Pour ce faire, sur une coupe transverse CM 6M, une série de 11 micrographies a été prise à des grossissements  $\times 2000$ , permettant de balayer la surface proche de la paroi de l'éprouvette, et de couvrir ainsi une zone correspondant environ à un tiers de l'épaisseur totale de l'éprouvette. La Figure 94 montre approximativement, à partir d'une vue globale de la zone obtenue à un grossissement de 100, les 11 zones observées à fort grossissement.

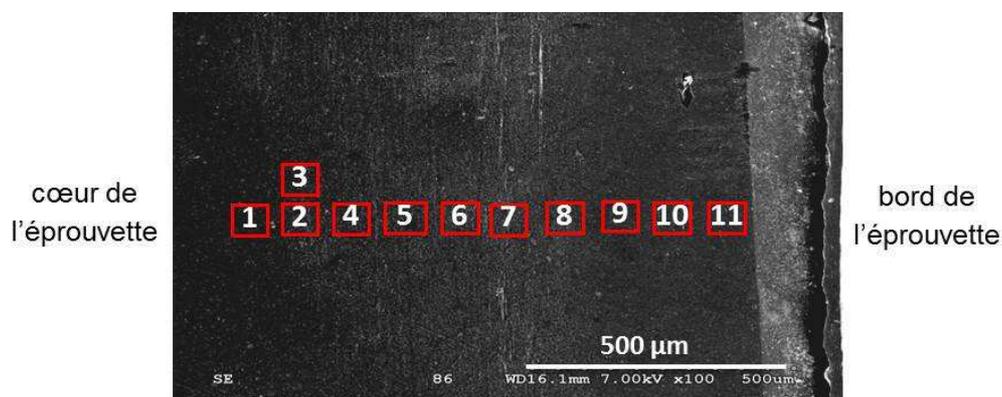


Figure 94. Zones de la coupe transverse de l'échantillon CM 6M, observées à fort grossissement

A fort grossissement ( $\times 2000$ ), une micrographie correspond à une zone observée de dimensions  $47 \mu\text{m} \times 64 \mu\text{m}$ . La Figure 95 montre les micrographies des 11 zones observées

par MEB. Les zones noires et blanches correspondent aux zones libérées par le PC. Il apparaît clairement qu'à l'échelle d'observation, les zones présentent une distribution très hétérogène : les zones 1 à 5 présentent une population abondante de particules de PC, par opposition aux zones suivantes 6 à 9.

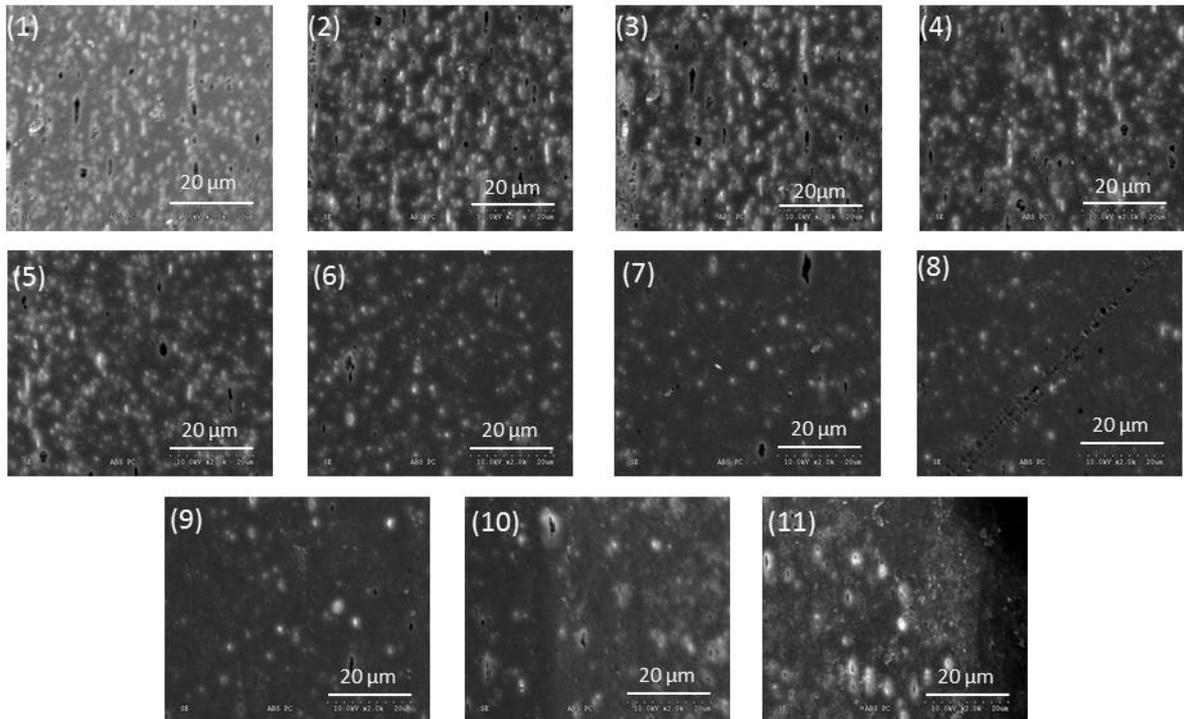


Figure 95. Micrographies obtenues à différents endroits de la coupe transverse clichés pris au grossissement X 2000, échelle de 20 µm

Une observation à un grossissement intermédiaire sur une coupe longitudinale du même échantillon, présenté à la Figure 96, montre en effet une alternance de couches fortement peuplées en PC et de couches faiblement peuplées, signatures probablement des couches initiales présentes dans les granulés de départ.

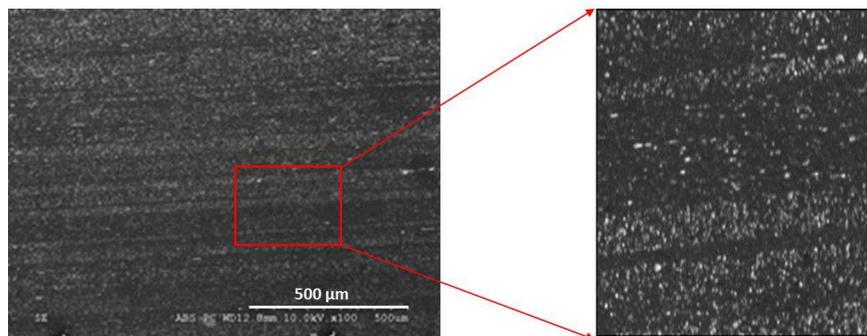


Figure 96. Observation à grossissement intermédiaire d'une coupe CM 6M longitudinale

Face à une telle hétérogénéité de distribution, notre approche a consisté à nous focaliser sur les micrographies présentant les populations les plus importantes. La Figure 97 compare les distributions des grandeurs  $D_{max}$  et surface des particules, pour les micrographies des zones 2, 3 et 4, définies à la Figure 94. Environ 200 particules par micrographie sont analysées.

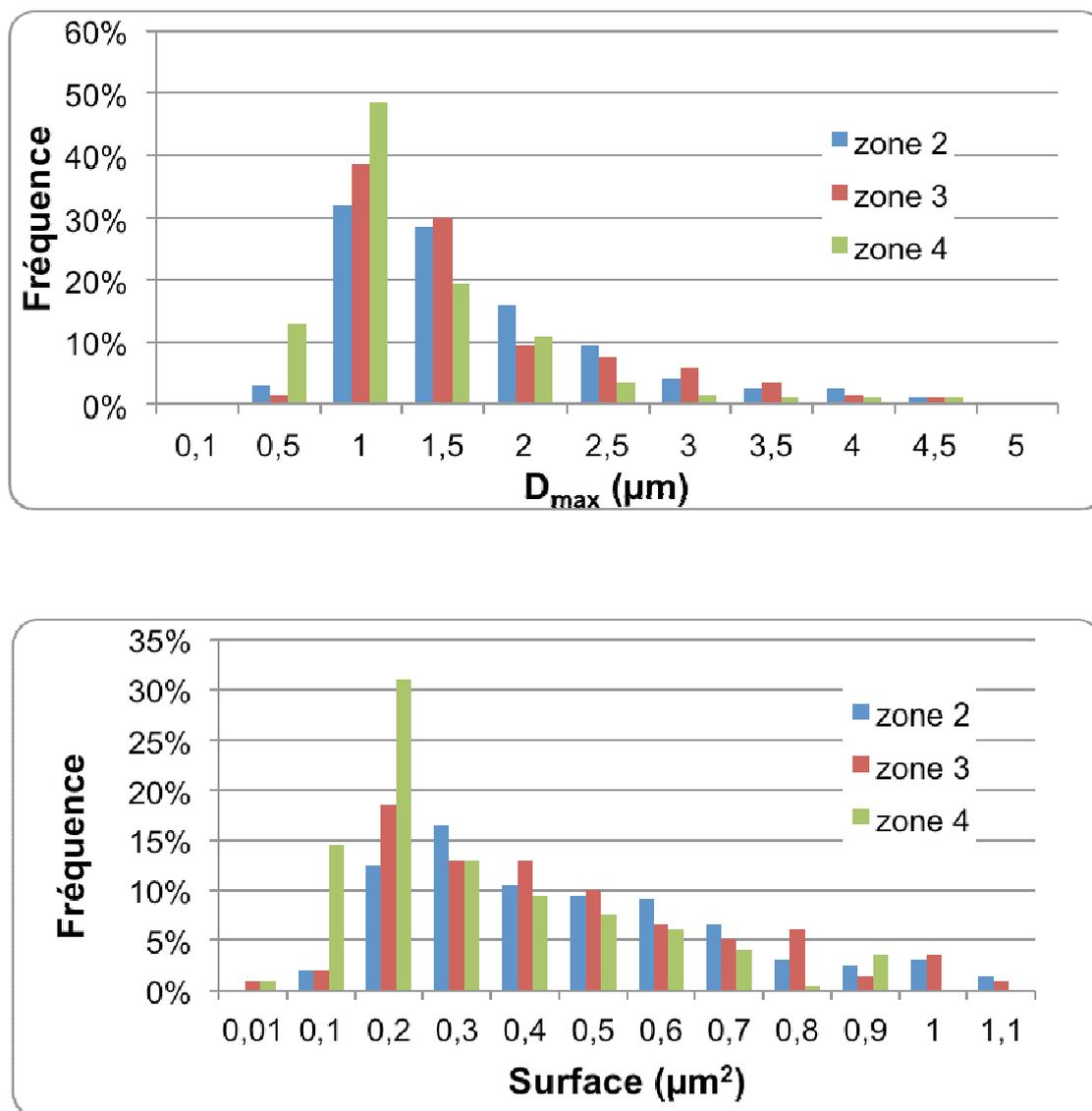


Figure 97. Distribution pour les zones 2, 3 et 4 des grandeurs  $D_{max}$  et surface des particules

Il apparait que les deux distributions présentent des allures tout à fait semblables, ce que vient confirmer les valeurs caractéristiques de ces distributions, données dans le Tableau 14.

grandeur analysée	D <sub>max</sub> (µm)			D <sub>min</sub> (µm)			Surface (µm <sup>2</sup> )		
	2	3	4	2	3	4	2	3	4
zone observée									
valeur moyenne	1,47	1,43	1,06	0,66	0,60	0,46	0,86	0,73	0,43
écart type	0,06	0,06	0,05	0,02	0,02	0,02	0,08	0,06	0,04

Tableau 14. Valeurs caractéristiques des distributions

Le Tableau 14 montre que les zones 2 et 3 présentent, aux écart-types près, les mêmes valeurs caractéristiques. Cela est rassurant car, comme le montre la Figure 94, ces deux zones appartiennent à la même « couche ». L'écart entre les valeurs obtenues dans la zone 2 (ou 3) et la zone 4, c'est-à-dire deux zones appartenant à des « couches » différentes, est de l'ordre de 20%. On considèrera par la suite qu'une analyse menée sur une (ou plusieurs) micrographie issue d'une zone richement peuplée en PC sera représentative de la morphologie de l'ensemble de l'échantillon.

La méthode utilisée pour mener une étude comparative systématique entre les échantillons consistera donc à balayer à fort grandissement les coupes transverse et longitudinale (à cœur) des éprouvettes, repérer les micrographies présentant la population de PC la plus importante, mener une analyse statistique sur ces micrographies.

### III.3.3 – Comparaison des différents échantillons

Conformément à la méthode mise en place précédemment, tous les échantillons du Tableau 12 ont pu être analysés et comparés. Dans un premier temps, nous allons analyser séparément les données obtenues sur les coupes transverses puis sur les coupes longitudinales. Ensuite, une analyse couplée permettra de synthétiser et de conclure sur le type de morphologie et leurs dimensions caractéristiques.

#### *Coupes transverses*

La Figure 98 montre l'ensemble des micrographies obtenues sur les six mélanges étudiés. Une première analyse qualitative montre que les plus grosses particules sont obtenues pour les échantillons 0M, pour lesquels de grosses structures allongées sont visibles. Ces structures

s'affinent et deviennent de plus en plus courtes à mesure que le nombre de mélangeurs augmente. Finalement, sur la micrographie CM 10M, peu de structures allongées sont visibles. Sur les échantillons BV et CAP, les structures ne sont pas allongées et sont plutôt de symétrie sphérique, c'est-à-dire qu'en fonction de leur forme dans le plan longitudinal, on a affaire à des sphères ou des nodules.

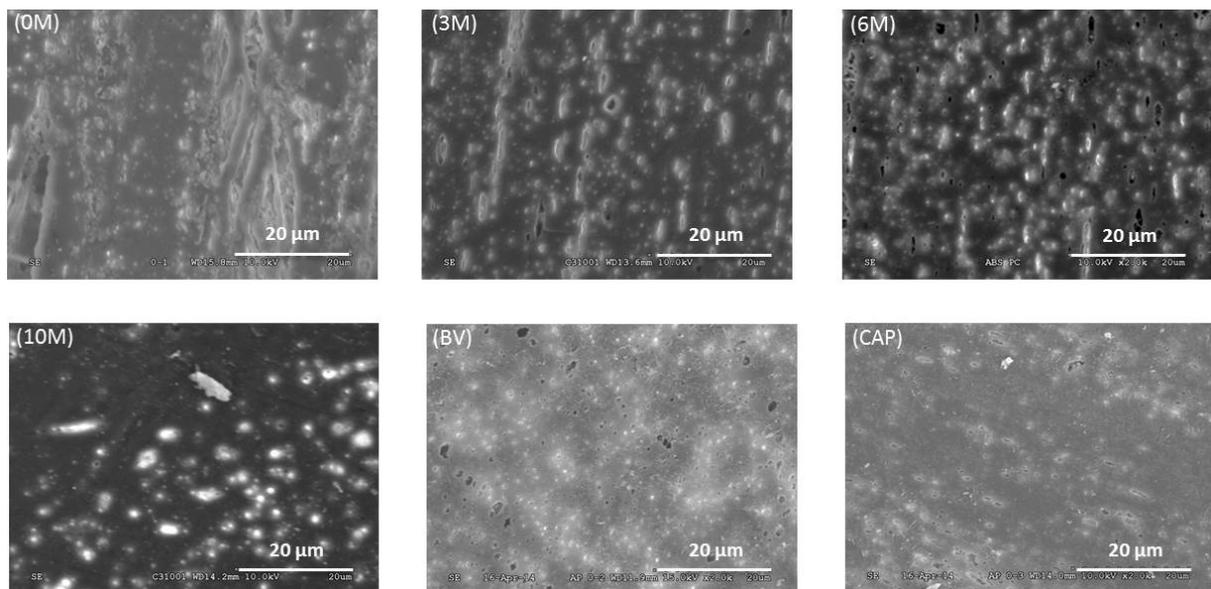


Figure 98. Micrographies de coupes transverses effectuées au MEB dans des zones riches en PC pour les six mélanges : 0 mélangeur (0M), 3 mélangeurs (3M), 6 mélangeurs (6M), 10 mélangeurs (10M), Bivis, CAP.

Le scénario suivant peut être proposé pour expliquer cette évolution : les couches initiales de PC ont été cisailées lors du passage des granulés structurés dans la vis de la presse et lors de l'écoulement dans le moule. En-dessous d'une certaine épaisseur critique, selon le mécanisme communément admis mais encore peu réellement compris, les couches de PC se rompent et forment des fibrilles, puis des nodules. Une analyse quantitative devrait permettre d'avoir un ordre de grandeur des structures et de l'épaisseur critique en deçà de laquelle se produisent ces ruptures.

La Figure 99 présente l'histogramme de la valeur  $D_{max}$  pour les différents mélanges. Les pics les plus prononcés autour des petites valeurs (0,5 - 1 µm) sont obtenus pour les échantillons BV, CAP et CM 10M. En revanche, seuls les échantillons CM 0M ont des structures ayant une longueur supérieure à 5 µm.

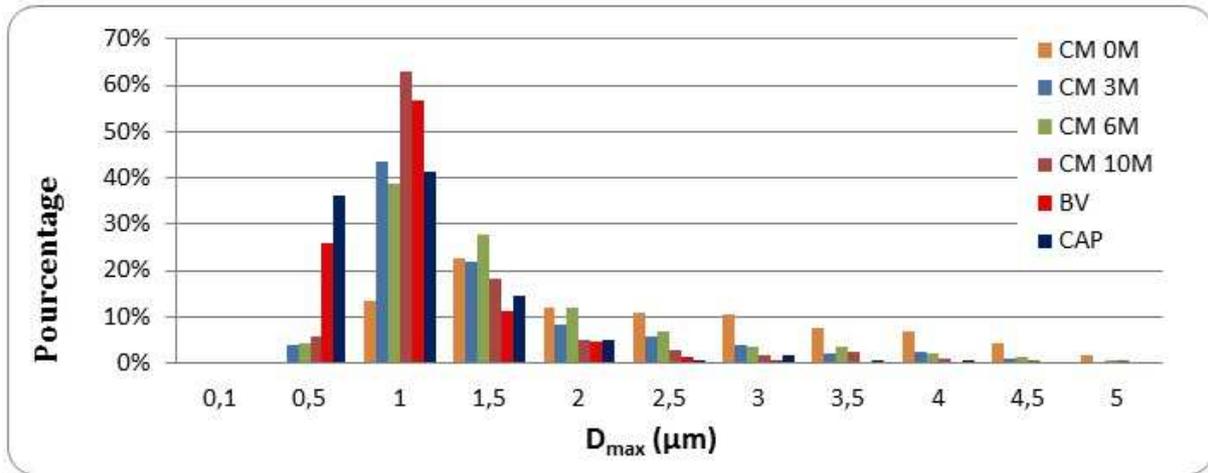


Figure 99. Histogrammes de  $D_{max}$  de particules de PC dans les mélanges d'ABS/PC - coupe transverse

Il est intéressant de coupler cet histogramme avec celui présentant le rapport  $D_{max}/D_{min}$  pour les différents mélanges, présenté sur la Figure 100. Cet histogramme met en avant le fait que les particules observées sur les échantillons CM 10M et BV sont préférentiellement circulaires (rapport d'aspect proche de 1). En revanche, pour l'échantillon CAP, les particules sont un peu plus allongées.

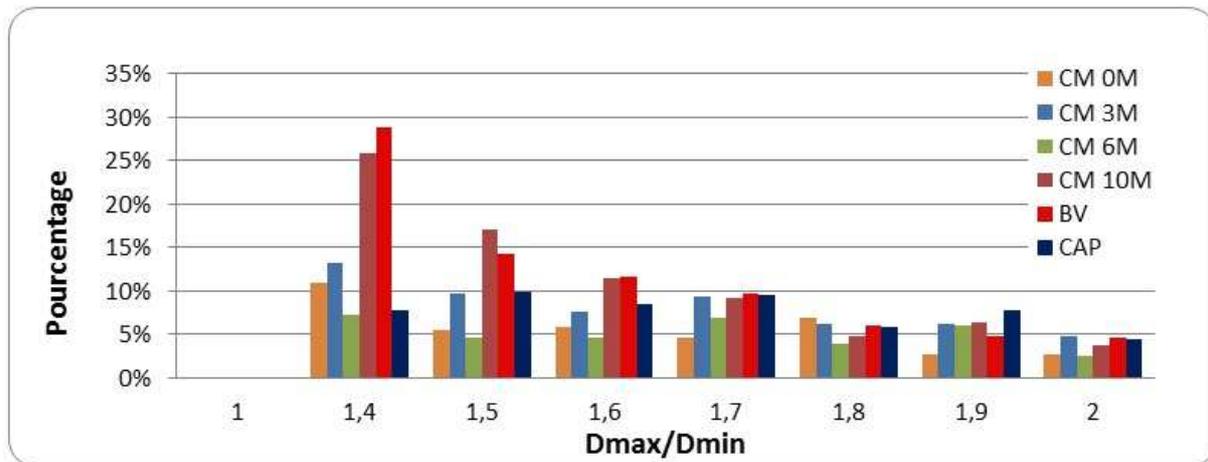


Figure 100. Histogrammes du rapport d'aspect  $D_{max}/D_{min}$  des particules de PC dans les mélanges d'ABS/PC - coupe transverse

Le Tableau 15 résume les grandeurs caractéristiques extraites de ces analyses. Il ressort clairement de l'analyse des valeurs de ce tableau un certain nombre de points. Tout d'abord, les dimensions des particules décroissent à mesure que le nombre d'éléments multiplicateurs augmente. Les particules les plus fines sont obtenues pour les échantillons BV et CAP. Ces

tendances sont confirmées par l'évolution de la valeur de la surface des particules (résultat non présenté ici), qui décroît à mesure que le nombre de multiplicateur augmente et qui est minimale pour les échantillons BV et CAP. Cela confirme bien l'idée d'une rupture progressive des particules.

D'autre part, les dimensions minimales moyennes observées se situent autour de 500 nm. De façon générale, aucune particule de dimension inférieure à 100 nm n'a été observée. Avant de conclure à une épaisseur critique, il semble important de vérifier à l'aide d'une technique d'observation plus adaptée (MET ou AFM) si des particules de taille plus petites sont présentes.

Enfin, il faut souligner que les rapports d'aspects moyens obtenus ne sont pas grands. Ils sont minimaux et proche de 1 pour les échantillons MC 10M, BV et CAP, mais ne dépassent pas la valeur de 3 pour les autres échantillons. Cela signifie que l'on n'arrive pas à créer, dans la direction transverse, de structures fines à haut rapport d'aspect.

<b>Mélange analysé</b>	<b>Valeur moyenne de <math>D_{\max}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Valeur moyenne de <math>D_{\min}</math> (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>Valeur moyenne du rapport d'aspect <math>D_{\max}/D_{\min}</math></b>
MC 0M	$2,8 \pm 1,3$	$1,01 \pm 0,28$	$2,7 \pm 0,7$
MC 3M	$1,4 \pm 0,5$	$0,61 \pm 0,15$	$2,2 \pm 0,6$
MC 6M	$1,4 \pm 0,4$	$0,55 \pm 0,15$	$2,6 \pm 0,6$
MC 10M	$1,1 \pm 0,4$	$0,62 \pm 0,19$	$1,7 \pm 0,3$
BV	$0,7 \pm 0,2$	$0,46 \pm 0,12$	$1,7 \pm 0,3$
CAP	$0,8 \pm 0,3$	$0,36 \pm 0,09$	$2,1 \pm 0,4$

Tableau 15. Données caractéristiques des distributions pour les six mélanges étudiés - coupe transverse

### ***Coupes longitudinales***

Une analyse similaire a été menée sur les micrographies obtenues sur les coupes longitudinales des six mélanges étudiés, montrés à la Figure 101. Les conclusions qualitatives que l'on retire de l'observation de ces micrographies sont semblables à celles obtenues sur les coupes transverses. Une différence notable toutefois apparaît : les structures sont nettement plus allongées dans cette direction que dans la direction transverse. Les structures les plus grosses et les plus fines sont observées sur l'échantillon CM 0M et ces structures s'affinent et

se raccourcissent en augmentant le nombre de mélangeurs. L'échantillon BV présente des structures circulaires peu allongées. En revanche, de longues structures allongées sont visibles sur l'échantillon CAP.

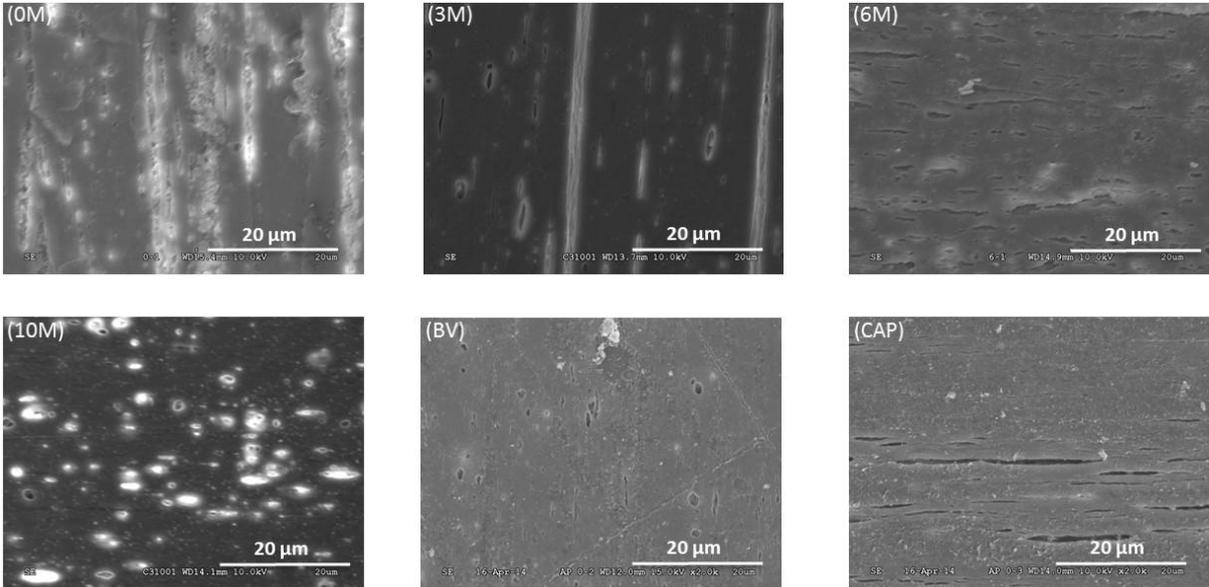


Figure 101. Micrographie de six clichés en coupe longitudinale pris au cours de l'observation MEB pour les six mélanges, 0 mélangeur (0M), 3 mélangeurs (3M), 6 mélangeurs (6M), 10 mélangeurs (10M), Bivis et CAP.

La Figure 102 présente les distributions de la valeur Dmax pour tous les mélanges, pour lesquels le maximum des distributions se situe autour de 1 µm, ce qui indique que les particules obtenues sont globalement de petite taille.

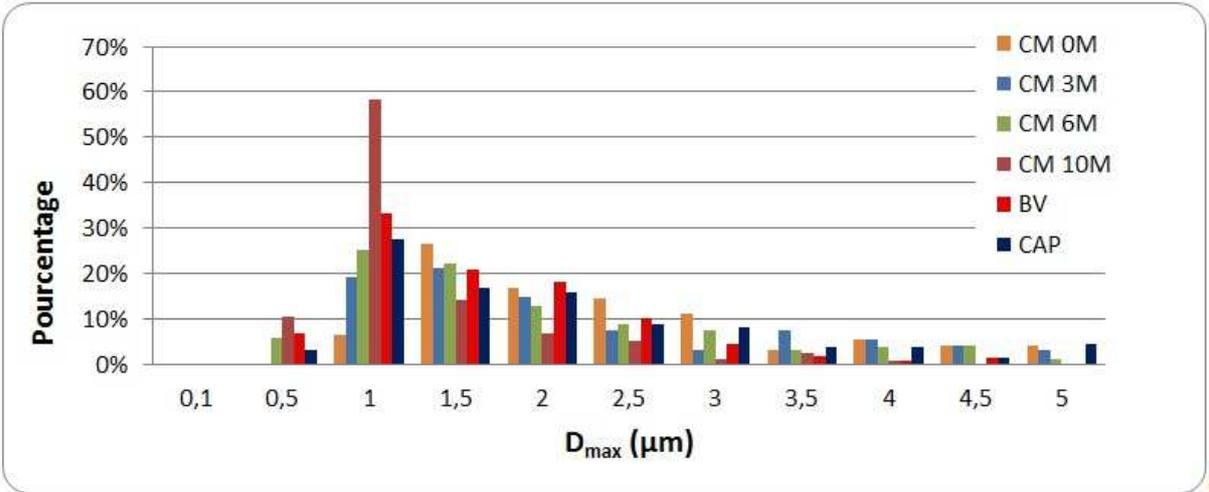
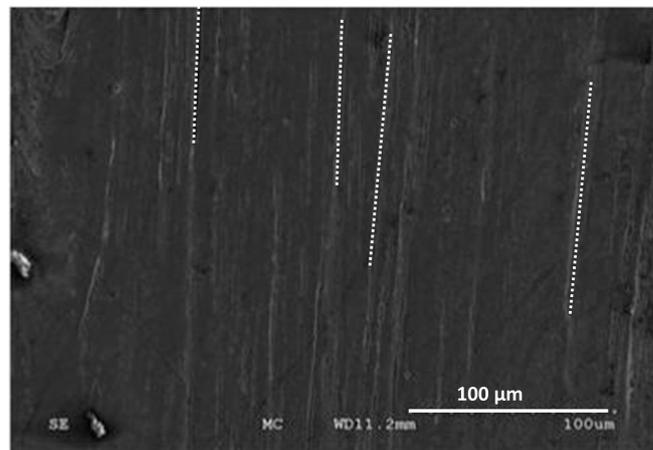


Figure 102. Histogrammes de D<sub>max</sub> de particules de PC dans les mélanges d'ABS/PC - coupe longitudinale

Les distributions du rapport d'aspect  $D_{\max}/D_{\min}$  sont particulièrement intéressantes. Tout d'abord ces distributions sont très dispersées, allant de 1 pour les particules sphériques jusqu'aux valeurs maximales observables (dans le cas où la structure est continue sur toute la largeur ou longueur de la micrographie de l'ordre de 50 – 60  $\mu\text{m}$ ) pour certains échantillons. Dans ce cas, une observation à des grossissements plus faibles est nécessaire pour avoir une vision plus globale de la dimension des structures très allongées. Par exemple, une observation à des grossissements plus faibles des échantillons CAP montrent (cf. Figure 103), sur les coupes longitudinales, que certaines structures gardent une continuité sur plus de 100  $\mu\text{m}$ . Des résultats similaires sont trouvées pour les échantillons CM 0M et 3M.



*Figure 103. Observation d'une coupe longitudinale d'un échantillon CAP avec quelques longues structures continues surlignées*

Ensuite, comme le montrent les courbes de la Figure 104, les morphologies à faibles rapports d'aspect sont observées préférentiellement sur les échantillons CM 10M et BV, alors que les hauts rapports d'aspect sont obtenus sur les échantillons CAP et CM 6M. Il semble donc que la rupture des couches ne se soit pas pleinement produite sur les échantillons CM 6M. Toutefois, le maximum des distributions pour ces deux échantillons apparaît autour de 3 – 4, valeur relativement peu élevée.

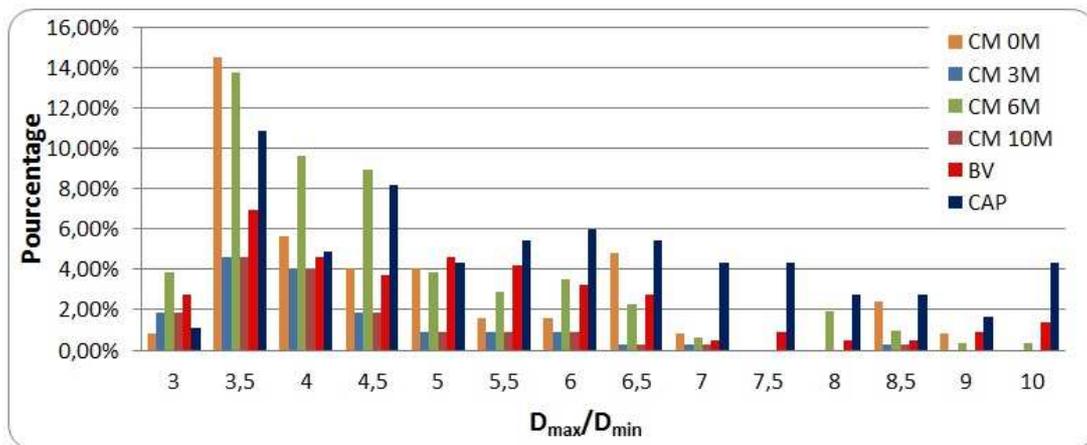
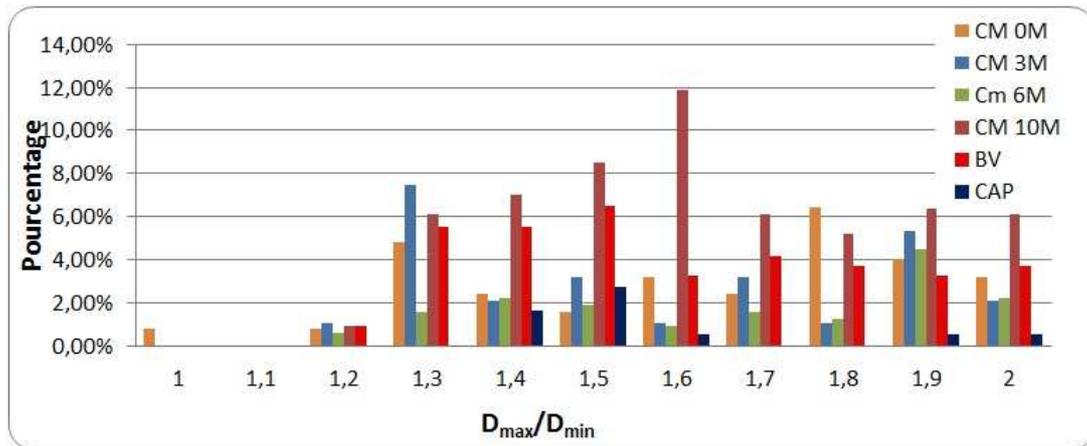


Figure 104. Histogrammes du rapport d'aspect  $D_{max}/D_{min}$  (de 1 à 2 : haut ; de 3 à 10 : bas) des particules de PC dans les mélanges d'ABS/PC - coupe longitudinale

Le Tableau 16 résume toutes les valeurs caractéristiques extraites de ces distributions.

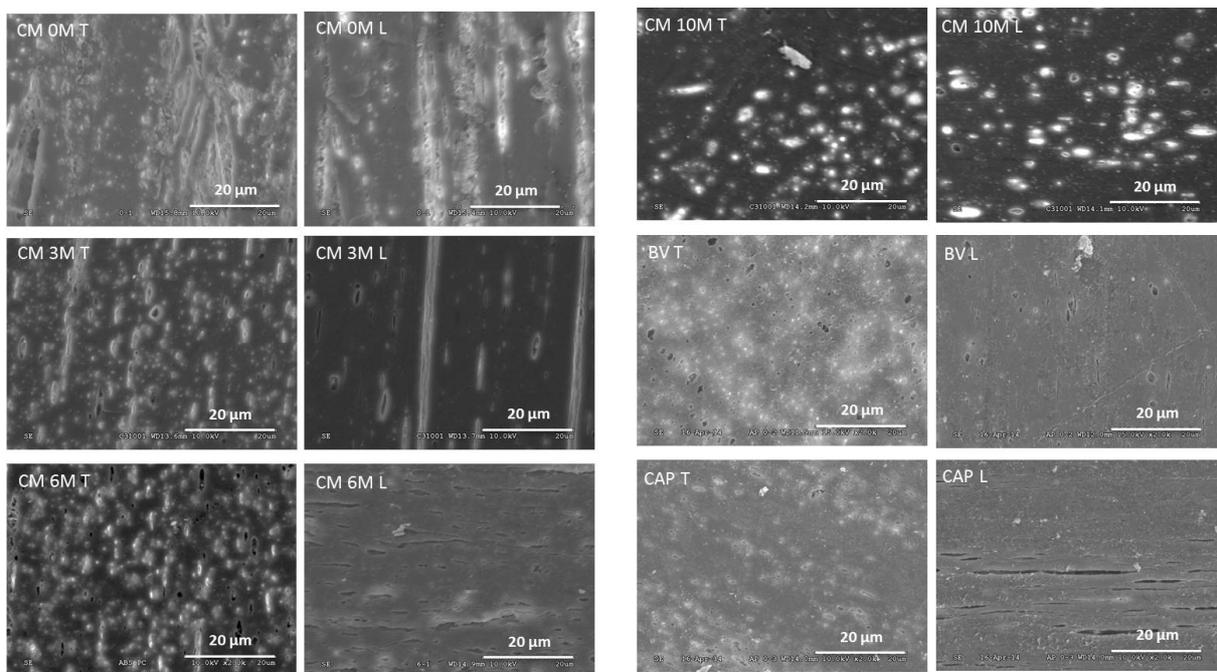
Mélange analysé	Valeur moyenne de $D_{max}$ ( $\mu\text{m}$ )	Valeur moyenne de $D_{min}$ ( $\mu\text{m}$ )	Valeur moyenne du rapport d'aspect $D_{max}/D_{min}$
MC 0M	$2,4 \pm 0,7$	$0,81 \pm 0,18$	$3 \pm 1$
MC 3M	$3,8 \pm 3,4$	$0,68 \pm 0,24$	$5 \pm 2$
MC 6M	$1,9 \pm 0,8$	$0,56 \pm 0,15$	$3 \pm 1$
MC 10M	$1,1 \pm 0,4$	$0,49 \pm 0,13$	$2 \pm 0,6$
BV	$1,5 \pm 1,0$	$0,54 \pm 0,16$	$3 \pm 1$
CAP	$2,1 \pm 0,7$	$0,37 \pm 0,11$	$6 \pm 3$

Tableau 16. Données caractéristiques des distributions pour les six mélanges étudiés - coupe longitudinale

Il ressort de ce tableau que les structures allongées les plus fines sont produites par le procédé CAP. Les particules les plus sphériques et les plus fines sont observées sur les échantillons CM 10M et sont le résultat de phénomènes de ruptures et relaxations des fines couches des granulés. Les structures nodulaires initiales obtenues par l'extrusion bivis ont été légèrement étirées au cours du cisaillement et de l'élongation induits pendant l'injection.

### *Synthèse de l'analyse d'images*

Pour clore cette analyse qualitative et quantitative, il nous faut mettre en regard les résultats obtenus sur les deux coupes. Seule la confrontation de ces deux observations permet de conclure réellement sur le type de morphologie. La Figure 105 reprend l'ensemble des 6 mélanges étudiés en confrontant les micrographies obtenues dans les deux sens de coupe.



*Figure 105. Micrographies dans les deux sens de découpe pour les différents mélanges*

Il ressort de l'observation de ces micrographies que la structure initiale des granulés, contrôlée et homogène, a subi de fortes modifications durant l'étape ultérieure d'injection. Ces modifications sont le résultat de fortes déformations de cisaillement et d'élongation induites par le procédé sur la phase dispersée, dont la viscosité n'est pas suffisamment élevée pour rester insensible à ces déformations. La première conséquence de ces déformations est, de façon classique, des particules dispersées de plus petite taille. De plus, les couches initiales

contenues dans les granulés sont déformées, affinées puis rompues lorsque cette épaisseur atteint une épaisseur critique, à partir de laquelle les contraintes interfaciales deviennent non négligeables voire supérieures aux contraintes visqueuses. Cela signifie que pour obtenir des formes allongées (fibrilles et/ou lamelles) en fin d'injection, il ne faut pas passer en dessous de cette épaisseur critique pendant l'étape d'injection. Les couches initiales les plus épaisses ont donc le plus de chances d'éviter la rupture. On constate que ces structures allongées, lorsqu'elles existent, sont bien orientées dans le sens de l'injection.

Pour les échantillons obtenus à partir des granulés multicouches, on voit apparaître rapidement une coexistence entre les trois types de morphologies. Cette diversité de morphologies transparait dans les distributions des grandeurs caractéristiques présentées précédemment. En effet, cette diversité ne concerne pas seulement le type de morphologie, mais également la dimension de ces morphologies. Pour avoir une idée complète des tailles des morphologies, il faudrait faire une analyse à différentes échelles. Malgré cette diversité, le Tableau 17 de synthèse tente de mettre en avant (en gras) la morphologie principale qui se dégage à la fois des observations des micrographies (à toutes les échelles) et des analyses statistiques. De l'observation des micrographies à plusieurs échelles, et des valeurs issues de l'analyse d'image, on ressort un ordre de grandeur des dimensions caractéristiques de la morphologie principale, données dans ce même tableau.

<b>Mélange analysé</b>	<b>Structures initiales / grandeurs caractéristiques</b>	<b>Structures finales / grandeurs caractéristiques</b>
MC 0M	couches épaisseur : 300 $\mu\text{m}$	<b>lamelles</b> / fibres / nodules largeur : 1 - 10 $\mu\text{m}$ longueur : 10 – 100 $\mu\text{m}$ épaisseur : 0,5 – 1 $\mu\text{m}$
MC 3M	couches épaisseur : 60 $\mu\text{m}$	<b>lamelles</b> / fibres / nodules largeur : 1 - 10 $\mu\text{m}$ longueur : 1 – 10 $\mu\text{m}$ épaisseur 0,3 – 0,8 $\mu\text{m}$
MC 6M	couches épaisseur : 10 $\mu\text{m}$	<b>lamelles</b> / <b>fibrilles</b> / nodules longueur : 1 – 10 $\mu\text{m}$ diamètre : 1 – 10 $\mu\text{m}$

MC 10M	couches épaisseur : 0,6 $\mu\text{m}$	<b>nodules</b> diamètre : 0,5 – 1 $\mu\text{m}$
BV	nodules diamètre : 1 $\mu\text{m}$	<b>nodules</b> diamètre : 0,5 – 1 $\mu\text{m}$
CAP	fibres longueur : taille du granulé (qqes mm) diamètre : qqes 100 $\mu\text{m}$	<b>fibres / nodules</b> longueur : qqes $\mu\text{m}$ à qqes 100 $\mu\text{m}$ diamètre : qqes $\mu\text{m}$

Tableau 17. Types et grandeurs caractéristiques des morphologies obtenues sur les éprouvettes des six mélaanges

### III.4- Caractérisation mécanique des éprouvettes injectées

Dans cette partie, nous caractérisons les éprouvettes injectées à l'aide de certains tests mécaniques (traction, choc et analyse thermomécanique dynamique) pour évaluer l'effet de la structuration sur les propriétés mécaniques.

#### III.4.1- Traction uni-axiale

##### *Résultats sur les polymères de base*

Les courbes de la Figure 106 présentent les courbes de traction de l'ABS et du PC pour 6 éprouvettes. En plus de donner la forme générale de la courbe de traction pour ces deux polymères, cet ensemble de courbes témoigne du caractère reproductible de l'essai, excepté évidemment au niveau de la rupture, phénomène initié sur un défaut de l'éprouvette et par conséquent non reproductible par nature.

La forme des courbes de l'ABS est caractéristique de celles de polymères amorphes chargés de butadiène, avec une zone d'« adoucissement » après la zone élastique, correspondant à l'endommagement de la matrice par formation de défauts microstructuraux. Finalement, la rupture de l'éprouvette se produit à des déformations comprises entre 5 et 10%.

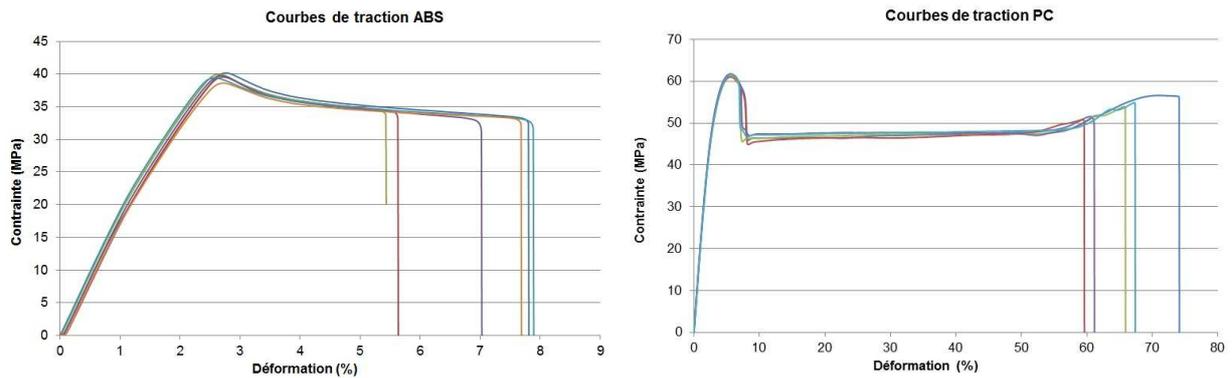


Figure 106. Courbes de traction de l'ABS (gauche) et du PC (droite)

Très différentes, les courbes du PC présentent après la zone élastique, la formation d'une striction (avec chute de la contrainte nominale associées), suivie d'un plateau correspondant à la propagation le long de cette éprouvette de la striction, enfin une zone de durcissement. La rupture se produit pour ce matériau amorphe ductile au-delà de 50% de déformation.

### **Résultats sur les mélanges**

Les résultats de traction des différents mélanges obtenus sont présentés à la Figure 107. Il apparaît que ces courbes sont intermédiaires de celles du PC et de l'ABS, plus proches de celle de l'ABS. Aucune différence majeure n'apparaît entre ces courbes, dont les grandeurs caractéristiques sont données dans le Tableau 18, même si quelques différences sont visibles (entre BV et les autres CM) sur la forme de la courbe, après la zone élastique. Ces différences restent toutefois mineures et nécessiteraient une étude plus poussée, qui sort du cadre de ce travail, avant de pouvoir conclure. Toutefois, les performances du CM 10M, sont sensiblement inférieures à celles des autres échantillons, ce qui est probablement à relier au fait qu'aucune structure allongée ne subsiste dans ces éprouvettes. Au contraire, dans les autres échantillons CM où des morphologies allongées sont conservées, une amélioration sur l'élongation à la rupture (allant jusqu'à 20% pour certains échantillons) apparaît de façon sensible.

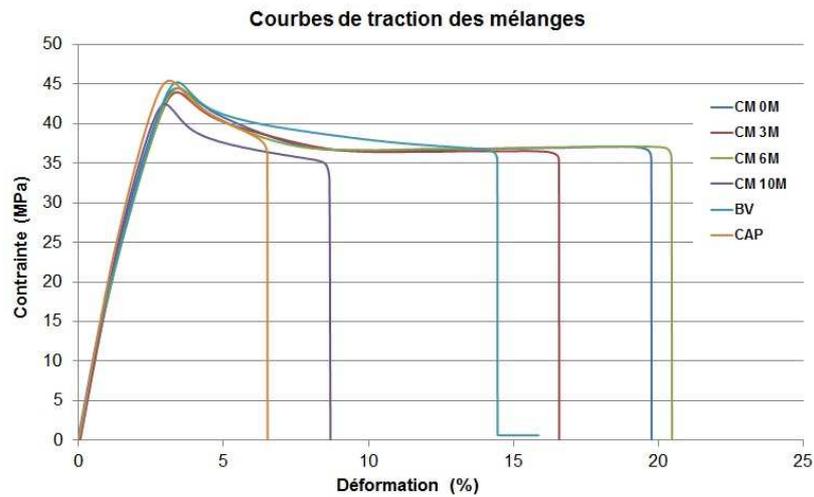


Figure 107. Courbes de traction des différents mélanges

Mélange	$\sigma_y$ (MPa)	$\sigma_r$ (MPa)	$\epsilon_r$ (%)	E (MPa)
ABS	$39,6 \pm 0,5$	$32,3 \pm 1,0$	$7,0 \pm 1,1$	1492
PC	$61,5 \pm 0,3$	$53,1 \pm 2,8$	$65,2 \pm 5,2$	1092
CM 0 M	$44,4 \pm 0,1$	$34,3 \pm 1,0$	$13,6 \pm 4,6$	1292
CM 3 M	$44,0 \pm 0,1$	$35,2 \pm 0,5$	$13,9 \pm 1,0$	1315
CM 6 M	$44,2 \pm 0,3$	$35,7 \pm 0,5$	$13,3 \pm 4,6$	1310
CM 10 M	$42,4 \pm 0,1$	$33,6 \pm 1,1$	$6,6 \pm 1,2$	1439
BV	$45,0 \pm 0,3$	$34,1 \pm 1,2$	$11,1 \pm 3,3$	1350
CAP	$45,2 \pm 0,2$	$36,6 \pm 1,0$	$5,6 \pm 0,7$	1404

Tableau 18. Les valeurs caractéristiques du comportement en traction des mélanges

L'ajout de polycarbonate dans l'ABS, sous certaines conditions de morphologie, permet ainsi d'augmenter sa déformation à la rupture avec un impact relativement fort de la structuration. Le procédé CM présente un intérêt important car il permet d'augmenter simultanément les contraintes et les déformations, ce qui est un résultat intéressant et peu classique. De façon plus classique, on observe dans les systèmes multiphasés qu'augmenter les contraintes ( $\sigma_y$ ) conduit à une diminution des déformations ( $\epsilon_r$ ).

### III.4.2- Propriétés au choc

Les résultats de la résistance au choc des différents mélanges ABS/PC fabriqués sont présentés à la Figure 108. Dans le cadre de ce travail mené dans le contexte du recyclage, il a été montré, en particulier dans le chapitre I, que cette grandeur est importante à augmenter.

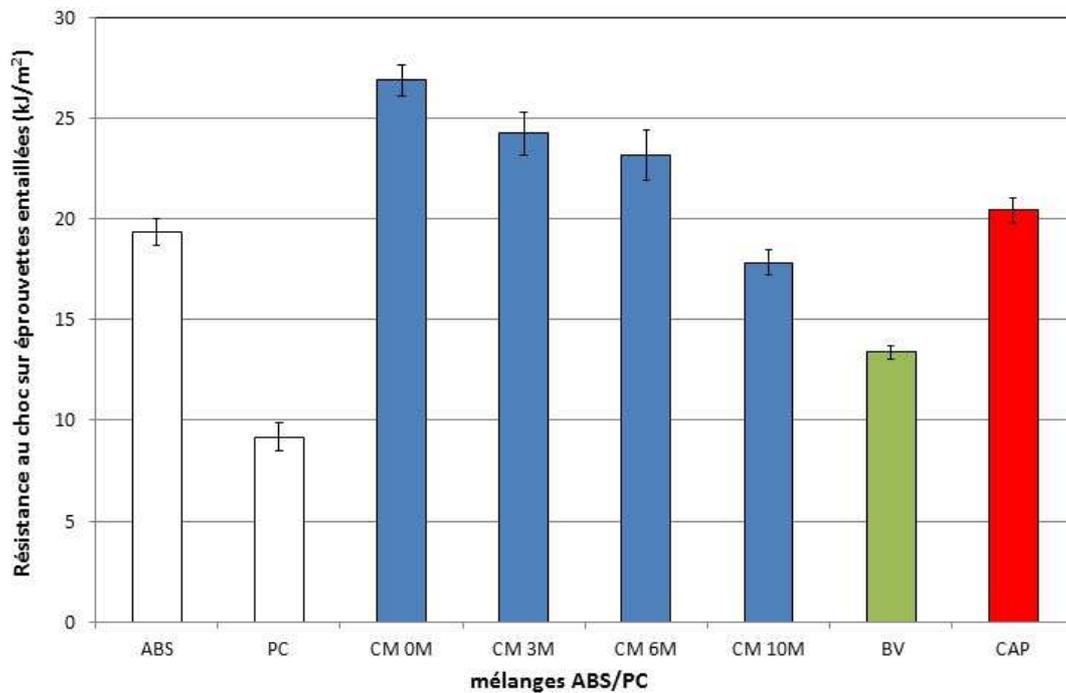


Figure 108. Valeurs de la résistance au choc des différents mélanges ABS/PC fabriqués

Les valeurs de résistance au choc sont relativement reproductibles et permettent de discriminer les mélanges et leur morphologie. Ces valeurs permettent ainsi de déduire l'impact de la méthode d'extrusion et en conséquence le type de morphologie sur les résistances au choc des mélanges. Nous remarquons que la résistance au choc des éprouvettes multicouches est plus élevée que celle du mélange réalisé en bivis. Il est de même pour l'éprouvette CAP. Ce résultat traduit clairement l'effet de structuration du mélange : une morphologie possédant des structures allongées (fibrilles ou lamelles) possède de meilleures propriétés au choc qu'une structure non organisée (typiquement la morphologie nodulaire obtenue en bivis de l'échantillon BV). Un tel résultat avait déjà été montré, en particulier par Barthes et al. [232, 233].

Le mélange 0M en particulier possède la résistance au choc la plus élevée parmi les mélanges multicouches, deux fois supérieure à l'échantillon BV. Parmi les échantillons

multicouches, tous (sauf le CM 10M) ont une valeur de résistance supérieure à l'ABS seul, ce qui est très prometteur dans l'optique d'une valorisation des DEEE. En effet, les mélanges structurés ayant atteint les performances de l'ABS peuvent alors être utilisés à la place de celui-ci. Une transition nette dans les valeurs de résistance apparaît entre les CM 6M et CM 10M. Elle correspond à la destruction des structures allongées et au passage vers une morphologie nodulaire. D'ailleurs la valeur du CM 10M se rapproche de celle de BV.

### **III.4.3- Analyse thermomécanique dynamique (DMTA)**

Une analyse thermomécanique dynamique (DMTA) a été menée sur les éprouvettes injectées. Cette analyse, simple à réaliser, est susceptible de fournir de précieux renseignements en particulier dans le cas des mélanges. Tout d'abord, elle permet de positionner avec précision les températures de transition (vitreuse en l'occurrence) et d'analyser et de quantifier certains aspects liés à la miscibilité des mélanges, à leur composition et morphologie. Ensuite, elle constitue un outil d'évaluation des performances d'un matériau dans ses conditions d'utilisation. En particulier, l'évolution du module en fonction de la température donne une idée de la tenue en température du matériau.

#### ***Résultats sur les polymères de base***

La Figure 109 présente l'évolution des modules élastiques et des facteurs de perte en fonction de la température pour les deux polymères de base, l'ABS et le PC. Le pic de  $\tan\delta$  permet de positionner les températures de transition vitreuse :  $T_g(\text{ABS}) = 115^\circ\text{C}$  et  $T_g(\text{PC}) = 152^\circ\text{C}$ . Les courbes d'évolution des modules montrent la chute caractéristique de 2 à 3 décades lors du passage de la transition vitreuse.

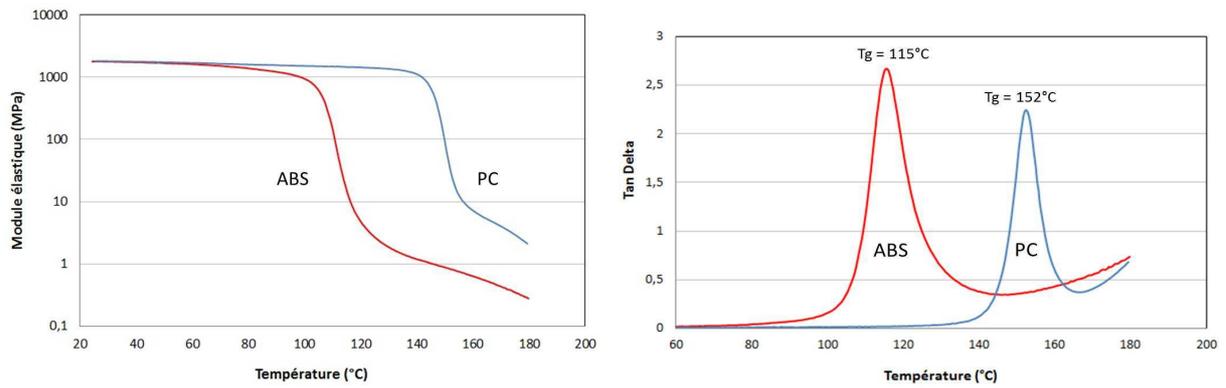


Figure 109. Évolution des modules élastiques (à gauche) et du facteur de perte (à droite) en fonction de la température pour le PC et l'ABS

### Résultats sur les mélanges

Comme expliqué dans le chapitre II, des échantillons sont prélevés à cœur et au bord de l'éprouvette. La première étape de notre analyse DMTA a consisté à comparer, pour les différents mélanges, les courbes obtenues à cœur et en bord. La Figure 110 montre quelques comparaisons de courbes de facteur de perte entre le cœur et le bord.

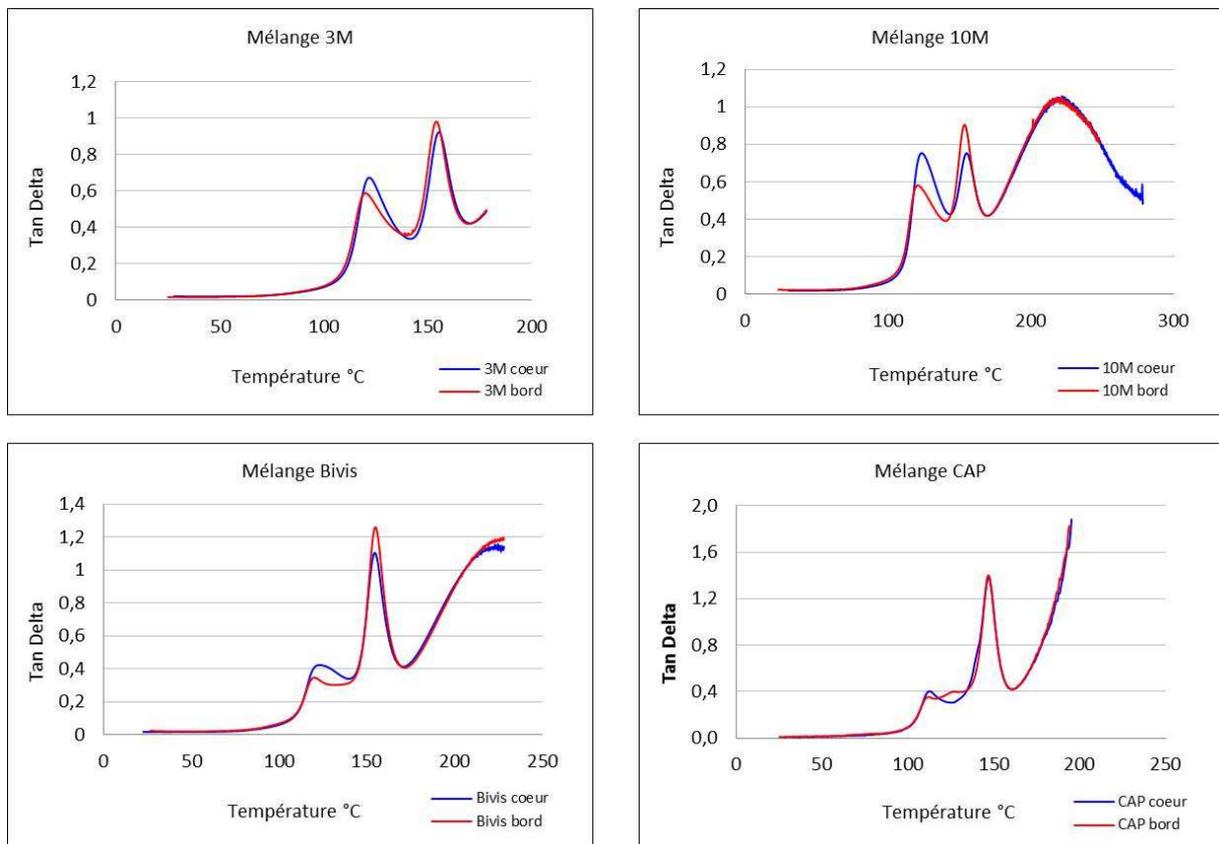


Figure 110. Comparaison des courbes d'évolution du facteur de perte en fonction de la température entre le cœur et le bord des éprouvettes pour différents mélanges

Les résultats obtenus sont étonnants : si pour certains mélanges (CM 3M), aucune différence notable n'est observée entre le cœur et le bord, d'autres présentent des différences substantielles : intensités relatives entre les deux pics différentes (CM 10M), élargissement du pic d'ABS (CM 10M et BV), apparition d'un 3<sup>ème</sup> pic (CAP). Les différences de composition du mélange entre le cœur et le bord, plus riche en PC comme l'ont montré les micrographies, peuvent expliquer certaines différences observées, en particulier les changements d'intensité relative des pics. En plus de ces paramètres, il semble que la morphologie, différente entre le cœur et le bord, influe sur la forme de la courbe. La Figure 111 compare les courbes d'évolution du module élastique en fonction de la température entre le cœur et le bord pour deux mélanges (CM 10M et BV). Il apparaît systématiquement que le module au bord est supérieur à celui à cœur dans la zone de température entre les deux transitions vitreuses. Cette différence peut s'expliquer par le fait que les structures en peau sont toujours plus allongées qu'à cœur, comme l'ont montré les différentes micrographies présentées au début de ce chapitre.

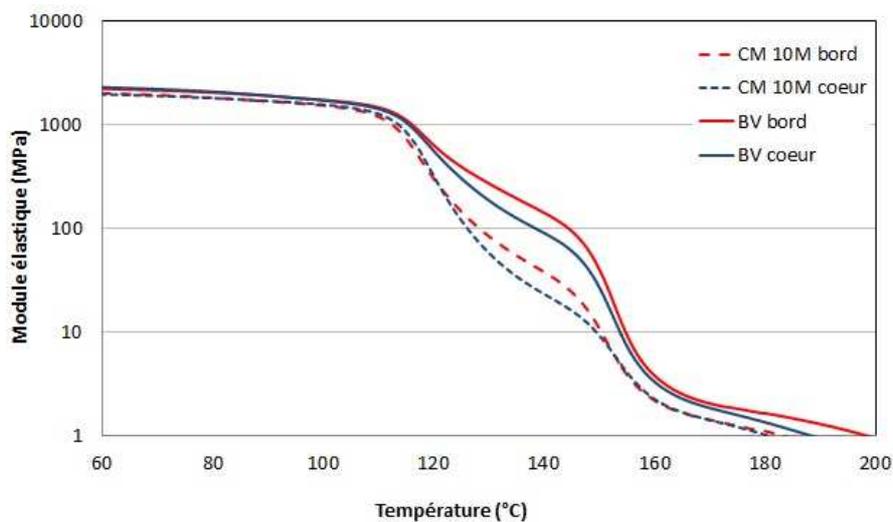


Figure 111. Comparaison des courbes du module élastique en fonction de la température entre le cœur et le bord des éprouvettes pour différents mélanges (CM 10M et BV)

Les constatations précédentes impliquent que si l'on veut comparer les échantillons entre eux, il importe de comparer des échantillons prélevés au même endroit (à cœur ou au bord). La Figure 112 présente les résultats d'évolution de facteur de perte en fonction de la température pour des échantillons prélevés à cœur de différents mélanges.

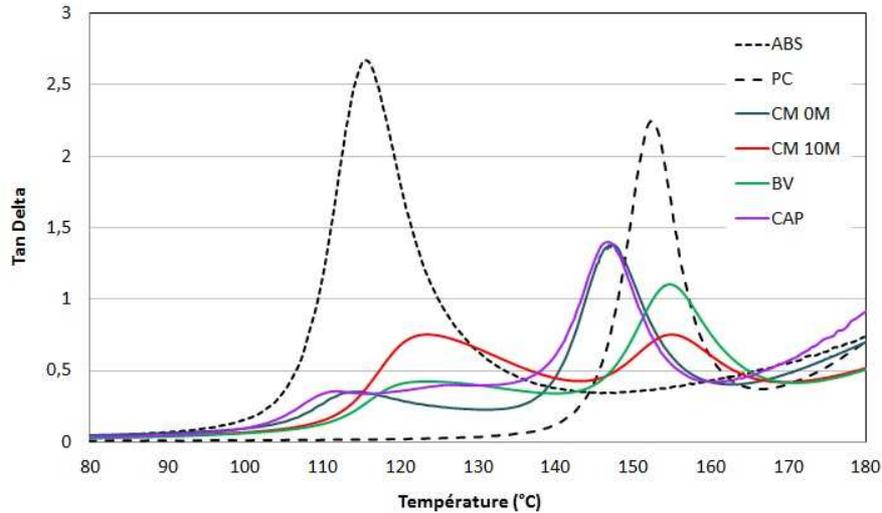


Figure 112. Évolution du facteur de perte pour des échantillons prélevés à cœur de différents mélanges

L'observation des courbes de la Figure 112 offre un paysage très contrasté, avec de nombreux déplacements, élargissements, agrandissements de pics, éventuellement apparition de nouveaux pics. L'interprétation de ces variations est compliquée étant donnée l'hétérogénéité des morphologies associées (coexistence de nodules, fibres, lamelles ...). Il est toutefois possible de noter l'évolution des températures des sommets des pics, correspondant aux températures de transition vitreuse, montrées dans le Tableau 19. Des essais de répétabilité ont mis en évidence une dispersion de 2-3°C sur la position des pics.

mélange	T <sub>g</sub> ABS (°C)	T <sub>g</sub> PC (°C)	T <sub>g</sub> i (°C)
ABS	115	-	
PC	-	152	
CM 0M	115	148	
CM 3M	122	155	
CM 6M	121	153	
CM 10M	124	155	
BV	124	155	
CAP	112	147	125

Tableau 19. Températures de transition vitreuse des deux composants du mélange

Ainsi, il apparaît que lorsque l'ABS et le PC sont mélangés, leurs températures de transition vitreuse ont tendance à se rapprocher, plus particulièrement celle de l'ABS. Un tel résultat est bien connu de la littérature (voir par exemple [234]), comme nous l'avons rappelé dans le chapitre I, et souvent interprété comme la traduction d'une affinité chimique entre l'ABS et le PC. Ces déplacements de température ne sont pas les mêmes pour tous les mélanges, ce qui traduirait le fait que cette affinité dépendrait de la méthode de mélange, qui induit une intimité plus ou moins forte entre les composants, ainsi que de la morphologie du mélange formée.

Pour les structures multicouches, la température du pic de l'ABS n'évolue pas en fonction du nombre de couches, à part le cas du mélange CM 0M. En revanche, plus le nombre de couches est élevé, plus le pic du PC se rapproche de celui de l'ABS, rejoignant la valeur du mélange BV. Ainsi, la morphologie nodulaire (BV et CM 10M) offre une intimité plus grande que la morphologie lamellaire entre les deux matériaux. Un pic intermédiaire apparaît pour le mélange CAP, dont l'origine reste encore à identifier.

Il est clair que l'hétérogénéité des morphologies obtenues dans les éprouvettes injectées rend difficile la lecture et l'interprétation des évolutions des pics de la Figure 112. De ce point de vue, une approche plus raisonnable consiste à effectuer des mesures sur les joncs structurés, pour lesquels les structures sont homogènes et mieux maîtrisées. Cette approche sera présentée et développée dans le chapitre IV.

### **III.5- Conclusion**

Plusieurs outils de structuration ont été utilisés dans cette partie pour mettre en œuvre dans un premier temps des joncs et granulés d'ABS/PC (70%/30% en masse) structurés. Ces outils, principalement fondés sur la coextrusion couplée à des outils mélangeurs ou des têtes d'extrusion spéciales, ont permis d'obtenir des granulés présentant des structures homogènes, de taille et de forme maîtrisées. Ainsi, le procédé de coextrusion multicouche, développé au sein de l'équipe P-2AM du CNAM, a été utilisé pour combiner l'ABS et le PC sous forme des couches alternées et homogènes, avec différentes structures présentant des couches d'épaisseur variable comprise entre 600 nm et 300  $\mu$ m. De même, grâce à une tête d'extrusion spécialement conçue à l'université de Bordeaux, une structure fibrillaire continue, avec des

fibres de quelques centaines de micromètres de diamètre, a été fabriquée. Enfin, une structure nodulaire a été obtenue classiquement avec l'outil d'extrusion bivis.

Ces granulés structurés ont été mis en œuvre par le procédé d'injection dans un second temps pour fabriquer des éprouvettes. L'écart entre les températures de mise en œuvre des deux polymères n'a pas permis d'obtenir une fenêtre de processabilité des mélanges structurés telle que la phase dispersée (le PC) soit solide ou très visqueuse. Des études rhéologiques ont montré que dans cette deuxième étape d'injection, la viscosité du PC n'est que faiblement supérieur à celle de l'ABS, le rendant sensible aux fortes déformations de cisaillement et d'élongation imposées par le procédé d'injection.

Par conséquent, il a été montré que les structures obtenues à la fin de l'étape d'injection sont réduites d'un voire deux ordres de grandeur. Les couches continues initiales ont également subi des déformations importantes, conduisant pour les plus fines d'entre elles, à la rupture des couches et la formation de fibrilles et de nodules, selon le mécanisme déjà mis en évidence dans les mélanges de polymères. Les structures finales obtenues sont ainsi très hétérogènes, tant du point de vue de la morphologie, de leur taille et de leur distribution dans l'épaisseur de l'éprouvette. Ces nombreuses hétérogénéités rendent une analyse morphologique complète et rigoureuse difficile. Toutefois, la mise en place d'une méthodologie a permis la comparaison des morphologies obtenues à partir des différentes techniques de structuration. Il a été conclu que les échantillons CM (coextrusion multicouche) conduisent préférentiellement à des structures lamellaires/fibrillaires, puis nodulaires lorsque le nombre de mélangeurs est trop élevé, typiquement supérieur à 6. Les échantillons CAP donnent essentiellement des structures fibrillaires alors que la bivis fournit des structures nodulaires éventuellement légèrement allongées pendant l'étape d'injection.

L'effet de ces morphologies sur les propriétés macroscopiques a été étudié. Les améliorations dans le cas de la présence de structures allongées ont été sensibles, sur les propriétés au choc comme sur les propriétés en traction. Ainsi, en présence d'une morphologie lamellaire (CM 0M essentiellement), le mélange structuré ABS/PC présente une résistance au choc deux fois supérieure à celle obtenue pour une morphologie nodulaire (BV). De même, la plupart des échantillons fabriqués à partir des granulés multicouches (à condition que le nombre de mélangeur ne soit pas trop élevé) présente une résistance au choc meilleure que l'ABS seul, ce qui offre une voie potentielle de valorisation des mélanges ABS/PC issus des DEEE. De plus, il est apparu que le couplage du procédé de coextrusion multicouche et de l'injection permet d'obtenir des mélanges, pour lesquels les contraintes et déformations en traction augmentent simultanément.

Concernant la structuration du mélange, il est à souligner que l'on a échoué à former de longues et fines lamelles de PC dans l'ABS. De plus, il est clair que les structures obtenues par l'étape d'injection sont hétérogènes (forme, taille, distribution). Une approche possible pour améliorer cela est la voie de compatibilisation chimique, classiquement utilisée dans les mélanges, pour affiner et homogénéiser les structures, ainsi qu'améliorer l'adhésion interfaciale. Cette voie de compatibilisation sera étudiée et présentée dans le chapitre suivant : il s'agira de synthétiser par extrusion réactive de l'ABS-g-AM et de l'introduire dans les systèmes multicouches. Cette compatibilisation va-t-elle permettre de retarder les phénomènes de ruptures de couches et donc d'obtenir des structures lamellaires plus fines ? Le compatibilisant améliorera-t-il la stabilité de l'interface et empêchera-t-il la déconstruction des morphologies créées dans la première étape ? Les structures obtenues dans les mélanges compatibilisés après l'étape d'injection seront-elles plus homogènes ?

## *Chapitre IV*

# *Compatibilisation du mélange ABS/PC par greffage d'anhydride maléique sur l'ABS. Incidences sur les morphologies et comportements*

# **Chapitre IV. Compatibilisation du mélange ABS/PC par greffage d'anhydride maléique sur l'ABS. Incidences sur les morphologies et comportements**

L'interface entre les polymères ABS et PC se montre primordiale, non seulement pour les propriétés finales du mélange, mais également pour les étapes de structuration. Dans cette partie, nous nous proposons de synthétiser un compatibilisant pour le mélange ABS/PC et de l'introduire dans nos procédés de structuration. La revue bibliographique du chapitre I a montré que l'ABS-g-AM constituait un compatibilisant efficace et à moindre coût pour le mélange ABS/PC. C'est ce compatibilisant que nous allons synthétiser par extrusion réactive, comme détaillé dans la première partie de ce chapitre. Dans la deuxième partie, nous nous focalisons sur la caractérisation des joncs structurés, étape qui nous permet de confirmer l'existence d'une compatibilisation. Enfin, l'étude de l'effet de compatibilisation sur les morphologies et les propriétés des éprouvettes injectées fait l'objet de la troisième partie de ce chapitre.

## **IV.1 - Greffage de l'anhydride maléique sur l'ABS**

Le mécanisme de la réaction de greffage de l'anhydride maléique (AM) sur l'ABS est un mécanisme radicalaire déclenché par le peroxyde de dicumyle (DCP), qui sert d'amorceur à la réaction de greffage. La technique consiste à mélanger en voie fondu de l'ABS, de l'AM et du DCP à haute température, ce qui permet d'éviter l'usage de solvants. Le schéma réactionnel de ce greffage est indiqué à la Figure 113.

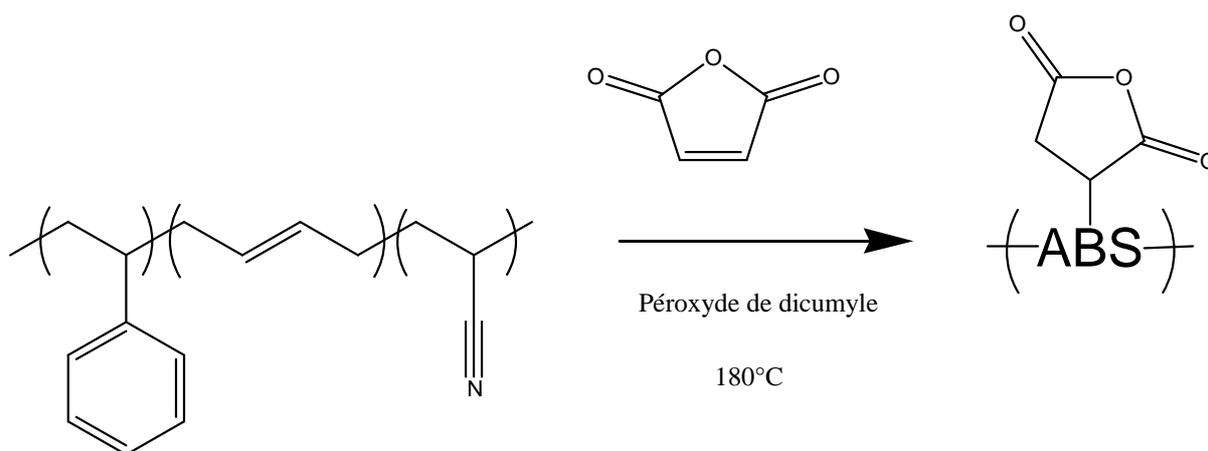


Figure 113. Greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur l'ABS

Le choix de l'amorceur est déterminant pour l'efficacité du greffage. Le DCP est choisi en raison de sa haute température de dissociation qui permet son utilisation directement dans des techniques de mise en œuvre en voie fondu, telles que l'extrusion. Si la température était moins élevée, l'amorceur radicalaire ne serait pas assez stable et serait détruit dès son introduction à haute température. Dans ces réactions de greffage, la notion de temps de demi-vie de l'amorceur est importante. Il correspond au temps nécessaire pour que la moitié de la quantité introduite de peroxyde se décompose à une température donnée. Le temps de demi-vie du peroxyde de dicumyle à 170 °C est de 1 min (voir par exemple [235]). En ajoutant le peroxyde à l'ABS et l'AM à une température proche de 170 °C, on aura donc une décomposition rapide de l'amorceur, compatible avec le temps de séjour du polymère dans les outils de mélange, sans toutefois avoir une réaction non contrôlée.

Pour réaliser ce greffage, deux appareils permettant de faire ce mélange et cette réaction de greffage d'anhydride maléique (AM) sur l'ABS en voie fondu ont été utilisés : un mélangeur interne Brabender et une extrudeuse bivis.

#### IV.1.1 - Greffage dans un mélangeur interne

Un mélangeur interne est un outil de mélange présentant une chambre interne fermée, à l'intérieur de laquelle tournent deux pales en sens contra-rotatif. Il permet d'effectuer des mélanges à partir de faibles quantités de matière. L'ABS (58 g), le DCP (0,06 g) et l'anhydride maléique (AM) (2 g) sont mélangés pendant 5 minutes à la température de 190

°C. Comme l'a indiqué le thermocouple associé au mélangeur interne, la température réelle de l'essai a varié de 180°C à 230°C en fin de mélange. Le mélange final extrait du mélangeur interne a présenté une forte coloration marron-gris, probablement liée à une dégradation de l'ABS via la formation de cycles internes au niveau de la structure polyacrylonitrile [236], comme indiqué sur la Figure 114.

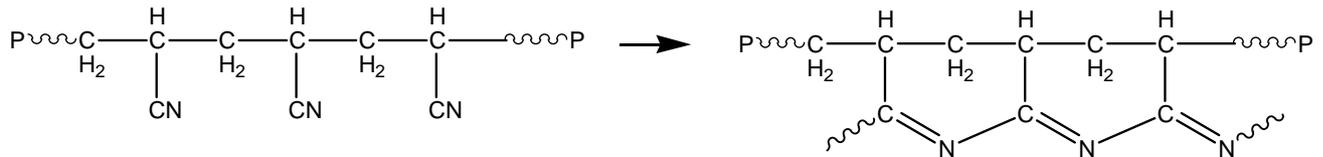


Figure 114. Cyclisation du polyacrylonitrile par chauffage

Cette forte coloration du matériau couplée au fait que la méthode par mélangeur interne est fortement limitante en termes de quantité de compatibilisant pouvant être synthétisé, a conduit à l'abandon de cette voie. De très nombreuses étapes successives sont nécessaires à la synthèse de quantités nécessaires pour l'utilisation en coextrusion multicouches, amenant une incertitude quant aux variations possibles du taux de greffage d'une expérience à l'autre. Ces diverses raisons ont motivé l'utilisation d'une technique d'extrusion réactive par bivi, plus productive et permettant donc de travailler avec les polymères fonctionnalisés dans les mêmes conditions rigoureusement.

#### IV.1.2 - Greffage par extrusion bi-vis

Afin de diminuer la dégradation de l'ABS et d'augmenter les quantités d'ABS-g-MA produites, la réaction de greffage a été effectuée en extrudeuse bi-vis. On parle dans ce cas-là d'extrusion réactive. Dans le cadre de ce travail, deux méthodes ont été utilisées : une première nécessitant deux étapes, une deuxième mettant en œuvre une seule étape de fabrication de l'ABS-g-AM.

##### *Méthodes de greffage par extrusion réactive en deux étapes*

Dans un premier temps, le greffage est réalisé en deux étapes : une première de mélange de l'ABS avec l'AM puis une deuxième avec passage de ce mélange dans l'extrudeuse bi-vis en présence de DCP. La première étape de création d'un mélange maître ABS/AM a été

réalisée avec l'idée d'avoir un mélange homogène des deux composés avant toute réaction chimique. L'ajout de l'amorceur pourrait en effet conduire à des réactions secondaires impliquant l'AM avec lui-même ou de la même manière de l'ABS avec lui-même si le mélange des deux n'est pas homogène. Une élimination de l'AM résiduel qui n'aurait pas réagi avec le squelette polymère permettra d'observer les modifications du polymère au cours de la phase d'extrusion et permettra de vérifier que l'AM est bien venu se greffer à l'ABS lors de l'ajout de l'amorceur radicalaire.

Les conditions d'extrusion (températures) de la première étape sont résumées dans le Tableau 20.

<b>Zone de régulation</b>	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
<b>Température (°C)</b>	170	170	180	180	190	190

Tableau 20. Paramètres de réglage de l'extrudeuse bivis pour le mélange de l'anhydride maléique avec l'ABS

Le mélange est réalisé à partir de 290 g d'ABS (préalablement séché comme décrit dans le chapitre 2) et de 10 g d'AM. Le temps de séjour de la matière dans l'extrudeuse bivis observé est de 2 minutes 30 environ. En sortie d'extrudeuse, le mélange est extrudé dans une filière jonc puis granulé à l'aide d'un granulateur. La coloration de l'ABS a été nettement moindre que dans le cas du mélangeur interne, cependant une légère coloration est tout de même observée.

Les conditions de la deuxième étape, correspondant au greffage à proprement parler sont résumées dans le Tableau 21.

<b>Zone de régulation</b>	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
<b>Température (°C)</b>	170	170	180	180	190	190
<b>Vitesse de rotation de la vis</b>	300 tr/min					

Tableau 21. Paramètres de réglage de l'extrudeuse bivis pour la réaction de greffage radicalaire de l'anhydride maléique sur l'ABS : profils de température et vitesses de vis

La réaction est conduite avec 100 g du mélange ABS/AM obtenu précédemment et 0,1 g de peroxyde de dicumyle. Le temps de séjour observé était de 2 min 30 environ. La coloration finale du mélange a augmenté par rapport à la première étape mais reste bien moins intense que dans le cas de l'utilisation du mélangeur interne.

Afin de déterminer si la réaction de greffage a bien eu lieu, l'échantillon est analysé par spectroscopie infrarouge (FTIR en mode transmission), pour repérer la fonction carbonyle, portée par l'anhydride maléique uniquement, et se trouvant au nombre d'ondes de  $1780\text{ cm}^{-1}$ . La présence de l'anhydride maléique apparaît clairement à ce nombre d'ondes après le mélange des deux composés et avant purification, comme le montrent les spectres FTIR de la Figure 115.

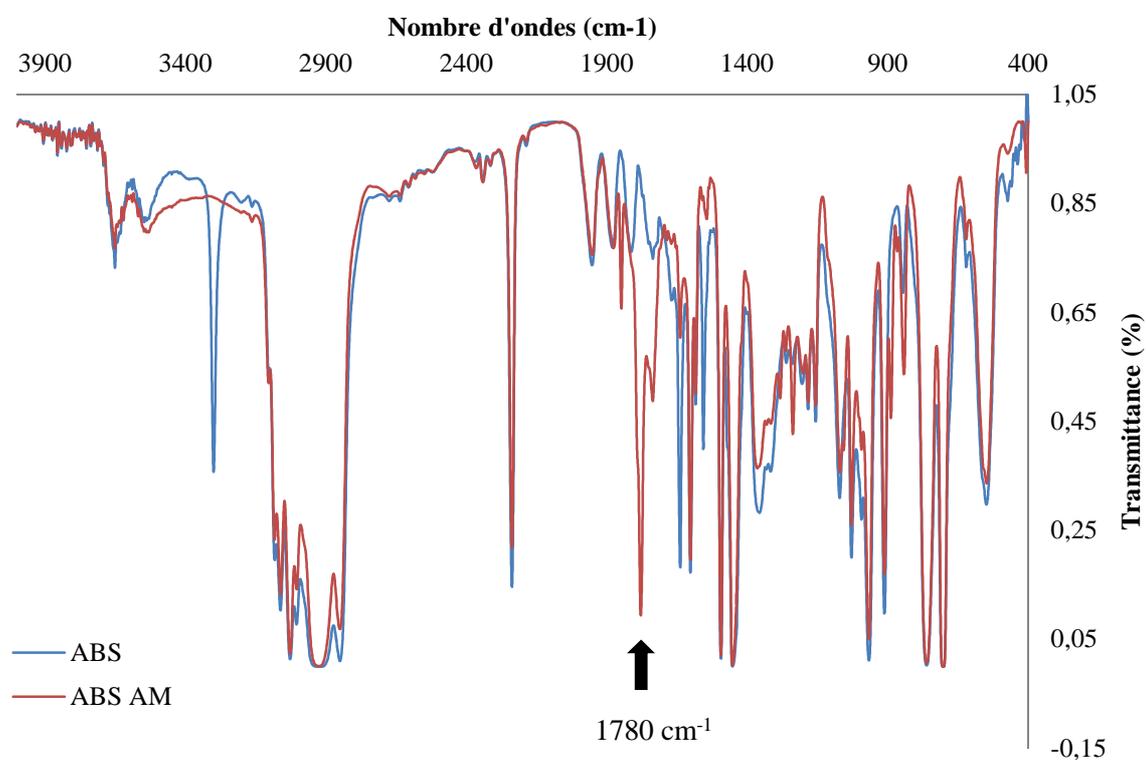


Figure 115. Spectres Infra-rouge en transmission de l'ABS et du mélange ABS/AM avant purification

Après la réaction, il reste de l'AM résiduel qui n'a pas réagi et qu'il faut éliminer lors d'une étape de purification. Cet AM resté inactif est éliminé par dissolution/précipitation : environ 1 g de produit est dissout dans 20 mL d'acétone. La dissolution est lente et nécessite une agitation sur plusieurs heures. La solution est ensuite précipitée dans 200 mL d'éthanol au goutte à goutte pour avoir une bonne élimination de l'AM non réagi. L'AM est en effet

soluble dans l'éthanol tandis que l'ABS, même modifié, précipite dans ce solvant. Le précipité blanc est ensuite filtré sur papier filtre et de nouveau analysé par FTIR.

Afin de vérifier que la méthode est efficace, deux mélanges ABS/AM sont testés : un mélange préparé avec l'amorceur DCP et un mélange sans amorceur où tout l'AM est donc supposé non réagi. Dans le cas du mélange sans amorceur DCP, le pic de la fonction carbonyle décroît très fortement jusqu'à disparition après l'étape de purification, ce qui valide la méthode d'élimination de l'AM résiduel. Dans le cas du mélange avec amorceur, le pic décroît légèrement mais reste très présent, comme l'illustrent les spectres de la Figure 116. Ces résultats confirment le fait que la réaction de greffage a bien eu lieu.

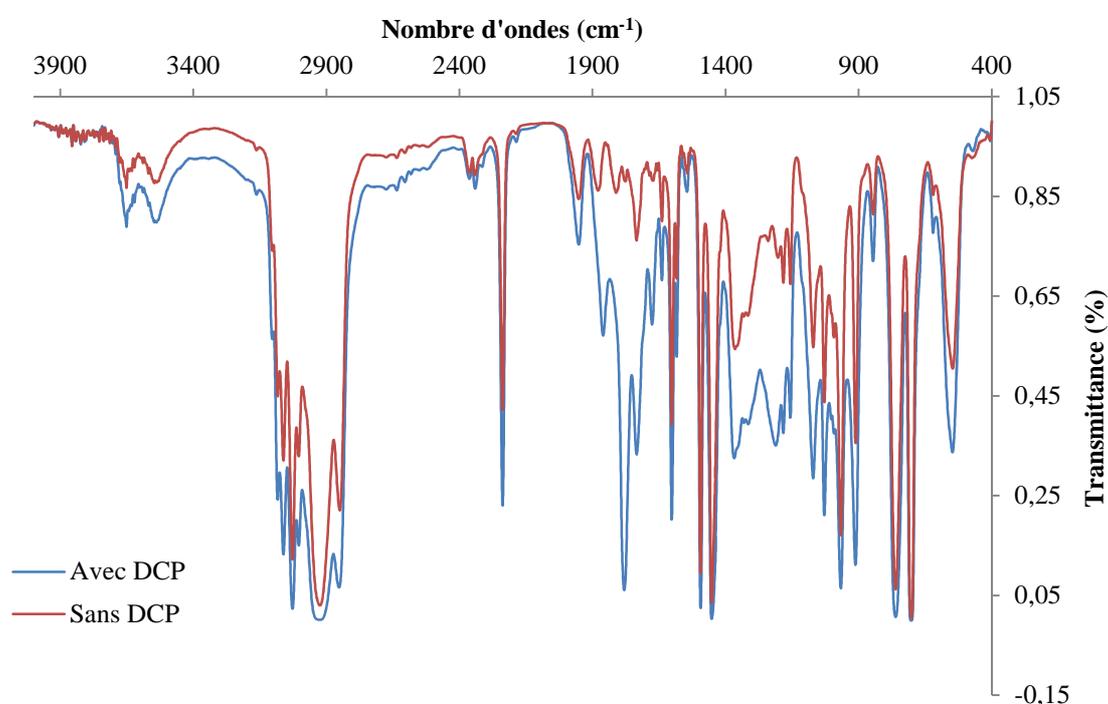


Figure 116. Spectres Infra-rouge en transmission du mélange ABS/AM avec et sans amorceur DCP après élimination de l'AM résiduel

### ***Méthodes de greffage par extrusion réactive en une seule étape***

Finalement, un dernier protocole a été suivi pour la synthèse du compatibilisant. En effet, le fait que l'ABS doive subir deux passages successifs en extrudeuse s'est révélé être une perte de temps et un risque d'augmenter la dégradation de l'ABS. Un seul passage a été finalement adopté avec l'introduction de l'ABS, de l'AM et de l'amorceur radicalaire DCP en une seule étape dans l'extrudeuse bivis. Les vérifications de réaction faites par FTIR ont

amené des résultats similaires à ceux obtenus avec la méthode de greffage en deux étapes. De plus, la coloration observée du mélange final s'est révélée moins forte que précédemment. C'est donc ce protocole qui a été suivi pour la synthèse de l'ABS-g-AM utilisé dans le reste de ce travail.

#### IV.1.3 – Caractérisation de l'ABS-greffé-anhydride maléique (ABS-g-AM)

L'ajout d'une fonction anhydride maléique sur l'ABS peut potentiellement affecter les caractéristiques thermomécaniques du polymère. Afin de vérifier l'impact de l'étape de greffage sur les propriétés de l'ABS, une analyse thermomécanique dynamique par DMTA a été réalisée sur de l'ABS pur puis sur de l'ABS-g-AM sur des éprouvettes réalisées par thermocompression. Les spectres obtenus pour l'ABS et l'ABS-g-AM sont présentés et comparés à la Figure 117.

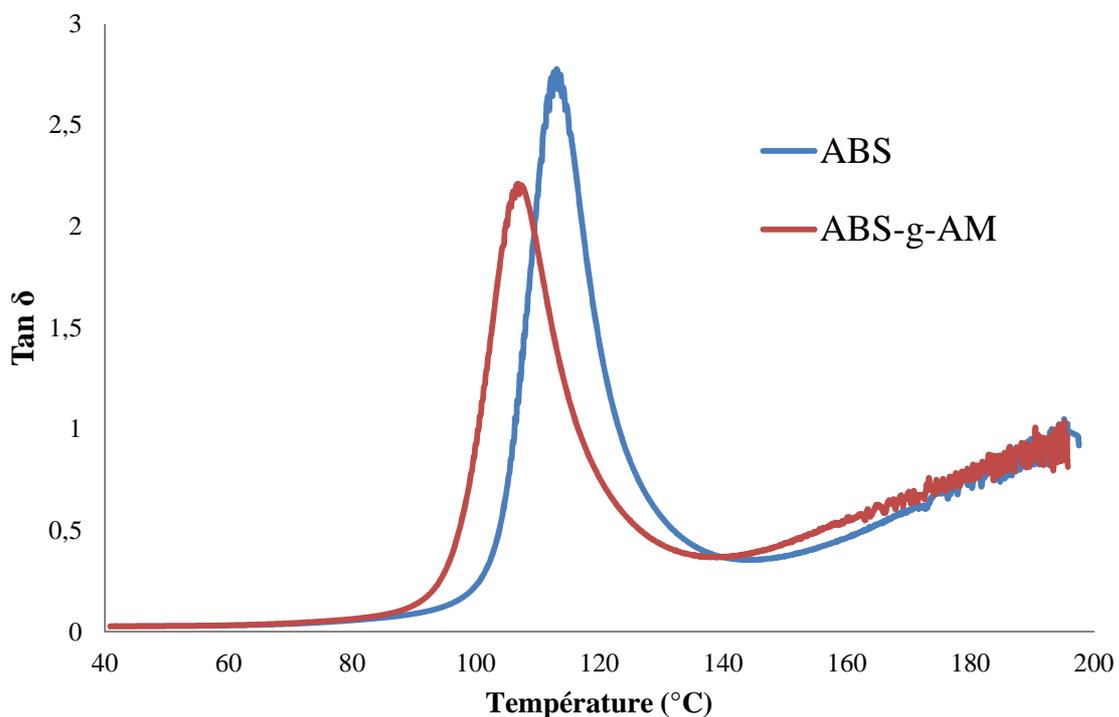


Figure 117. Évolution du facteur de perte ( $\tan \delta$ ) en fonction de la température - spectres obtenus par DMTA pour l'ABS et l'ABS-g-AM

Une diminution de presque 10°C est observée sur la température de transition vitreuse du polymère après greffage de l'anhydride maléique. Il est probable qu'un effet de plastification

soit apporté par l'anhydride maléique à l'ABS. Il est important de vérifier si cet effet de plastification induit un changement de comportement rhéologique. Une caractérisation rhéologique permettra de plus de mettre en évidence une éventuelle dégradation de l'ABS pendant l'étape de greffage. Pour ces raisons, des mesures rhéologiques ont été effectuées sur l'ABS-g-AM et comparées à celles de l'ABS.

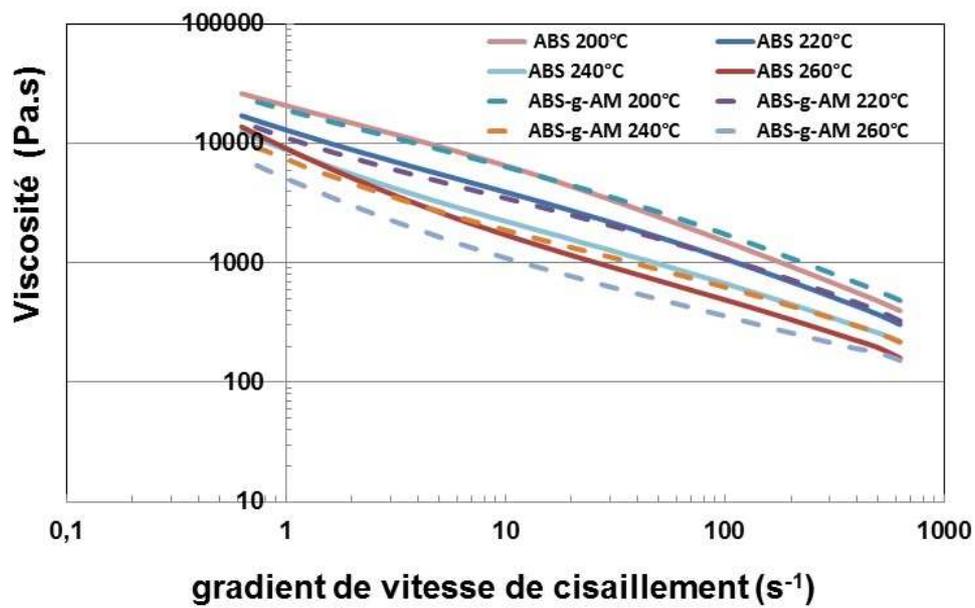


Figure 118. Comportement rhéologique de l'ABS et de l'ABS-g-AM

Les courbes de la Figure 118 montrent que le comportement de l'ABS-g-AM n'est pas modifié par rapport à l'ABS seul. Seule une légère différence est observée sur les courbes obtenues à 260°C, température à laquelle de toute façon l'ABS commence à se dégrader. Cette invariance dans le comportement rhéologique pour les autres températures est un résultat important car il signifie que seule la chimie différencie l'ABS-g-AM de l'ABS. Ceci permettra dans l'interprétation des résultats obtenus, de mettre en avant l'effet du greffage seul, et donc l'effet de compatibilisation apporté par l'ABS-g-AM.

## IV.2- Préparation et caractérisation des joncs structurés d'ABS/PC en présence d'ABS greffé anhydride maléique

Il n'a pas été possible, par manque de temps, de réaliser des mélanges d'ABS/PC compatibilisé avec de l'ABS-g-AM synthétisé via la méthode d'extrusion réactive par bivis, avec toutes les techniques de structuration présentées dans les chapitres précédents. Dans la

mesure où nous cherchons principalement à créer des structures lamellaires, nous allons nous focaliser dans la suite du travail sur la fabrication de mélanges ABS/PC compatibilisés par coextrusion multicouches.

#### IV.2.1- Différents mélanges ABS/PC compatibilisés

Pour fabriquer les mélanges compatibilisés avec le procédé de coextrusion multicouches, deux manières d'ajouter l'ABS-g-AM ont été utilisées :

- l'ABS-g-AM est mélangé manuellement et préalablement à l'ABS (technique dite du « dry blend »), puis l'ensemble est introduit dans l'extrudeuse principale ; cette technique semble la plus naturelle, mais ne garantit pas que le compatibilisant vienne se loger à l'interface.

- l'ABS-g-AM est mélangé préalablement au PC puis le « dry blend » est incorporé dans la deuxième extrudeuse. Dans ce cas, les chances que le compatibilisant se positionne pendant l'extrusion à l'interface avec l'ABS sont plus grandes, l'ABS-g-AM et le PC étant chimiquement et rhéologiquement différents. De plus, les couches de PC sont nettement plus fines que celles d'ABS et la probabilité de rencontrer une interface est par conséquent plus grande. Cependant, les températures d'extrusion élevées utilisées pour le PC peuvent entraîner une dégradation du compatibilisant.

Les différents mélanges réalisés avec différents taux en compatibilisant sont résumés dans le Tableau 22.

Nombre de mélangeurs	ABS-g-AM (%)	Matrice contenant le compatibilisant	Débit total (kg/hr)	Composition finale du mélange ABS/PC	Désignation de l'échantillon
0	0	/	3,9	73/27	0M
0	2 %	PC	3,9	73/27	0MgPC
0	2 %	ABS	3,9	70/30	0MgABS
3	0	/			3M
3	2 %	PC			3MgPC
6	0	/	3,9	71/29	6M

6	2 %	PC	4,2	71/29	6MgPC2%
6	5 %	PC	4,2	75/25	6MgPC5%
6	2 %	ABS	3,9	67/33	6MgABS2%
6	5 %	ABS	3,9	73/27	6MgABS5%
10	0	/			10M
10	2 %	PC			10MgPC

Tableau 22. Essais de compatibilisation du mélange ABS/PC (70/30 théorique) avec un ABS greffé anhydride maléique

Les différences de composition des différents mélanges ABS/PC compatibilisés réalisés proviennent d'un manque de maîtrise des débits respectifs des deux extrudeuses, modifiés par l'introduction d'ABS-g-AM.

Les profils de température utilisés pour les deux extrudeuses et le bloc mélangeur où se produit la multiplication des couches sont donnés dans le Tableau 23 suivant.

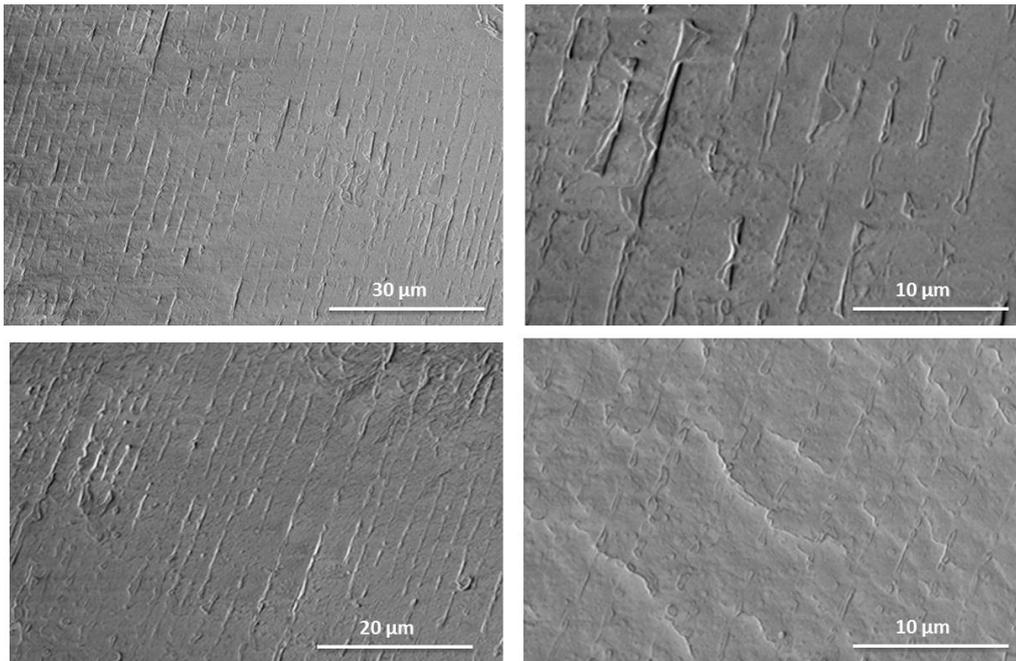
<b>Température des zones de chauffe en (°C) pour l'ABS</b>	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z1 de mélange	Z2 de mélange	filière
	160	170	180	190	190	200			
<b>Température des zones de chauffe en (°C) pour le PC</b>	Z1		Z2		Z3		220	220	220
	270		320		350				

Tableau 23. Paramètres de réglage de l'extrudeuse bivio pour le mélange de l'anhydride maléique avec l'ABS

Le mélange est extrudé au travers d'une filière jonc, puis des granulés sont créés à l'aide d'un granulaturier. Les caractérisations à cette étape-là se font soit sur les joncs, soit à partir des granulés.

#### IV.2.2- Caractérisation des joncs structurés compatibilisés par microscopie

La première caractérisation effectuée sur les structures compatibilisées a consisté à observer par microscopie les joncs structurés. Les observations au microscope optique des échantillons 0Mg, 3Mg et 6Mg ne montrent pas, de façon globale, d'évolution des structures multicouches par ajout de compatibilisant. Les conclusions semblent cependant différentes sur les observations de l'échantillon 10MgPC.



*Figure 119. Observation au MEB de la section du jonc structuré 10MgPC*

La Figure 119 montre des micrographies obtenues au MEB de la section des joncs structurés compatibilisés (10MgPC), à différents endroits et différents grossissements. A l'observation de ces micrographies, une remarque peut être faite concernant la stabilité des couches : les phénomènes de rupture de couches apparaissent plus fréquents et plus nombreux que sur l'échantillon non compatibilisé. Ainsi, la compatibilisation serait un facteur déstabilisant pour ces structures multicouches, résultat qui doit être confirmé encore par des études complémentaires.

Une observation des couches par AFM est présentée à la Figure 120. Sur ces images, les couches de PC apparaissent nettement moins régulières que dans les échantillons non compatibilisés. En particulier, l'interface entre le PC et l'ABS semble moins nette.

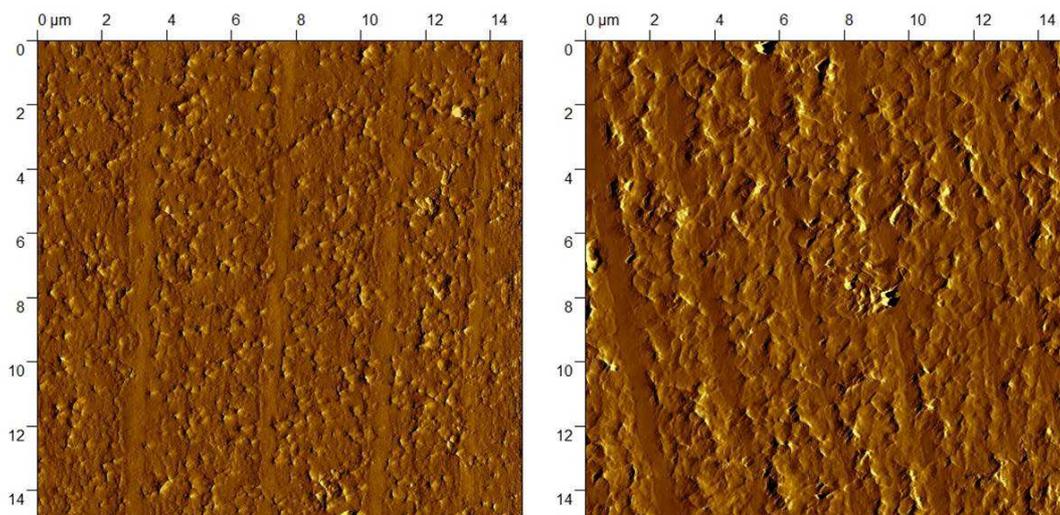


Figure 120. Observation de la section du jonc structuré 10MgPC à l'AFM

### IV.2.3- Caractérisation des joncs structurés compatibilisés par analyse thermomécanique dynamique (DMTA)

Afin de déterminer l'influence de l'ajout du compatibilisant sur les propriétés des joncs structurés obtenus, une analyse thermomécanique dynamique (DMTA) a été réalisée. Dans un premier temps, les résultats sur les joncs non compatibilisés seront présentés. Après une revue bibliographique complète sur les différentes études par DMTA menées sur des structures multicouches, les essais sur les joncs multicouches compatibilisés sont présentés et discutés.

#### IV.2.3.1- Analyse des joncs multicouches non compatibilisés

Devant la complexité des courbes DMTA obtenues sur les éprouvettes non compatibilisées à la fin du chapitre III, nous avons conclu sur l'importance de mener une analyse détaillée sur les joncs, dont la structure est mieux maîtrisée et homogène. La Figure 121 montre l'évolution du facteur de perte en fonction de la température pour certains mélanges, ainsi que pour les produits de base ABS et PC. Le Tableau 24 rassemble pour tous ces mélanges, les valeurs des pics correspondant aux transitions vitreuses de l'ABS et du PC dans les mélanges. L'observation de ces courbes appelle plusieurs remarques.

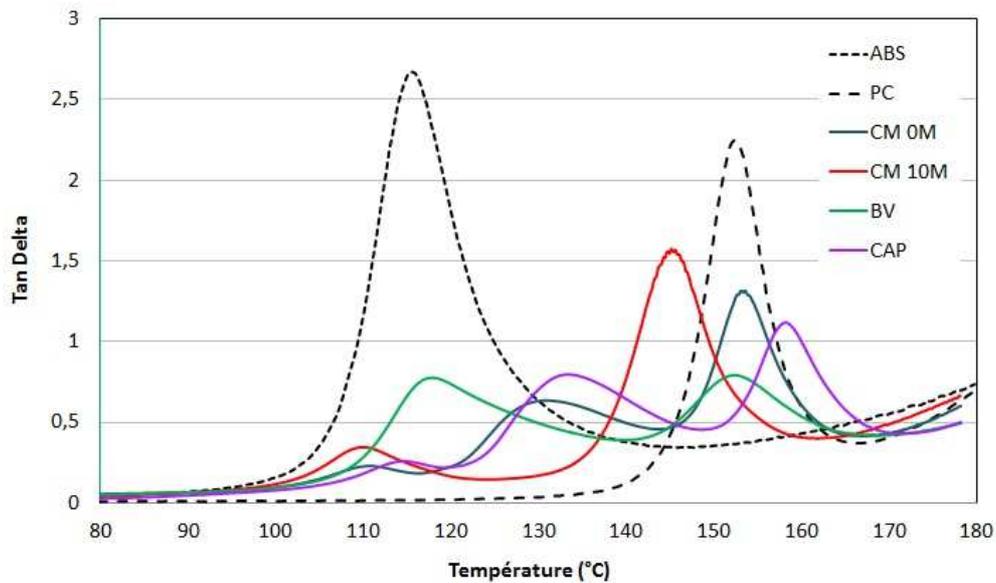


Figure 121. Evolution du facteur de perte en fonction de la température de joncs structurés non compatibles

Tout d'abord, il apparaît que pour le mélange BV, les pics de l'ABS et du PC pour les produits seuls et pour le mélange, ne bougent pas. Par contre ces pics connaissent des déplacements pour tous les autres mélanges. Pour les structures fibrillaires de l'échantillon CAP, un pic intermédiaire apparaît (Tg autour de 130°C). Ce pic intermédiaire existe aussi pour les échantillons CM, mais est d'intensité variable.

Mélange	Tg ABS	Tg PC	Tg i
ABS	115	-	-
PC	-	152	-
CM 0M	111	153	131
CM 3M	110	151	132
CM 6M	111	148	129
CM 10M	110	145	-
BV	118	152	
CAP	115	158	133

Tableau 24. Bilan des températures caractéristiques des différentes matières et méthodes de structuration

La Figure 122 montre la position et l'intensité des pics pour tous les échantillons obtenus par coextrusion multicouche (CM). Il apparaît que plus le nombre de couches est élevé, plus

le pic du PC se rapproche de celui de l'ABS et plus l'intensité du pic intermédiaire diminue. Il semble se produire un transfert d'aire du pic intermédiaire vers le pic du PC. Ces observations tendraient à indiquer que ce pic intermédiaire est, d'une part liée aux structures allongées (CAP et CM) et d'autre part serait lié aux interfaces entre l'ABS et le PC (nombre d'interfaces, par exemple). Dans tous les cas, l'effet du compatibilisant sur ce pic intermédiaire est un résultat intéressant. Avant d'étudier cet effet, une recherche bibliographique complète sur l'analyse thermomécanique dynamique de systèmes multicouches et/ou fibrillaires est menée, afin de connaître l'état de l'art sur ce pic intermédiaire et son origine.

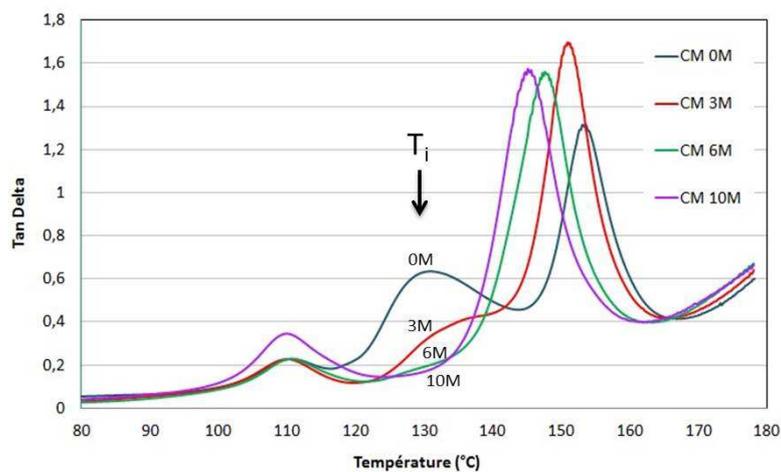


Figure 122. Position et intensité du pic intermédiaires pour les différents échantillons CM

#### IV.2.3.2- Etat de l'art sur l'analyse thermomécanique dynamique de systèmes multicouches

Gregory et al. [237] sont les premiers à observer la présence d'un troisième pic sur les courbes  $\tan\delta$  obtenues par DMTA sur des mélanges PC/SAN. Les échantillons PC/SAN étudiés sont des films multicouches composés de 49 et 193 couches alternées de PC et de SAN, obtenus à l'aide du procédé multiplicateur de couches développé dans l'équipe du professeur Baer, et sont de compositions variables en PC et SAN. Les auteurs observent un troisième pic sur les courbes DMTA, situé à une température intermédiaire (128°C) à celle des pics du SAN (112°C) et du PC (145°C). Il est à préciser qu'aucune discontinuité n'apparaît à cette température sur les thermogrammes obtenus par DSC. Une série d'expériences a été menée afin de comprendre l'origine de ce pic.

Les auteurs ont montré que la position du pic intermédiaire dans ces films ne dépendait ni de la composition du film, ni du nombre de couches et de leurs épaisseurs. Par contre, l'intensité de ce pic diminue lorsque le nombre de couches passe de 49 à 193. Un film composé de 3 couches PC/SAN/PC est fabriqué par thermocompression et révèle également un pic intermédiaire (dont l'intensité n'est pas précisée).

L'effet de l'orientation des chaînes due au procédé a été étudié en prélevant des échantillons dans différentes directions par rapport à la direction d'extrusion. Aucun effet n'est observé sur la position et l'intensité des pics. De même, différents traitements thermiques ont été appliqués aux films, pour éventuellement mettre en évidence un lien entre le pic intermédiaire et la présence dans le film de contraintes résiduelles. Là encore, quel que soit le traitement thermique imposé (recuits à différentes températures : 112, 130, 137°C pendant 24h ; cycles thermiques de chauffe-refroidissement), aucun effet sur les pics n'est observé.

Enfin, une expérience intéressante a consisté à casser la continuité des couches par agitation mécanique au-dessus de la  $T_g$  des 2 phases. Il apparaît que le pic intermédiaire disparaît sur la courbe de  $\tan\delta$ , suggérant que ce pic serait lié à une structure composite multicouche continue. L'expérience est reproduite sur deux autres systèmes : PC/PET et PC/ABS, avec des résultats similaires : l'absence de continuité des couches dans la structure multicouche s'accompagne de l'absence de ce 3<sup>ème</sup> pic intermédiaire.

En se fondant sur une analyse mécanique proposée par Nielsen [238], les auteurs défendent l'idée que l'origine du pic est liée purement à la dépendance en température différente des paramètres viscoélastique des 2 composants du système multicouche. Ainsi, le pic intermédiaire traduirait l'effet additif des 2 pics de relaxation (associés à  $T_g$ ) des 2 polymères amorphes, et ne serait pas liée à une réelle transition physique du système. L'origine purement « mécanique » liée à la structure multicouche est particulièrement bien expliquée dans l'article, issu de la même équipe, de Nazarenko et al. [239]. La dépendance en température d'un polymère amorphe autour de  $T_g$  est donnée sur la Figure 123 (a) et d'une structure multicouche sur la Figure 123 (b). Les auteurs rappellent que  $\tan \delta = G''/G' = \omega \cdot \eta_c' / E_c'$ . Entre A et B, la courbe traduit le comportement du premier polymère amorphe (l'ABS dans notre cas). Le comportement entre B et B' le changement de  $\eta_c'$  et  $E_c'$  est surtout imposé par  $\eta_1'$  et  $E_1'$  qui changent beaucoup en fonction de la température alors que  $\eta_2'$  et  $E_2'$  n'évoluent pas beaucoup.  $E_1'$  décroît mais ne peut décroître en dessous du module du

deuxième polymère amorphe (le PC dans notre cas), qui est à l'état vitreux. En d'autres termes, l'effet du PC vitreux se fait ressentir :  $\tan \delta$  passe par un maximum et alors que  $\eta_1'$  continue à décroître,  $E'_c$  ne décroît pas et est imposée par  $E'_2$  (région B'C'). Enfin, la région CD correspond à la température vitreuse du deuxième polymère. Cette analyse montre que ce genre de pic devrait apparaître sur toutes les structures multicouches ou co-continues, où la chute de  $E'$  associé au premier polymère est suffisamment importante lors du passage par la transition vitreuse.

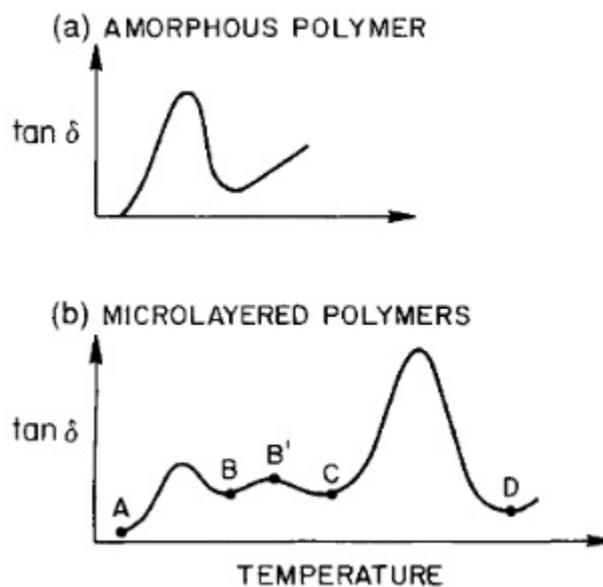


Figure 123. Représentation de l'évolution en fonction de la température de  $\tan \delta$  pour un polymère amorphe (a) et pour un système multicouche constitué de deux polymères amorphes (b) (Nazarenko et al. [239])

Une étude poussée de McLaughlin [240] sur des échantillons de PC/SAN obtenus soit par compression à chaud, soit par injection, tente de relier ce pic à la morphologie de mélanges obtenue. Les échantillons obtenus par compression à chaud présentent une morphologie attendue, isotrope et homogène dans l'épaisseur de l'échantillon : co-continue quand les fractions volumiques sont proches (PC/SAN : 50/50 et 60/40), présence d'une phase dispersée sous formes nodulaires dans une matrice quand une fraction devient minoritaire devant l'autre. La morphologie des éprouvettes injectées devient plus complexe, présentant un gradient dans l'épaisseur, du fait de l'effet conjugué d'un fort cisaillement avec un gradient de refroidissement. On peut néanmoins conclure qu'il existe une structure co-continue constituée de couches alternées (cf. Figure 124), pour les compositions comprises entre 50/50 et 80/20.

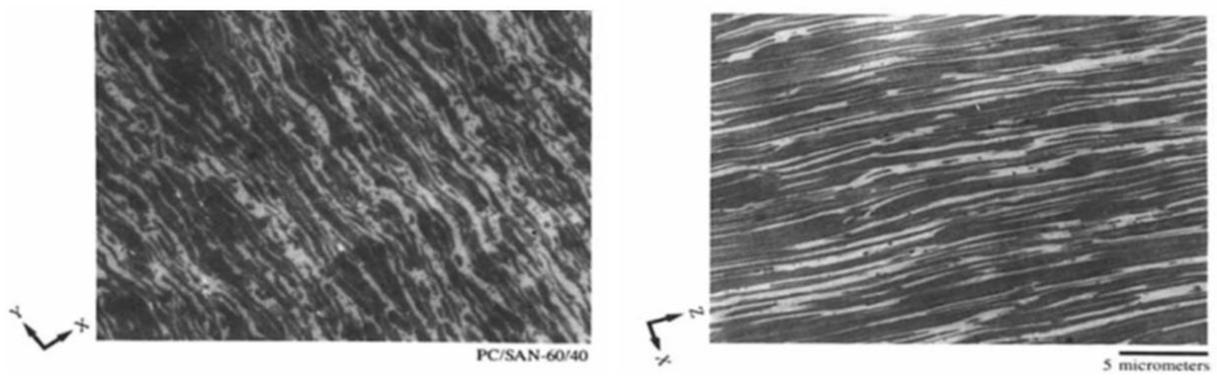


Figure 124. Morphologies de mélanges obtenues dans les éprouvettes injectées (composition PC/SAN 60-40) dans la direction transverse (X, Y) et dans la direction d'injection (Z, X) (d'après McLaughlin [240])

Les courbes  $\tan\delta$  associées à ces différentes structures montrent qu'un 3<sup>ème</sup> pic intermédiaire n'est présent que lorsque la morphologie est co-continue et proche d'une structure de couches alternées, comme le montrent les courbes de la

Figure 125. Ce 3<sup>ème</sup> pic apparaît donc, dans les morphologies complexes, comme la signature d'une structure

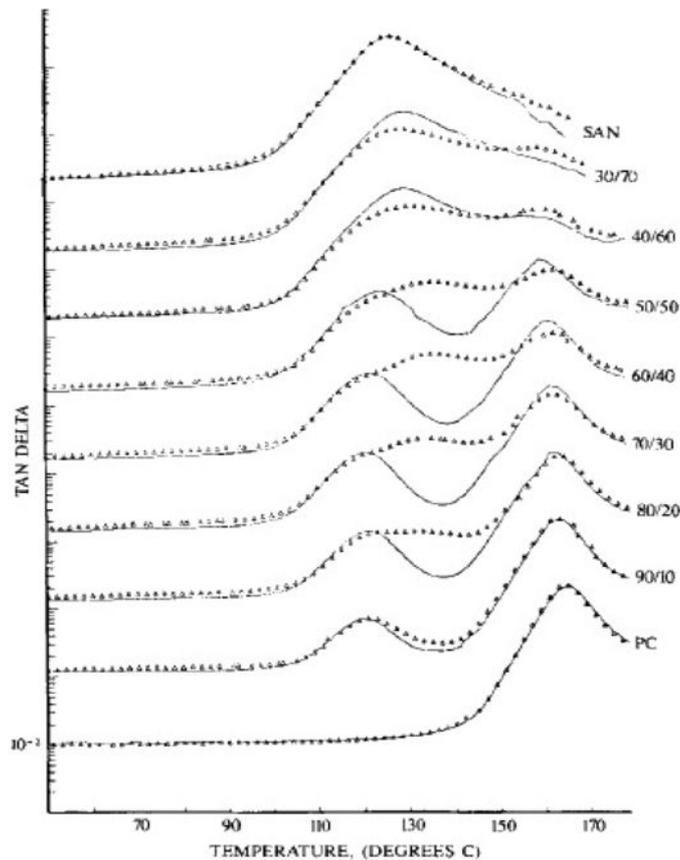


Figure 125. Évolution de  $\tan\delta$  en fonction de la température pour des mélanges PC/SAN de différentes composition : échantillons obtenus par compression (—) et par injection (- - -) (McLaughlin [240])

Une étude de Shen et al.[241] sur l'origine de ce pic intermédiaire tente d'étudier l'effet de la compatibilité du couple, qui demeurait jusqu'à présent non étudiée (d'après ces auteurs, aucune compatibilité n'existe entre le PC et le SAN étudiés précédemment). L'étude s'intéresse à des films multicouches de iPP et POE (copolymère d'éthylène et d'octène-1), composés de 2, 8, 64 couches. La

Figure 126, montre clairement que l'intensité du pic est plus forte quand le nombre de couches augmente. La courbe en pointillé, issue du modèle en parallèle de Takayanagi, ne montre aucun pic intermédiaire, ce qui, d'après les auteurs, suffit à montrer que le pic intermédiaire n'est pas dû à l'effet additif des relaxations des deux composants.

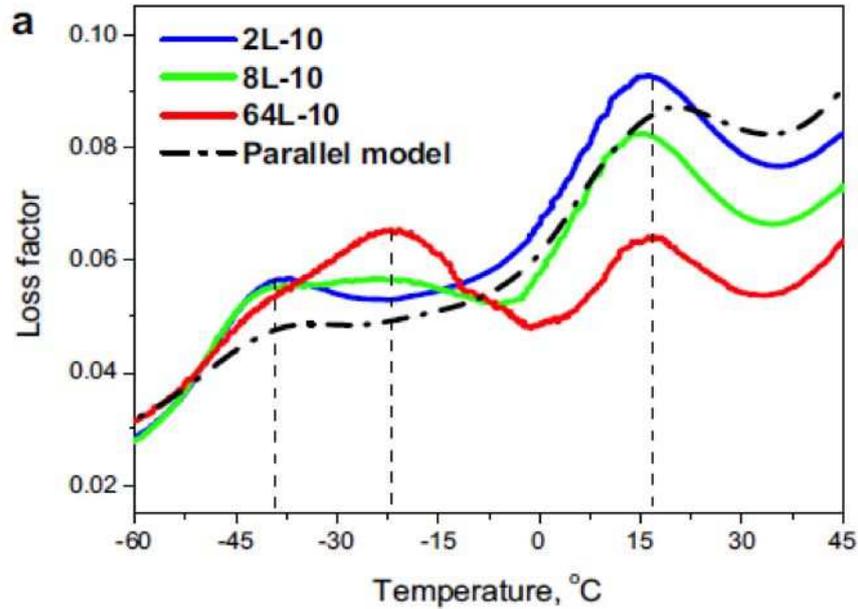


Figure 126. Évolution du pic intermédiaire avec le nombre de couches (Shen et al. [241])

Le pic ne peut être attribué non plus à une interphase (pourtant existante dans le système iPP/POE comme montré précédemment par les auteurs), car l'apparition du 3<sup>ème</sup> pic affecterait dès lors les 2 autres pics, ce qui n'est pas le cas (seul le pic du iPP est affecté). D'après les auteurs, le 3<sup>ème</sup> pic viendrait d'un état de contrainte à l'interface, venant du fait que les deux matériaux réagissent différemment aux sollicitations de traction ainsi qu'aux variations dimensionnelles liées à la température. Le maximum de cette contrainte interfaciale telle que calculée par les auteurs, se trouve être localisé exactement à la température du pic. Cette contrainte interfaciale viendrait modifier la mobilité des chaînes des polymères proches de l'interface et donc modifier leur transition vitreuse.

Il ressort de cette étude bibliographique que l'origine de ce troisième pic, observé pour la première fois en 1987 par Gregory et al. [237] sur des systèmes multicouches, fait encore l'objet de discussion : simple « effet de structure » pour les uns, lié à l'interface pour les autres. Dans tous les cas, l'effet de l'ajout de compatibilisant sur ce 3<sup>ème</sup> pic dans les joncs multicouches apparaît comme une étude intéressante permettant d'apporter éventuellement un nouvel éclairage à ce débat.

#### IV.2.3.3- Analyse des joncs multicouches compatibilisés

### ***Importance de l'emplacement du compatibilisant sur le pic intermédiaire***

Pour préciser l'origine du pic intermédiaire, des études comparatives avec l'utilisation du compatibilisant ABS-g-AM ajouté à la phase ABS ou à la phase PC ont été réalisées en DMTA. Les différentes courbes d'évolution du facteur de perte sont montrées Figure 127 (deux essais sont répétés à chaque fois).

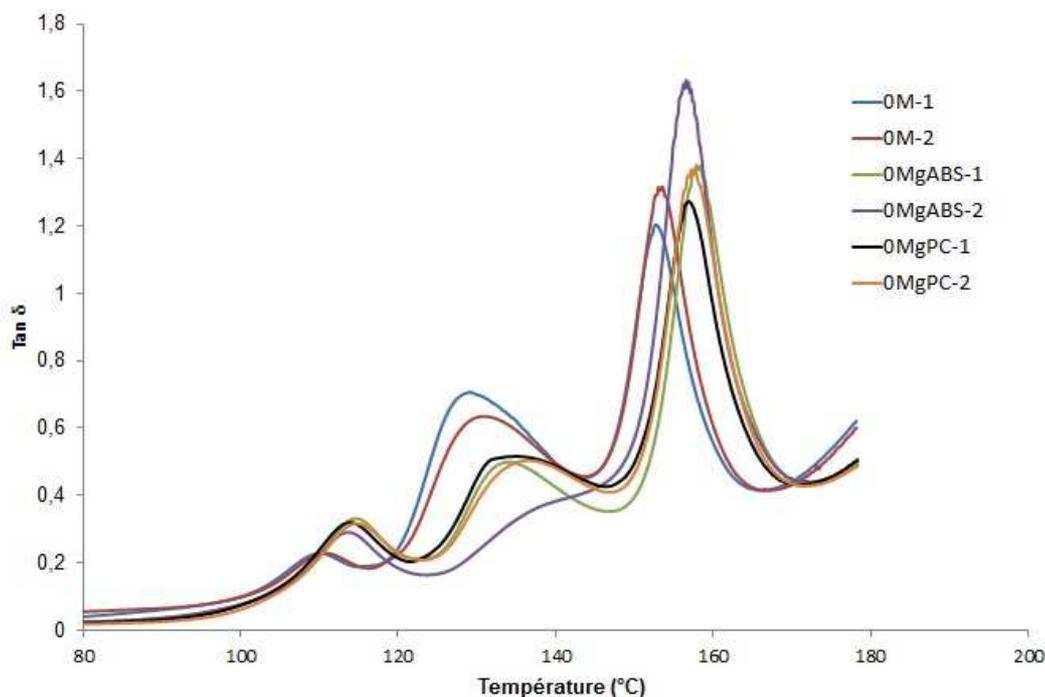


Figure 127. Analyses thermomécaniques des mélanges ABS/PC avec 0 mélangeurs avec et sans addition de 2% d'ABS-g-AM dans la phase ABS ou la phase PC

Les deux courbes correspondant à l'ajout du compatibilisant dans la phase ABS ne sont pas superposées. Cela peut traduire une inhomogénéité des échantillons, qui se comprend facilement car seulement 2% de compatibilisant est rajouté dans 68% d'ABS. Les autres courbes sont reproductibles. Dans tous les cas, l'ajout d'un compatibilisant augmente les températures des différentes transitions observées de 4 à 5 degrés, comme le montrent les valeurs du Tableau 25. Ceci traduit le fait que l'on a augmenté la compatibilité entre nos deux composants.

Mélange	Tg ABS (°C)	Tg PC (°C)	Tg i (°C)
ABS pur	115	-	-

PC pur	-	152	-
0M-1	110	153	129
0M-2	111	154	131
0MgABS-1	115	158	134
0MgABS-2	114	157	137
0MgPC-1	114	157	135
0MgPC-2	115	157	137

Tableau 25. Bilan des températures caractéristiques des différents multicouches ABS/PC avec ou sans ajout d'ABS-g-AM dans une des phases

L'ajout d'un compatibilisant tend à atténuer le pic intermédiaire. Cet effet est observable dans tous les cas, que le compatibilisant soit introduit dans l'ABS comme dans le PC. De plus, lorsque l'on ajoute le compatibilisant dans le PC, le pic intermédiaire présente un léger épaulement supplémentaire vers les hautes températures.

#### ***Effet du pourcentage de compatibilisant sur les températures de transition vitreuse***

Cette étude est menée sur les joncs fabriqués avec 6 multiplicateurs. Le compatibilisant est, dans ce cas, toujours introduit dans l'ABS. L'effet du compatibilisant sur la position des pics est similaire à celui observé pour les joncs fabriqués avec 0M (décalage de quelques degrés vers les plus hautes températures pour les différentes transitions). Ce décalage est accentué avec l'augmentation du taux de compatibilisant entre 2 et 5%, notamment en ce qui concerne le pic correspondant à la transition du PC. Le récapitulatif des analyses par DMTA est présenté dans la Figure 128 et résumé dans le Tableau 26.

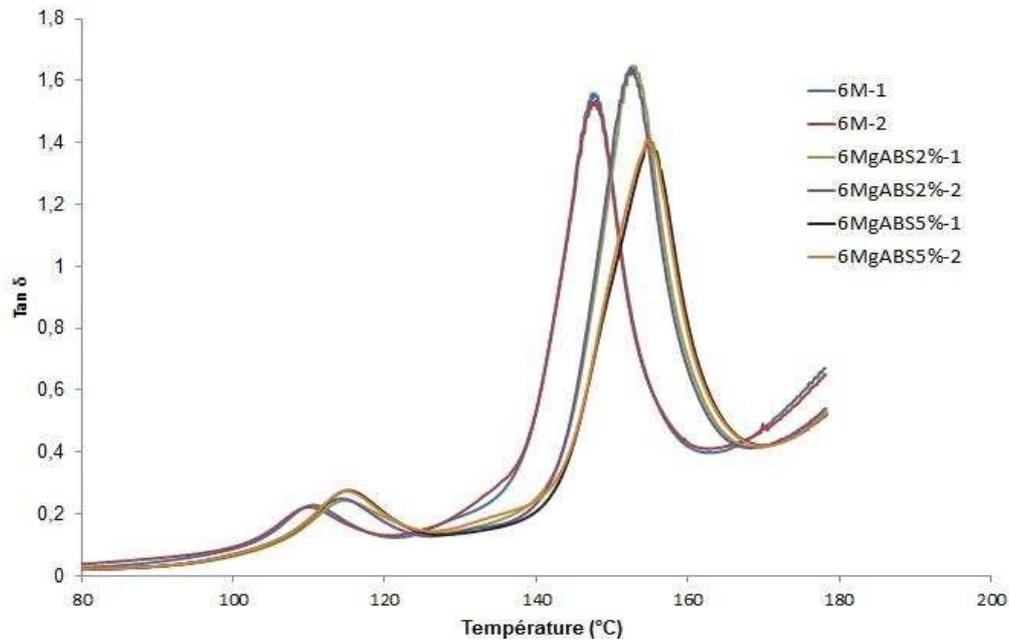


Figure 128. Analyses DMTA des multicouches ABS/PC 6 mélangeurs avec plusieurs proportions d'ABS-g-MA insérées dans l'ABS

Mélange	Tg ABS (°C)	Tg PC (°C)	Tg i (°C)
ABS	115	-	-
PC	-	152	-
6MgABS2%-1	115	153	
6MgABS2%-2	114	152	
6MgABS5%-1	115	155	
6MgABS5%-2	115	155	

Tableau 26. Bilan des températures caractéristiques des multicouches ABS/PC 70/30 6 mélangeurs avec différentes proportions d'ABS-g-MA insérées dans l'ABS

Il est particulièrement notable que dans le cas de l'utilisation de 6 mélangeurs, avec donc un nombre de couches théoriques de 129, le pic intermédiaire disparaît.

### ***Influence de l'orientation des couches dans les mors sur le 3<sup>ème</sup> pic en DMTA***

Afin d'améliorer notre compréhension de l'origine du pic intermédiaire dans les courbes DMTA sur les joncs structurés, une étude sur l'orientation des couches dans les mors a été réalisée sur des matériaux simplement tricouches. En effet, il a été constaté que, pour un

même échantillon, les analyses pouvaient varier et l'intensité du pic intermédiaire être fortement affectée. Cela peut être expliqué par la manière donc le jonc est accroché au bâti de la DMTA, c'est-à-dire de la manière dont le contact entre le jonc et les mors est réalisé.

Deux expériences ont été menées en faisant varier cette orientation. L'orientation classiquement utilisée est une orientation où les mors prennent contact avec le jonc uniquement sur les couches externes d'ABS. Une deuxième orientation a consisté à tourner ce jonc de 45° amenant un contact de la couche de PC avec les mors, comme l'illustre le schéma de la Figure 129. Une orientation directement à 90° n'a pas pu être réalisée avec les joncs de par leur forme légèrement ovale qui entraîne une rotation du jonc lors de la montée en température.

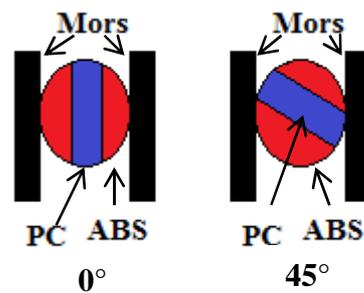


Figure 129. Orientation du jonc ABS/PC dans les mors de la DMTA

Le résultat de cette variation est présenté, Figure 130.

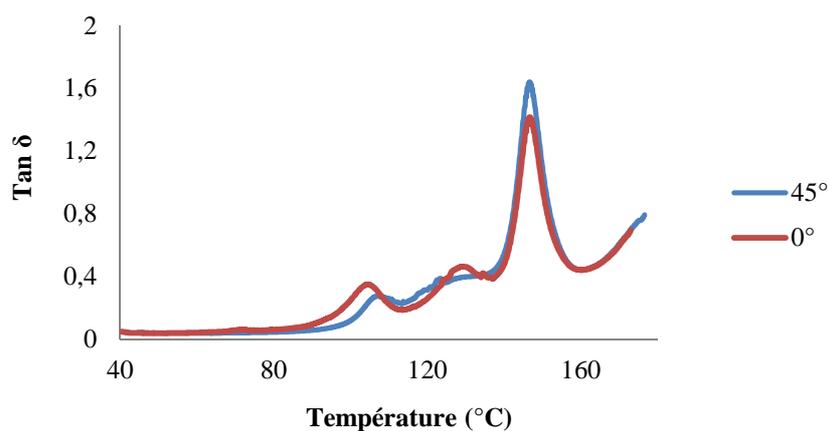


Figure 130. Influence de l'orientation du jonc dans les mors de DMTA sur le pic intermédiaire sur les tricouches ABS/(PC + ABS-g-AM 2%)

Le pic intermédiaire très net dans le cas d'une orientation classique, dite à 0°, devient plus évasé pour une orientation à 45°. De plus, le pic correspondant à la transition vitreuse de l'ABS est décalé vers des températures plus élevées, tandis que celui correspondant à la transition vitreuse du PC reste à la même température. Afin d'éclaircir l'importance du contact du PC avec les mors, des systèmes modèles tricouches réalisés par thermo-compression à partir de plaques d'ABS et de PC ont été réalisés puis analysés. Deux échantillons ont alors été réalisés : un tricouche avec deux couches d'ABS externe et une de PC interne et un tricouche avec les couches inversées. Les résultats de l'étude DMTA réalisée sur ces deux échantillons sont présentés à la Figure 131.

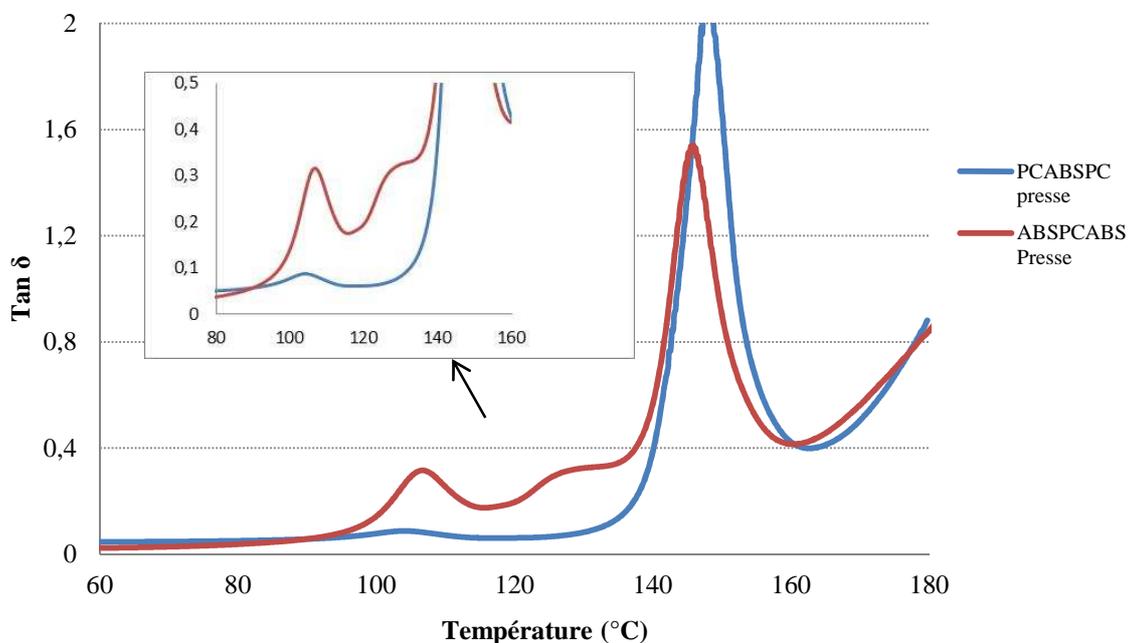


Figure 131. Évolution du pic intermédiaire sur des tricouches d'ABS et de PC faits par compression sous la forme ABS/PC/ABS et PC/ABS/PC

Dans cette étude, le pic intermédiaire est observé dans le cas du tricouche présentant des couches d'ABS extérieures, ce qui correspond à la situation du jonc précédemment observé. À l'inverse, quand les couches extérieures sont des couches de PC, le troisième pic n'est pas détectable. Dans ce cas, le pic correspondant à l'ABS est plus faible que précédemment, mais cela s'explique aussi par le fait que la quantité présente d'ABS est plus faible, le jonc n'ayant qu'une seule couche d'ABS sur cet échantillon.

La dernière vérification effectuée sur cet effet a été réalisée sur un tricouche fabriqué par presse avec les couches ABS extérieures. Un mince barreau a été découpé dans ce matériau afin de placer les trois couches en contact avec les mors de la DMTA (à 90°), à l’instar de ce qui a été fait avec les joncs. L’analyse peut ensuite être comparée avec le même matériau placé de manière classique. La comparaison des courbes obtenues est présentée à la Figure 132.

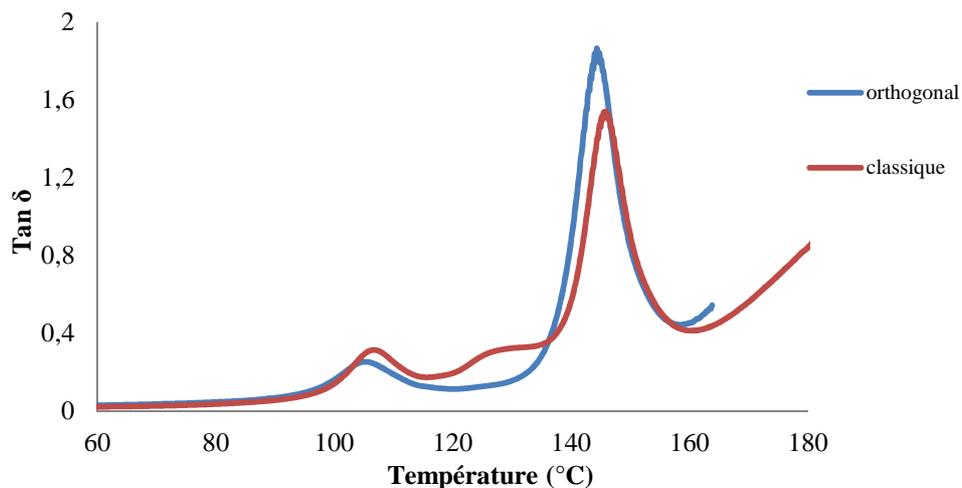


Figure 132. Influence de l’orientation du matériau tricouche ABS/PC/ABS réalisé par presse sur le tan delta

Là encore, on observe que le pic intermédiaire disparaît lorsque le PC est en contact direct avec les mors.

### **Conclusions des essais sur le 3<sup>ème</sup> pic en DMTA**

Nos expériences ont permis de mettre en avant l’importance de l’orientation des couches par rapport aux mors. Ce point est particulièrement critique dans le cas de nos échantillons cylindriques (jonc), d’autant plus quand le nombre de couches est élevé et quand ces couches ne sont pas visibles à l’œil nu. Le 3<sup>ème</sup> pic apparaît de façon nette et reproductible quand les couches sont parallèles aux mors qui vont transmettre la sollicitation à l’échantillon. L’existence d’un angle d’orientation entre les mors et les couches (voir Figure 129) entraîne des modifications « artificielles » du pic rendant dangereuse toute interprétation et comparaison.

Nos mesures ont permis également de mettre en avant le rôle prépondérant, dans l'apparition de ce pic, du matériau qui est en contact direct avec les mors. Lorsque le PC est en contact direct avec les mors, le pic n'apparaît plus. Ceci est en accord avec l'interprétation « mécanique » de l'origine du pic faite par l'équipe de Baer (Gregory et al. [237] et Nazarenko et al. [239]) : le pic apparaît quand le polymère à la T<sub>g</sub> la plus basse, en contact direct avec les mors, se ramollit et n'est plus capable de transmettre la sollicitation mécanique à l'autre polymère ; seul le comportement du premier polymère extérieur est alors visible. A une certaine température, le polymère extérieur est tellement ramolli que le module du polymère vitreux se fait ressentir ; on peut même supposer que les mors « écrasent » le polymère extérieur et viennent en contact du polymère vitreux. Le comportement observé redevient le comportement du matériau dans son ensemble et le module élastique redevient celui du PC à cette température.

A la lumière de ce scénario, on comprend les différents résultats obtenus précédemment. Par exemple, lorsque le PC se présente en couches extérieures, l'intégralité du matériau est sollicitée en permanence et le pic n'apparaît pas. Lorsque le nombre de couches augmente, l'effet du PC se fait ressentir « plus tôt » et le pic tend à disparaître. Finalement, on met ainsi en évidence un paramètre important qui est la distance qui sépare le mors de la 1<sup>ère</sup> couche du PC. Plus cette distance est grande et plus le pic sera prononcé. Enfin, l'effet du compatibilisant est intéressant : le compatibilisant va créer une sorte d'interphase entre les deux polymères et va donc améliorer la capacité du polymère externe à communiquer les vibrations mécaniques au polymère central via une meilleure cohésion globale. On peut dire de même que l'effet du PC sera ressenti « plus tôt ». C'est la raison pour laquelle, comme l'ont montré nos résultats, une meilleure compatibilité tend à effacer le 3<sup>ème</sup> pic.

Cette approche permet de réconcilier les approches existantes dans la littérature, qui a priori apparaissaient comme contradictoires. Il nous apparaît, d'une part, que le 3<sup>ème</sup> pic est bien d'origine purement mécanique, lié à la structure du matériau sollicité, mais que, d'autre part, la qualité de l'interface entre les deux polymères, de laquelle dépend la capacité à transmettre une contrainte d'un polymère à un autre, a également son importance.

En plus d'apporter des éclairages nouveaux sur le 3<sup>ème</sup> pic, ces essais de DMTA ont également permis de confirmer que l'ABS-g-AM a amélioré la compatibilité entre l'ABS et le PC dans nos mélanges. C'est en effet la conclusion que l'on peut tirer du rapprochement des T<sub>g</sub>s d'une part, et de la disparition du 3<sup>ème</sup> pic d'autre part lorsque l'on ajoute de l'ABS-g-AM.

### **IV.3- Caractérisation des éprouvettes injectées d'ABS/PC compatibilisées par ABS-g-AM**

Les résultats des deux paragraphes précédents ont montré que le greffage de l'AM sur l'ABS avait été réalisé avec succès et que l'ABS-g-AM était un compatibilisant du mélange ABS/PC. Il est intéressant d'étudier l'effet de cette compatibilité sur l'évolution des structures lors de la deuxième phase d'injection, ainsi que sur les propriétés au choc finales des mélanges compatibilisés.

Les granulés structurés et compatibilisés sont injectés avec la presse à injecter JSW dans les mêmes conditions que les granulés non compatibilisés. Une analyse morphologique a été menée selon la même méthodologie développée dans le chapitre III. Cette analyse d'image a été réalisée pour les mélanges contenant 2% d'ABS-g-AM avec 0M, 3M, 6M et 10M. Dans un premier temps, une comparaison morphologique a été faite pour chaque mélange avec son analogue non compatibilisé afin de mettre en évidence l'effet du compatibilisant sur la morphologie. Dans un deuxième temps, nous nous intéressons à l'effet sur les propriétés mécaniques de ces structures obtenues dans les mélanges ABS-PC compatibilisés.

#### **IV.3.1- Observation des structures par MEB et analyse morphologique**

La Figure 133 compare les micrographies des coupes transverse et longitudinale des échantillons 0M et 0Mg. Alors que les échantillons non compatibilisés présentent de grosses structures lamellaires, des structures lamellaires plus fines et de nombreuses particules ovales ou circulaires apparaissent clairement sur les échantillons compatibilisés. Cette comparaison indique que la compatibilisation tend à accélérer la rupture des lamelles et de façon générale, à créer des structures de plus petite taille. Cette propension du compatibilisant à provoquer la rupture de couche a déjà été observée sur les joncs structurés 10Mg (cf. Figure 119).

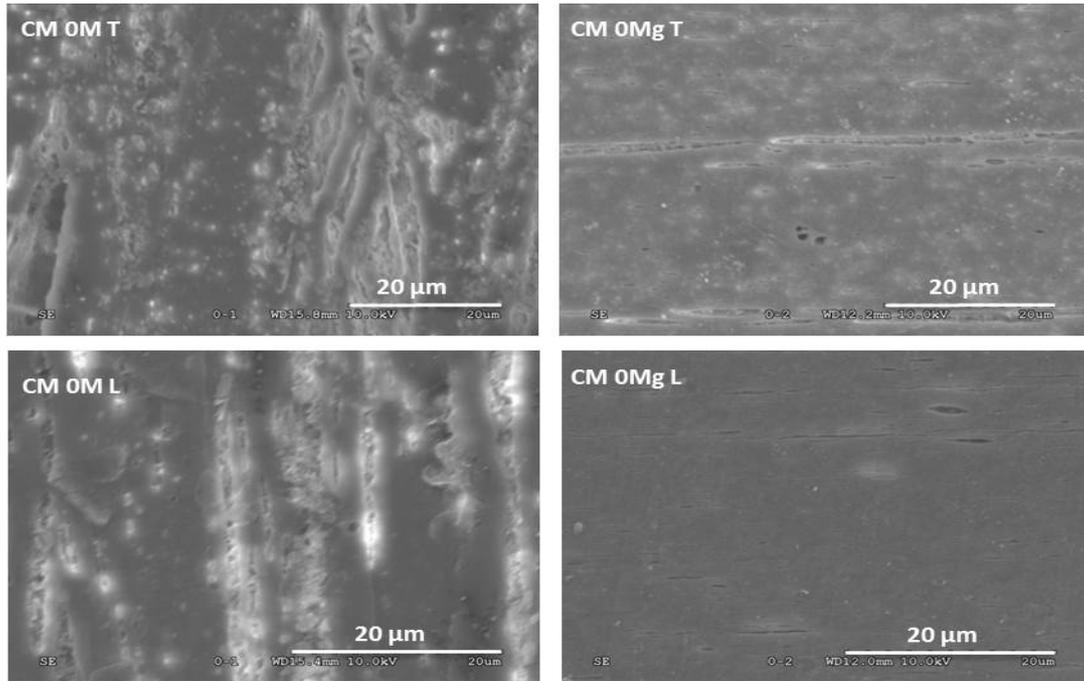


Figure 133. Micrographies du mélange OM – coupes transverse et longitudinale non compatible (à gauche) et compatible (droite)

Cette tendance est confirmée par l'analyse morphologique statistique présentée à la Figure 134, qui montre que toutes les grandeurs,  $D_{min}$  et  $D_{max}$ , sont plus grandes pour le mélange non compatible que pour le mélange compatible, et ce, dans les deux sens.

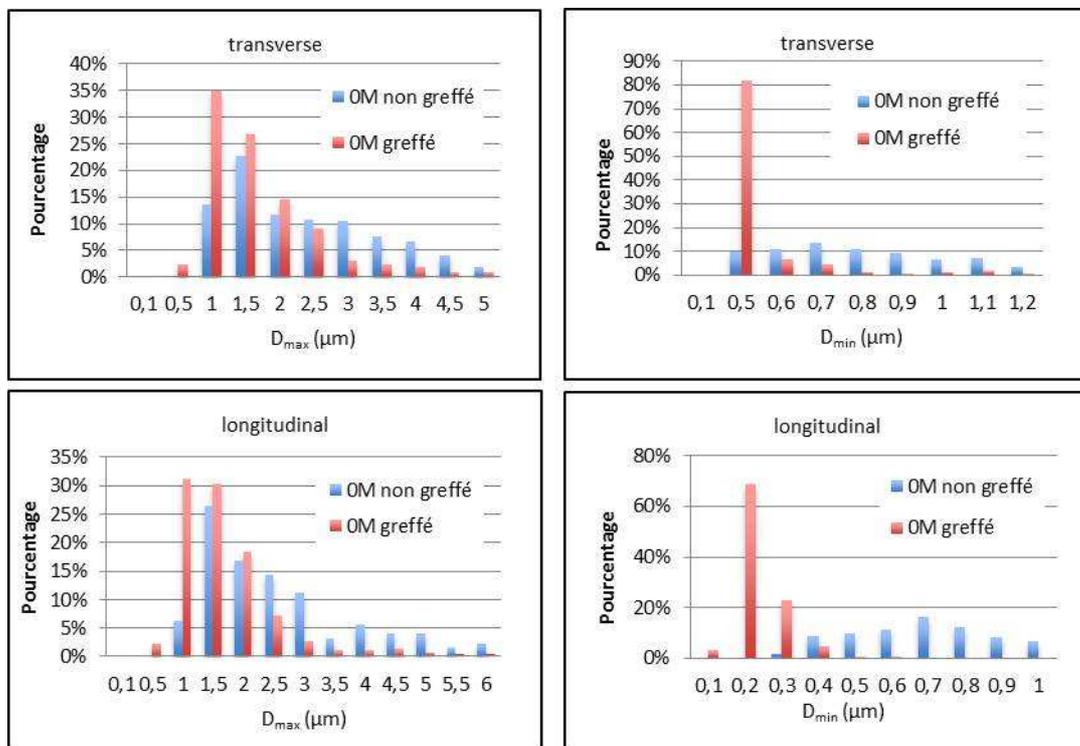


Figure 134. Comparaison de  $D_{max}$  et  $D_{min}$  entre les deux mélanges, OM non compatible et OM compatible, dans les sens transverse et longitudinal

Les résultats sont plus contrastés sur les autres échantillons CM. Par exemple, l'analyse d'images effectuée sur les échantillons 3M a montré des particules de plus grande taille pour les échantillons compatibilisés, comme le montre l'histogramme de la Figure 135 qui présente la répartition des surfaces des particules sur les coupes longitudinales (CM 3M et 3Mg). Il est clair que, du fait de la multiplication des couches, l'effet du compatibilisant introduit en faible quantité, sera moins sensible dans le 3M que dans le 0M. Cependant, la raison de l'obtention de structures pour le 3Mg de plus grande taille que pour le 3M, n'est pas très claire. Toutefois, il conviendrait de confirmer cette tendance en faisant une statistique sur un nombre de micrographies plus important.

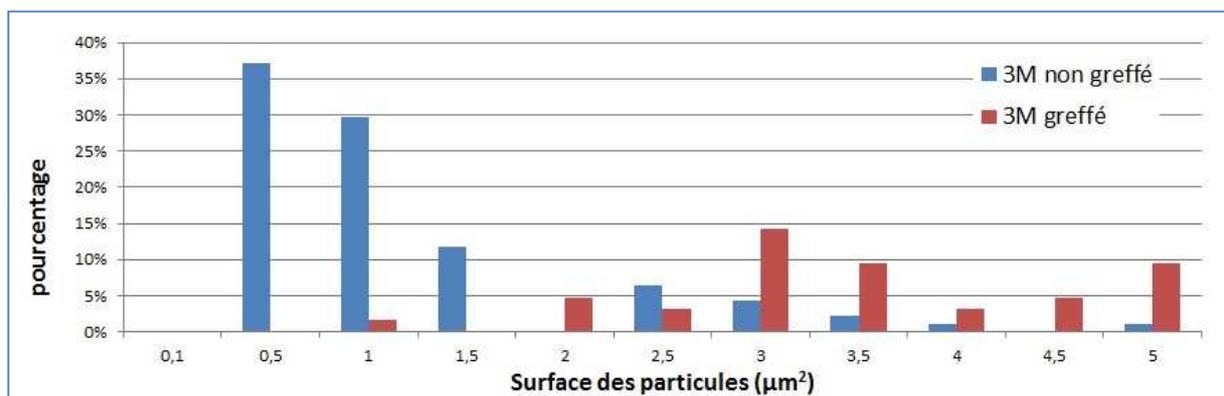


Figure 135. Distribution des surfaces des particules dans les échantillons CM 3M et CM 3Mg – vue en coupe

Pour les échantillons 6M et 10M, les différences entre les échantillons compatibilisés et non compatibilisés ne sont pas très marquées, comme le montrent par exemple les micrographies de la Figure 136. Dans les deux cas, on observe des nodules qui apparaissent plus circulaires sur les échantillons compatibilisés (dans la direction longitudinale).

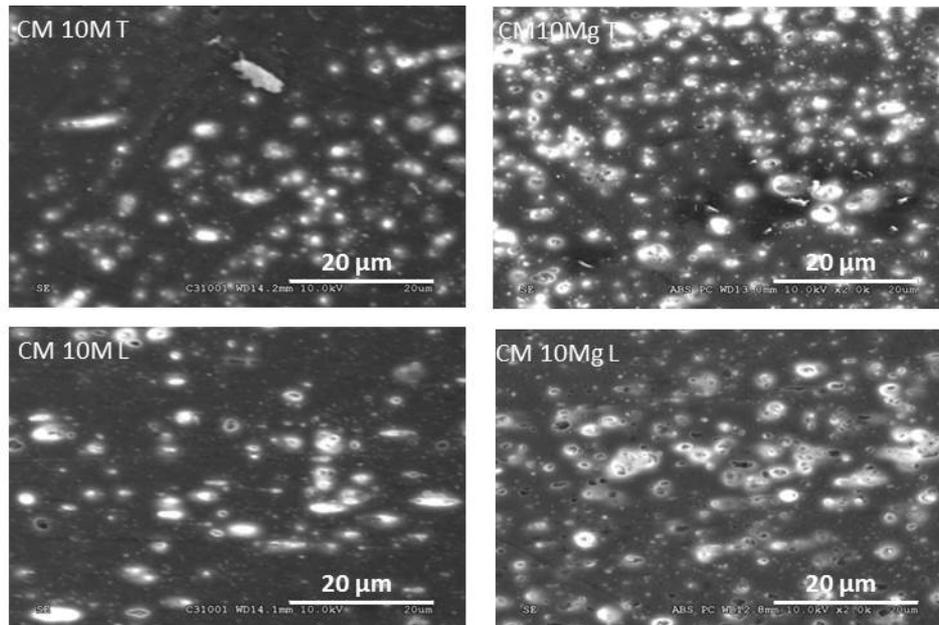


Figure 136. Micrographies du mélange 10M – coupes transverse et longitudinale non compatible (à gauche) et compatible (droite)

### IV.3.2- Propriétés au choc

Pour les propriétés de résistance au choc, les résultats obtenus pour ces différents mélanges sont présentés à la Figure 137. Il apparaît que la résistance au choc des éprouvettes entaillées est relativement reproductible (sur 20 éprouvettes testées) et permet de discriminer les différents mélanges. Plus le nombre de mélangeurs augmente, plus la résistance au choc décroît, associé au fait que les structures allongées sont détruites. Pour les échantillons 0M et 3M on reste au niveau de l'ABS, ce qui montre l'effet de la structuration sur la résistance. Par contre, pour les CM 6M et 10M les résultats sont équivalents voire inférieurs à la morphologie nodulaire obtenues en bimis. Globalement, les mélanges compatibles présentent des valeurs inférieures aux mélanges non compatibles, ce qui est cohérent avec ce qui a été observé sur la destruction plus rapide des structures en présence de compatibilisant.

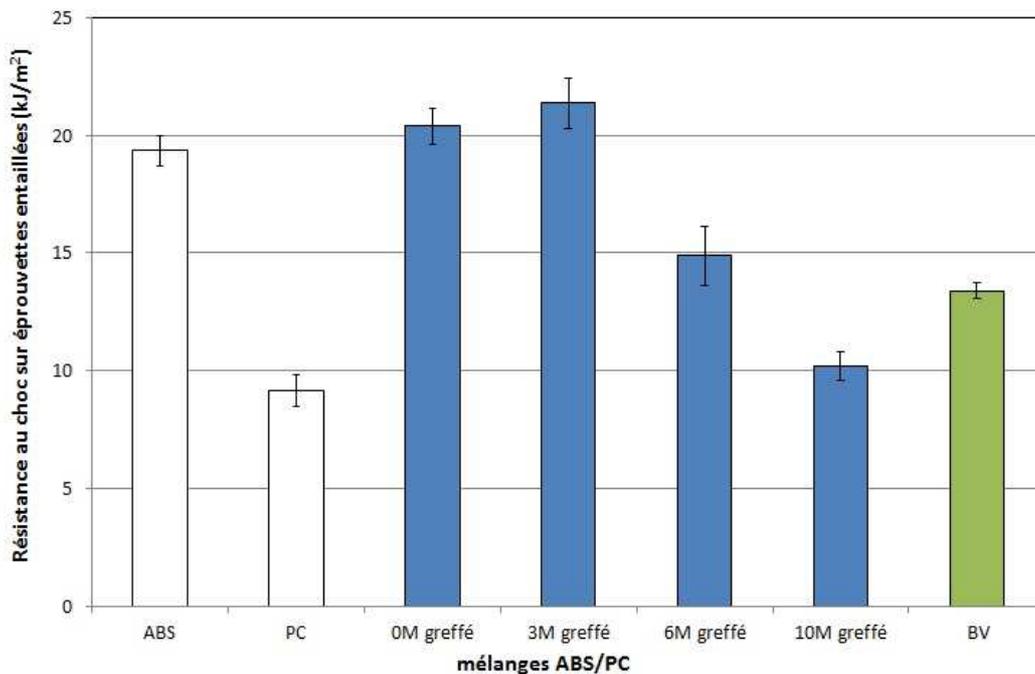


Figure 137. Résistance au choc Charpy d'éprouvettes entaillées sur les mélanges compatibilisés

Il est surprenant de constater qu'à morphologie à peu près équivalente, les mélanges compatibilisés ont des valeurs inférieures. Ceci peut être le résultat d'une dégradation plus forte de l'ABS due à l'extrusion réactive. Cet effet de dégradation mériterait d'être vérifié par mesure des propriétés au choc d'un ABS tout seul qui aurait subi la même histoire thermomécanique (extrusion en monovis puis passage dans le bloc mélangeur).

#### IV.4- Conclusion

L'objectif de ce chapitre était d'ajouter à nos mélanges un compatibilisant pour voir son effet sur les différentes structurations des granulés d'une part, et des éprouvettes injectées d'autre part. De l'ABS-g-AM a été synthétisé par un procédé d'extrusion réactive en bivis. Des analyses par spectroscopie infrarouge ont permis de confirmer que le greffage de l'anhydride maléique sur l'ABS a bien eu lieu. Cet ABS-g-AM est rajouté lors de la coextrusion multicouche soit dans l'ABS ou le PC, de façon à constituer finalement 2% en masse du mélange total.

L'observation des joncs structurés montre que l'ajout de compatibilisant ne modifie pas les structures multicouches, sauf dans les échantillons 10M où il provoque des phénomènes de

rupture. Des mesures de DMTA sur les joncs ont montré par ailleurs que l'introduction d'ABS-g-AM dans les mélanges conduisait bien à une meilleure compatibilité.

Plusieurs expériences sur les joncs multicouches compatibilisés et non compatibilisés ont permis de mieux comprendre l'origine de l'apparition d'un 3<sup>ème</sup> pic sur les courbes d'évolution de  $\tan\delta$  en fonction de la température, mesurées par DMTA. L'origine de ce pic, observé pour la première fois à la fin des années 1980, est aujourd'hui encore controversée. Nos expériences ont conduit à la conclusion que, si l'origine de ce pic est bien mécanique, liée au fait que l'on associe sous forme de couches deux polymères amorphes ayant des  $T_g$  bien distinctes, la nature de l'interface et donc la compatibilité des polymères en contact avait une importance et une influence sur ce pic. En particulier, nous avons montré que la compatibilisation de l'ABS et du PC par ajout d'ABS-g-AM conduisait à l'extinction de ce pic.

Enfin, l'observation des morphologies obtenues après injection a permis de conclure que la compatibilisation conduisait à une destruction plus importante des fines couches de PC. Les morphologies finales obtenues contiennent, de ce fait, encore moins de structures allongées que les échantillons non compatibilisés. Les propriétés au choc associées sont par conséquent moins bonnes ; seuls les échantillons 0Mg et 3Mg offrent des résistances au choc équivalentes à celle de l'ABS seul.

## *Conclusion générale et perspectives*

## Conclusion générale et perspectives

Ce travail s'est placé résolument dans le contexte particulier du recyclage des DEEE. Ce dernier représente tout d'abord un enjeu environnemental majeur du fait de la croissance récente et spectaculaire de la quantité de ces déchets, croissance liée principalement à l'évolution rapide des équipements électroniques et électriques et à leur obsolescence rapide. Le recyclage des DEEE représente de plus un véritable défi technologique et scientifique, tant les difficultés à résoudre pour arriver à mettre en place une filière de valorisation économiquement viable sont nombreuses.

Notre démarche a souhaité explorer la valorisation de ces déchets par voie de mélange. Pour simplifier l'étude et rester dans le cadre des compétences de l'équipe P-2AM du CNAM, nous nous sommes intéressés à des mélanges de polymères vierges, présents dans les DEEE et en proportion correspond à la composition de ces déchets. C'est ainsi que nous avons concentré notre étude sur le mélange ABS/PC, dans des proportions 70 % / 30 % en masse. Ces mélanges ont été beaucoup étudiés dans les années 70-80 du siècle précédent et de nombreuses études ont cherché à établir des liens entre leur structure complexe et leurs propriétés mécaniques en particulier. Ces études, par ailleurs portées pour la plupart sur les mélanges composés majoritairement de PC, ont montré qu'une chute des propriétés mécaniques était observée quand on introduit un peu de PC dans de l'ABS. Il est donc important de chercher des moyens d'améliorer les propriétés de ces mélanges, quand ils sont composés de façon minoritaire de PC.

La voie que nous avons développée est celle de la structuration de morphologie de mélanges. Cette démarche de structuration constitue une évolution récente des procédés de mise en œuvre des polymères, où l'on voit apparaître toutes sortes d'innovations destinées à mieux contrôler les morphologies de mélanges par exemple, en vue de l'obtention de propriétés améliorées. Les outils de mélange avec lesquels nous avons travaillé étaient essentiellement conçus pour créer des structures allongées, c'est-à-dire lamellaires et fibrillaires. Une démarche en deux étapes a été adoptée, de façon classique pour les outils de structuration : lors d'une première étape, on fabrique des granulés ayant une structure visée bien contrôlée et maîtrisée. Ces granulés structurés sont ensuite injectés dans une deuxième étape, en prenant bien soin d'optimiser les conditions d'injection de façon à minimiser les déformations des structures des granulés.

Dans ces travaux de thèse, grâce au procédé de multiplication de couches développé au sein de l'équipe P-2AM et de la tête d'extrusion de fibrillation conçue au laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux, il a été possible de fabriquer des joncs présentant des structures multicouches et fibrillaires de taille variable et contrôlée. Ces granulés ont été ensuite injectés pour fabriquer des éprouvettes qui ont été caractérisées.

Les caractéristiques rhéologiques des deux polymères ABS et PC et leur température de mise en œuvre n'ont pas permis de trouver une fenêtre de mise en œuvre telle que la phase dispersée (le PC dans notre cas) ne soit pas déformée dans cette deuxième étape d'injection. Pour ces raisons, les structures obtenues en fin d'étape d'injection étaient fortement déconstruites et hétérogènes par rapport aux structures initiales des granulés.

Toutefois, nous avons montré que certains échantillons portaient encore, à la fin de l'étape d'injection, la trace de leur structure initiale, c'est-à-dire des lamelles et des fibrilles. En particulier, les échantillons dont les structures initiales étaient les plus épaisses, ont gardé une trace de ces structures qui n'ont pas été entièrement détruites pendant l'étape d'injection. Ces échantillons à morphologie structurée ont d'ailleurs présenté les meilleures propriétés mécaniques finales. En particulier, il a été montré qu'un échantillon ayant des structures allongées présente une résistance au choc Charpy entaillé deux fois plus grande qu'un échantillon présentant une morphologie de type nodulaire. De même, tous les échantillons fabriqués à partir de granulés structurés multicouches, avec un nombre de couches peu élevé, ont des propriétés au choc supérieures à celles de l'ABS seul. Ce résultat est intéressant car il permet d'envisager une voie de valorisation possible pour les DEEE, si jamais ce résultat était transposable à de la matière recyclée.

Enfin, dans la dernière partie nous nous sommes intéressées à la compatibilisation des structures multicouches. Un compatibilisant ABS-g-AM a été synthétisé par un procédé d'extrusion réactive et a été ajouté dans l'une des couches du multicouche. Ceci avait pour but en particulier d'étudier le rôle de la compatibilisation dans les étapes de structuration des mélanges.

Ces travaux de thèse ont confirmé que les essais DMTA étaient particulièrement pertinents pour caractériser les mélanges de polymères en général, les structures multicouches en particulier. Les résultats et l'analyse de ces essais DMTA ont montré que la présence et l'intensité d'un 3<sup>ème</sup> pic intermédiaire aux températures de transition vitreuse des deux constituants (ABS et PC), signature d'une structure lamellaire ou fibrillaire dans le mélange, était un bon indicateur du niveau de compatibilité entre les deux composants du mélange. Il est apparu que le fait d'ajouter de l'ABS-g-AM à nos mélanges entraînait une plus grande

compatibilité des deux composants. Cette compatibilité accrue s'est avérée néfaste aux structures multicouches, dont les ruptures ont été plus nombreuses. Pour ces raisons, les structures compatibilisées ont présenté globalement de moins bons résultats pour les propriétés au choc que les mélanges non compatibilisés.

Nos travaux ont montré en particulier, l'impossibilité de former de longues structures fines, présentant de grands rapports de forme. En particulier, il ressort de ces travaux que le fait de structurer, grâce au procédé innovant de coextrusion multicouche, les granulés sous forme d'un nombre très élevé de couches alternées n'apporte pas d'amélioration dans la structuration. Au contraire, le fait de partir de couches plus fines conduit à une rupture plus rapide des couches et à une morphologie au final plus nodulaires. L'ajout de compatibilisant ne fait qu'accélérer ces phénomènes.

Malgré les difficultés mises à jour dans le cadre de ce travail, nous pensons que le couplage de procédés de structuration et de réactions chimiques possède un fort potentiel dans la fabrication de mélanges de polymères à structure ou architecture contrôlée. En particulier, à condition d'utiliser des procédés classiques et de la chimie simple et peu coûteuse, ce couplage peut offrir une voie de valorisation intéressante pour des polymères recyclés.

Plusieurs voies méritent d'être explorées pour prolonger ces travaux. La première consisterait à faire varier le rapport de viscosité entre l'ABS et le PC. En particulier, il faudrait choisir le PC de telle sorte que, lors de la deuxième étape d'injection, sa viscosité soit très supérieure à celle de l'ABS, minimisant ainsi sa déformation dans cette étape. Une deuxième voie consisterait à modifier chimiquement l'interface ABS/PC dans le multicouche de manière à venir « bloquer » l'interface et empêcher toute déformation et forme d'instabilité. Pour faciliter cela, une solution consisterait peut-être à introduire un compatibilisant réactif non plus dans l'une ou l'autre des couches d'ABS et de PC, mais directement à l'interface, dans une couche intermédiaire par le biais d'une troisième extrudeuse. Une optimisation du taux de compatibilisant devrait nécessairement être menée. Enfin, il peut être intéressant d'optimiser ces démarches de structuration avec d'autres couples, plus simples et plus « modèles » que l'ABS/PC. Des travaux préliminaires sur l'ABS/PA ont montré que les problématiques avec ce couple très peu compatible, étaient très différentes et complémentaires de celles observées sur l'ABS/PC. La structuration en fines couches ne pose aucun problème particulier, mais l'absence totale d'adhésion entre les deux phases entraîne des propriétés finales catastrophiques.

# Bibliographie

1. ADEME, *Déchets - édition 2012*. 2012. p. 50.
2. ADEME, *Marchés et emplois des activités liées aux déchets*. 2010. p. 210.
3. ADEME, *Rapport Annuel sur les données 2012 – Registre DEEE*. 2013.
4. 2002/96/EC, D., *Directive 2002/96/EC on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)*. European Commission; Official Journal of the European Union: Luxembourg, 2003: p. 24-38.
5. 2012/19/EC, D., *Directive 2012/19/EC on Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)*. European Commission; Official Journal of the European Union: Luxembourg, 2012: p. 38-71.
6. ADEME, *Le recyclage en France - Bilan annuel - Données 2008*. 2010. p. 25.
7. ADEME, *Le recyclage en France - Bilan annuel - Données 2010*. 2012. p. 22.
8. Saiter, J.-M., P.A. Sreekumar, and B. Youssef, 9. *Different ways for re-using polymer based wastes. The examples of works done in European countries*. Recent Developments in Polymer Recycling, 2011. **261**: p. 291.
9. Siddique, R., J. Khatib, and I. Kaur, *Use of recycled plastic in concrete: A review*. Waste Management, 2008. **28**(10): p. 1835-1852.
10. *United States Environmental Protection Agency*. Available from: <http://www.epa.gov/>.
11. Foray, N., *Données sur les voies de valorisation plastiques*, in *INNOV'DAY Les différentes voies de valorisation des déchets plastiques*. 2013: PEP - Bellignat.
12. Al-Salem, S.M., P. Lettieri, and J. Baeyens, *Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review*. Waste Management, 2009. **29**(10): p. 2625-2643.
13. Parfitt, J., *Analysis of household waste composition and factors driving waste increases*. WRAP, Banbury, UK, 2002.
14. Rebeiz, K.S. and A.P. Craft, *Plastic waste management in construction: technological and institutional issues*. Resources, Conservation and Recycling, 1995. **15**(3-4): p. 245-257.
15. Finnveden, G., et al., *Life cycle assessment of energy from solid waste—part 1: general methodology and results*. Journal of Cleaner Production, 2005. **13**(3): p. 213-229.

16. Drain, K.F., W.R. Murphy, and M.S. Otterburn, *Polymer waste - resource recovery. Conservation & Recycling*, 1981. **4**(4): p. 201-218.
17. La Mantia, F.P., *Basic concepts in plastics recycling. Recycling of PVC and mixed plastics*”, Toronto: Chem. Tec, 1996.
18. Scott, G., *Some chemical problems in the recycling of plastics. Resource Recovery and Conservation*, 1976. **1**(4): p. 381-395.
19. Scott, G., *Initiation processes in polymer degradation. Polymer Degradation and Stability*, 1995. **48**(3): p. 315-324.
20. Bernardo, C., A. Cunha, and M. Oliveira, *The recycling of thermoplastics: Prediction of the properties of mixtures of virgin and reprocessed polyolefins. Polymer Engineering & Science*, 1996. **36**(4): p. 511-519.
21. Mendes, A.A., A.M. Cunha, and C.A. Bernardo, *Study of the degradation mechanisms of polyethylene during reprocessing. Polymer Degradation and Stability*, 2011. **96**(6): p. 1125-1133.
22. Sadrmoaghegh, C. and G. Scott, *The effects of reprocessing on polymers—I: Low density polyethylene. European Polymer Journal*, 1980. **16**(11): p. 1037-1042.
23. Sadrmoaghegh, C. and G. Scott, *Effect of reprocessing on polymers: Part II—Polypropylene. Polymer Degradation and Stability*, 1981. **3**(5): p. 333-340.
24. Sadrmoaghegh, C., G. Scott, and E. Setoudeh, *Effects of reprocessing on polymers—Part III: Photo-oxidation of polyethylene-polypropylene blends. Polymer Degradation and Stability*, 1981. **3**(6): p. 469-476.
25. Pospíšil, J., et al., *The origin and role of structural inhomogeneities and impurities in material recycling of plastics. Macromolecular Symposia*, 1998. **135**(1): p. 247-263.
26. Pospíšil, J., F.A. Sitek, and R. Pfaendner, *Upgrading of recycled plastics by restabilization—an overview. Polymer degradation and stability*, 1995. **48**(3): p. 351-358.
27. Vilaplana, F. and S. Karlsson, *Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review. Macromolecular Materials and Engineering*, 2008. **293**(4): p. 274-297.
28. Pfaendner, R., et al., *Recycling and restabilization of polymers for high quality applications. An Overview. Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 1995. **232**(1): p. 193-227.

29. Tsenoglou, C., et al., *Modeling the role of stabilizing additives during melt recycling of high-density polyethylene*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **80**(12): p. 2207-2217.
30. La Mantia, F.P. and N. Tzankova Dintcheva, *Processability and Properties of Re-Graded, Photo-Oxidized Post-Consumer Greenhouse Films*. Macromolecular Materials and Engineering, 2005. **290**(10): p. 970-975.
31. Scaffaro, R., N. Tzankova Dintcheva, and F.P. La Mantia, *On the effectiveness of different additives and concentrations on the re-building of the molecular structure of degraded polyethylene*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(12): p. 3110-3116.
32. Scaffaro, R., F.P. La Mantia, and N. Tzankova Dintcheva, *Effect of the additive level and of the processing temperature on the re-building of post-consumer pipes from polyethylene blends*. European Polymer Journal, 2007. **43**(7): p. 2947-2955.
33. Kiliaris, P., C.D. Papaspyrides, and R. Pfaendner, *Reactive-extrusion route for the closed-loop recycling of poly(ethylene terephthalate)*. Journal of Applied Polymer Science, 2007. **104**(3): p. 1671-1678.
34. La Mantia, F.P., et al., *Green composites of organic materials and recycled post-consumer polyethylene*. Polymer International, 2004. **53**(11): p. 1888-1891.
35. Sahnoune, F., J.M. Lopez Cuesta, and A. Crespy, *Improvement of the mechanical properties of an HDPE/PS blend by compatibilization and incorporation of CaCO<sub>3</sub>*. Polymer Engineering & Science, 2003. **43**(3): p. 647-660.
36. Vilaplana, F., E. Strömberg, and S. Karlsson, *Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites*. Polymer Degradation and Stability, 2010. **95**(11): p. 2147-2161.
37. Espert, A., F. Vilaplana, and S. Karlsson, *Comparison of water absorption in natural cellulosic fibres from wood and one-year crops in polypropylene composites and its influence on their mechanical properties*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2004. **35**(11): p. 1267-1276.
38. Paul, D., C. Vinson, and C. Locke, *The potential for reuse of plastics recovered from solid wastes*. Polymer Engineering & Science, 1972. **12**(3): p. 157-166.
39. La Mantia, F., *Reprocessing and Properties of Homopolymer Blends of Virgin and Recycled Polymers*, in *Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling*. 1998, Springer. p. 371-385.

40. Koning, C., et al., *Strategies for compatibilization of polymer blends*. Progress in Polymer Science, 1998. **23**(4): p. 707-757.
41. Radusch, H.-J., J. Ding, and G. Akovali, *Compatibilization of heterogeneous polymer mixtures from the plastics waste streams*, in *Frontiers in the science and technology of polymer recycling*. 1998, Springer. p. 153-189.
42. Townsend, T.G., *Environmental Issues and Management Strategies for Waste Electronic and Electrical Equipment*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2011. **61**(6): p. 587-610.
43. Gottberg, A., et al., *Producer responsibility, waste minimisation and the WEEE Directive: Case studies in eco-design from the European lighting sector*. Science of The Total Environment, 2006. **359**(1-3): p. 38-56.
44. Kiddee, P., R. Naidu, and M.H. Wong, *Electronic waste management approaches: An overview*. Waste Management, 2013. **33**(5): p. 1237-1250.
45. Ongondo, F.O., I.D. Williams, and T.J. Cherrett, *How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes*. Waste Management, 2011. **31**(4): p. 714-730.
46. GfK. *Bilan 2012 des marchés des biens techniques en France*. 2013 édition du 6/02/2013]; Available from: [http://www.afjv.com/news/2132\\_bilan-2012-marches-biens-techniques-france.htm](http://www.afjv.com/news/2132_bilan-2012-marches-biens-techniques-france.htm).
47. EERA. *European Electronics Recyclers Association*. Available from: <http://www.eera-recyclers.com/>.
48. *Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, Filières de responsabilité élargie du producteur (REP) - Déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)*. 2 juillet 2012; Available from: <http://www.developpement-durable.gouv.fr/Dechets-d-equipements-electriques,12039.html>.
49. *ERP, la solution européenne pour les Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques*. Available from: <http://www.erp-recycling.fr/home>.
50. *Ecologic*. Available from: <http://www.ecologic-france.com/>.
51. *Eco-systèmes*. Available from: <http://www.eco-systemes.fr/>.
52. *Recylum*. Available from: <http://www.recylum.com/>.
53. Cui, J. and E. Forssberg, *Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review*. Journal of Hazardous Materials, 2003. **99**(3): p. 243-263.
54. Ramesh, V., et al., *Recycling of engineering plastics from waste electrical and electronic equipments: Influence of virgin polycarbonate and impact modifier on the*

- final performance of blends*. Waste Management & Research, 2014: p. 0734242X14528404.
55. Babu, B.R., A.K. Parande, and C.A. Basha, *Electrical and electronic waste: a global environmental problem*. Waste Management & Research, 2007. **25**(4): p. 307-318.
  56. Menad, N., B. Björkman, and E.G. Allain, *Combustion of plastics contained in electric and electronic scrap*. Resources, Conservation and Recycling, 1998. **24**(1): p. 65-85.
  57. Dimitrakakis, E., et al., *Small WEEE: Determining recyclables and hazardous substances in plastics*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **161**: p. 913-919.
  58. Schlummer, M., et al., *Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management*. Chemosphere, 2007. **67**(9): p. 1866-1876.
  59. Zhang, S., et al., *End-of-life electric and electronic equipment management towards the 21st century*. Waste Management and Research, 2000. **18**(1): p. 73-85.
  60. Balart, R., et al., *Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends*. European Polymer Journal, 2005. **41**(9): p. 2150-2160.
  61. Balart, R., et al., *Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment*. Polymer Degradation and Stability, 2006. **91**(3): p. 527-534.
  62. Chaudhry, B.I., E. Hage, and L.A. Pessan, *Effects of processing conditions on the phase morphology of PC/ABS polymer blends*. Journal of applied polymer science, 1998. **67**(9): p. 1605-1613.
  63. Boronat, T., et al., *Influence of temperature and shear rate on the rheology and processability of reprocessed ABS in injection molding process*. Journal of Materials Processing Technology, 2009. **209**(5): p. 2735-2745.
  64. Eguiazábal, J.I. and J. Nazábal, *Reprocessing polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: Influence on physical properties*. Polymer Engineering & Science, 1990. **30**(9): p. 527-531.
  65. Bai, X., D.H. Isaac, and K. Smith, *Reprocessing acrylonitrile-butadiene-styrene plastics: Structure-property relationships*. Polymer Engineering & Science, 2007. **47**(2): p. 120-130.

66. Klason, C., H. Bertilsson, and L. Xiaodong. *Quality assurance of recycled engineering plastics using blend technology*. in *Macromolecular Symposia*. 1998. Wiley Online Library.
67. Delavelle, C., S. Martin, and P. Charton, *Caractérisation des plastiques contenus dans les DEEE et Etat des lieux de la valorisation de ces plastiques*. Direction Déchets et Sols, Département Prévention, Recyclage et Organisation des Filières.
68. Ausset, S., *Procédé de recyclage de mélanges ABS-PC issus de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)*. 2013, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
69. Barthès, M.-L., *Régénération d'ABS et de PC Issus de DEEE sous Forme d'Alliages de Polymères Techniques ou de Nanocomposites*. 2010, Bordeaux 1.
70. Barthes, M.-L., et al., *Recycling of aged ABS from real WEEE through ABS/PC blends in the ABS-rich compositions*. *Advances in Polymer Technology*. **31**(4): p. 343-353.
71. Elmaghor, F., et al., *Recycling of polycarbonate by blending with maleic anhydride grafted ABS*. *Polymer*, 2004. **45**(19): p. 6719-6724.
72. Larsson, H. and H. Bertilsson, *Upgrading of recycled ABS: blends with polycarbonate*. *Polymer Recycling(UK)*, 1995. **1**(4): p. 243-248.
73. Liu, X. and H. Bertilsson, *Recycling of ABS and ABS/PC blends*. *Journal of applied polymer science*, 1999. **74**(3): p. 510-515.
74. Brennan, L.B., D.H. Isaac, and J.C. Arnold, *Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from waste computer equipment*. *Journal of applied polymer science*, 2002. **86**(3): p. 572-578.
75. Tarantili, P.A., A.N. Mitsakaki, and M.A. Petoussi, *Processing and properties of engineering plastics recycled from waste electrical and electronic equipment (WEEE)*. *Polymer Degradation and Stability*, 2010. **95**(3): p. 405-410.
76. Mantaux, O., et al., *Recyclage d'ABS issu de DEEE en mélange avec du PC*. Laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux. IUT Bordeaux, 2008. **1**: p. 15.
77. Moore, J.D., *Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) - a review*. *Composites*, 1973. **4**(3): p. 118-130.
78. Lombardo, B.S., H. Keskkula, and D.R. Paul, *Influence of ABS type on morphology and mechanical properties of PC/ABS blends*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994. **54**(11): p. 1697-1720.
79. Sapin, D. and J. Dasnoy-Sumell, *Terpolymères Abs*. 1996: Ed. Techniques Ingénieur.

80. Chang, M.C.O., et al., *Acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymers*. Handbook of thermoplastics, 1997: p. 135-159.
81. Dumont, J.M., *Polycarbonates*. Techniques de l'ingénieur, 2007. **AM 3 381**.
82. LeGrand, D.G., *Mechanical Properties of Polycarbonates*, in *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*, D.D. LeGrand and J.T. Bendler, Editors. 2000, CRC Press. p. 107-121.
83. Grabowski, T.S., *Blends of polycarbonates with polybutadiene, styrene, acrylonitrile graft copolymers*. 1964, Google Patents.
84. Utracki, L.A., *History of commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature)*. Polymer Engineering & Science, 1995. **35**(1): p. 2-17.
85. Greco, R., *Polycarbonate Toughening by ABS*, in *Advanced routes for polymer toughening*, E. Martuscelli, Pellegrino Musto, and Giuseppe Ragosta, Editor. 1996, Elsevier.
86. Greco, R., et al., *Polycarbonate/ABS blends: processability, thermal properties, and mechanical and impact behavior*. Advances in Polymer Technology, 1994. **13**(4): p. 259-274.
87. Greco, R. and A. Sorrentino, *Polycarbonate/ABS blends: A literature review*. Advances in Polymer Technology, 1994. **13**(4): p. 249-258.
88. Kim, W. and C. Burn, *Thermal behavior, morphology, and some melt properties of blends of polycarbonate with poly (styrene-co-acrylonitrile) and poly (acrylonitrile-butadiene-styrene)*. Polymer Engineering & Science, 1988. **28**(17): p. 1115-1125.
89. Santana, O., M.L. MasPOCH, and A. Martinez, *Polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: miscibility and interfacial adhesion*. Polymer Bulletin, 1998. **41**(6): p. 721-728.
90. Keitz, J.D., J.W. Barlow, and D.R. Paul, *Polycarbonate blends with styrene/acrylonitrile copolymers*. Journal of Applied Polymer Science, 1984. **29**(10): p. 3131-3145.
91. Callaghan, T.A., et al., *Polycarbonate-SAN copolymer interaction*. Polymer, 1993. **34**(18): p. 3796-3808.
92. Cheng, T.W., H. Keskkula, and D.R. Paul, *Property and morphology relationships for ternary blends of polycarbonate, brittle polymers and an impact modifier*. Polymer, 1992. **33**(8): p. 1606-1619.

93. Kim, C. and D. Paul, *Interaction parameters for blends containing polycarbonates: 3. Polycarbonate copolymers/styrene-based copolymers*. Polymer, 1992. **33**(23): p. 4941-4950.
94. Quintens, D., et al., *Phase morphology characterization and ultimate mechanical properties of 60/40 PC/SAN blend: Influence of the acrylonitrile content of SAN*. Polymer Engineering & Science, 1991. **31**(16): p. 1215-1221.
95. Kurauchi, T. and T. Ohta, *Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN*. Journal of Materials Science, 1984. **19**(5): p. 1699-1709.
96. Helfand, E., *Theory of inhomogeneous polymers: lattice model for polymer-polymer interfaces*. The Journal of Chemical Physics, 1975. **63**(5): p. 2192-2198.
97. Flory, P.J., *Thermodynamics of high polymer solutions*. The Journal of chemical physics, 1942. **10**(1): p. 51-61.
98. Huggins, M.L., *Solutions of long chain compounds*. The Journal of Chemical Physics, 1941. **9**(5): p. 440-440.
99. Sanchez, I.C. and R.H. Lacombe, *Statistical thermodynamics of polymer solutions*. Macromolecules, 1978. **11**(6): p. 1145-1156.
100. Helfand, E. and A.M. Sapse, *Theory of unsymmetric polymer-polymer interfaces*. The Journal of Chemical Physics, 1975. **62**(4): p. 1327-1331.
101. Watkins, V.H. and S.Y. Hobbs, *Determination of interfacial tensions between BPA polycarbonate and styrene-acrylonitrile copolymers from capillary thread instability measurements*. Polymer, 1993. **34**(18): p. 3955-3959.
102. Elemans, P., J. Janssen, and H. Meijer, *The measurement of interfacial tension in polymer/polymer systems: The breaking thread method*. Journal of Rheology (1978-present), 1990. **34**(8): p. 1311-1325.
103. Bucknall, C.B., *Toughened plastics*. 1977: Springer.
104. Seelig, T. and E. Van der Giessen, *Effects of microstructure on crack tip fields and fracture toughness in PC/ABS polymer blends*. International Journal of Fracture, 2007. **145**(3): p. 205-222.
105. Kinloch, A.J. and R.J. Young, *Fracture behaviour of polymers*. 1983: North-Holland.
106. Inberg, J. and R. Gaymans, *Polycarbonate and co-continuous polycarbonate/ABS blends: influence of specimen thickness*. Polymer, 2002. **43**(13): p. 3767-3777.
107. Ishikawa, M., *Stability of plastic deformation and toughness of polycarbonate blended with poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) copolymer*. Polymer, 1995. **36**(11): p. 2203-2210.

108. Lee, M.P., A. Hiltner, and E. Baer, *Fractography of injection molded polycarbonate acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer blends*. Polymer Engineering & Science, 1992. **32**(13): p. 909-919.
109. Seidler, S. and W. Grellmann, *Fracture behaviour and morphology of PC/ABS blends*. Journal of materials science, 1993. **28**(15): p. 4078-4084.
110. Krache, R. and I. Debbah, *Some Mechanical and Thermal Properties of PC/ABS Blends*. Materials Sciences and Applications, 2011. **2**(5): p. 404-410.
111. Chiang, W.-Y. and D.-S. Hwung, *Properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends*. Polymer Engineering & Science, 1987. **27**(9): p. 632-639.
112. Suarez, H., J.W. Barlow, and D.R. Paul, *Mechanical properties of ABS/polycarbonate blends*. Journal of applied polymer science, 1984. **29**(11): p. 3253-3259.
113. Balakrishnan, S. and N.R. Neelakantan, *Mechanical properties of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS*. Polymer international, 1998. **45**(4): p. 347-352.
114. Balakrishnan, S., et al., *Rheological and morphological behaviour of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS*. Polymer, 1998. **39**(23): p. 5765-5771.
115. Guest, M. and J. Daly, *The use of glass transition data for characterizing polycarbonate based blends*. European polymer journal, 1989. **25**(9): p. 985-988.
116. Lee, M., et al., *Degradation During Blending of ABS/PC and Its Impact Strength Variation*. Advances in Polymer Blends and Alloys Technology, 1989. **2**: p. 25.
117. Herpels, J. and L. Mascia, *Effects of styrene-acrylonitrile/butadiene ratio on the toughness of polycarbonate/ABS blends*. European Polymer Journal, 1990. **26**(9): p. 997-1003.
118. Eastmond, G.C. and E.G. Smith, *An etch technique for morphological studies of multiphase polymers containing polycarbonates*. Polymer, 1973. **14**(10): p. 509-514.
119. Dong, L., R. Greco, and G. Orsello, *Polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: I. Complementary etching techniques for morphology observations*. Polymer, 1993. **34**(7): p. 1375-1382.
120. Greco, R. and M. Iavarone, *Influence of low molecular weight ABS species on properties of PC/ABS systems*. Polymer Engineering & Science, 2000. **40**(7): p. 1701-1715.

121. Tan, Z.Y., et al., *Influence of rubber content in ABS in wide range on the mechanical properties and morphology of PC/ABS blends with different composition*. Polymer Engineering & Science, 2006. **46**(10): p. 1476-1484.
122. Favis, B., *Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing*, in *Polymer blends*. 2000. p. 501-537.
123. Harrats, C. and N. Mekhilef, *Co-continuous phase morphologies: predictions, generation and practical applications*. Micro-and nanostructured multiphase polymer blends systems, Phase morphology and interfaces, 2006: p. 91-132.
124. Wu, J.-S., S.-C. Shen, and F.-C. Chang, *Effect of polycarbonate molecular weight on polymer blends of polycarbonate and ABS*. Journal of Applied Polymer Science, 1993. **50**(8): p. 1379-1389.
125. Yang, K., S.H. Lee, and J.M. Oh, *Effects of viscosity ratio and compatibilizers on the morphology and mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends*. Polymer Engineering & Science, 1999. **39**(9): p. 1667-1677.
126. Hausnerova, B., et al., *Influence of Geometrical Parameters of Screw Melt Mixing on Visco-Elastic Properties of PC/ABS Blends*. Journal of applied polymer science, 2010. **117**(5): p. 2847-2853.
127. Hamada, H., et al., *Through-thickness distribution of bisphenol A polycarbonate (PC) in PC/acrylonitrile-butadiene-styrene blends*. Journal of materials science letters, 1994. **13**(18): p. 1352-1553.
128. Hamada, H. and H. Tsunasawa, *Correlation between flow mark and internal structure of thin PC/ABS blend injection moldings*. Journal of applied polymer science, 1996. **60**(3): p. 353-362.
129. O-Charoen, N., Y.W. Leong, and H. Hamada, *Determination of different morphological structures in PC/ABS open spiral injection moldings*. Polymer Engineering & Science, 2008. **48**(4): p. 786-794.
130. Lee, M.-P., A. Hiltner, and E. Baer, *Phase morphology of injection-moulded polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends*. Polymer, 1992. **33**(4): p. 685-697.
131. Lee, M.P., A. Hiltner, and E. Baer, *Formation and break-up of a bead-and-string structure during injection moulding of a polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blend*. Polymer, 1992. **33**(4): p. 675-684.
132. Jin, D.W., et al., *Compatibility enhancement of ABS/polycarbonate blends*. Journal of applied polymer science, 1998. **69**(3): p. 533-542.

133. Namhata, S., M.J. Guest, and L.M. Aerts, *Blend morphology development during melt flow: Correlation of a model concept based on dynamic phase volume with practical observations*. Journal of Applied Polymer Science, 1999. **71**(2): p. 311-318.
134. Quintens, D., et al., *Phase morphology coarsening and quantitative morphological characterization of a 60/40 blend of polycarbonate of bisphenol a (pc) and poly(styrene-bco-acrylonitrile)(san)*. Polymer Engineering & Science, 1990. **30**(22): p. 1484-1490.
135. Cheng, T.W., H. Keskkula, and D.R. Paul, *Effect of melt annealing on the morphology and properties of polycarbonate blends*. Journal of applied polymer science, 1992. **45**(7): p. 1245-1263.
136. Tomotika, S., *On the instability of a cylindrical thread of a viscous liquid surrounded by another viscous fluid*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 1935. **150**(870): p. 322-337.
137. Abbàs, K.B., *Degradational effects on bisphenol A polycarbonate extruded at high shear stresses*. Polymer, 1981. **22**(6): p. 836-841.
138. Long, T.S. and R.J. Sokol, *Molding polycarbonate: Moisture degradation effect on physical and chemical properties*. Polymer Engineering & Science, 1974. **14**(12): p. 817-822.
139. Chiang, W.-Y. and G.-L. Tzeng, *Effect of the compatibilizers on flame-retardant polycarbonate (PC)/acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) alloy*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **65**(4): p. 795-805.
140. Kim, B.K., L.K. Yoon, and X.M. Xie, *Effects of annealing in ABS ternary blends*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **66**(8): p. 1531-1542.
141. Cho, C.G., T.H. Park, and Y.S. Kim, *Interfacial enrichment of a compatibilizing graft copolymer in a partially miscible polymer blend*. Polymer, 1997. **38**(18): p. 4687-4696.
142. Tasdemir, M., *Properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/polycarbonate blends with styrene-butadiene-styrene block copolymer*. Journal of applied polymer science, 2004. **93**(6): p. 2521-2527.
143. Choi, K.J., et al., *Compatibilizing effect of poly(methyl methacrylate) in polycarbonate/poly(acrylonitrile-co-butadiene-co-styrene) blend*. Journal of Applied Polymer Science, 1996. **59**(3): p. 557-560.

144. Debier, D., et al., *Influence of a core/shell rubber phase on the morphology and the impact resistance of a PC/SAN blend (75/25)*. Polymer Engineering & Science, 1994. **34**(8): p. 613-624.
145. Triantou, M.I., et al. *Compatibilization Mechanism and Property Improvement of Immiscible Engineering Plastic Blends*. in *Macromolecular Symposia*. 2013. Wiley Online Library.
146. Zhang, X., et al., *Effects of ABS-g-MAH on mechanical properties and compatibility of ABS/PC alloy*. Journal of applied polymer science, 2001. **81**(4): p. 831-836.
147. Tjong, S.C. and Y.Z. Meng, *Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends*. European Polymer Journal, 2000. **36**(1): p. 123-129.
148. Kim, W.Y. and D.S. Lee, *Morphology and mechanical property of the polycarbonate/poly (styrene-co-acrylonitrile) blend containing poly ( $\epsilon$ -caprolactone)*. Polymer Bulletin, 1991. **26**(6): p. 701-707.
149. Macosko, C.W., *Morphology development and control in immiscible polymer blends*. Macromolecular Symposia, 2000. **149**(1): p. 171-184.
150. Sundararaj, U., *A Phase Morphology Development in Polymer Blends: Processing and Experimental Aspects*, in *Micro-and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems: Phase Morphology and Interfaces*. 2005. p. 133.
151. Scott, C. and C. Macosko, *Model experiments concerning morphology development during the initial stages of polymer blending*. Polymer bulletin, 1991. **26**(3): p. 341-348.
152. Scott, C.E. and C.W. Macosko, *Morphology development during the initial stages of polymer-polymer blending*. Polymer, 1995. **36**(3): p. 461-470.
153. Lindt, J. and A. Ghosh, *Fluid mechanics of the formation of polymer blends. Part I: Formation of lamellar structures*. Polymer Engineering & Science, 1992. **32**(24): p. 1802-1813.
154. Sundararaj, U., Y. Dori, and C.W. Macosko, *Sheet formation in immiscible polymer blends: model experiments on initial blend morphology*. Polymer, 1995. **36**(10): p. 1957-1968.
155. Meijer, H., P. Lemstra, and P. Elemans. *Structured polymer blends*. in *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*. 1988. Wiley Online Library.
156. Wang, K., et al., *Control of the hierarchical structure of polymer articles via "structuring" processing*. Progress in Polymer Science, 39, 891–920 (2014).

157. An, F.Z., et al., *Morphology Control Technologies of Polymeric Materials During Processing*. Macromolecular Materials and Engineering, 2014. **299**(4): p. 400-423.
158. Machiels, A.G.C., et al., *Formation, stability, and properties of in-situ composites based on blends of a thermotropic liquid crystalline polymer and a thermoplastic elastomer*. Polymer Engineering & Science, 1996. **36**(19): p. 2451-2466.
159. Machiels, A.G.C., et al., *Stability of blends of thermotropic liquid crystalline polymers with thermoplastic polymers*. Polymer Engineering & Science, 1997. **37**(9): p. 1512-1525.
160. Sukhadia, A.M., A. Datta, and D.G. Baird, *Mixing History on the Morphology and Properties of Thermoplastic/LCP Blends*. International Polymer Processing, 1992. **7**(3): p. 218-228.
161. Ayres, R.F., et al., *Interfacial surface generator*. 1992, Google Patents.
162. Ghumman, B.S., *A study of the factors effecting layer thickness uniformity and layer breakup in microlayered coextruded films*. 2005.
163. Ayres, R.E., et al., *Methods and apparatus for generating interfacial surfaces*. 1992, Google Patents.
164. Ross, *ISG Motionless Mixer*.
165. Sluijters, R., *Mixing Apparatus*. 1962, Google Patents.
166. Anderson, P.D. *Flow in a static mixing*. 2000; Lesson]. Available from: <http://www.mate.tue.nl/~anderson/4K670/lessons/mfx/mfx.pdf>.
167. Jarus, D., A. Hiltner, and E. Baer, *Microlayer coextrusion as a route to innovative blend structures*. Polymer Engineering & Science, 2001. **41**(12): p. 2162-2171.
168. Mueller, C., et al., *Microlayer coextrusion processing and applications*. Polymer Process Engineering 97, 1997: p. 137-157.
169. Mueller, C.D., et al., *Novel structures by microlayer coextrusion—talc-filled PP, PC/SAN, and HDPE/LLDPE*. Polymer Engineering & Science, 1997. **37**(2): p. 355-362.
170. Ponting, M., A. Hiltner, and E. Baer. *Polymer nanostructures by forced assembly: process, structure, and properties*. in *Macromolecular symposia*. 2010. Wiley Online Library.
171. Carr, J.M., et al., *Confined crystallization in polymer nanolayered films: A review*. Journal of Materials Research, 2012. **27**(10): p. 1326-1350.
172. Liu, R., et al., *Polymer interphase materials by forced assembly*. Macromolecules, 2005. **38**(11): p. 4819-4827.

173. Wang, H., et al., *Confined crystallization of polyethylene oxide in nanolayer assemblies*. Science, 2009. **323**(5915): p. 757-760.
174. Beadie, G., et al., *Optical properties of a bio-inspired gradient refractive index polymer lens*. Optics express, 2008. **16**(15): p. 11540-11547.
175. Adhikari, R., et al., *Investigating morphology and deformation behavior of multilayered PC/PET composites*. Polymers for advanced technologies, 2005. **16**(2-3): p. 95-101.
176. Ebeling, T., A. Hiltner, and E. Baer, *Delamination failure mechanisms in microlayers of polycarbonate and poly (styrene-co-acrylonitrile)*. Journal of applied polymer science, 1998. **68**(5): p. 793-805.
177. Nazarenko, S., A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer microlayer structures with anisotropic conductivity*. Journal of materials science, 1999. **34**(7): p. 1461-1470.
178. Miquelard-Garnier, G., et al., *Dispersion of carbon nanotubes in polypropylene via multilayer coextrusion: Influence on the mechanical properties*. Polymer, 2013. **54**(16): p. 4290-4297.
179. Li, X., et al., *Forced assembly by multilayer coextrusion to create oriented graphene reinforced polymer nanocomposites*. Polymer, 2014. **55**(1): p. 248-257.
180. Boufarguine, M., et al., *PLA/PHBV films with improved mechanical and gas barrier properties*. Macromolecular Materials and Engineering, 2013. **298**(10): p. 1065-1073.
181. Zumbrunnen, D., *Smart blending: A means to obtain fibers and plastic products with tailored properties*. Journal of the Textile Institute, 2000. **91**(3): p. 92-104.
182. Aref, H., *Stirring by chaotic advection*. Journal of fluid mechanics, 1984. **143**: p. 1-21.
183. Zumbrunnen, D. and C. Chhibber, *Morphology development in polymer blends produced by chaotic mixing at various compositions*. Polymer, 2002. **43**(11): p. 3267-3277.
184. Zumbrunnen, D. and S. Inamdar, *Novel sub-micron highly multi-layered polymer films formed by continuous flow chaotic mixing*. Chemical engineering science, 2001. **56**(12): p. 3893-3897.
185. Zumbrunnen, D.A., et al., *Chaotic Advection as a Means to Develop Nanoscale Structures in Viscous Melts*. Nano Letters, 2002. **2**(10): p. 1143-1148.
186. Kiss, G., *In situ composites: Blends of isotropic polymers and thermotropic liquid crystalline polymers*. Polymer Engineering & Science, 1987. **27**(6): p. 410-423.
187. Evstatiev, M. and S. Fakirov, *Microfibrillar reinforcement of polymer blends*. Polymer, 1992. **33**(4): p. 877-880.

188. Fakirov, S. and M. Evstatiev, *Microfibrillar reinforced composites - New materials from polymer blends*. *Advanced Materials*, 1994. **6**(5): p. 395-398.
189. Fakirov, S., M. Evstatiev, and S. Petrovich, *Microfibrillar reinforced composites from binary and ternary blends of polyesters and nylon 6*. *Macromolecules*, 1993. **26**(19): p. 5219-5226.
190. Evstatiev, M., et al., *Recycling of poly(ethylene terephthalate) as polymer-polymer composites*. *Polymer Engineering and Science*, 2002. **42**(4): p. 826-835.
191. Jayanarayanan, K., et al., *Effect of draw ratio on the microstructure, thermal, tensile and dynamic rheological properties of insitu microfibrillar composites*. *European Polymer Journal*, 2009. **45**(6): p. 1738-1747.
192. Jayanarayanan, K., S. Thomas, and K. Joseph, *Morphology, static and dynamic mechanical properties of in situ microfibrillar composites based on polypropylene/poly (ethylene terephthalate) blends*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2008. **39**(2): p. 164-175.
193. Li, Z.M., et al., *Transcrystalline morphology of an in situ microfibrillar poly (ethylene terephthalate)/poly (propylene) blend fabricated through a slit extrusion hot stretching-quenching process*. *Macromolecular rapid communications*, 2004. **25**(4): p. 553-558.
194. Denchev, Z.Z. and N.V. Dencheva, *Transforming polymer blends into composites: a pathway towards nanostructured materials*. *Polymer International*, 2008. **57**(1): p. 11-22.
195. Friedrich, K., et al., *Microfibrillar reinforced composites from PET/PP blends: Processing, morphology and mechanical properties*. *Composites Science and Technology*, 2005. **65**(1): p. 107-116.
196. Evstatiev, M., S. Fakirov, and K. Friedrich, *Microfibrillar reinforced composites - Another approach to polymer blends processing*, in *Structure Development during Polymer Processing*, A.M. Cunha and S. Fakirov, Editors. 2000. p. 311-325.
197. Fakirov, S., M. Evstatiev, and K. Friedrich, *From polymer blends to microfibrillar reinforced composites*. *Polymer blends*, 2000. **2**: p. 455-475.
198. Miles, K., B. Nagarajan, and D. Zumbrunen, *Three-dimensional chaotic mixing of fluids in a cylindrical cavity*. *Journal of fluids engineering*, 1995. **117**(4): p. 582-588.
199. Sapin, D. and J. Dasnoy-Sumell, *Terpolymers Abs.* 1996: Ed. Techniques Ingénieur.
200. Favis, B., *Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing*, in *Polymer blends*. 2000. p. 501-537.

201. Yang, K., S.H. Lee, and J.M. Oh, *Effects of viscosity ratio and compatibilizers on the morphology and mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends*. *Polymer Engineering & Science*, 1999. **39**(9): p. 1667-1677.
202. Machiels, A.G.C., et al., *Stability of blends of thermotropic liquid crystalline polymers with thermoplastic polymers*. *Polymer Engineering & Science*, 1997. **37**(9): p. 1512-1525.
203. Sukhadia, A.M., A. Datta, and D.G. Baird, *Mixing History on the Morphology and Properties of Thermoplastic/LCP Blends*. *International Polymer Processing*, 1992. **7**(3): p. 218-228.
204. Agassant, J.-F., et al., *Mise en forme des polymères: Approche thermomécanique de la plasturgie*. 2014.
205. VERGNES, B. and M. CHAPET, *Extrusion: Procédés d'extrusion bivis*. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, 2001(AM3653): p. AM3653. 1-A.
206. Tiganis, B., et al., *Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends*. *Polymer degradation and stability*, 2002. **76**(3): p. 425-434.
207. Vergnes, B. and S. Puissant, *Extrusion: Extrusion monovis (partie 1)*. *Techniques de l'ingénieur. Plastiques et composites*, 2002(AM3650): p. AM3650. 1-AM3650. 16.
208. Ayres, R.E., et al., *Methods and apparatus for generating interfacial surfaces*. 1992, Google Patents.
209. Ayres, R.F., et al., *Interfacial surface generator*. 1992, Google Patents.
210. Ponting, M., A. Hiltner, and E. Baer. *Polymer nanostructures by forced assembly: process, structure, and properties*. in *Macromolecular symposia*. 2010. Wiley Online Library.
211. Sollogoub, C., A. Grandmontagne, and A. Guinault. *Instabilities in a Layer-Multiplying Device*. in *AIP Conference Proceedings*. 2011.
212. Denchev, Z.Z. and N.V. Dencheva, *Transforming polymer blends into composites: a pathway towards nanostructured materials*. *Polymer International*, 2008. **57**(1): p. 11-22.
213. Chomat, D., *Élaboration et mise en forme de composites micro-fibrillaires par fibrillation in-situ: optimisation de la microstructure et des propriétés mécaniques résultantes*. 2013, Lille 1.
214. Eastmond, G.C. and E.G. Smith, *An etch technique for morphological studies of multiphase polymers containing polycarbonates*. *Polymer*, 1973. **14**(10): p. 509-514.

215. Simon, G.P., *Polymer characterization techniques and their application to blends*. 2003: An American Chemical Society Publication.
216. Münstedt, H., *Rheology of rubber-modified polymer melts*. *Polymer Engineering & Science*, 1981. **21**(5): p. 259-270.
217. Bertin, M.-P., G. Marin, and J.-P. Montfort, *Viscoelastic properties of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) polymers in the molten state*. *Polymer Engineering & Science*, 1995. **35**(17): p. 1394-1406.
218. Lertwimolnun, W. and B. Vergnes, *Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix*. *Polymer*, 2005. **46**(10): p. 3462-3471.
219. Agassant, J.-F., et al., *Mise en forme des polymères: Approche thermomécanique de la plasturgie*. 2014.
220. Han, C., *Multiphase flow in polymer processing*. 2012: Elsevier.
221. Ghumman, B.S., *A study of the factors effecting layer thickness uniformity and layer breakup in microlayered coextruded films*. 2005.
222. Sollogoub, C., A. Grandmontagne, and A. Guinault. *Instabilities in a Layer-Multiplying Device*. in *AIP Conference Proceedings*. 2011.
223. Harris, P.J., et al., *Improved interfacial surface generator for the co-extrusion of micro- and nanolayered polymers*. *Polymer Engineering & Science*, 2014. **54**(3): p. 636-645.
224. Wang, H., et al., *Confined crystallization of polyethylene oxide in nanolayer assemblies*. *Science*, 2009. **323**(5915): p. 757-760.
225. Bernal-Lara, T., et al., *Structure and thermal stability of polyethylene nanolayers*. *Polymer*, 2005. **46**(9): p. 3043-3055.
226. Ramanathan, R., W.J. Schrenk, and J.A. Wheatley, *Coextrusion of multilayer articles using protective boundary layers and apparatus therefor*. 1993.
227. Schrenk, W., et al., *Interfacial flow instability in multilayer coextrusion*. *Polymer Engineering & Science*, 1978. **18**(8): p. 620-623.
228. Balke, S., et al. *Polymer and Particle Separation during Extrusion*. in *Technical Papers of the Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers Incorporated*. 1998. SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS INC.
229. Fellahi, S., B. Favis, and B. Fisa, *Morphological stability in injection-moulded high-density polyethylene/polyamide-6 blends*. *Polymer*, 1996. **37**(13): p. 2615-2626.

230. Ghiam, F. and J.L. White, *Phase morphology of injection-molded blends of nylon-6 and polyethylene and comparison with compression molding*. Polymer Engineering & Science, 1991. **31**(2): p. 76-83.
231. Karger-Kocsis, J. and I. Csikai, *Skin-Core morphology and failure of injection-molded specimens of impact-modified polypropylene blends*. Polymer Engineering & Science, 1987. **27**(4): p. 241-253.
232. Barthès, M.-L., *Régénération d'ABS et de PC Issus de DEEE sous Forme d'Alliages de Polymères Techniques ou de Nanocomposites*. 2010, Bordeaux 1.
233. Barthes, M.-L., et al., *Recycling of aged ABS from real WEEE through ABS/PC blends in the ABS-rich compositions*. Advances in Polymer Technology. **31**(4): p. 343-353.
234. Greco, R. and L. Dong. *PC/ABS blends: Compatibilization and mechanical behaviour*. in *Macromolecular symposia*. 1994. Wiley Online Library.
235. Fontanille, M. and Y. Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères-2e édition*. 2010: Dunod.
236. Grassie, N. and R. McGuchan, *Pyrolysis of polyacrylonitrile and related polymers—I. Thermal analysis of polyacrylonitrile*. European Polymer Journal, 1970. **6**(9): p. 1277-1291.
237. Gregory, B., et al., *Dynamic mechanical behavior of continuous multilayer composites*. Polymer Engineering & Science, 1987. **27**(8): p. 568-572.
238. Nielsen, L.E., *Transitions in polymer melts*. Polymer Engineering & Science, 1977. **17**(10): p. 713-714.
239. Nazarenko, S., et al., *Origin of the intermediate damping peak in microlayer composites*. Polymer Engineering & Science, 1995. **35**(21): p. 1682-1687.
240. McLaughlin, K.W., *The influence of microstructure on the dynamic mechanical behavior of polycarbonate/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends*. Polymer Engineering & Science, 1989. **29**(22): p. 1560-1568.
241. Shen, J., J. Li, and S. Guo, *The origin of a new transition in dynamic mechanical spectra of multilayer polymeric composite*. Polymer, 2012. **53**(12): p. 2519-252

## Structuration des mélanges ABS/PC en vue du recyclage des DEEE

### Résumé

La présence de matières plastiques dans les DEEE (déchets des équipements électriques et électroniques) a augmenté de 25% ces cinq dernières années. Avec la mise en place de nouvelles réglementations imposant des objectifs de recyclage élevés et l'augmentation des cours du pétrole, le recyclage des matières plastiques devient plus que jamais d'actualité. Dans ce contexte, tout en travaillant avec des polymères vierges, l'objectif de ce travail est de trouver une voie de valorisation des DEEE par le mélange de polymères. Le travail s'est focalisé sur l'amélioration des propriétés mécaniques des mélanges ABS/PC (70%/30% en masse) en structurant la morphologie de mélanges sous formes allongées (fibres et/ou lamelles). Pour ce faire, des outils spécifiques novateurs (éléments multiplicateurs de couches, filière de coextrusion fibrillaire) sont développés et utilisés. La démarche consiste à structurer d'abord des joncs, qui sont ensuite granulés, puis injectés lors d'une deuxième étape pour fabriquer des éprouvettes. Lorsque des morphologies allongées sont obtenues, des améliorations notables de propriétés (au choc en particulier) sont observées. Le travail termine par l'étude de l'effet sur la structuration et les propriétés finales d'un compatibilisant, l'ABS greffé anhydride maléique, synthétisé par extrusion réactive et rajouté au mélange ABS/PC.

Mots clés : polymères, recyclage, DEEE, mélanges ABS/PC, structuration de morphologies de mélanges, compatibilisation, extrusion réactive

### Résumé en anglais

Plastics in WEEE (Waste of Electric and Electronic Equipments) have increased up to 25% in the last five years. As new regulations are setting up increased recycling objectives and the oil prize is also increasing, plastic recycling is more than never an issue. In this context, while still working on virgin polymers, this work objective is to find a way to valorize the WEEE by the use of polymer blends. This work is focused on the upgrading of mechanical properties of ABS/PC (70%/30% wt%) blends by structuring the morphology of the blends creating elongated shapes (fibers and/or lamellas). To do so, innovative specific tools have been developed and used such as layer-multiplying mixing elements or fibrillar coextrusion dye. The first step of the procedure is to create structured strands of polymers which are then pelletized. Then these pellets are injected in a second step to create specimens. When elongated morphologies are obtained, significant improvements are observed in properties, especially for impact behavior. Finally, this work studies the effect of a compatibilizer on the structuration and the final properties of the blends. The compatibilizer, maleic anhydride grafted ABS, was synthesized through reactive extrusion and added in ABS/PC blends.

Keywords : Polymer, recycling, WEEE, ABS/PC blends, structuration of blend morphology, compatibilization, reactive extrusion