N° d'ordre : 4007

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES PHYSIQUES POUR L'INGENIEUR

Par Marie-Lise BARTHES

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : Mécanique et Ingénierie

Régénération d'ABS et de PC issus de DEEE sous forme d'alliages de polymères techniques ou de nanocomposites

Soutenue le 17 mars 2010

Thèse dirigée par Michel DUMON, Eric LACOSTE et Olivier MANTAUX

Devant la commission d'examen formée de :

M. Yvan CHALAMET	Maître de conférences (HDR), Université J. Monnet, Saint-Etienne	Rapporteur
M. Vincent VERNEY	Chargé de recherche CNRS, Université B. Pascal, Clermont-Ferrand	Rapporteur
M. Olivier CAHUC	Professeur, Université Bordeaux 1	Examinateur
M. Michel DUMON	Professeur, Université Bordeaux 1	Examinateur
M. Eric LACOSTE	Maître de Conférences (HDR), Université Bordeaux 1	Examinateur
M. José-Marie LOPEZ-CUESTA	Professeur, Ecole des Mines d'Alès	Président
M. Olivier MANTAUX	Maître de Conférences, Université Bordeaux 1	Examinateur
M. Ulrich MASCHKE	Directeur de recherche CNRS, Université de Lille 1	Examinateur
Mme Catherine MARIOGE	Ingénieur, ADEME	Invitée

A mon père,

Remerciements

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au Laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux (LGM²B) et a été cofinancé par l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).

Je remercie tout d'abord M. Michel DANIS, directeur du LGM²B, de m'y avoir accueillie et de m'avoir permis d'effectuer mes travaux de recherche au sein du laboratoire.

Ce travail a été encadré par M. Michel DUMON, M. Eric LACOSTE et M. Olivier MANTAUX. Je tiens à leur adresser mes plus sincères remerciements et ma plus grande reconnaissance pour leur encadrement, leurs conseils scientifiques et leur disponibilité malgré leurs nombreuses autres responsabilités.

J'ai pu bénéficier d'une bourse ADEME. Je remercie cet organisme pour avoir accordé le cofinancement de ma thèse. Je tiens à remercier Mme Catherine MARIOGE, ingénieur à l'ADEME, pour avoir suivi l'évolution de mes travaux de recherche.

Je suis honorée que M. Vincent VERNEY et M. Yvan CHALAMET aient accepté d'examiner et de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Mon travail a été réalisé en collaboration avec M. Vincent VERNEY (Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire de Clermont-Ferrand) et parallèlement à un projet ADEME-LGM²B-LPMM-Cooper Menvier pour une partie. Je tiens à remercier V. VERNEY pour ses conseils, pour sa disponibilité et pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire pour effectuer des essais de rhéologie dynamique à l'état fondu.

Je remercie également M. José-Marie LOPEZ-CUESTA qui a accepté la présidence de mon jury de thèse, M. Ulrich MASCHKE et M. Olivier CAHUC d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie la société Ecomicro, qui nous a livré les carters d'ordinateurs, lorsque nous en avions besoin.

Je n'aurai pas pu réaliser tous mes mélanges, effectuer tous les essais et caractérisations sans l'aide précieuse de Matthieu PEDROS et Jean-Marc TALLON. Je les remercie chaleureusement et amicalement pour leur soutien et leurs grandes disponibilités. Merci à Matthieu pour son savoir-faire et ses conseils aussi bien sur le plan scientifique qu'humain.

Je remercie Patrice LŒUILLET, du département Génie Mécanique et Productique (GMP) de l'IUT de Bordeaux, de son aide pour les essais au choc Charpy et les essais de traction.

Mes remerciements vont également à M. Alain GUINAULT, du Conservatoire des Arts et Métiers (CNAM) de Paris, pour avoir réalisé quelques mélanges en extrudeuse bivis.

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.

Pendant ces trois années, j'ai pu m'exercer à l'enseignement dans le cadre de vacations au sein des départements Sciences et Génie des Matériaux (SGM) et Mesures Physiques (MP) de l'IUT Bordeaux 1. Je tiens à remercier le personnel de ces départements pour leur aide. Cette expérience a été très formatrice.

Merci notamment à ceux et celles qui ont su me faire rire dans les moments difficiles, qui m'ont soutenu, qui m'ont aidé dans mon travail, à ces personnes avec qui on lie une amitié certaine. Je commencerai par les personnes qui j'ai côtoyées au quotidien : Stéphane (2), FX, la bande des Matthieu, Fred, Aurélie, Junior, Guillaume, Gaétan, Chan, Jean-Philippe, Reynald, JC, Véro, Germain, Philippe... Je souhaite à Sandrine de connaître autant de bons moments que ceux que j'ai connus dans ce laboratoire et du courage pour la suite de ta thèse.

J'adresse un grand merci à mes amis de longue date, toujours présents par la pensée, les messages d'amitié, d'encouragement et de soutien : Claire, Fred, Lucile, Stéphanie, Koy, Emeline, Maud, Emilie, Hélène, Florent, Marylin, Muriel, Julien, Magali, Alexis, Thomas, Hélène, Fanny, Benoît, Greg, Laudine, Peio, Sandra, Xabi, Marion, Benoît, Aline, Franck, Noelle, David, Fanny, Stéphane, Anaïs, Christine, Manu...

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer toute ma famille, et particulièrement ceux qui me sont très chers : ma mère, mon frère, Koy et Franck. Je leur dois énormément. Je tiens à leur dire ma profonde affection. Mon père a toujours été présent dans mes pensées au cours de ces dernières années. Enfin, Franck. Merci pour ton soutien quotidien et ta patience... Tu m'as permis de persévérer et de continuer dans ces études de doctorat.

L'exercice de remerciements est une chose difficile et j'ai du oublier de citer des personnes qui de près ou de loin ont contribué à ce que ces travaux de recherche aboutissent. Merci.

Titre

Régénération d'ABS et de PC issus de DEEE sous forme d'alliages de polymères techniques ou de nanocomposites

Résumé

Les DEEE constituent un volume important de déchets dont le constituant majoritaire est l'ABS. C'est pour cela que nous avons travaillé principalement avec des polymères provenant d'un gisement réel (carters d'ordinateurs). Puis, des mélanges ABS/PC ont été élaborés (le PC étant un des constituants d'un gisement de carters), dans le but d'obtenir un matériau avec une résilience au moins équivalente à celle d'un ABS neuf.

Même si l'ABS a montré une bonne aptitude à être recyclé seul, après vieillissement et recyclage, sa résilience connaît une chute due à la dégradation de la phase élastomère et à la présence d'ignifugeants. Il est important pour le recyclage de l'ABS et de ses mélanges de séparer les polymères ignifugés de ceux qui ne le sont pas. La voie mélange pour le recyclage de l'ABS par l'ajout de PC a l'avantage de simplifier le tri et de recycler un maximum des polymères présents dans les DEEE. Nous avons tout d'abord réalisé des mélanges ABS/PC neufs pour bénéficier d'une mise en œuvre et d'une composition optimales. L'influence des paramètres du procédé de recyclage (température et vis d'extrusion) et des propriétés des matériaux (taux et viscosité du PC, retardateurs de flamme de l'ABS) sur les propriétés du mélange a été étudiée. Nous avons effectué essentiellement des essais de résistance au choc Charpy et des études morphologiques. Les résultats ont montré qu'une morphologie fibrillaire ou co-continue est favorable à la meilleure résilience des mélanges ABS/PC. Nous avons obtenu pour des mélanges neufs $ABS_{neuf\ FR}/PC_{neuf}$ réalisés avec 70% d'ABS une résilience supérieure à celle de l'ABS neuf. Mais, à composition égale, ce résultat n'a pas été atteint pour les mélanges majoritaires en ABS recyclé.

Souhaitant réaliser des mélanges performants majoritaires en ABS recyclé, la compatibilisation semble nécessaire. Un mélange recyclé majoritaire en ABS, compatibilisé avec du PP-g-MA, est montré plus résilient que l'ABS neuf seul. Toutefois, les compatibilisants ont une efficacité limitée lorsqu'ils sont en présence de retardateurs de flamme ou soumis à un temps de séjour élevé dans la presse à injecter. Des nanocharges minérales (montmorillonites), ajoutées en faible quantité, fragilisent toujours et rigidifient les mélanges recyclés ABS/PC, contrairement à ce que l'on voulait tenter de réaliser.

Mots Clés

Polymères, recyclage, ABS, polycarbonate (PC), mélanges de polymères, DEEE, résilience, morphologie, retardateurs de flamme (FR), montmorillonite, compatibilisation.

Title

Regeneration of ABS and PC from WEEE as engineering polymer blends or nanocomposites

Abstract

WEEE constitute a huge waste volume in which ABS is the major component. So, we focused on polymers from a real deposit (casing of computers); such a deposit contains ABS, PC, PS, ABS-PC. In a first step, recycling of aged ABS was studied. The decrease in the C=C content induces an impact strength drop. Nevertheless, ABS proved to be recyclable given that optimized processing conditions are found. The role of flame retardants was shown to be crucial on the recyclability. Separating polymers with or without flame retardants is the key point of the ABS recycling. However, recycled aged ABS do not recover the impact strength of neat virgin ABS. Then, ABS/PC blends were elaborated in order to obtain a material with an impact strength at least equivalent to the neat ABS. The use of ABS/PC blends for this recycling facilitates the sorting and the utilization of most of WEEE polymers. We first made ABS/PC blends from virgin polymers to have optimal processability and composition. Performing Charpy impact strength tests and morphological studies allowed to evaluate the influence of recycling process parameters (temperature and screw extrusion) and material properties (rate and viscosity of PC and ABS flame retardants). Experimental results indicate that the impact strength of the ABS/PC blends is higher when the morphology is fibrillar or co-continuous. We obtained ABS $_{virgin\ FR}$/PC $_{virgin}$ blends (70/30) with an impact strength greater than the neat ABS. But, with equal composition, this result was not reached for the blends. So to achieve reliable blends rich in recycled ABS, compatibilisation is necessary. Recycled ABS/PC blends compatibilised with PP-g-MA is more resilient than the ABS. However, the compatibilising agents have a limited efficiency when they are used in the presence of flame retardants or subjected to a high residence time. Finally, nanoclays were attemptively used as both FR and compatibiliser. Tough they proved uneffective in the very first experiments carried out (the choice of clay need to be optimized).

Key words

Polymer, recycling, ABS, polycarbonate, polymer blends, WEEE, impact strength, morphology, flame retardant, nanoclays, compatibilisation.

Cette thèse a été préparée au Laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux de Bordeaux (LGM²B) - IUT de Bordeaux – 15 rue de Naudet 33175 Gradignan.

Table des matières

Nomenclature **19**

Introduction générale **21**

Chapitre 1 **27**

CONTEXTE ET OBJECTIFS

I.1 Contexte du recyclage des Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE) 30

I.1.1 Quelques définitions... 30

I.1.1.1 La valorisation matière 30

I.1.1.2 Valorisation énergétique 31

I.1.2 Aspects législatifs relatifs aux DEEE 31

I.1.3 Etat de l'art du recyclage des matières plastiques dans leur ensemble en Europe 35

I.1.3.1 Recyclage des matières plastiques 35

I.1.3.2 Recyclage des matières plastiques en Europe 36

I.1.3.3 Recyclage des matières plastiques en France 41

I.2 Gisement des DEEE en France 44

I.2.1 Composition et évolutions 44

I.2.1.1 Flux de DEEE 44

I.2.1.2 Composition 47

I.2.1.3 Valorisation des matières plastiques issues des DEEE 48

I.2.1.4 Cas des matières plastiques étudiées au cours de ce travail 49

I.2.2 Démantèlement, décontamination, tri des matières et procédé de recyclage 49

I.2.2.1 Démantèlement des équipements 49

I.2.2.2 Décontamination des équipements 50

I.2.2.3 Tri par matières 51

I.2.2.4 Procédé de recyclage choisi 52

I.2.3 Matériaux ciblés en vue du recyclage 54

I.3 Objectifs du recyclage de l'ABS et du PC en mélanges 54

I.3.1 Intérêt commercial de l'ABS/PC 54

I.3.2 Intérêt scientifique / technologique et objectifs de l'étude 56

I.4 Conclusion du chapitre 1 58

Chapitre 2 **61**

RECYCLAGE MONOMATIERE ABS ET PC

II.1 Rappels et généralités bibliographiques sur le terpolymère ABS..... 63

II.1.1 Synthèse et structure du poly (Acrylonitrile-Butadiene-Styrène) (ABS)..... 63

II.1.1.1 Synthèse de l'ABS..... 63

II.1.1.2 Microstructure de l'ABS..... 64

II.1.2 Mises en œuvre de l'ABS..... 64

II.1.3 Caractéristiques mécaniques et physicochimiques de l'ABS..... 65

II.1.3.1 Propriétés physiques..... 65

II.1.3.2 Propriétés chimiques..... 70

II.1.4 L'ABS dans les mélanges de polymères..... 71

II.1.4.1 Mélange ABS – PA6..... 72

II.1.4.2 Mélange ABS – PBT..... 73

II.1.4.3 Mélange ABS – PET..... 73

II.1.4.4 Conclusion sur les mélanges contenant de l'ABS..... 74

II.2 Résultats sur le recyclage de l'ABS..... 75

II.2.1 Rappels bibliographiques sur le recyclage de l'ABS..... 75

II.2.2 Matériaux utilisés dans notre étude..... 76

II.2.3 Résultats : Propriétés d'ABS issu d'un produit en fin de vie..... 77

II.2.3.1 Vieillissement et dégradation de l'ABS issu de déchets réels..... 77

II.2.3.2 Evolution des propriétés mécaniques (traction, résilience) après recyclage mécanique..... 79

II.2.3.3 Optimisation de la mise en œuvre par extrusion de l'ABS issu de produits vieillis..... 81

II.2.4 Conclusion sur le recyclage de l'ABS par extrusion..... 86

II.3 Rappels bibliographiques sur les propriétés et le recyclage du polycarbonate (PC)..... 87

II.3.1 Propriétés d'usage du PC..... 87

II.3.1.1 Synthèse..... 87

II.3.1.2 Mise en œuvre du polycarbonate..... 88

II.3.1.3 Propriétés physiques..... 88

II.3.1.4 Propriétés chimiques..... 90

II.3.1.5 Grades..... 91

II.3.1.6 Le PC dans les mélanges de polymères..... 91

II.3.2 Dégradation, vieillissement et recyclage du PC..... 95

II.3.2.1 Dégradation et vieillissement..... 95

II.3.2.2 Recyclage du PC..... 96

II.3.3 Gisements de PC à recycler..... 96

II.4 Résultats sur l'évolution de la rhéologie des polymères ABS et PC au cours du recyclage..... 97

II.4.1 Essais de rhéologie dynamique à l'état fondu..... 97

II.4.2 Appareillage et manipulations..... 98

II.4.3 Comparaison des propriétés rhéologiques de l'ABS neuf et de l'ABS recyclé 100
II.4.3.1 Rappels bibliographiques sur les propriétés rhéologiques de l'ABS 100
II.4.3.2 Résultats sur les propriétés rhéologiques de l'ABS 101
II.4.4 Comparaison des propriétés rhéologiques du PC et du PC recyclé 107
II.4.4.1 Rappels bibliographiques sur les propriétés rhéologiques du PC 107
II.4.4.2 Résultats sur les propriétés rhéologiques du PC 108
II.4.5 Conclusion sur les propriétés rhéologiques des ABS et des PC 109
II.5 Conclusion du chapitre 2 110

Chapitre 3 113

RECYCLAGE BI-MATIERES ABS/PC

III.1 Généralités sur la miscibilité et la morphologie de mélanges de polymères 115
III.1.1 Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères 115
III.1.2 Morphologies de mélanges de polymères 119
III.1.2.1 Notions de coalescence et de rupture de gouttes 120
III.1.2.2 Paramètres influençant la morphologie 124
III.1.2.3 Morphologies particulières 128
III.1.3 Conclusion sur la miscibilité et la morphologie de mélanges de polymères 129
III.2 Bibliographie sur les mélanges ABS/PC 130
III.2.1 Miscibilité des mélanges ABS/PC 130
III.2.2 Morphologie des mélanges ABS/PC 134
III.2.2.1 Influence de la composition sur la morphologie 134
III.2.2.2 Influence de la viscosité des composants du mélange ABS/PC 135
III.2.2.3 Influence de la mise en œuvre sur la morphologie 135
III.2.2.4 Conclusion sur la morphologie des mélanges ABS/PC 138
III.2.3 Comportement rhéologique 138
III.2.4 Propriétés mécaniques des mélanges ABS/PC : résilience et propriétés en traction 142
III.2.4.1 Notion de transition ductile-fragile 142
III.2.4.2 Résilience des mélanges ABS/PC 144
III.2.4.3 Propriétés mécaniques en traction de mélanges ABS/PC 153
III.2.4.4 Influence des additifs sur les propriétés mécaniques de mélanges ABS/PC 156
III.2.4.5 Conclusion sur les propriétés mécaniques des mélanges ABS/PC 157
III.2.5 Recyclage de l'ABS/PC et évolution des propriétés 158
III.2.5.1 Dégradation des ABS et PC recyclés 158
III.2.5.2 Propriétés mécaniques de mélanges ABS/PC recyclés 160
III.2.6 Conclusion sur la bibliographie des mélanges ABS/PC 161
III.3 Résultats : étude des propriétés de mélanges ABS_{neuf}/PC_{neuf} réalisés par extrusion 163
III.3.1 Matériaux et techniques utilisés 163

III.3.1.1 Matériaux utilisés 163
III.3.1.2 Elaboration des mélanges à partir de polymères commerciaux neufs et essais de caractérisation 163
III.3.2 Evolution de la morphologie entre les étapes d'extrusion et d'injection 164
III.3.3 Influence des conditions de malaxage sur la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges 169
III.3.3.1 Nature du type d'extrusion 169
III.3.3.2 Optimisation de la température d'extrusion des mélanges 172
III.3.4 Influence du pourcentage de PC et résilience optimale 177
III.3.4.1 Résistance au choc et taux de PC 177
III.3.4.2 Morphologie 178
III.3.4.3 Comportements rhéologiques de mélanges ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ 178
III.3.4.4 Interprétation 180
III.3.5 Influence de la viscosité du PC sur la résilience et la morphologie de mélanges ABS/PC 180
III.3.5.1 Résistance au choc 180
III.3.5.2 Comparaison des morphologies et viscosités des PC 181
III.3.5.3 Interprétation 182
III.3.6 Influence des additifs de l'ABS sur la résilience et la morphologie de mélanges ABS $_{\text{neuf}}$/PC $_{\text{neuf}}$ 182
III.3.6.1 Résistance au choc et présence de FR 182
III.3.6.2 Morphologie et additifs de l'ABS (FR) 183
III.3.6.3 Interprétation 184
III.3.7 Conclusion sur les mélanges ABS $_{\text{neuf}}$/PC $_{\text{neuf}}$ 185
III.4 Résultats : études des propriétés de mélanges ABS $_{\text{recyclé}}$/PC réalisés par extrusion 187
III.4.1 Influence de la qualité de l'ABS $_{\text{recyclé}}$ sur les mélanges ABS $_{\text{recyclé}}$/PC $_{\text{neuf}}$ 187
III.4.1.1 Conditions de mise en œuvre 187
III.4.1.2 Résistance au choc de mélanges ABS $_{\text{recyclé}}$/PC $_{\text{neuf}}$ 187
III.4.1.3 Morphologie de mélanges ABS $_{\text{recyclé}}$/PC $_{\text{neuf}}$ 188
III.4.1.4 Interprétation 190
III.4.2 Influence du vieillissement et du recyclage sur la qualité des mélanges recyclés ABS $_{\text{recyclé}}$/PC $_{\text{recyclé}}$ 190
III.4.2.1 Résistance au choc de mélanges recyclés ABS $_{\text{recyclé}}$/PC $_{\text{recyclé}}$ 191
III.4.2.2 Morphologie de mélanges recyclés ABS $_{\text{recyclé}}$/PC $_{\text{recyclé}}$ 191
III.4.2.3 Interprétation 191
III.4.3 Conclusion sur les mélanges ABS $_{\text{recyclé}}$/PC $_{\text{neuf ou recyclé}}$ 191
III.5 Conclusion du chapitre 3 193

Chapitre 4 **195**

COMPATIBILISATION ORGANIQUE ET NANOCHARGES MINERALES

IV.1 Comment augmenter la résilience d'un polymère ou d'un mélange de polymères par l'ajout d'un additif ? 197
IV.1.1 Introduction d'élastomères 197

IV.1.1.1 Cavitation de particules d'élastomères 197
IV.1.1.2 Comportement de la matrice 197
IV.1.1.3 Exemples de polymères thermoplastiques renforcés par des élastomères 199
IV.1.2 Introduction de particules « core-shell » 200
IV.1.3 Introduction de compatibilisants organiques 201
IV.1.3.1 Définition 201
IV.1.3.2 Morphologie et compatibilisants 201
IV.1.3.3 Propriétés mécaniques et compatibilisants 203
IV.2 Bibliographie sur la compatibilisation organique de mélanges ABS / PC 204
IV.2.1 Bibliographie sur la compatibilisation de mélanges ABS $_{neuf}$ / PC $_{neuf}$ 204
IV.2.1.1 Résistance au choc et stabilisants des mélanges ABS/PC 204
IV.2.1.2 Morphologie des mélanges ABS/PC compatibilisés 208
IV.2.2 Bibliographie sur la compatibilisation de mélanges recyclés ABS $_{recyclé}$ / PC $_{recyclé}$ 209
IV.2.2.1 Mélanges recyclés majoritaires en ABS 209
IV.2.2.2 Mélanges recyclés majoritaires en PC 210
IV.2.3 Conclusion sur la bibliographie de mélanges ABS / PC compatibilisés 211
IV.3 Résultats expérimentaux sur la réalisation de mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf}$ compatibilisés 212
IV.3.1 Choix des matériaux et conditions de mise en œuvre 212
IV.3.1.1 Choix des compatibilisants 212
IV.3.1.2 Conditions de mise en œuvre des mélanges recyclés compatibilisés 212
IV.3.2 Influence du type de compatibilisant sur les mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ MF}$ 212
IV.3.2.1 Caractérisation de l'effet compatibilisant 212
IV.3.2.2 Résistance au choc de mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ MF}$ compatibilisés 213
IV.3.2.3 Morphologie des mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ MF}$ compatibilisés 214
IV.3.2.4 Interprétation des résultats sur l'influence des compatibilisants 214
IV.3.3 Influence du temps de séjour sur les mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ MF}$ compatibilisés 215
IV.3.3.1 Influence du temps de séjour sur la résilience des mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ MF}$ compatibilisés 215
IV.3.3.2 Influence du temps de séjour sur la morphologie de mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ MF}$ compatibilisés 217
IV.3.3.3 Interprétation des résultats sur l'influence du temps de séjour 221
IV.3.4 Influence du pourcentage de PP-g-MA sur les mélanges ABS $_{recyclé}$ /PC $_{neuf}$ (70/30) 224
IV.3.4.1 Résistance au choc de mélanges ABS $_{recyclé}$ /PC $_{neuf}$ (70/30)/PP-g-MA 224
IV.3.4.2 Morphologie de mélanges ABS $_{recyclé}$ /PC $_{neuf}$ (70/30)/PP-g-MA 224
IV.3.4.3 Propriétés mécaniques en traction de mélanges ABS $_{recyclé}$ /PC $_{neuf}$ (70/30)/PP-g-MA 226
IV.3.4.4 Interprétation sur les résultats portant sur le taux de PP-g-MA dans les mélanges ABS/PC 228
IV.3.5 Conclusion sur la compatibilisation organique de mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf}$ 229
IV.4 Bibliographie sur les nanocharges minérales 230
IV.4.1 Généralités sur les nanocharges minérales 230
IV.4.2 Présentation d'une montmorillonite (MMT) 230
IV.4.2.1 Structure des montmorillonites (MMT) 230
IV.4.2.2 Modifications chimiques des montmorillonites 231
IV.4.2.3 Caractéristiques physiques du nanocomposite 234
IV.4.3 Mélanges ABS et/ou PC – montmorillonite (MMT) 237
IV.4.3.1 SAN/MMT – ABS/MMT 237

IV.4.3.2 PC/MMT 239
IV.4.3.3 ABS/PC/MMT 239
IV.4.4 Conclusion sur la bibliographie des mélanges ABS/PC/MMT 240
IV.5 Résultats expérimentaux sur la réalisation de mélanges $ABS_{recyclé}/PC_{neuf}$/MMT 241
IV.5.1 Choix des matériaux et mise en œuvre 241
IV.5.1.1 Choix des nanocharges 241
IV.5.1.2 Conditions de mise en œuvre des mélanges ABS/PC/MMT 241
IV.5.2 Résistance au choc des mélanges ABS/PC/MMT 241
IV.5.3 Propriétés mécaniques en traction des mélanges ABS/PC/MMT 242
IV.5.4 Propriétés au feu des mélanges ABS / PC / MMT 243
IV.5.5 Conclusion sur l'étude de l'influence de nanocharges sur les mélanges $ABS_{recyclé}$/ PC_{neuf} 244
IV.6 Conclusion du chapitre 4 245

Conclusion générale 247

Bibliographie 253

ANNEXES 269

Annexe 1 : Essais de réaction au feu 271

Annexe 2 : Résultats obtenus en Analyse X 275

Annexe 3 : Résistance au choc 277

Annexe 4 : Résultats obtenus en GPC 281

Annexe 5 : Résultats obtenus en DSC 287

Nomenclature

ABS : Acrylonitrile-Butadiène-Styrène

ABS-g-MA : Anhydride Maléique greffé à l'ABS

AED ou DSC : Analyse Enthalpique Différentielle ou Differential Scanning Calorimetry

AN : Acrylonitrile

ATG : Analyse thermogravimétrique

CFC : Chlorofluorocarbure

DEEE : Déchets d'équipements électriques et électroniques

EEE : Equipements électriques et électroniques

FR : Flame Retardant

IRTF ou FTIR : Infrarouge à transformée de Fourier

GEM F: Gros électroménager froid

GEM HF: Gros électroménager hors froid

GPC ou SEC : Chromatographie par perméation de gel ou chromatographie d'exclusion stérique

HC : Hydrocarbure

HF : Haute fluidité

HI : High impact

IOL ou LOI : Indice limite d'oxygène

LCST: Lower Critical Solution Temperature

MBS : Méthyle méthacrylate butadiène styrène

MEB : Microscope électronique à balayage

MF : Moyenne fluidité

MMT: Montmorillonite

MVR : Melt Flow Volume

PA6 : Polyamide 6

PAM : Petits appareils en mélange

PB : Polybutadiène

PBB : Polybromobiphényle

PBDE : Polybromodiphényléther

PBT : Polybutylène térephtalate

PC : Polycarbonate

PCB : Polychlorobiphényle

PET : Polyéthylène térephtalate

PI : Polyisoprène

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle

POM : Polyoxyméthylène

PP : Polypropylène

PP-g-MA : Polypropylène-greffé-anhydride maléïque

PS : Polystyrène

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

PU : Polyuréthane

PVC : Polychlorure de vinyle

REACH : Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances

RMN : Résonance magnétique nucléaire

ROHS: Restriction of the use of hazardous substances

SAN : Styrène-acrylonitrile

SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles

SB : Styrène-butadiène

SBS : Styrène butadiène styrène

SBS : Styrène-butadiène-styrène

SMA : Styrène-anhydride maléïque

T_{df} : Température de transition ductile-fragile

TFC : Température de fléchissement sous charge

T_g : Température de transition vitreuse

UCST: Upper Critical Solution Temperature

VHU : Véhicules hors d'usage

WAXD : Diffraction des rayons X aux grands angles

Introduction

Générale

Introduction générale

A notre époque, les prises en compte de l'environnement et de l'impact de l'activité humaine sur celui-ci sont grandissantes. Elles mettent en avant le besoin et l'urgence de protéger notre cadre de vie. L'Union Européenne est ainsi à l'origine de nombreuses directives concernant la protection de l'environnement.

Les évolutions technologiques et industrielles de ces six dernières décennies, améliorant nettement la qualité de vie pour nombre d'entre nous, sont à l'origine d'une consommation croissante de produits et donc d'un renouvellement constant de matériels hors d'usage ou considérés comme obsolètes. Ces progrès sont consommateurs de ressources naturelles non renouvelables et donc limitées. Ils génèrent des déchets en quantité croissante, pouvant être des sources de pollution.

Des mesures réglementaires ont ainsi été prises pour réduire les risques de pollution et l'utilisation des ressources naturelles, en termes de conception, de fabrication, d'utilisation de produits et de gestion de déchets. Parmi ces mesures, figurent les deux directives DEEE et ROHS. La directive DEEE concerne les Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques et leur gestion, la directive ROHS la restriction de l'usage de substances dangereuses.

Les DEEE représentent 1,26 millions de tonnes en France, avec une augmentation annuelle estimée entre 3 et 5% selon l'ADEME. Ils sont constitués de différents matériaux, parmi lesquels les matières plastiques sont peu ou pas valorisées.

Parmi les polymères présents dans les DEEE, nous trouvons en majorité l'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) et le PS (polystyrène). De plus, le PC (polycarbonate) et le mélange ABS/PC sont de plus en plus utilisés dans les équipements électriques et électroniques.

Les mélanges de polymères ont tout d'abord été développés pour répondre à des exigences techniques auxquelles les polymères purs n'étaient pas adaptés. La réalisation de mélanges à partir de polymères existants est moins coûteuse que la mise au point d'un nouveau polymère. De plus, les procédés sont en général assez simples (extrusion, mélangeur interne, injection,...).

Les mélanges de polymères sont intéressants car leurs propriétés dépendent des polymères parents, propriétés que l'on peut donc faire varier avec la composition du mélange.

Il faut toutefois préciser que la réalisation de ces mélanges peut s'avérer complexe. En effet, peu de polymères sont totalement miscibles. Aujourd'hui, nous savons que des polymères partiellement miscibles peuvent fournir d'excellentes propriétés de mélange, dues à une synergie particulière entre ces polymères. Ces propriétés dépendront alors de l'état de dispersion de la phase minoritaire et de l'interface entre les composants.

Afin de valoriser un maximum de ce gisement, le recyclage mécanique nous semble le plus adapté pour le traitement de ces polymères pour deux raisons :

- nous pouvons envisager le recyclage en mélanges, ce qui ne nécessite pas de séparation complète des polymères et donc la gestion du tri est simplifiée ;
- ce type de recyclage semble plus respectueux de l'environnement par rapport au recyclage chimique et à l'incinération.

Le recyclage par la voie des mélanges peut répondre à des exigences en termes de diminution du volume des déchets, de facilité de mise en œuvre, d'amélioration de propriétés ou de diminution des coûts.

Nos travaux se sont focalisés sur l'étude des propriétés de l'ABS en raison de sa forte proportion dans le gisement des DEEE, et du mélange ABS/PC, en quantité croissante dans les équipements électriques et électroniques. Nous avons choisi de travailler avec des thermoplastiques vieillis, recyclés, et *non modèles* en nous appuyant sur un gisement réel constitué de carters d'ordinateurs usagés.

Le premier chapitre est consacré à la présentation du contexte du recyclage des DEEE et des matières plastiques présentes dans les gisements. De plus, nous y présentons les objectifs scientifiques et technologiques de nos travaux de recherche.

Le chapitre 2 traite du recyclage mono-matière de l'ABS et du PC. Afin de mieux connaître les polymères parents de nos futurs mélanges (ABS et PC), nous nous sommes intéressés au comportement et aux propriétés des ABS neuf et recyclé d'une part, et à ceux des PC neuf et recyclé d'autre part. Parmi les propriétés mécaniques caractérisées (traction, résilience), seule la résilience connaît une chute due à une dégradation de l'ABS. Nous proposons alors un procédé de recyclage optimisé pour limiter la fragilisation de l'ABS.

Le chapitre 3 concerne la réalisation de mélanges ABS/PC pour pallier la diminution de la résistance au choc de l'ABS. L'objectif est de mettre en œuvre des matériaux recyclés avec des propriétés au choc proches de celles de l'ABS neuf. Ce choix apporte un éclairage technologique complémentaire aux classiques études sur le recyclage des polymères. Nous souhaitons respecter la proportion des polymères présents dans le gisement des DEEE en réalisant des mélanges majoritaires en ABS. Une étude bibliographique traite des mélanges de polymères en général, puis plus particulièrement des mélanges ABS/PC. La partie expérimentale a été faite en deux étapes. Tout d'abord, nous abordons des mélanges ABS/PC réalisés avec des ABS neufs et des PC neufs afin de déterminer les paramètres de mise en œuvre et de composition optimaux. Puis, nous réalisons les mélanges ABS/PC à base d'ABS recyclés en nous intéressant tout particulièrement à la morphologie des mélanges et à leur caractérisation mécanique.

Les résultats obtenus avec les mélanges recyclés ont montré la nécessité de les compatibiliser. La compatibilisation fait l'objet du chapitre 4. Cette section est composée de deux parties : une première est consacrée à la compatibilisation organique et l'autre à l'introduction de nanocharges minérales. Comme dans les autres chapitres, des synthèses bibliographiques y sont exposées. L'objectif ici est de développer des mélanges ayant une morphologie stable et une résilience optimisée.

Chapitre 1

Contexte et objectifs

La production d'équipements électriques et électroniques connaît une croissance importante, entraînant ainsi une augmentation des Déchets des Equipements Electriques et Electroniques (DEEE).

Les DEEE définis par l'ADEME, comprennent des produits *blancs* (électroménagers), des produits *bruns* (télévision, vidéo, radio, Hi-fi) et des produits *gris* (bureautique, informatique). Ces équipements, lorsqu'ils sont hors service, constituent un gisement important de déchets. Selon les équipements, ils contiennent :

- des métaux ferreux et non ferreux ;
- des matériaux inertes : verre (hors tube cathodique), bois,… ;
- des matières plastiques contenant ou non des retardateurs de flamme halogénés.

Il existe cinq flux de collecte des DEEE ménagers :

- *Gros Électroménager Froid* (GEM F) : réfrigérateur, congélateur… Ils sont constitués de composants particuliers qui nécessitent un traitement adapté ;
- *Gros Électroménager Hors Froid* (GEM HF) : lave-vaisselle, cuisinière, four, four à micro-ondes, plaques de cuisson, machine à laver, système de climatisation... ;
- *Petits Appareils en Mélange* (PAM) : tous les petits appareils comportant des composants électriques ou électroniques, que nous utilisons pour nos loisirs, le bricolage, le jardinage, la cuisine, la toilette, les tâches ménagères, la communication, le travail... ;
- *Écrans et Moniteurs* : écrans de télévision et écrans d'ordinateur (cathodiques ou plats) ;
- *Lampes.*

Les matières constituant ces produits étaient jusqu'à récemment enfouies ou incinérées, après une valorisation mineure des métaux. Or, ces déchets contiennent des produits toxiques, tels que des retardateurs de flamme halogénés, du mercure, pouvant être source de pollution. Ainsi au niveau européen, des directives ont été adoptées pour lutter contre l'accumulation et l'augmentation de ces déchets. Un moyen pour limiter l'enfouissement ou l'incinération est le recyclage de ces équipements. C'est donc dans ce cadre général que se place notre étude.

Ce premier chapitre permettra de définir le contexte dans lequel notre travail de recherche s'effectue. Tout d'abord les aspects législatifs concernant les DEEE et leur gisement sont présentés. Ensuite, nous décrirons les objectifs détaillés et les motivations de notre étude.

I.1 Contexte du recyclage des Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE)

I.1.1 Quelques définitions...

La valorisation recouvre toute action qui permet l'utilisation de déchets comme source de matières premières (matières premières secondaires - MPS) et/ou comme source d'énergie (chaleur, biogaz).

La directive n°75/442/CEE du 15 juillet 1975 relative aux déchets fait la distinction entre la valorisation matière et la valorisation énergétique.

I.1.1.1 La valorisation matière

La valorisation matière comprend tous les traitements des déchets visant à obtenir des matières premières secondaires : le réemploi, la réutilisation, la régénération, le recyclage et la valorisation organique.

Les termes qui suivent sont définis par l'ADEME et/ou par l'AREC (Agence Régionale D'Evaluation Environnement et Climat).

I.1.1.1.1 Réemploi

Le réemploi est une opération par laquelle un bien usagé, conçu et fabriqué pour un usage particulier, est utilisé pour le même usage ou un usage différent.

I.1.1.1.2 Réutilisation

La réutilisation concerne les opérations par lesquelles les composants hors d'usage servent au même usage que celui pour lequel ils ont été conçus. La réutilisation couvre donc la remise sur le marché des pièces démontées par les démolisseurs et la rénovation de pièces (exemple : emballages consignés (palettes, bidons)).

I.1.1.1.3 Régénération

La régénération est un procédé, en général physique ou chimique, ayant pour but de redonner à un déchet les caractéristiques qui permettent de le réutiliser comme matière première (exemples : papier recyclé et régénéré par le désencrage).

I.1.1.1.4 Recyclage

Le recyclage d'un déchet consiste à réintroduire l'un des matériaux le constituant dans le cycle de production en remplacement total ou partiel d'une matière première vierge. Le recyclage se distingue de la réutilisation parce qu'il est nécessaire que la matière subisse un nouveau traitement.

I.1.1.1.5 Valorisation organique

La valorisation organique met en œuvre des fermentations grâce à l'action d'organismes vivants. On distingue deux modes de valorisation organique : la méthanisation et le compostage :

- Méthanisation : traitement biologique par voie anaérobie de matières fermentescibles produisant du biogaz (pouvant servir de combustible) et un digestat.
- Compostage : procédé de traitement biologique aérobie de matières fermentescibles dans des conditions contrôlées. Le compostage permet d'obtenir un amendement organique relativement riche en composés humiques, le compost.

Cependant, ce mode de valorisation concerne rarement les matières plastiques synthétiques.

I.1.1.2 Valorisation énergétique

La valorisation énergétique est un mode d'exploitation par traitement thermique des déchets non recyclables, ayant pour objectif de récupérer une partie de leur contenu énergétique.

I.1.2 Aspects législatifs relatifs aux DEEE

Le recyclage des DEEE a connu trois étapes de développement depuis les années 1970 [ZHA 00] :

- à la fin des années 1970, pour des raisons économiques : les équipements contenant des quantités importantes de métaux précieux étaient les premiers à être recyclés ;
- au début des années 1990, pour des raisons environnementales : les équipements en fin de vie contenaient une large proportion de matières plastiques avec des retardateurs de flamme bromés, et une grande quantité de tubes cathodiques contenant du plomb ;
- dans les années 2000, avec la croissance de l'industrie de l'électronique et la prise de conscience environnementale, la recyclabilité des matériaux contenus dans les DEEE est prise en compte dès la conception, pour le démantèlement des équipements et/ou le recyclage (par exemple : équipements électroniques dépourvus d'halogènes).

La Communauté Européenne a désigné certaines priorités aux flux des déchets, dont les DEEE en 1991. L'analyse politique comprend trois critères [COO 00 – WID 05] :

- le critère *environnemental* comprend la réduction de l'impact de la consommation et la participation à un développement durable ;
- le niveau *économique* fait part de l'investissement et du bénéfice dus à la gestion des déchets (taxes, emplois générés, marché de matières premières secondaires, motivation financière pour l'éco-conception, etc) ;
- le niveau *social* prend en compte les considérations éthiques et pratiques du rôle des individus et de la collectivité pour les déchets ménagers et industriels.

Les Equipements Electriques et Electroniques (EEE) mis sur le marché français en 2007 représentent 1,6 millions de tonnes, dont 87% sont à usage ménager et 13% à usage professionnel. Cette filière est un marché en expansion dû à de fortes croissances de consommation : entre 2006 et 2007, il y a eu une augmentation de 18,6% pour les équipements informatiques ménagers, et 17,5% pour les appareils d'émission et de transmission [GIE 09 a].

L'étude faite pour l'ADEME, couvrant la période 1998-2007 [GIE 09a], a permis d'estimer le gisement des déchets DEEE à 1,26 millions de tonnes en 2007. Au niveau Européen, le flux de ces déchets a un taux de croissance de 3 à 5% par an [PAS 06 b]. Seulement 173000 tonnes de DEEE ont été collectées en 2007 en vue d'un traitement, ce qui représente environ 14% du gisement [GIE 09a].

Afin d'augmenter ce chiffre, la directive européenne 2002/96/CE du 27 janvier 2003, relative aux DEEE porte sur la collecte sélective et le traitement de produits en fin de vie et de déchets de fabrication. Elle a pour objectif de collecter 4 Kg / an / habitant des DEEE des ménages.

Cette directive s'applique à tous les équipements électriques et électroniques appartenant à ces catégories :

- 1/ Gros appareils électroménagers ;
- 2/ Petits appareils électroménagers ;
- 3/ Equipements informatiques et de télécommunications ;
- 4/ Matériel grand public ;
- 5/ Matériel d'éclairage ;
- 6/ Outils électriques et électroniques ;
- 7/ Jouets, équipements de loisir et de sport ;
- 8/ Dispositifs médicaux ;
- 9/ Instruments de surveillance et de contrôle ;
- 10/ Distributeurs automatiques (boissons, billets,...).

La directive européenne 2002/95/CE ROHS du 27 janvier 2003 (Restriction of the use Of Hazardous Substances) porte sur la restriction de l'utilisation de substances dangereuses dans les EEE.

Elle réglemente l'usage de six substances : le plomb (Pb), le mercure (Hg), le chrome hexavalent (Cr VI), le cadmium (Cd), les polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE). Les substances doivent se trouver à une concentration maximale dans les équipements : 0.1% par unité de poids du matériau pour le plomb, le mercure, le chrome hexavalent, le PBB et le PBDE, et 0.01% pour le cadmium. D'autre part, les pièces en plastiques contenant des produits bromés devront être traitées à part [TAN 05 – ZHA 00 – LEH 03].

Le décret n°2005-829 du 20 juillet 2005 transpose à la loi française les deux directives européennes 2002/96/CE et 2002/95/CE. Ce décret a pour objectif de favoriser la valorisation des DEEE et d'éviter la dispersion des substances dangereuses qu'ils contiennent. Il interdit ainsi l'enfouissement ou l'incinération de ces matières. Tous les Equipements Electriques et Electroniques doivent être conçus et fabriqués de manière à ce qu'ils soient facilement démantelés et recyclés. Depuis le 13 août 2005, les producteurs (fabricants, vendeurs, revendeurs et importateurs) de ce type d'équipement doivent prendre en charge la collecte des DEEE (organisation et financement) [GOT 06].

Or, pour chaque catégorie de DEEE, un objectif en termes de réutilisation et de recyclage matière est fixé par la directive DEEE :

- 75% pour les gros appareils ménagers et les distributeurs automatiques ;
- 65% pour les équipements informatiques et de télécommunication ;
- 50% pour les petits appareils, matériel d'éclairage, outils électriques et électroniques, jouets et équipements de loisir, dispositifs médicaux, instruments de contrôle et de surveillance ;
- 80% pour les lampes d'éclairage.

La récupération et le démontage des DEEE génèrent un flux de matières secondaires susceptibles d'être incorporées dans la fabrication de nouveaux produits (métaux ferreux, métaux non ferreux, métaux précieux) (figure 1). La récupération des matières plastiques en vue d'une valorisation matière est techniquement difficile, compte tenu de la présence d'additifs [PAS 06b]. La valorisation des matières plastiques reste marginale en comparaison des autres matériaux (figure 2).

Même s'il peut paraître difficile de respecter ces objectifs en termes de réutilisation et de recyclage matière, la valorisation de matières plastiques permettra aisément d'atteindre les objectifs de la directive DEEE.

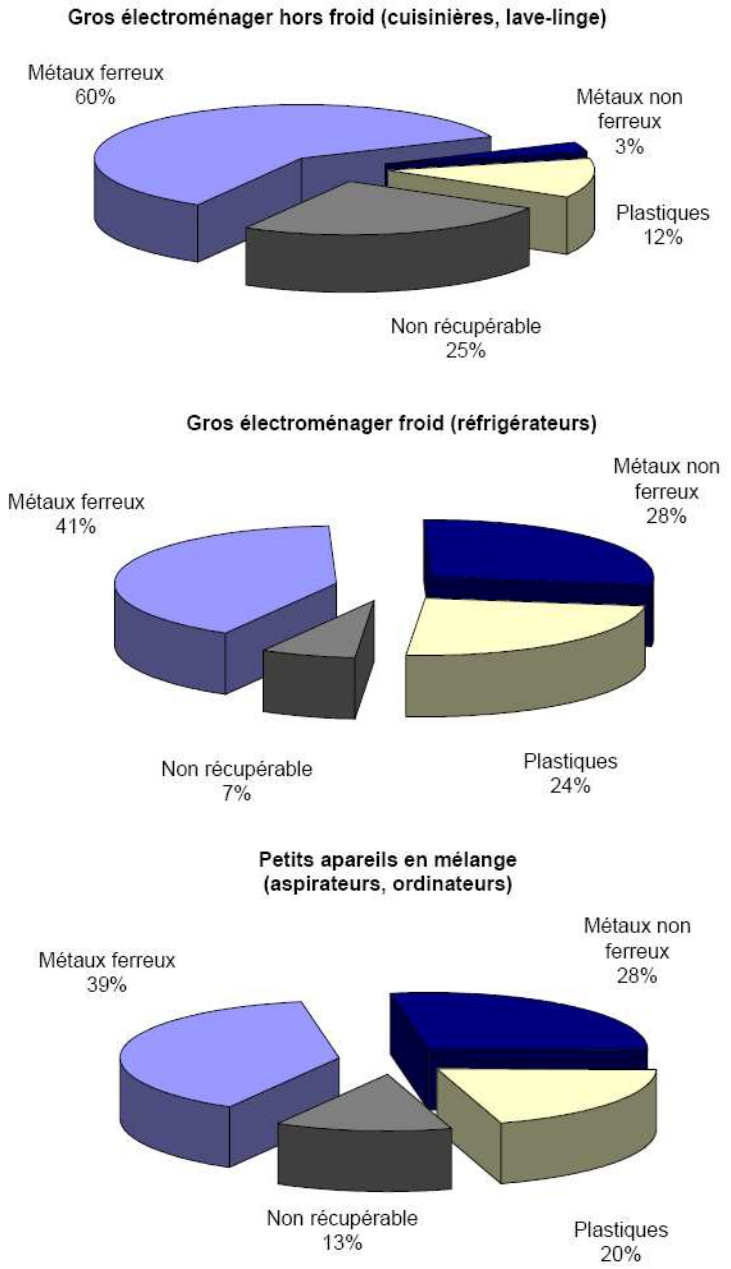


***Figure 1** : Matériaux des DEEE potentiellement récupérable [PAS 06b]*

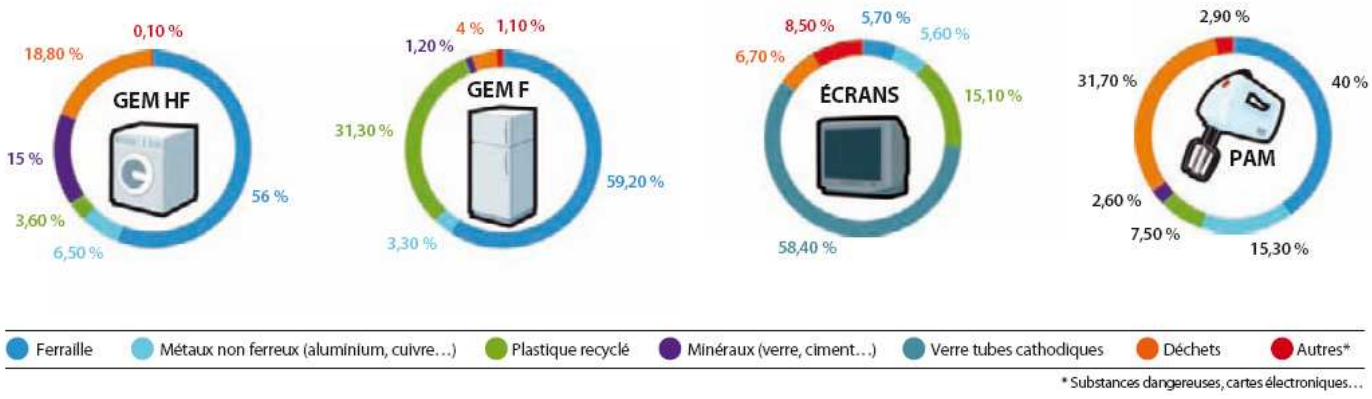


***Figure 2** : Matières obtenues après le recyclage – source Eco-Système [ECOs 08]*

I.1.3 Etat de l'art du recyclage des matières plastiques dans leur ensemble en Europe

I.1.3.1 Recyclage des matières plastiques

Les motivations pour recycler au sens large les matières plastiques incluent des raisons écologiques, la demande des consommateurs, la législation et un coût réduit par rapport aux matières neuves. Le développement de l'intérêt pour l'environnement et la réduction de la capacité des sites d'enfouissement ont suscité des programmes de recyclage des matières plastiques dans la plupart des pays développés depuis plus d'une dizaine d'années [SCH 98].

Les trois points essentiels de réussite d'un recyclage des matières plastiques sont :

- un gisement stable impliquant un tri et une collecte fiable ;
- un procédé de recyclage économique et environnemental ;
- des produits en matières recyclées devant être rentables et avoir la confiance du consommateur.

Le recyclage des matières plastiques est un challenge car il existe une dizaine de familles de polymères qui contiennent chacune des centaines de grades différents, pures ou en mélanges. De plus, ces polymères contiennent très souvent des additifs (anti-UV, antistatiques, retardateurs de flamme, colorants, pigments, charges, etc).

L'industrie du recyclage des plastiques est en pleine croissance. Toutefois dans les faits, toutes les matières plastiques ne sont pas concernées par ce type de valorisation [TAN 05 – ZHA 00]. En effet, certaines sont également valorisées par voie énergétique.

Deux procédés de recyclage existent [DEL 05] :

- le recyclage *mécanique* qui consiste à transformer des déchets. Les déchets en matières plastiques sont lavés, broyés et refondus pour devenir des granulés ou des produits finis. Il ne modifie pas la structure chimique des plastiques ;
- le recyclage *chimique* qui consiste à traiter les déchets par une technique de décomposition. Les polymères sont décomposés et on retrouve parfois les monomères de départ.

Il faut distinguer deux types de recyclage [PAS 06b] :

- le recyclage en *boucle* : la matière provenant d'un produit est réutilisée dans la fabrication du même type de produit ;
- le recyclage en *cascade* : la matière provenant d'un produit est recyclée dans la fabrication d'un produit différent.

Le recyclage a plusieurs conséquences :

- au niveau *économique* : la matière recyclée est souvent moins chère que la matière vierge. Son utilisation permet d'éviter certaines étapes de production. Certains procédés de recyclage peuvent être simples et rentables, alors que d'autres sont complexes et demandent des investissements importants dès la collecte. De plus, la mise en place d'une filière de recyclage est créatrice d'activités que ce soit au niveau de la collecte, du tri et du recyclage. Bien souvent, a lieu un travail de proximité.
- au niveau *environnemental* : la matière première est extraite en quantité moins importante, il y a donc une préservation des ressources naturelles. Il y a moins d'énergie dépensée et le volume des déchets est diminué.

I.1.3.2 Recyclage des matières plastiques en Europe

La production mondiale de matières plastiques est en constante augmentation. Elle est estimée à 260 millions de tonnes en 2007. L'Europe, à elle seule, en produit 25%, avec en tête l'Allemagne (7,5%), le Benelux (4,5%), la France (3%) et l'Italie (2%) [PLA 08] (figures 3 et 4).

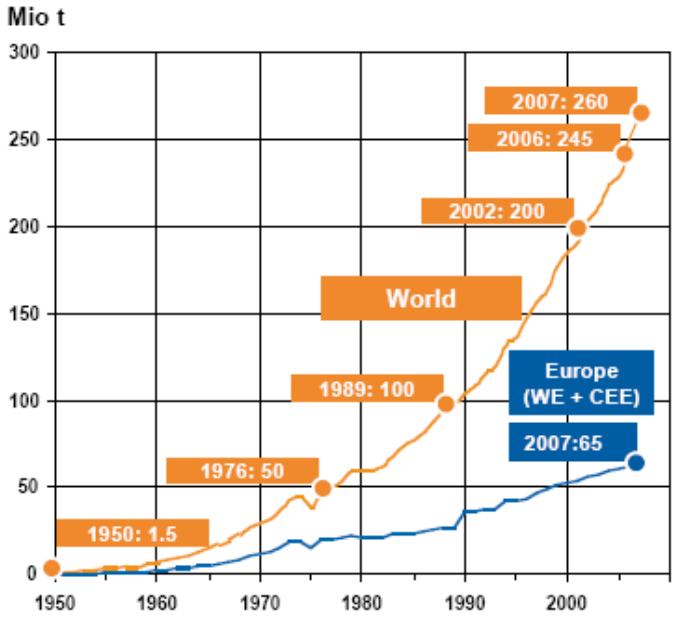


Figure 3 *: Production mondiale de matières plastiques entre 1950 et 2007 [PLA 08]*

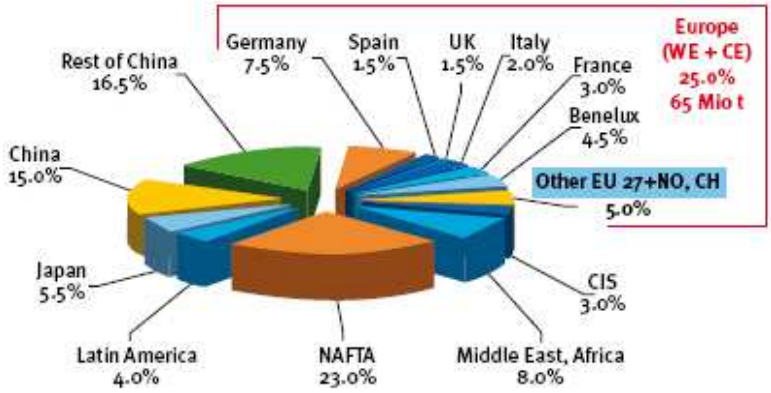


Figure 4 *: Répartition de la production mondiale de matières plastiques dans le monde en 2007 [PLA 08]*

La demande des plasturgistes de l'Union Européenne ainsi que de la Norvège et de la Suisse en matières plastiques était de 51 millions de tonnes en 2006 et 52,5 millions de tonnes en 2007, soit une augmentation de 3%. L'Allemagne avec 12 millions tonnes/an vient en première, puis l'Italie avec 8 millions tonnes/an et la France avec 5 millions tonnes/an. Les domaines d'applications sont répertoriés sur la figure 5 [PLA 08].

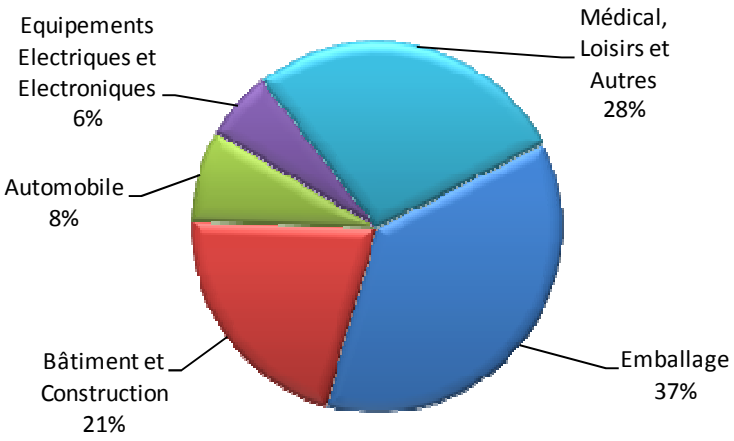


Figure 5 *: Taux de matières plastiques réparties par domaine d'application en 2007 (sur les 52,2 millions de tonnes) [PLA 08]*

La prise de conscience de valoriser au maximum les matières plastiques est récente. En 2007, le gisement de matières plastiques issues des déchets en Europe a été estimé à 24,6 millions de tonnes. Le taux de valorisation de matières plastiques est de 50%, dont 20,4% pour le recyclage et 29,2% pour la valorisation énergétique (figure 6) [PLA 08].

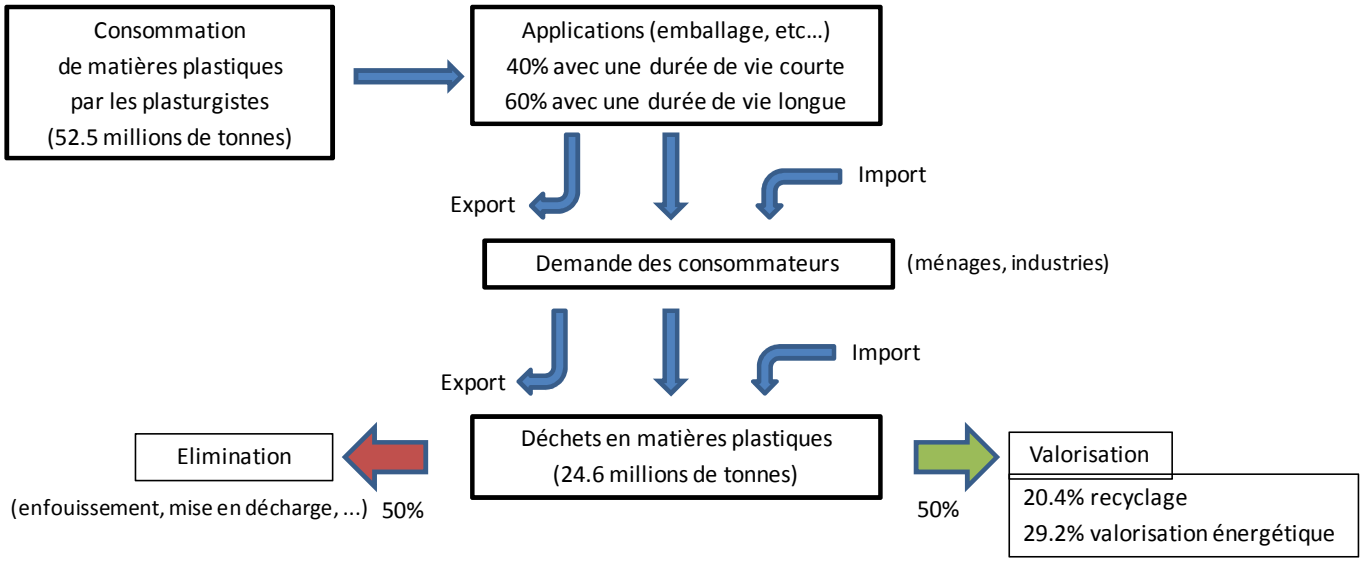


***Figure 6** : Flux de matières plastiques en Europe en 2007 [PLA 08]*

Au cours de cette dernière décennie, le tonnage des déchets en matière plastique, après consommation, n'a pas cessé d'augmenter (figure 7). Les chiffres ont évolué entre 2004 et 2005 car jusqu'en 2004, ils tiennent compte des 15 pays membres de l'Union Européenne avec la Norvège et la Suisse ; à partir de 2005, ils incluent les 27 pays membres ainsi que la Norvège et la Suisse [PLA 08].

La croissance des déchets en matière plastique est le résultat de plusieurs paramètres : remplacement de certains matériaux par la matière plastique, consommation croissante, augmentation des emballages [PLA 08].

Le tonnage de matières éliminées reste stable depuis quelques années, aux alentours de 12 millions de tonnes. Le taux de matières plastiques valorisées par un recyclage chimique est très faible, voir quasiment nul [PLA 08] (figure 7).

Depuis une dizaine d'années, le recyclage mécanique et la valorisation énergétique connaissent une croissance régulière. Entre 2006 et 2007, les quantités de déchets valorisés par le recyclage mécanique ou par la valorisation énergétique ont augmenté respectivement de 11% et 3% [PLA 08].

Le recyclage mécanique connaît une forte croissance pour plusieurs raisons [PLA 08] :

- la montée des prix des matières vierges (pétrole) ;
- l'amélioration des technologies de collecte et de tri ;
- une demande en matières recyclées grandissante ;
- un retour sur expérience de produits en matière recyclée de bonne qualité.

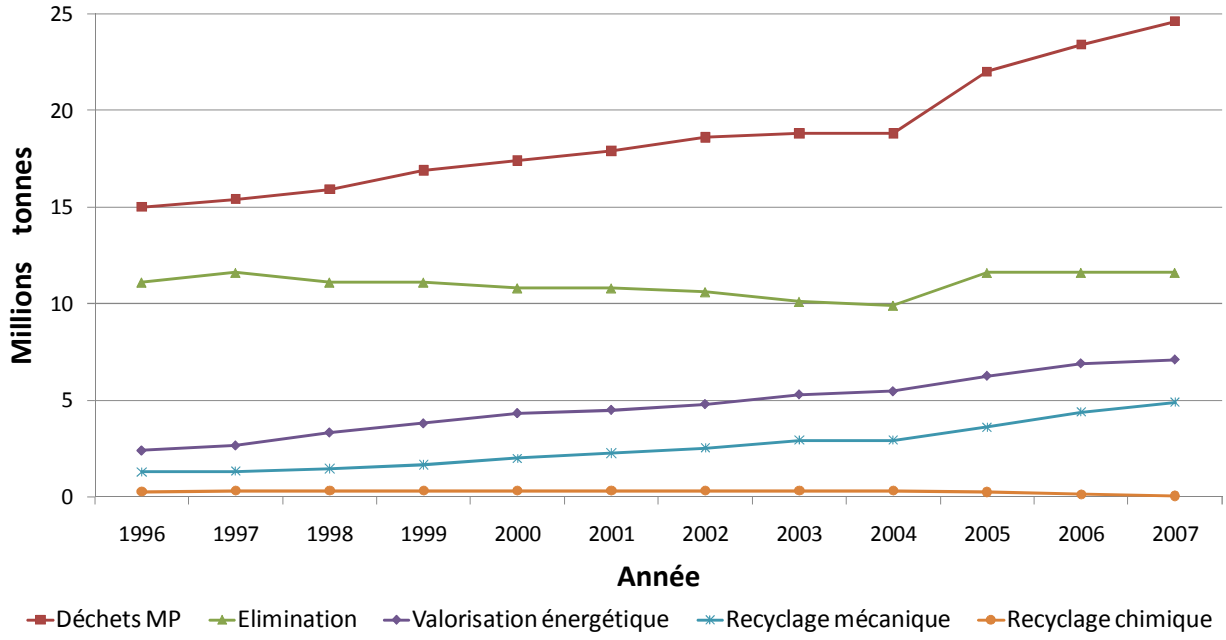


Figure 7 *: Evolution au cours de la dernière décennie du tonnage des déchets en matières plastiques et de leur valorisation en Europe [PLA 08]*

La valorisation de ces déchets comporte d'énormes disparités en Europe : seulement neuf pays valorisent au sens large chacun plus de 80% des matières plastiques utilisées, afin d'éviter au maximum l'enfouissement. Ces pays sont les plus performants à la fois pour le recyclage et la valorisation énergétique. Néanmoins, la moitié des pays de l'Union Européenne valorisent moins de 30% des matières plastiques récupérées (figure 8) [PLA 08].

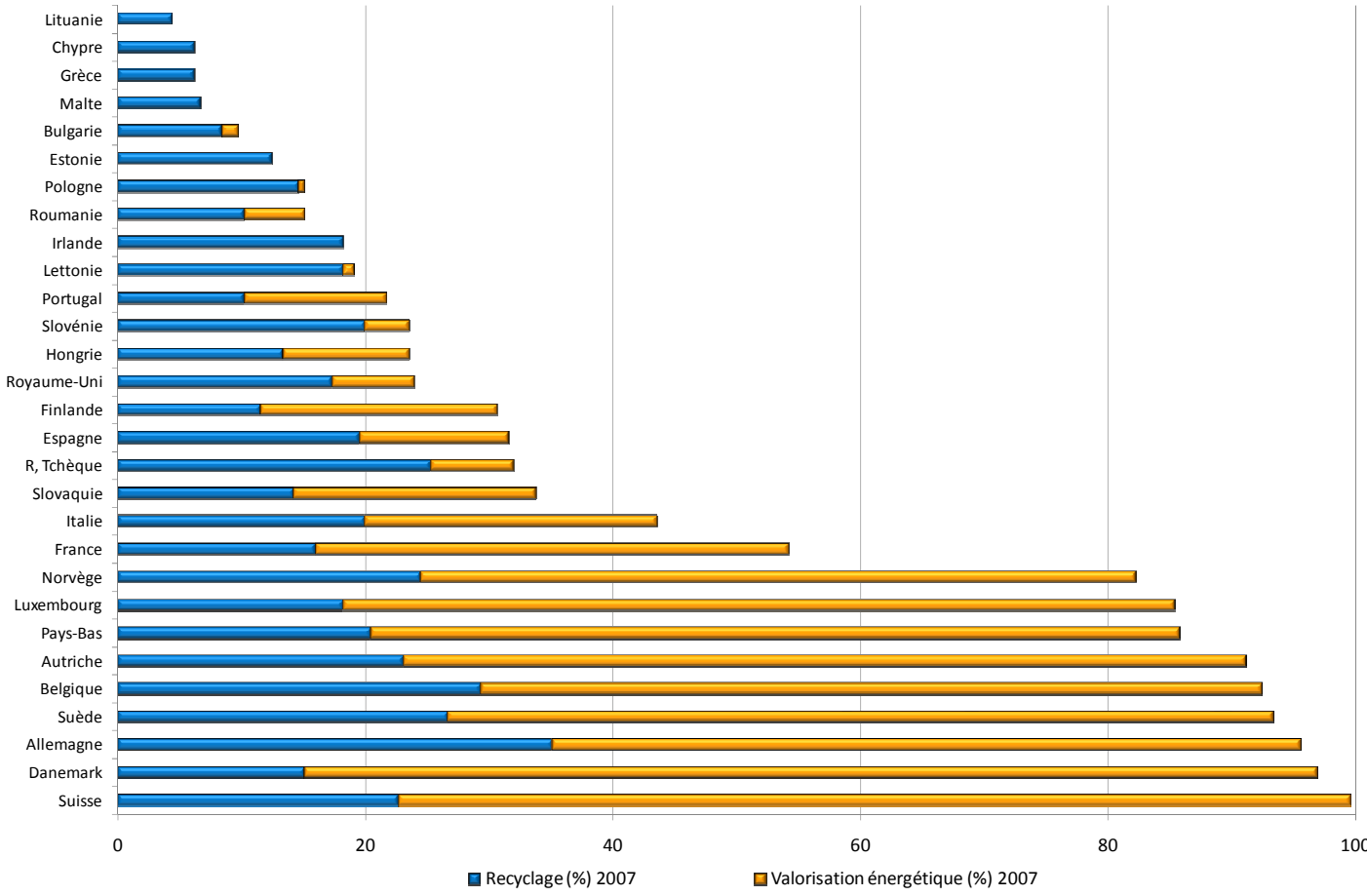


***Figure 8** : Taux de recyclage et de valorisation énergétique des matières plastiques en Europe-2005 [PLA 08]*

Les membres de l'Union Européenne (UE) ont trouvé un accord avec la directive 2008/98/CE du 19 novembre 2008. Cette directive fournit un nouveau cadre pour la gestion des déchets dans l'Union Européenne. Elle impose aux États membres d'élaborer et de mettre en œuvre des programmes de prévention des déchets afin d'encourager le réemploi et le recyclage des matériaux issus des déchets. Cette directive vise à réduire la mise en décharge des déchets et les émissions de gaz à effet de serre.

Elle fixe cinq étapes dans la gestion des déchets par ordre de priorité à appliquer dans l'analyse du cycle de vie d'un produit. Les états membres doivent être capables de traiter chaque gisement de déchets, en considérant la protection de l'environnement, la viabilité économique, la faisabilité technique, la protection des ressources, et en tenant compte des effets sur l'environnement et la santé humaine, et des effets économiques et sociaux.

Les étapes de la gestion des déchets sont hiérarchisées de la façon suivant : 1/ la prévention des déchets, 2/ la préparation en vue du réemploi, 3/ le recyclage, 4/ une autre valorisation (y compris la valorisation énergétique), et 5/ élimination des déchets.

Les données chiffrées des figures 6 à 8 permettent de montrer que malgré une politique européenne de gestion des déchets, de volonté de diminution de l'élimination des déchets, la part des matières plastiques éliminées reste importante et que peu de pays membres de l'UE valorisent leurs déchets en matières plastiques. De plus, la directive 2008/98/CE veut favoriser le réemploi et le recyclage par rapport à la valorisation énergétique, mais les données montrent une tendance des pays membres à privilégier la valorisation énergétique.

I.1.3.3 Recyclage des matières plastiques en France

Une étude menée pour l'ADEME [PAS 06a] porte sur le recyclage entre 1996 et 2005 en France. Elle a permis de révéler que la production de matières plastiques a augmenté de 34%, avec en tête celle des thermoplastiques qui représentent jusqu'à 84% de la masse totale. Cette étude précise que le rapport « matière plastique recyclée / matière plastique produite » est moins important que celui d'autres matériaux (verres, métaux, papiers).

Pour la majorité des matières plastiques, le remplacement total ou partiel d'une matière vierge par une matière régénérée pour la fabrication d'un produit est réalisable avec les mêmes procédés que ceux utilisés en plasturgie.

Les plasturgistes ont des exigences quant à l'achat de matière recyclée :

- une qualité de matière proche de celle des matières vierges ;
- un prix n'excédant pas celui des matières vierges ;
- un approvisionnement stable.

Le recyclage des matières plastiques rencontre encore un certain nombre de difficultés car :

- la régénération des matières plastiques est plus récente que le recyclage des autres matériaux ;
- la durée de vie est différente d'un produit à l'autre ;
- les matières plastiques de générations différentes peuvent être incompatibles ;
- dans les gisements, il existe une grande variété de matières plastiques différentes mais très semblables du point de vue de l'aspect, des propriétés et de la masse volumique ;
- le tri automatique des polymères est complexe ;
- les gisements peuvent contenir des retardateurs de flamme nocifs pour l'environnement et nécessitant un traitement particulier [TAN 05] ;
- souvent, on observe une perte de propriétés mécaniques après vieillissement et recyclage.

En 2005, le flux de déchets en matières plastiques en France a été estimé à 906 000 tonnes, dont 796 000 tonnes collectées en France. Depuis 2000, ce flux connaît une augmentation de 9% par an. Ces déchets sont pour 61% des déchets de post-consommation et 39% des déchets de fabrication. La figure 9 présente un schéma sur le flux du recyclage des matières plastiques en France. Les matières plastiques issues des déchets sont d'abord transformées en paillettes, granulés ou poudres avant d'être réintroduites dans le cycle de fabrication d'un produit semi-fini ou fini [HAE 07 - PAS 06a et b].

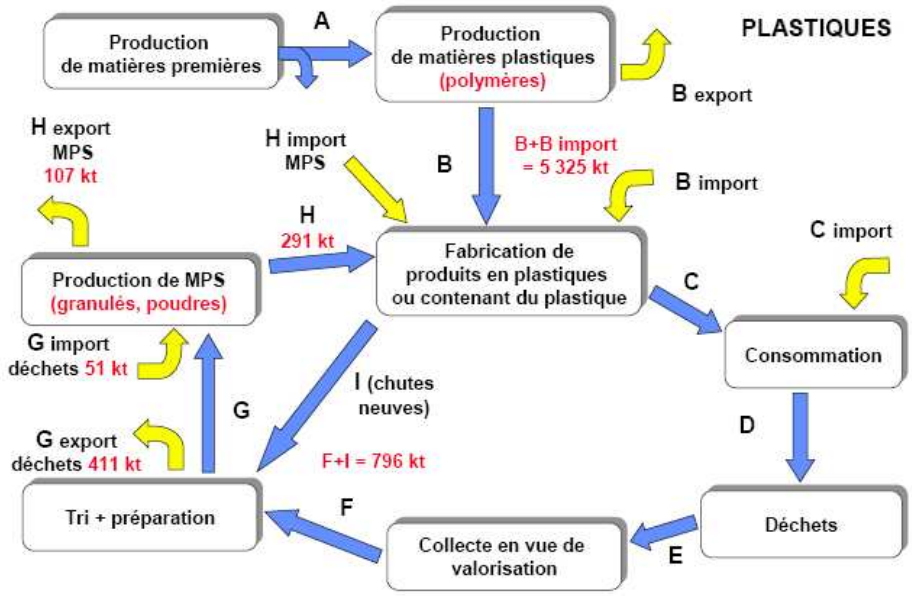


Figure 9 *: Flux du recyclage en France [PAS 06a et b]*

La France exporte, plus qu'elle importe, les déchets de matières plastiques : en 2005, 518 000 tonnes de déchets ont été exportés contre 110 000 tonnes importés [HAE 07]. Ces échanges se font avant tout avec les pays de l'Union Européenne, notamment avec les pays voisins (figure 10) : 90% pour l'importation et 75% pour l'exportation [PAS06 b].

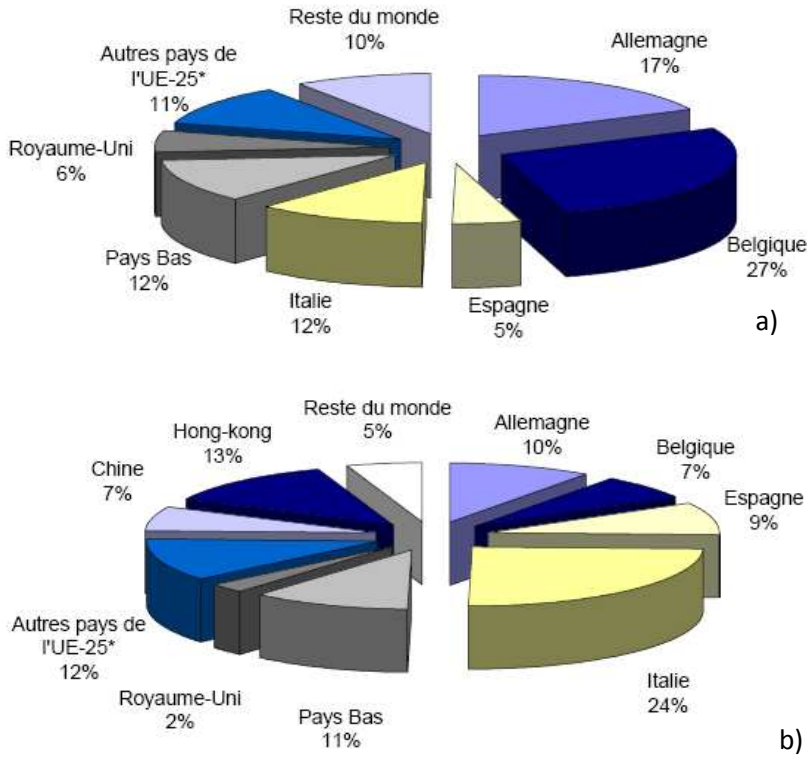


Figure 10 *: (a) Origine des déchets en matières plastiques importés en France*
(b) Destination des déchets en matières plastiques exportés de France – Données 2005 [PAS 06 b]

Les principaux secteurs qui consomment de la matière plastique en France sont l'emballage, le bâtiment, le transport (en particulier l'industrie automobile), et les équipements électriques et électroniques (EEE) (figure 11). En 2005, 6% de la consommation de matières plastiques a été nécessaire pour la fabrication d'EEE [PAS 06 a et b].

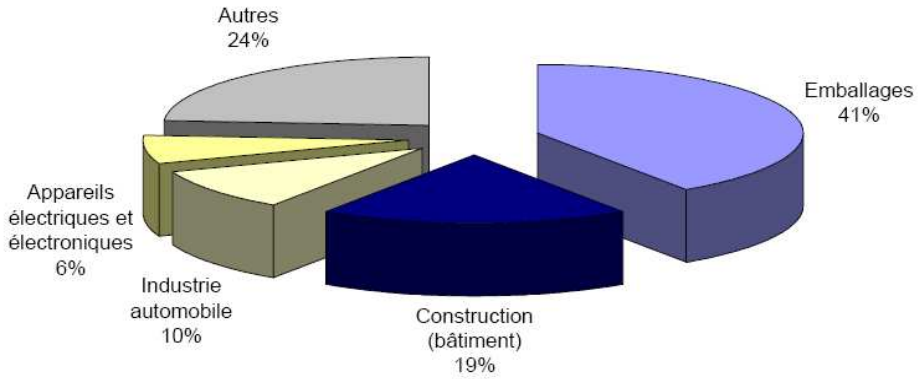


Figure 11 *: Répartition par secteurs de la consommation de matières plastiques en 2005 [PAS 06a et b]*

I.2 Gisement des DEEE en France

I.2.1 Composition et évolutions

I.2.1.1 Flux de DEEE

Comme il a déjà été précisé au paragraphe I.1.2, le gisement de DEEE en France est estimé à 1,26 millions de tonnes en 2007, dont 1,071 millions de tonnes de déchets ménagers et 0,189 millions de tonnes de déchets professionnels [GIE 09 b]. Le flux de DEEE connaît une augmentation régulière de 3% à 5% par an [CUI 03]. Ceci est probablement dû au fait que la durée de vie varie d'un produit à l'autre, et peut être prolongée par les particuliers qui les stockent [COO 00 – PAS 06 b – ZHA 00].

En 2007, 172 800 tonnes de DEEE ont été collectées en France. Les DEEE collectés sont composés de 60% de gros appareils électroménagers, 16% d'équipements informatiques et de télécommunications et 16% de matériels grand public [ADE 07].

La filière des DEEE est différente suivant qu'il s'agisse de DEEE ménagers ou professionnels. Pour les DEEE ménagers, quatre éco-organismes sont agréés pour la collecte : Ecologic, Eco-systèmes, ERP (European Recycling Platform) France pour tous les DEEE hors catégorie 5, et Recylum pour la catégorie 5 (lampes) [ADE 07].

I.2.1.1.1 DEEE ménagers

Comme il a été déjà précisé, les DEEE ménagers sont collectés selon cinq flux : *Gros Électroménager Froid* (GEM F), *Gros Électroménager Hors Froid* (GEM HF), *Petits Appareils en Mélange* (PAM), *Écrans et Moniteurs* et *Lampes.* Ce tri sélectif en cinq flux permet de rassembler les déchets dont les composants doivent subir un traitement spécifique et ainsi d'optimiser les opérations de transport et donc de limiter les émissions de gaz à effet de serre.

En 2007, parmi les DEEE collectés, 157 100 tonnes étaient des DEEE ménagers [ADE 07] (figure 12).

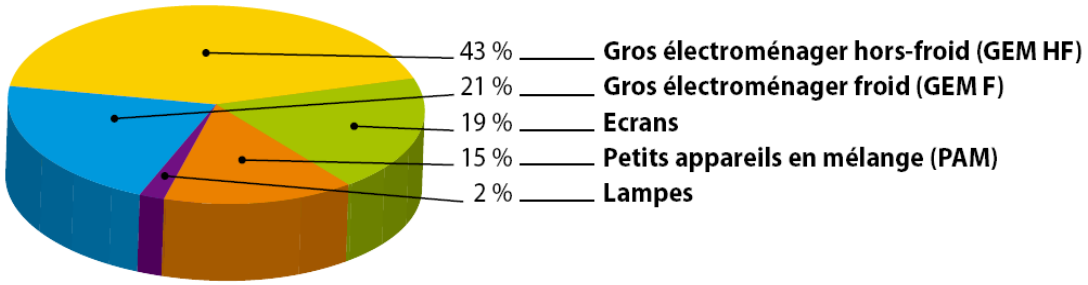


***Figure 12** : Répartition des DEEE ménagers collectés en 2007 par flux de collecte [ADE 07]*

Environ 90% des DEEE ménagers sont valorisés (recyclage, valorisation énergétique, réemploi et réutilisation) (figure 13). Le recyclage est le mode de traitement le plus courant [ADE 07].

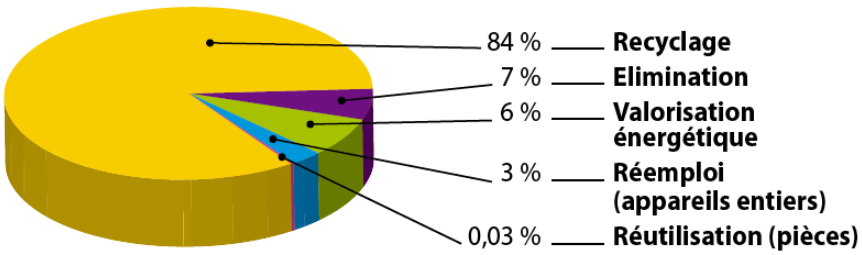


***Figure 13** : Répartition des DEEE ménagers traités en 2007 [ADE 07]*

En 2008, 283 928 tonnes de DEEE ménagers ont été collectées, dont 192 809 tonnes par Eco-systèmes [ECOs 08], 47 720 tonnes par Ecologic [ECOl 08], 39 550 tonnes par ERP France [ERP 08] et 3 849 tonnes par Récylum [REC 08].

En 2008, 268 925 tonnes de DEEE ont été traités dont 182 600 tonnes par Eco-systèmes [ECOs 08], 36 949 tonnes par Ecologic [ECOl 08], 45 572 tonnes par ERP France [ERP 08] et 3 804 tonnes par Récylum [REC 08].

Sur les DEEE traités par Eco-systèmes et Ecologic, environ 29 300 tonnes de substances dangereuses et/ou polluantes (condensateurs, mercure, gaz, piles, batteries, verre au plomb ou au batyum, déchets d'amiante, tubes cathodiques, accumulateurs, cartes de circuits imprimés...) ont été extraites en 2008 [ECOl 08 – ECOs 08].

La directive européenne DEEE 2002/96/CE a un objectif (à atteindre le 31 décembre 2006 (tableau 1)) en terme de recyclage (réutilisation + recyclage matière), et en terme de valorisation (réutilisation + recyclage matière + valorisation énergétique) pour chaque flux de déchets,.

Le tableau 1 montre bien que ces objectifs sont largement dépassés en 2008, avec en moyenne 82% de recyclage matière et 6% de valorisation énergétique.

		GEM F	GEM HF	Ecrans	PAM	Lampes [REC 08]
Recyclage matière		83% [ECOI 08] 72% [ERP 08] 89% [ECOs 08]	75% [ECOI 08] 82% [ERP 08] 82% [ECOs 08]	85% [ECOI 08] 86% [ERP 08] 90% [ECOs 08]	75% [ECOI 08] 75% [ERP 08] 68% [ECOs 08]	91%
Valorisation énergétique		5% [ECOI 08] 19% [ERP 08] 6% [ECOs 08]	8% [ECOI 08] 9% [ERP 08] 3% [ECOs 08]	6% [ECOI 08] 5% [ERP 08] 1% [ECOs 08]	8% [ECOI 08] 9% [ERP 08] 3% [ECOs 08]	6%
Enfouissement ou destruction thermique		12% [ECOI 08] 9% [ERP 08]	17% [ECOI 08] 9% [ERP 08]	9% [ECOI 08] 9% [ERP 08]	17% [ECOI 08] 15% [ERP 08]	3%
Réemploi [ERP 08]			0,088%	0,26%	0,15%	0%
Taux Recyclage	Directive DEEE	75 %	75%	65%	50%	80%
	obtenu en 2008	~ 80%	~ 80%	> 85%	> 70%	91%
Taux Valorisation	Directive DEEE	80%	80%	75%	70%	
	obtenu en 2008	> 90%	> 80%	> 90%	> 75%	

***Tableau 1** : Taux de valorisation et de recyclage pour chaque flux de déchets en 2008*

I.2.1.1.2 DEEE professionnels

En 2007, parmi les DEEE collectés, 15 700 tonnes étaient des DEEE professionnels. Le recyclage est dans ce cas également le mode de traitement le plus courant (58%). Environ 90% des DEEE ménagers ont été valorisés (recyclage, valorisation énergétique, réemploi et réutilisation) (figure 14) [ADE 07].

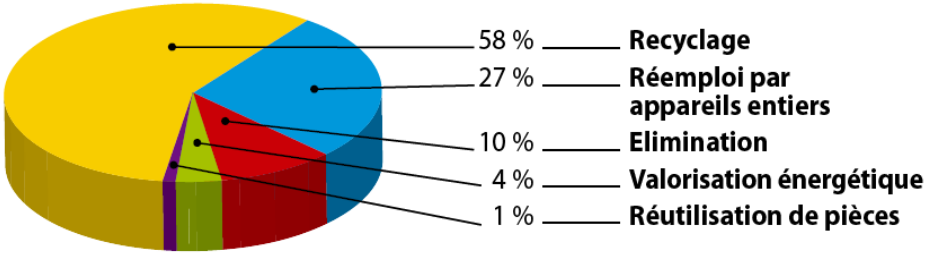


***Figure 14** : Répartition des DEEE professionnels traités en 2007 [ADE 07]*

I.2.1.1.3 Commentaires

Les DEEE sont très hétérogènes et complexes car ils contiennent des composants de nature, de forme et de taille différentes et une grande variété de matériaux (figures 1 et 2).

Le recyclage des DEEE est important pour le traitement des déchets, mais aussi pour la valorisation des matériaux [CUI 03]. La méthode qui pollue le moins et qui permet une bonne conservation des ressources (matières, énergie) est sans doute le réemploi et/ou la réutilisation des produits [TRU 06].

Le tonnage de DEEE ménagers a considérablement augmenté entre 2007 et 2008, passant de 157 100 tonnes à 283 928 tonnes. L'objectif de collecte fixé par la directive DEEE de 4 Kg par an et par habitant (seuil minimum) n'avait pas été atteint en 2007 (2,6 Kg/an/habitant) [ADE 07]. En 2008, cet objectif a été dépassé pour la première fois avec environ 4,4 Kg par an et par habitant de DEEE collectés [ERP 08]. Ceci confirme le succès de la filière DEEE en France.

La commission européenne a formulé plusieurs propositions qui prévoient qu'à l'horizon 2020 le taux de collecte des DEEE sera porté à 65% de la quantité moyenne d'équipements mis sur le marché au cours des deux dernières années [GIE 09 b].

I.2.1.2 Composition

Comme il a été indiqué dans le paragraphe I.1.2, les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), après démantèlement, fournissent une quantité importante de matières premières secondaires : des métaux, des matériaux inertes (verre, (hors tube cathodique), bois...), et des matières plastiques [CUI 03] (figures 1 et 2).

Des composants spécifiques sont également présents dans les DEEE : CFC (chlorofluorocarbures) et autres gaz à effet de serre (actuellement remplacés par des HC, hydrocarbures), piles et accumulateurs, tubes cathodiques (environ 65 % sur un téléviseur), condensateurs au PCB (polychlorobiphényle), cartes électroniques, écrans à cristaux liquides, relais ou commutateurs au mercure, câbles, cartouches et toners d'imprimante.

Le tonnage de matières plastiques présentes dans les DEEE est en augmentation régulière depuis deux décennies : en 2004, 168 000 tonnes ont été répertoriées ; en 2010, l'estimation porte à 265 000 tonnes de matières plastiques [DEL 05].

Les matières plastiques issues des DEEE proviennent pour 40% des produits *gris*, 44% des produits *blancs* et 13% des produits *bruns.* En 2010, la part de matières plastiques provenant des produits gris est estimée à 49%, et celle des produits blancs à 35% [DEL 05]. Ces matières sont utilisées dans les EEE pour leurs propriétés d'isolants électrique et thermique. 30% des polymères techniques sont présents dans ces équipements en tant qu'isolants électriques [PAS 06a et b].

En 2004, trois polymères représentaient plus de 60% en poids des matières plastiques contenues dans les DEEE : l'ABS (Acrylonitrile-butadiène-styrène), le PS (polystyrène) et le PP (polypropylène). En 2010, ces trois matières seraient encore majoritaires. Le tonnage du polycarbonate (PC) serait

quadruplé entre 2004 et 2010 (figure 15). Il existe aussi des mélanges ou alliages de polymères dans les EEE, mais ils sont répertoriés parmi les polymères qui les constituent [DEL 05].

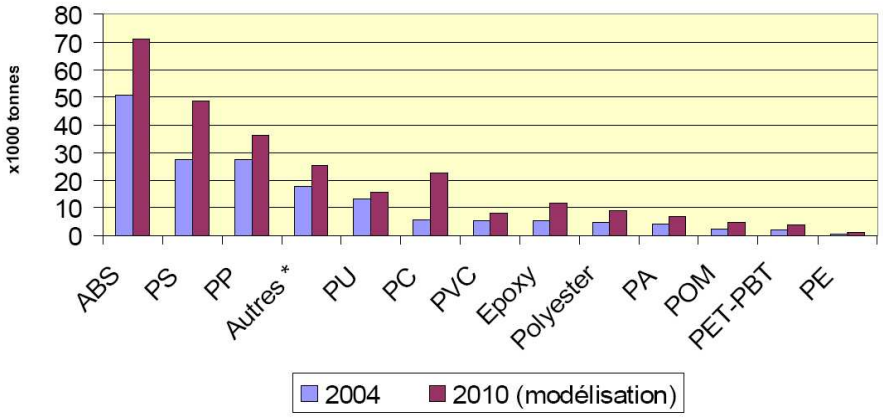


***Figure 15** : Matières plastiques répertoriées dans les DEEE et leurs tonnages en 2004 et 2010 (estimation) [DEL 05]*

Les matières plastiques représentent une part non négligeable des matériaux constituants les DEEE. De plus, elles sont de plus en plus présentes. Afin de valoriser au maximum les DEEE, il est donc normal de s'intéresser à la valorisation des ces matériaux.

I.2.1.3 Valorisation des matières plastiques issues des DEEE

Le recyclage et la valorisation énergétique sont les principaux traitements des matières plastiques issus des DEEE. Le recyclage (mécanique ou chimique) est précédé d'étapes de préparation des équipements (dépollution, démantèlement, tri) afin d'obtenir un taux important de matières plastiques propres et « pures ». La valorisation énergétique est utile pour les polymères très difficiles à traiter [DEL 05].

La valorisation des polymères contenus dans les DEEE peut connaître beaucoup d'obstacles : la présence de retardateurs de flamme (FR) bromés, la diversité des matières plastiques, l'utilisation croissante de mélanges de polymères, le démontage difficile de pièces en matière plastique... [DEL 05].

La présence de composés bromés dans les déchets n'est gênante, au-delà d'une certaine teneur, que pour les procédés de gazéification et de valorisation énergétique, car ces composés peuvent conduire à la formation de dioxines et de furanes. Une majorité des DEEE (matériel informatique, télévision à tube cathodique, photocopieur, imprimantes...) contient des retardateurs de flamme bromés. Ces additifs concernent essentiellement l'ABS et le PS choc. Depuis une dizaine d'années, la consommation des retardateurs de flamme bromés diminue au profit de retardateurs de flamme phosphorés dans la fabrication d'équipements électriques et électroniques. Toutefois, en tenant compte de la durée de vie de certains appareils, la présence de FR bromés dans les DEEE sera problématique jusqu'en 2015-2020 [DEL 05].

I.2.1.4 Cas des matières plastiques étudiées au cours de ce travail

Les matières plastiques étudiées au LGM²B sont issues de carters d'ordinateurs fournis par le partenaire EcoMicro. Cette société est spécialisée dans la collecte, le recyclage et le réemploi de DEEE. Ils sont plus particulièrement orientés vers les équipements informatiques.

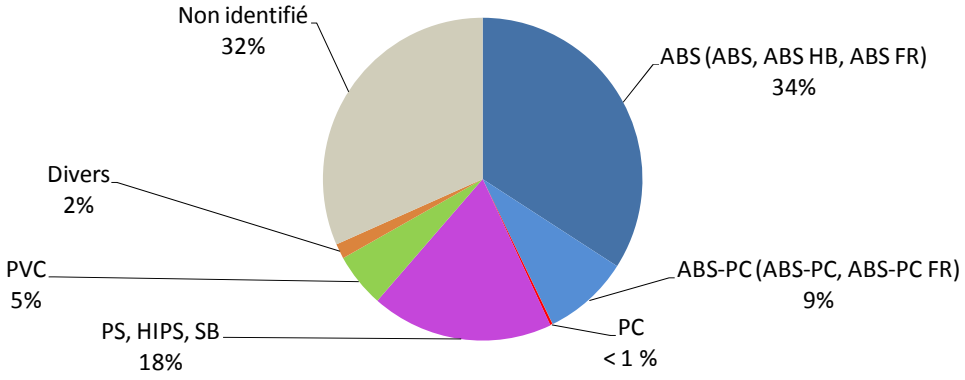


***Figure 16** : Composition du gisement de carters d'ordinateurs provenant d'Ecomicro entre 2005 et 2008*

Les matières plastiques se trouvant dans ces équipements et leurs pourcentages varient d'un approvisionnement à l'autre. Trois catégories de polymères font partie de la composition des carters (figure 16) :

- l'ABS seul (ABS HB (peu ou pas ignifugé), ABS FR avec retardateurs de flamme FR), ou en mélanges (ABS-PC, ABS-PC FR) ;
- le PS (HIPS (PS choc), SB (styrène-butadiène)) ;
- le PVC (polychlorure de vinyle).

Divers polymères dont le PP (polypropylène), le POM (polyoxyméthylène), le PTFE (polytétrafluoroéthylène) et le PC peuvent être également présents en quantité infime. Une partie des matériaux ne peut être identifiée facilement à cause d'une absence de marquage.

Les matières les plus présentes sont donc l'ABS (ABS, ABS HB, ABS FR, ABS-PC et PC-ABS FR) (43%) et le PS (18%). Nous allons décrire maintenant la manière de trier et de répertorier notre source de matière.

Notre gisement de matière est représentatif du gisement de DEEE sur le territoire français puisque l'on retrouve l'ABS et le PS comme polymères majoritaires.

I.2.2 Démantèlement, décontamination, tri des matières et procédé de recyclage

Un procédé de recyclage est constitué d'une suite d'opérations : dépollution et démantèlement, tri, sur-tri et le recyclage [DEL 05].

I.2.2.1 Démantèlement des équipements

La société EcoMicro s'occupe du démantèlement des DEEE (figure 17a). Les équipements destinés au recyclage sont démantelés manuellement en séparant les cartes électroniques, les câbles, les

métaux et les matières plastiques (figures 17 b et 18). La directive européenne DEEE rend obligatoire le démantèlement de certains composants (par exemple, les cartes électroniques) en vue d'un traitement spécifique [DEL 05].



***Figure 17** : (a) Matériel informatique en attente d'être démantelé – (b) Séparation des composants : cartes électroniques, câbles, métaux, matières plastiques*



***Figure 18** : Carters d'ordinateurs en matière plastique obtenus après démantèlement et séparation par matière*

I.2.2.2 Décontamination des équipements

Les carters sont ensuite « décontaminés », c'est-à-dire que les étiquettes, mousses, tampons en caoutchouc, vis,... sont systématiquement enlevés. Actuellement, les industriels prennent de plus en plus en compte le recyclage de leurs produits dès leur conception pour un démantèlement et une séparation des matières plastiques plus facile et efficace, en évitant au maximum les autocollants, les peintures, les colles, les inserts métalliques,... [SCH 98 – ZHA 00 – MAS 07].

Ensuite, les carters sont lavés à l'eau savonneuse (pH neutre) pour enlever le maximum de poussière et de graisse.

I.2.2.3 Tri par matières

Nous identifions les différentes matières plastiques par marquage (figure 19), pour les séparer. On distingue ainsi les polymères cités dans la figure 16.



Figure 19 : *Exemples de marquage de carter : ABS, ABS FR, PC+ABS FR, PS, PC*

Les nouvelles législations exigent une amélioration du marquage du matériel informatique afin de pouvoir identifier correctement les différents lots de matières. Les tris que nous avons effectués sur des lots d'antériorité différente nous ont permis de confirmer l'évolution positive de la qualité du marquage. En effet, il arrive qu'un marquage ne corresponde pas au polymère et on peut se poser la question de la certitude de certains marquages.

Par exemple, dans les premiers gisements nous trouvions des carters identifiés *ABS* et *ABS FR*. Aujourd'hui, des carters peuvent avoir un marquage plus précis : *ABS*, *ABS FR*, *ABS HB*, *ABS V0*, *ABS 5V – FR*, etc. Ces catégories sont répertoriées selon le test d'inflammabilité UL94 (annexe 1) :

- la classe HB : ce sont des matières très peu ignifugées, que nous identifierons comme ABS $_{\textbf{recyclé}\ \text{HB}}$;

- les classes V0 V1, V2, 5V : ce sont des matières contenant des retardateurs de flamme en quantité assez importante. Ces ABS seront identifiés comme ABS $_{\textbf{recyclé}\ \text{FR}}$.

Les marquages des lots ABS $_{\text{recyclé HB}}$ et ABS $_{\text{recyclé FR}}$ s'avèrent corrects. En effet, une analyse par sonde RX (EDAX) du MEB (Microscope Electronique à Balayage) effectuée sur ces matériaux révèle la présence en grande quantité de retardateurs de flamme (signalée par les éléments brome et chlore pour les ABS $_{\text{recyclé FR}}$ et une faible quantité pour les ABS $_{\text{recyclé HB}}$ (annexe 2).

Il subsiste encore des carters d'ordinateurs avec le marquage ABS et contenant des retardateurs de flamme. Ces lots marqués *ABS* sont sans doute un mélange de différents types d'ABS (FR ou non FR). En effet, l'analyse aux rayons X effectuée sur une éprouvette injectée réalisée à partir de carters recyclés identifiés *ABS* par marquage a montré que l'échantillon contient du brome et du chlore qui

sont les constituants principaux de retardateurs de flamme halogénés (FR). Ceci peut s'expliquer par le fait que les équipements d'un même gisement sont issus de générations différentes.

Il est important de noter que le tri par flottation n'est pas envisageable dans ce cas car les matières plastiques présentes ont des densités très proches comprises entre 1,05 et 1,2. De plus, cette technique de tri n'est rentable que si l'on dispose d'un flux de déchets d'un volume élevé. Elle ne permet de séparer les polymères uniquement qu'en grandes familles de plastiques. Si l'on veut isoler différents polymères, plusieurs étapes sont nécessaires, ce qui augmente le coût du traitement.

I.2.2.4 Procédé de recyclage choisi

Le procédé de recyclage choisi est le recyclage mécanique. Tout d'abord, les carters sont broyés en paillettes de 5 à 10 mm (figure 20).



***Figure 20** : Paillettes obtenues après broyage de carters*

Le recyclage mécanique comprend deux étapes :

- la régénération permet d'obtenir à partir des déchets une matière première secondaire (MPS). Avant extrusion, la matière est étuvée (à 85°C pour l'ABS et à 110°C pour le PC) sous vide pendant au moins deux heures car ces matériaux sont hydrophiles. Le LGM²B est équipé d'une extrudeuse monovis (L/D=25). Après extrusion, le jonc formé est refroidi par l'eau à 20°C, puis granulé (figure 21).



***Figure 21** : Granulés obtenus après extrusion*

- la MPS est transformée en produits en matières plastiques finis ou semi-finis par injection. Avant injection, les granulés sont étuvés à 85°C sous vide pendant une heure. Nous réalisons par injection des éprouvettes pour des essais mécaniques et des essais physico-chimiques (figure 22).



***Figure 22** : Eprouvettes de choc (haut) et de traction (bas)*

Les caractéristiques de l'extrudeuse et de la presse à injecter sont répertoriées dans les tableaux 2 et 3.

Extrudeuse SCAMEX VM 30.26 L/D		
Diamètre vis (mm)	30	L/D = 26
Longueur vis (mm)	780	
Vitesse de rotation de vis maximale (tr/min)	100	
Diamètre filière (mm)	3	
Température maximale (°C)	300	
Zones de chauffe	4	

***Tableau 2** : Caractéristiques de l'extrudeuse monovis*

Presse à injecter DK 50/200 NGH	
Force maximale de fermeture (kN)	500
Diamètre vis (mm)	28
Volume théorique de matière injectable (cm^3)	99
Volume pratique de matière injectable (cm^3)	84

***Tableau 3** : Caractéristiques de la presse à injecter*

I.2.3 Matériaux ciblés en vue du recyclage

Les études des gisements ont montré une augmentation de l'utilisation de matières plastiques à forte valeur ajoutée comme le polycarbonate ou les mélanges ABS/PC.

D'après l'étude menée pour l'ADEME [DEL 05], l'ABS contenus dans les DEEE est présent soit sous forme pure, soit sous forme de mélanges (ABS/PC, ABS/PS,…) (taux moyen au niveau national) :

- 67% de l'ABS issus des déchets plastiques provient des DEEE ;
- 30% des matières plastiques contenus dans les DEEE sont de l'ABS ;
- 42% du tonnage de l'ABS contenu dans les DEEE provient de matériel informatique.

Les boitiers d'unité centrale sont le plus souvent en ABS ou bien en ABS/PC et HIPS ; les claviers en ABS ou en ABS/PC et les boitiers d'écrans d'ordinateur en ABS/PC [DEL 05 – SCH 98].

Le polycarbonate (PC) contenu dans les DEEE est présent soit sous forme pure, soit principalement sous forme de mélanges (ABS/PC,…) :

- 13% du PC issus des déchets plastiques provient des DEEE ;
- 3% des matières plastiques contenus dans les DEEE est du PC ;
- 38% du tonnage du PC contenu dans les DEEE provient de produits de télécommunication.

L'ABS étant la matière plastique la plus présente dans les EEE, et le mélange ABS/PC étant de plus en plus utilisé, nous allons donc étudier le recyclage de l'ABS et du PC d'abord purs, puis en mélanges. Ceci permettra de valoriser un maximum du gisement, du fait d'une utilisation importante des mélanges ABS/PC et de l'augmentation du taux de PC dans les équipements électriques et électroniques.

I.3 Objectifs du recyclage de l'ABS et du PC en mélanges

I.3.1 Intérêt commercial de l'ABS/PC

Quelques thermoplastiques utilisés sont sous forme de mélanges de polymères. Le mélange de deux polymères peut permettre la combinaison des propriétés de chacun des polymères, et ainsi obtenir un nouveau matériau possédant des propriétés intéressantes [ELL 00].

Les mélanges de PC avec de l'ABS sont des matériaux commerciaux bien connus pour plusieurs raisons [MAJ 00 – SUA 84 – GRE 94 – CAR 00] :

- l'ABS et le PC sont partiellement miscibles ;
- le mélange possède à la fois les propriétés suivantes :
    * facilité de mise en œuvre et prix raisonnable de l'ABS ;
    * résistance à la chaleur et bon comportement au choc non entaillé du PC.

L'ajout de PC à l'ABS permet d'obtenir un mélange aux performances optimales avec une sensibilité à l'entaille moindre que celle du PC et un matériau moins onéreux que le PC. De plus, l'ABS/PC peut utiliser des systèmes ignifugeants du PC, moins polluants que ceux de l'ABS.

Dans les grades commerciaux, la majorité de ces mélanges contient un fort taux de PC et ne nécessitent pas l'ajout de compatibilisants [MAJ 00]. Ces mélanges présentent une grande palette de valeurs de résistance au choc car il existe différents grades dépendant notamment de la composition et des additifs (retardateurs de flamme (FR), fibres de verre…) [CAR 00].

Ces matériaux sont de bons isolants électriques. Ils sont utilisés pour la réalisation de capotages de machines de bureau et d'éclairage et pour la fabrication de grandes pièces de carrosserie automobile et de l'électroménager [CAR 00].

Polymère	Nom commercial	Additifs	MFV (cm^3/10 min)	E (MPa)	Choc Charpy Entaillé (23°C) (kJ/m^2)	Masse volumique (g/cm^3)	Fournisseurs
ABS	Novodur P2HAT	Additifs antistatiques	37 (220°C/10 Kg)	2500	16	1,05	Lanxess
ABS	Cycolac S703		25 (220°C/10 Kg)	2500	8	1,05	SABIC Innovative Plastics (ex GE Plastics)
ABS	Cycolac S157	FR	72 (220°C/10 Kg)	2700	8	1 ,18	SABIC Innovative Plastics
PC	Lexan 161R		9 (300°C/1,2 Kg)	2350	35	1,2	SABIC Innovative Plastics
PC	Lexan HF1110R		26 (300°C/1,2 Kg)	2350	12	1.2	SABIC Innovative Plastics
PC-ABS	Bayblend FR 3000	FR (non halogénés)	24 (240°C/5 Kg)	2700		1,18	Bayer
PC-ABS	Cycoloy CX7240	FR (non halogénés)		2600	22	1,2	SABIC Innovative Plastics

***Tableau 4** : Exemples de polymères commerciaux*

I.3.2 Intérêt scientifique / technologique et objectifs de l'étude

La matière utilisée pour notre étude provient d'un gisement réel. L'intérêt est de caractériser les polymères techniques majoritaires dans les carters de matériels informatiques (ABS, ABS/PC) afin de valoriser un maximum des polymères constituant les DEEE. Après recyclage, notamment d'ABS vieillis, les propriétés mécaniques initiales évoluent. Parmi, ces propriétés, la résilience est celle que nous choisissons car, comme l'ont montré Mantaux et al. [MAN 04], la résilience est très sensible au vieillissement de l'ABS, alors que les propriétés en traction, comme le module d'Young et la contrainte maximale, sont très peu affectées.

Les polymères styréniques montrent souvent une perte des propriétés mécaniques au choc après vieillissement [BRE 02]. Des auteurs ont montré que la baisse de la résilience de l'ABS et la dégradation du butadiène après vieillissement et recyclage sont liées [BAL 06 – BLO 06 – BOL 03 – ELL 00 – KIM 95 – MAR 81 – SCH 98 – TIG 02]. Ce point est plus détaillé dans le chapitre 2. Un des objectifs de cette étude est de proposer un procédé de recyclage optimisé pour limiter la fragilisation de l'ABS et la diminution de la résilience (résistance au choc). Nous proposons une valorisation matière par recyclage mécanique car les polymères étudiés possèdent des propriétés d'usage intéressantes et peuvent générer des produits toxiques (dioxine, furane) si elles sont incinérées ou si elles sont enfouies [ZHA 00 – LEH 03].

D'autre part, le recyclage en mélanges de ces polymères en utilisant des matières à forte valeur ajoutée comme le PC, est envisagé comme renfort. Le polycarbonate est de nature très résilient. L'utilisation de ce type de polymère en mélange avec l'ABS recyclé est une voie à explorer pour mettre en œuvre des matériaux recyclés ayant des propriétés de résistance au choc plus proches de celles de l'ABS neuf (chapitre 3).

De plus, le PC, se trouvant en faible quantité dans les gisements, ne peut être valorisé seul. Le recyclage en mélanges avec de l'ABS est un moyen de valoriser ce PC.

Le recyclage de l'ABS en mélanges avec du PC faciliterait et simplifierait le tri des polymères présents en très grande variété dans les DEEE. En effet, la séparation des matériaux des DEEE, par traitement chimique par exemple, est complexe et onéreuse, et semble inadaptée pour les DEEE.

Les retardateurs de flamme de l'ABS étant halogénés, ils peuvent être nocifs. Il existe toutefois des ignifugeants moins polluants à base de phosphore [CHO 00 – HOR 96 – KHA 07 – LEV 06 – MAU 01 – MUR 99] et qui sont efficaces surtout avec les PC. Ceci pourrait présenter un avantage car leur usage serait en accord avec les directives européennes.

La réussite du recyclage de ces thermoplastiques et de leurs mélanges sera commandée par les propriétés mécaniques du matériau recyclé et par la morphologie obtenue. Nous allons donc étudier particulièrement la résistance au choc de l'ABS et des mélanges ABS/PC. Des études morphologiques seront effectuées pour tenter de relier les caractéristiques morphologiques à la résilience. Afin d'optimiser l'utilisation du gisement, les mélanges réalisés seront majoritaires en ABS.

Si les mélanges ABS/PC ne sont généralement pas compatibilisés [MAJ 00], ceci est un avantage pour des polymères vierges. Dans le cas de polymères vieillis ou recyclés, la compatibilisation apparaît nécessaire. Son mécanisme, son processus sera néanmoins beaucoup plus complexe car les polymères de départ sont vieillis, plus ou moins dégradés, contiennent des additifs, des charges et des impuretés de tout type. Un mécanisme simple de localisation d'un compatibilisant aux interfaces est plus difficile à réaliser.

De plus l'ABS est en lui-même déjà un mélange. C'est pourquoi la démarche de compatibilisation sera pour nous assez phénoménologique et cherchera d'abord à comprendre comment la résilience est améliorée. L'influence sur la morphologie est plus difficile à apprécier.

Notre choix est de proposer des compatibilisants simples, non toxiques, non réactifs, qui sont incorporables en extrusion monovis. Il s'est porté sur deux types de molécules : organiques et inorganiques. Pour les inorganiques, un choix original [IBE 05 – STR 05 a et b] est celui des nanocharges minérales lamellaires. Elles seraient susceptibles de compatibiliser des mélanges de polymères, de jouer le rôle d'ignifugeant et d'améliorer la résilience. Sous réserve de choix et de disponibilité de nanocharges exfoliables, cette possibilité fera l'objet du quatrième et dernier chapitre.

I.4 Conclusion du chapitre 1

La conception d'un produit prend de plus en plus en compte sa fin de vie : démantèlement, procédé de recyclage (homogénéisation des matériaux utilisés), environnement (réduction de l'utilisation de produits dangereux) [ZHA 00]. Le bénéfice du recyclage des DEEE sur l'environnement dépend de plusieurs facteurs, dont par exemple la distance parcourue pour la collecte de ces déchets. En effet, le transport de DEEE peut causer de la pollution, du bruit, des accidents de trafic et des embouteillages. Ceci est une variable supplémentaire à prendre en compte dans l'analyse du cycle de vie d'un produit [BAR 08].

La consommation des équipements électriques et électroniques est en hausse régulière. Les matériels qui constituent les appareils électriques et électroniques sont remplacés rapidement par du matériel plus performant. Selon l'ADEME, 1,26 million de tonnes de Déchets d'Equipements Electroniques et Electriques (DEEE) sont générées chaque année en France. Les DEEE sont en augmentation régulière, de 3 à 5% par an. En conséquence, les polymères issus de DEEE sont de plus en plus nombreux et représentent une quantité importante de part leur volume. Il devient nécessaire et urgent de les valoriser afin de redonner vie à tous les matériaux constituant ces déchets. Cette préoccupation est prise en compte au niveau européen par les directives DEEE et ROHS de 2003. En France, le décret de 2005 n°2005-829, transposant les deux directives européennes, interdit l'enfouissement et l'incinération de ces déchets, prône leur démantèlement et demande un taux de valorisation supérieur à 65%. La filière des DEEE ménagers est effective depuis le 15 novembre 2006.

Le gisement des DEEE est constitué de différents matériaux (métaux, verre, plastiques), seuls les plastiques sont encore mal valorisés. Le recyclage mécanique est le traitement des déchets en matières plastiques qui semble le plus adapté et probablement le plus respectueux de l'environnement par rapport au recyclage chimique et à l'incinération.

L'ABS (acrylonitrile-butadiène-styrène) est le polymère majoritaire des matières plastiques présentes dans les DEEE, et en quantité de plus en plus importante. Les études menées au cours de cette thèse se sont portées logiquement sur ce polymère. Nous allons également étudier l'influence de l'ajout de polycarbonate recyclé ou vierge (PC). Sa nature très résiliente est intéressante, dans les mélanges ABS/PC, pour avoir un mélange ayant des propriétés proches de celles de l'ABS neuf, en terme de résistance au choc. De plus, le recyclage en mélanges permet de faciliter le tri et d'utiliser au maximum la matière provenant du gisement des DEEE.

Une des originalités de notre travail est de se baser sur de la matière provenant d'un gisement *réel* : nous nous intéressons à des carters de matériels informatiques. Cette démarche présente l'avantage d'être transposable à terme à un vrai procédé de recyclage de dimension industrielle.

Cependant, les difficultés de notre travail seront nombreuses et intrinsèques aux matériaux réels volontairement choisis : risque de manque de reproductibilité dues à des lots différents, dispersion

des résultats, approvisionnement de matières toujours mélangées, plus ou moins dégradées, méconnaissance des grades utilisés, impossibilité de caractérisations physico-chimiques fines (RMN, IRTF, GPC) et interprétations difficiles car les matériaux ne sont pas *modèles.*

Concernant les thermoplastiques techniques, dans le but d'étudier le recyclage, on doit citer quelques thèses intéressantes en France dont la démarche est celle de la voie mélange (mélanges PET/PC [FRA 05 a – MBA 08 – SWO 07], PET/PE [MBA 08] et PE/PS [KOS 03]). La plupart de ces thèses utilisent des polymères de départ *modèles*, qui sont vieillis volontairement.

Mais, en prenant des matériaux modèles, vierges, les résultats obtenus, aussi fiables et poussés soient-ils, sont plus difficilement transposables à des mélanges de grades de polymères recyclés/vieillis.

Utiliser la voie mélange avec des thermoplastiques recyclés, vieillis est une originalité périlleuse de cette thèse.

Devant la multitude des essais possibles, aussi bien dans le choix des matériaux que dans celui des caractérisations et des propriétés, le choix de la résilience, qui peut apparaître scientifiquement limité, a l'avantage d'être discriminant bien que complexe et dépendant de nombreux paramètres. De plus, ce critère a une réelle importance dans les objets et les pièces réalisées en ABS puisque l'avantage de l'ABS par rapport aux autres polymères est sa résilience.

Nous présentons dans le chapitre 2 les polymères ABS et PC et leurs propriétés respectives. Nous étudions également le recyclage de l'ABS.

Chapitre 2

Recyclage monomatière ABS et PC

II.1 Rappels et généralités bibliographiques sur le terpolymère ABS

II.1.1 Synthèse et structure du poly (Acrylonitrile-Butadiene-Styrène) (ABS)

II.1.1.1 Synthèse de l'ABS

L'ABS est un mélange de polymères. Il est synthétisé par polymérisation du styrène et de l'acrylonitrile formant la matrice SAN (styrène-acrylonitrile), en présence du polybutadiène (tableau 5) [CAR 00 – CHA 97 – MAU 01 – SAP 96]. Les proportions peuvent varier de 15 à 35% d'acrylonitrile, de 5% à 30% de butadiène et de 40% à 60% de styrène (pourcentage massique).

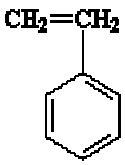
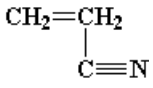
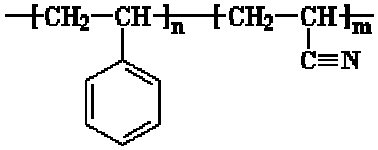
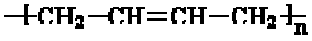
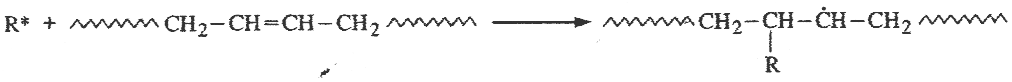
Styrène	Acrylonitrile	SAN	Polybutadiène (PB)
			

***Tableau 5** : Monomères styrène et acrylonitrile, copolymère SAN et polybutadiène*

Le SAN est un copolymère statistique du styrène et de l'acrylonitrile.

Les particules élastomères de polybutadiène sont synthétisées par polymérisation en émulsion, ou par polymérisation en suspension, pendant laquelle le polybutadiène est réticulé à un taux bien défini et greffé au copolymère SAN. Le système de greffage est le même dans tous les procédés de polymérisation de l'ABS. Des radicaux sur le polybutadiène sont formés selon deux réactions :

- addition à une liaison double C=C du polybutadiène



- abstraction d'un hydrogène



La dernière étape consiste au mélangeage du copolymère SAN, du polybutadiène greffé au SAN et de divers additifs (charges, colorants, agents anti uv, ignifugeants, etc) à l'état fondu (figure 23). Cependant, la présence de doubles liaisons C = C rend ce matériau sensible à l'oxydation.

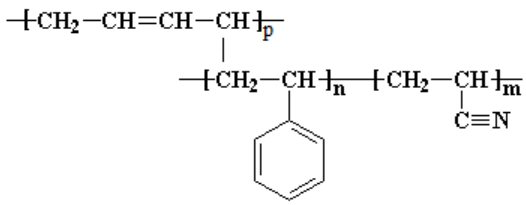


***Figure 23** : Formule de l'ABS*

II.1.1.2 Microstructure de l'ABS

L'ABS est un thermoplastique amorphe. Il est composé de plusieurs phases [CAR 00 – CHA 97 – MAU 01 – SAP 96] :

- une phase continue : la matrice vitreuse SAN (copolymère acrylonitrile-styrène) ;
- une phase discontinue : des nodules de polybutadiène greffés au SAN et dispersés dans la matrice, dont la taille peut varier entre 0,1 et 1 µm de diamètre. Le greffage permet d'assurer une compatibilité entre la matrice et la phase dispersée et de conférer au matériau de bonnes propriétés mécaniques, comme la résistance au choc.

Due à l'immiscibilité entre les copolymères SAN et le polybutadiène, les chaînes PB se séparent des chaînes SAN et forment des domaines (nodules) de PB. Le greffage limite la démixtion à des tailles micrométriques et sous-micrométriques (figure 24). Ces nodules eux-mêmes peuvent être bi-phasiques. Cette morphologie complexe des ABS dépend des pourcentages en acrylonitrile, butadiène, styrène et des méthodes de synthèse.

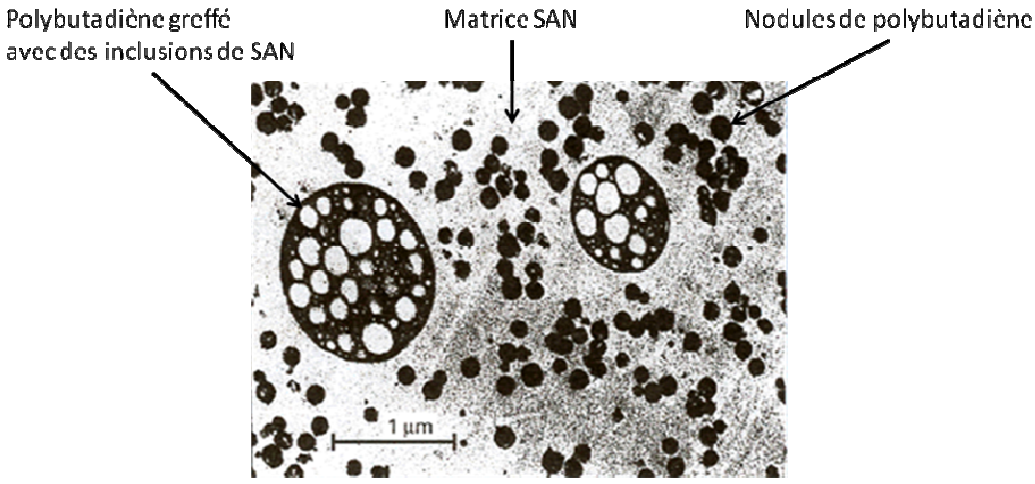


***Figure 24** : Morphologie d'un ABS au MET [SAP 96]*

II.1.2 Mises en œuvre de l'ABS

Avant toute mise en œuvre, l'ABS, légèrement hygroscopique, doit être étuvé à 80-85°C pendant 2 à 4h [CAR 00 – SAP 96].

Les ABS peuvent se mettre en forme par extrusion, injection, thermoformage et par soufflage. En injection-moulage, les températures sont comprises entre 200°C et 300°C, température qui est fonction du grade de l'ABS (standard, chaleur,...). La température du moule doit être comprise entre 40°C et 70°C. En extrusion, la température de travail se situe dans la gamme 210°C – 250°C en sortie de filière [CAR 00 – SAP 96].

II.1.3 Caractéristiques mécaniques et physicochimiques de l'ABS

Les ABS peuvent contenir divers additifs qui vont définir des grades d'ABS [BIT 03 – SAP 96] : ABS ignifugés, ABS antistatiques, ABS renforcés par des fibres de verres, etc. Les propriétés et performances de l'ABS sont majoritairement dépendantes de certains paramètres de structure : taille et distribution des particules d'élastomère, composition, masse molaire de la phase SAN... [CHA 97]. L'ABS est couramment utilisé pour sa mise en œuvre aisée, sa grande rigidité, sa résistance à la chaleur et sa résistance au choc.

II.1.3.1 Propriétés physiques

II.1.3.1.1 Aspect de l'ABS

L'ABS est opaque, mais il existe toutefois des grades d'ABS transparents dans lesquels un autre monomère est ajouté : le méthacrylate de méthyle [MAU 01 – SAP 96].

La brillance est une propriété qui peut être appréciée pour certaines applications. Elle est liée à des paramètres structuraux comme la composition en acrylonitrile greffé et la taille des particules d'élastomères. Plus la taille des particules diminue, plus la brillance diminue. Cette propriété est fonction également des conditions d'injection. Ainsi, une vitesse d'injection, une pression d'injection et une température de moule élevées font augmenter la brillance [CHA 97 – SAP 96].

II.1.3.1.2 Résistance au choc de l'ABS

La résistance au choc de l'ABS [CHA 97 – CAR 00 – MAU 01 – SAP 96] dépend fortement de :

- la phase discontinue : composition en butadiène, morphologie et taille des particules d'élastomère, densité de réticulation des particules d'élastomère et température de transition vitreuse ;
- la matrice : masse moléculaire et composition ;
- l'adhésion élastomère – matrice ;
- la température d'essai.

Une augmentation du taux de polybutadiène jusqu'à une valeur seuil entraîne toujours une augmentation de la résistance au choc (figure 25). Sapin et al. [SAP 96] ont ainsi réparti les ABS en trois catégories :

- *mi-choc* pour les ABS contenant 10% à 14% de butadiène ;
- *choc* pour ceux ayant 14% à 18 % de butadiène ;
- *superchoc* pour ceux ayant 18% à 25 % de butadiène.

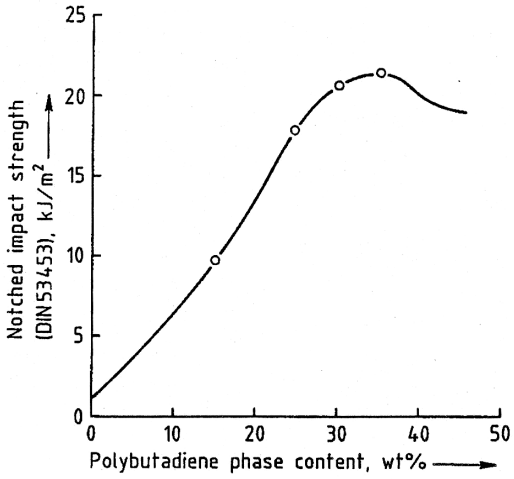


***Figure 25** : Résistance au choc Izod entaillé de l'ABS en fonction du taux de polybutadiène [MAU 01]*

	Température (°C)	Résistance au choc Charpy (kJ/m²)
Barreau entaillé	23	6-25
Barreau non entaillé	23	60 – NB (No Break - non rupture)
	– 40	50 – NB

***Tableau 6** : Résistance au choc Charpy (norme ISO 179) des ABS [SAP 96]*

La résistance au choc de l'ABS décroît avec la diminution de la température. Les ABS sont très cassants vers -80°C, température de transition vitreuse du polybutadiène [CAR 00].

La résistance au choc de l'ABS augmente si la masse molaire de la matrice SAN augmente et si la teneur en acrylonitrile dans la matrice SAN est plus importante que le pourcentage d'acrylonitrile (AN) greffé [CHA 97 – MAU 01]. Les groupes nitriles sont très polaires. L'attraction forte entre ces groupes assure une cohésion importante du matériau, le rendant résilient.

L'adhésion élastomère – matrice est un facteur important dans la tenue au choc et le renforcement de l'ABS. Elle doit être élevée pour assurer le transfert des contraintes de la matrice à l'élastomère. Ceci est obtenu par la structure greffée.

II.1.3.1.3 Ténacité de l'ABS

La résistance au choc est un paramètre qualitatif de la sensibilité du matériau à une rupture brutale. Elle donne l'énergie nécessaire à la rupture du matériau.

La ténacité caractérise le comportement du matériau à la rupture en présence d'une entaille. Elle correspond à la capacité à résister à la propagation d'une fissure.

Les nodules d'élastomères sont des zones de concentrations de contraintes où **l'écoulement sous cisaillement** et/ou la **formation de craquelures** sont favorisés (figure 26). Le craquelage et

l'écoulement sous cisaillement contribuent à la dissipation d'énergie nécessaire à la formation d'une fissure provoquant une rupture. Ces deux phénomènes, lorsqu'ils interagissent, améliorent la ténacité du matériau.

Les craquelures sont des microfissures dont les faces sont reliées entre elles par des fibrilles. Elles peuvent être à l'origine d'une rupture fragile, quand elles sont localisées, ou bien à une rupture ductile si la zone craquelée est importante (des déformations plastiques sont ainsi favorisées). L'initiation, la propagation et la fin de croissance des craquelures sont gérées notamment par la présence des particules élastomères.

L'écoulement sous cisaillement nécessite la présence d'une contrainte de cisaillement. Selon le polymère, ce phénomène peut être localisé dans des bandes de cisaillement ou être diffusé sur toute la zone soumise aux contraintes.

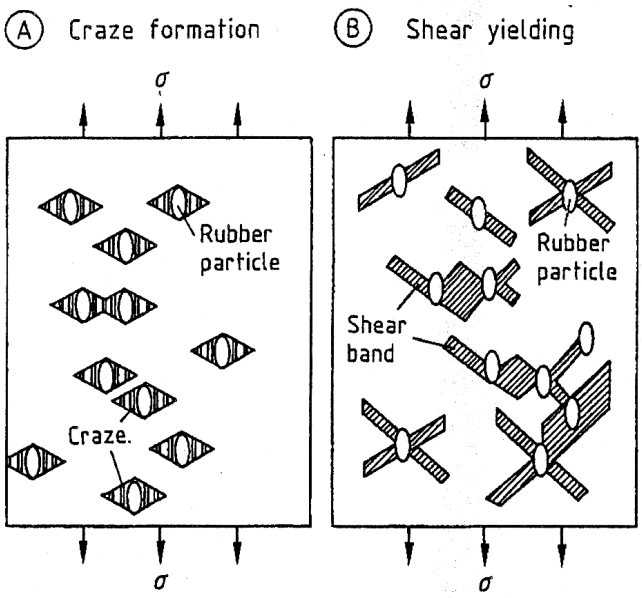


***Figure 26** : Phénomènes de formation de craquelures (a) et d'écoulement sous cisaillement (bandes de cisaillement) (b) dans l'ABS [MAU 01]*

Les craquelures et l'écoulement en cisaillement requièrent une mobilité suffisante de segments de chaînes de polymères pour qu'une déformation plastique survienne au niveau moléculaire. Les bandes de cisaillement sont normales aux craquelures, elles sont capables de stopper la croissance des craquelures. Plus le nombre de bandes de cisaillement augmente, plus la taille des craquelures va décroître et ainsi une multitude de craquelures courtes est générée. La coexistence de ces deux phénomènes dans un polymère permet une amélioration de la ténacité globale du matériau [MAM 00].

Selon le polymère, le renforcement par ajout d'élastomères conduit soit au phénomène de craquelures (comme dans le cas du PS), soit à l'écoulement sous cisaillement (comme dans le cas du nylon), soit à la coexistence des deux phénomènes (comme dans le cas de l'ABS).

La taille des particules d'élastomères joue un rôle important dans le mécanisme de renforcement. Il existe une taille critique. Par exemple, des particules de diamètre inférieur à 1µm ne contribuent pas au renforcement du PS choc (HIPS), alors que le PVC peut être renforcé par des particules de diamètre inférieur à 0,1 µm [MAM 00].

Pour l'ABS, le diamètre critique des nodules d'élastomère est situé entre 0,20 et 0,45 µm, en-dessous duquel l'écoulement sous cisaillement est prédominant sur la microfissuration. Or dans l'ABS, le processus de cisaillement est diffus, donc ne contrôle pas la croissance des craquelures. Ainsi, l'écoulement sous cisaillement, favorisé par des particules de petites tailles, ne contribuera pas à améliorer la ténacité de l'ABS sauf si la croissance est limitée par la présence de grosses particules. En l'absence de grosses particules, les petites vont contribuer à la ténacité par leur capacité de **cavitation**. La cavitation est caractéristique de la plupart des polymères renforcés au choc. Ce phénomène permet de modifier l'état de contrainte dans la matrice au voisinage des cavités. La cavitation des particules d'élastomères leur permet de diminuer leur résistance à la déformation. Elle permet à la matrice avoisinante de se déformer [BUC 00 – CHA 97 – MAU 01 – MAM 00].

La présence de tailles de particules différentes (certaines inférieures et d'autres supérieures au diamètre critique) contribue au renforcement de l'ABS car une combinaison intriquée entre l'écoulement sous cisaillement et les craquelures améliore la ténacité du polymère.

II.1.3.1.4 Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques en traction (tableau 7) dépendent de la composition du matériau et de la température d'essai [CHA 97 – SAP 96 – MAU 01 :

- la limite élastique, le module d'Young et l'allongement à la rupture augmentent quand la teneur en acrylonitrile de la matrice SAN est plus importante que le pourcentage d'AN greffé ;
- la limite élastique et le module d'Young diminuent quand le taux de polybutadiène croît (figure 27) ;
- plus la température baisse, plus la contrainte au seuil d'écoulement et le module d'Young augmentent, et l'allongement à la rupture diminue.

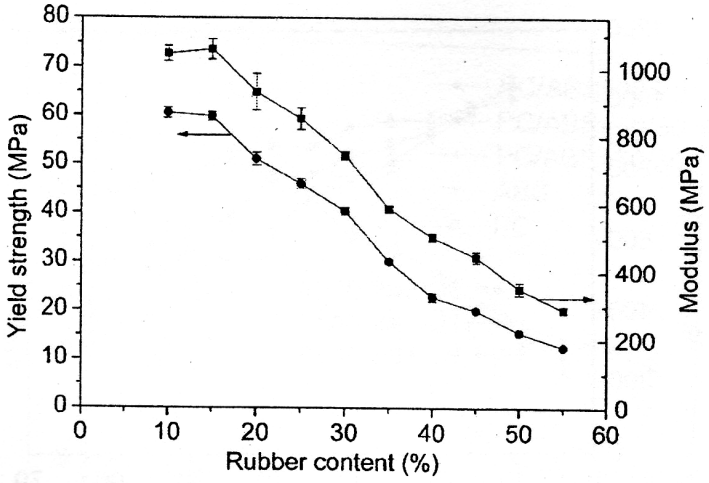


***Figure 27** : Influence du taux de PB sur la limite élastique et le module d'Young de l'ABS [MAU 01]*

La plupart des ABS présentent un phénomène de striction qui a lieu après le blanchiment de l'éprouvette, et avant la rupture.

Contrainte au seuil d'écoulement / à la limite élastique (MPa)	30-60
Contrainte à la rupture (MPa)	25-40
Allongement à la rupture (%)	10 - 60
Module d'Young (GPa)	1,6-2,9

***Tableau 7** : Propriétés mécaniques moyenne en traction de l'ABS [CHA 97 – SAP 96]*

II.1.3.1.5 Propriétés électriques

Les ABS sont de bons isolants. Ils ne sont pas conducteurs, mais accumulent les charges électriques. Afin de réduire l'accumulation des charges surfaciques, des additifs antistatiques sont ajoutés durant le mélangeage. Ils sont peu compatibles avec le polymère, et peuvent donc diffuser dans le polymère jusqu'à la surface. Les propriétés électriques de l'ABS sont constantes sur un large domaine de fréquences et ne sont pas affectées par la température et l'humidité [CHA 97 – MAU 01 – SAP 96].

II.1.3.1.6 Propriétés thermiques

Un autre monomère peut être ajouté à l'ABS pour augmenter la tenue à la chaleur : le méthylstyrène. Il existe différentes températures caractéristiques des polymères : températures de ramollissement Vicat, de fléchissement sous charge (TFC), et de transition vitreuse (T_g). Un classement peut être fait en fonction de la température de ramollissement Vicat sous une charge de 1 kg. La tenue à la chaleur est fonction de la composition de l'ABS (tableau 8) [CAR 00 – SAP 96]. Ces températures thermomécaniques sont proches de la T_g.

	Température de ramollissement Vicat	Matrice	Elastomère
ABS « standard »	< 105°C	SAN	< 15%
ABS « mi-chaleur »	105°C à 115°C	SAN + 10% de méthylstyrène	
ABS « super-chaleur »	> 115°C	SAN + 40% de méthylstyrène	

***Tableau 8** : Classement des ABS en fonction de la température de ramollissement [SAP 96]*

La TFC permet d'évaluer la résistance d'un matériau soumis à une contrainte. Les grades d'ABS standards ont une TFC de 82-90°C sous 1,8 MPa ; et la TFC des grades chaleur va jusqu'à 110°C sous 1,8 MPa.

La température de transition vitreuse est la température au-dessus de laquelle des mouvements macromoléculaires de grande ampleur (≥ 30 chaînons) sont possibles : elle caractérise macroscopiquement le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La T_g de l'ABS se situe entre 105°C et 115°C [CHA 97 – SAP 96].

II.1.3.2 Propriétés chimiques

II.1.3.2.1 Résistance chimique et vieillissement – dégradation

Les polymères ABS sont résistants aux huiles organiques ou minérales, aux alcools, aux hydrocarbures aliphatiques, aux acides chlorhydriques et phosphoriques, et aux bases. Ils présentent une dissolution partielle ou un gonflement dans des solvants comme l'acide acétique, et les hydrocarbures chlorés et aromatiques ; ils sont attaqués par les acides sulfuriques et nitriques et sont solubles dans les esters et les cétones. La résistance de l'ABS à certains solvants provient de la forte polarité de l'acrylonitrile. A des taux élevés d'AN, l'ABS peut être utilisé dans des environnements sévères, même en présence de solvants polaires [CAR 00 – CHA 97 – MAU 01 – SAP 96].

Les produits styréniques renforcés avec du polybutadiène (ABS, HIPS) sont sensibles à l'oxydation qui peut être accélérée par la température et/ou les rayons UV de la lumière en présence d'oxygène. Ce sont les liaisons insaturées qui sont sensibles à cette oxydation. Elles sont rompues, deviennent des radicaux libres et peuvent former des fonctions acides carboxyliques (-COOH). De plus, la rupture des liaisons insaturées (C=C et/ou C≡N) par des réactions de photooxydations peut entraîner un jaunissement ou une décoloration après des expositions répétées en extérieur. L'oxydation de l'ABS peut être évaluée par spectrométrie infrarouge, en observant les effets de la dégradation sur les pics d'absorption du groupe carbonyle (C = O stretching) et de la double liaison C=C [BREb 02 – CAR 00 – CHA 97 – KIM 95 – MOT 01 – PRA 98 – SAP 96 – SIN 02 – TIG 02 – VIL 06 – IL 07]. La rupture de la double liaison C=C du polybutadiène fragilise une pièce en ABS (perte de la résilience).

Les réactions de dégradation peuvent être initiées dès la mise en œuvre (étuvage, extrusion,

injection) et accentuées par les conditions de recyclage. Les propriétés mécaniques peuvent être affectées, notamment celles qui dépendent de l'élastomère : la résistance au choc, la limite élastique, le module d'Young et l'allongement à la rupture. Le polybutadiène perd de sa capacité à absorber l'énergie [BOL 03 – BLO 06 – KIM 95 – MAR 81 – PAR 07 – SIN 02 – TIG 02]. Le matériau devient fragile car des réactions, à partir des C=C activés, se produisent (réticulation, pontage de chaîne).

Pour les applications en extérieur, des additifs doivent être ajoutés à l'ABS pour compenser la possible perte d'insaturation pendant le mélangeage ou l'usage de l'ABS : agents anti-UV, antioxydants, stabilisants [BIT 03 – CAR 00 – CHA 97 – MAU 01 – SAP 96].

Pour une protection plus grande et pour des applications extérieures, des ABS ont été développés avec un remplacement total ou partiel du polybutadiène par l'acrylate de butyle car cet élastomère ne contient pas de doubles liaisons insaturées qui sont attaquées par les UV. Les nouveaux matériaux ainsi formés sont appelés ASA (acrylonitrile/styrène/acrylate de butyle) [CHA 97 – MAU 01 – SAP 96].

II.1.3.2.2 Tenue au feu

Les ABS sont combustibles quand ils sont exposés à de très hautes températures. Ils brûlent avec flammes et fumées, mais sans gouttes enflammées.

La tenue au feu des ABS est obtenue par l'ajout de retardateurs de flamme (Flame Retardant, FR) pendant la synthèse. La majorité de ces additifs sont halogénés, souvent à base de brome et de chlore combinés avec de l'oxyde d'antimoine. Ces composés sont très efficaces, mais génèrent des dioxines et des furanes très toxiques, et des acides (HCl et HBr) très corrosifs en milieu humide. En respect de la directive européenne ROHS, des retardateurs de flamme non halogénés et moins nocifs pour l'environnement sont de plus en plus utilisés. Ces composés peuvent être à base d'azote ou de phosphore (le polycarbonate contient notamment des FR à base de phosphore). L'efficacité des composés bromés est toutefois supérieure à celle des composés non halogénés. C'est pourquoi leur emploi reste limité, malgré la pression environnementale [BIT 03 – BRA 96 – CAR 00 – CHA 97 – HOR 96 – IMA 03 – KHA 07 – LAO 09 – LEV 06 – MAU 01 – MUR 99 – SAP 96 – SCH 05 – SHU 07 – THO 05 – WAT 03].

II.1.4 L'ABS dans les mélanges de polymères

L'ABS est lui-même déjà un mélange de polymères et réaliser des mélanges à base ABS revient à élaborer des matériaux complexes multiphasiques.

Il existe différents mélanges de polymères contenant le terpolymère acrylonitrile-butadiène-styrène : ABS-PU, ABS/PC, ABS-PVC, ABS-PBT, ABS-PET, ABS-PA6. Nous ne traiterons que certains de ces mélanges, à titre d'exemples : ABS-PA6, ABS-PBT et ABS-PET. Dans tous ces mélanges, l'ABS assure la résistance au choc et la facilité de mise en œuvre. Le chapitre 3 donnera des rappels théoriques sur la miscibilité des polymères et les diagrammes de phase.

II.1.4.1 Mélange ABS – PA6

Le mélange ABS-polyamide (PA6) nécessite l'emploi d'un compatibilisant. Le PA6 fournit des propriétés de résistances chimique et thermique [SAP 96 – CHA 96 – LIU 02a – LIU 02b]. L'ABS et le PA6 étant incompatibles, Liu et al. [LIU 02a] ont utilisé un compatibilisant à base de SAN modifié contenant un groupe oxazoline. Ce groupe peut réagir avec les groupes terminaux amine et acide carboxylique du polyamide. Dans un mélange majoritaire en PA6 (80%), l'ajout de 5% de ce compatibilisant peut réduire la taille des domaines dispersés de l'ABS, et contribue à l'amélioration de certaines propriétés mécaniques (résistance à la traction, allongement à la rupture et résilience) (tableau 9). Dans une autre étude, Liu et al. [LIU 02b] compatibilisent les mélanges ABS/PA (80% ABS) avec un copolymère styrène-anhydride maléïque (SMA) (tableau 10). Les propriétés en traction (en comparaison avec l'ABS) sont nettement améliorées, alors que la résistance au choc est diminuée. Ils utilisent alors en plus un modificateur de choc de type « core-shell », avec un noyau élastomère acrylique et une « coquille » en PMMA (polyméthacrylate de méthyle). La résistance au choc et l'allongement à la rupture s'en trouvent alors augmentés. La morphologie du mélange ABS-PA6-SMA-« core-shell » est une structure co-continue (chapitre 4).

Composition	Tensile modulus (GPa)	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (kJ/m²)
ABS	2.3	40	35	14	13.0
ABS/SAN-2-mE 100/5	2.1	45	35	10	5.5
PA6/ABS 80/20	2.0	43	40	6	2.8
PA6/ABS/SAN-2-mE 80/15/5	2.1	No yield	49	9	3.2

***Tableau 9** : Propriétés mécaniques de différents mélanges PA/ABS majoritaires en PA (choc Charpy entaillé) [LIU 02b]*

Materials	Tensile Modulus (GPa)	Yield Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Impact Strength Notched (kJ/m²)	J_C (kJ/m²)
ABS	2.3	40	14	13.0	8.9
PA6 B3	2.3	63	>150	13.8	—
PA6 B4	2.3	65	>150	15.0	—

Composition	Tensile Modulus (GPa)	Yield Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Impact Strength Notched (kJ/m²)	J_C (kJ/m²)
ABS/PA6 B3/SMA25 78/20/2	2.5	49	27	6.5	11.1
ABS/PA6 B3/SMA25/EXL3300 71/18/2/9	2.2	43	32	13.5	9.3
ABS/PA6 B3/PMMA-GMA/EXL3300 70/17.5/4/8.5	2.0	38.7	47	10.6	10.7
ABS/PA6 B4/SMA14 77/20/3	2.3	44	11	5.0	N/A
ABS/PA6 B4/SMA25/EXL 3300 71/18/2/9	2.0	39	>90	13.9	11.7

***Tableau 10** : Propriétés mécaniques de différents mélanges ABS/PA majoritaires en ABS (choc Charpy entaillé) [LIU 02b]*

II.1.4.2 Mélange ABS – PBT

L'ABS peut être mélangé au polybutylène térephtalate (PBT) pour obtenir des propriétés de mise en œuvre, de résistance au choc, de résistance à la chaleur et de résistance chimique intéressantes [SAP 96 – CHA 97]. Le mélange ABS/PBT (67/33) étudié par Liu et al. [LIU 02b] présente des propriétés mécaniques similaires à celles de l'ABS. L'emploi d'un compatibilisant, le copolymère styrène-anhydride maléïque, permet d'améliorer l'adhésion interfaciale entre les composants, via la miscibilité entre le SAN et le SMA et des réactions possibles entre le SMA et le groupe hydroxyle de fin de chaîne du polyester.

Liu et al. [LIU 02b] ont également remplacé le SMA par du polycarbonate (PC) en faible quantité afin d'augmenter l'affinité entre l'ABS et le PBT car le PC est compatible avec le SAN et le PBT. Le polycarbonate a permis une meilleure dispersion du compatibilisant à base de PMMA. Certaines propriétés mécaniques ont été augmentées (résistance au choc, allongement à la rupture) (tableau 11). La morphologie de ce mélange (majoritaire en ABS) présente une structure co-continue.

Materials	Tensile Modulus (GPa)	Yield Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Impact Strength Notched (kJ/m²)	J_C (kJ/m²)
ABS	2.3	40	14	13.0	8.9
PA6 B3	2.3	63	>150	13.8	—
PA6 B4	2.3	65	>150	15.0	—
PBT	2.5	60	>50	6.0	—

Composition	Tensile Modulus (GPa)	Yield Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Impact Strength Notched (kJ/m²)	J_C (kJ/m²)
ABS/PBT 67/33	2.3	46	15	9.9	7.6
ABS/PBT/PC/EXL3300 55/27/9/9	2.1	43	34	16.9	11.6
ABS/PBT/SMA25/EXL3300 61/26/4/9	2.2	43	23	16.6	9.5

***Tableau 11** : Propriétés mécaniques de différents mélanges ABS/PBT majoritaires en ABS (choc Charpy entaillé) [LIU 02b]*

II.1.4.3 Mélange ABS – PET

Liu et al. [LIU 02b] ont analysé un autre mélange d'ABS avec un polymère semi-cristallin, le PET. La miscibilité entre la phase SAN de l'ABS et le PET est faible. La résistance au choc du mélange ABS/PET 67/33 reste inférieure à celle de l'ABS. L'allongement à la rupture et la limite élastique sont améliorés. L'ajout de compatibilisants permet l'amélioration de la résistance au choc (tableau 12). Dans ce cas également, la structure est co-continue.

Composition	Tensile Modulus (GPa)	Yield Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Impact Strength Notched (kJ/m²)	J_C (kJ/m²)
ABS/PET 67/33	2.4	49	13	2.9	8.0
ABS/PET/PC 60/30/10	2.4	51	4.2	3.3	9.1
ABS/PET/PC/EXL3300 55/27/9/9	2.2	46	>150	7.0	11.0
ABS/PET/SMA25/EXL3300 61/27/3/9	2.2	49	9.4	7.3	9.1
ABS/PET/PMMA-GMA/EXL3300 61/26/4/9	2.1	46	9.8	7.9	7.4

***Tableau 12** : Propriétés mécaniques de différents mélanges ABS/PET majoritaires en ABS (choc Charpy sur entaillé) [LIU 02b]*

II.1.4.4 Conclusion sur les mélanges contenant de l'ABS

Les mélanges à base d'ABS étudiés dans la bibliographie permettent de montrer que l'emploi de compatibilisants, souvent en combinaison avec un modificateur d'impact, s'avère nécessaire pour l'amélioration de la résistance au choc des mélanges. L'amélioration de la résistance au choc dépend également de la morphologie obtenue. Les auteurs ont obtenu une amélioration de la résilience des mélanges compatibilisés par rapport aux mélanges non compatibilisés dans les cas suivants :

- l'ABS est en minorité (mélange PA6-ABS étudié par Liu et al. [LIU 02a]), la structure présente des nodules d'ABS dispersés dans la matrice de PA6 ;
- dans les cas où l'ABS est en majorité (mélanges étudiés par Liu et al. [LIU 02b]), lorsque la structure est co-continue.

D'autres mélanges de polymères à base d'ABS existent, comme le mélange ABS/PC qui sera traité dans le chapitre 3.

II.2 Résultats sur le recyclage de l'ABS

II.2.1 Rappels bibliographiques sur le recyclage de l'ABS

Lors d'un vieillissement, les polymères styréniques subissent une perte des propriétés mécaniques au choc (figure 28) et une baisse de l'allongement à la rupture. Des auteurs ont montré que la baisse de la résilience de l'ABS et la dégradation de la phase polybutadiène après vieillissement et recyclage sont liées. Plus l'ABS contient du butadiène, plus il sera affecté lors du recyclage. La résistance à la traction et le module d'Young sont peu affectés par le recyclage (figures 29 et 30). Les propriétés mécaniques affectées par un vieillissement peuvent être régénérées après recyclage. La température de transition vitreuse est peu affectée par le vieillissement et le recyclage de l'ABS (figure 31) [BAL 06 – BLO 06 – BOL 03 – BRE 02 – ELL 00 – KIM 95 – LUZ 06 – MAN 04 – MAR 81 – SCH 98 – TIG 02 – VIL 06].

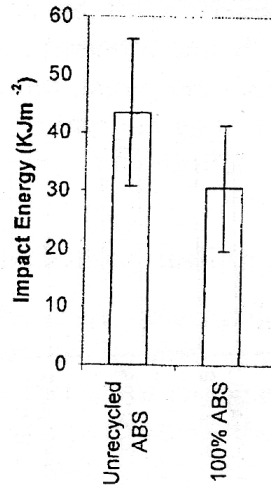


***Figure 28** : Résistance au choc Izod d'ABS neuf et recyclé [BRE 02]*

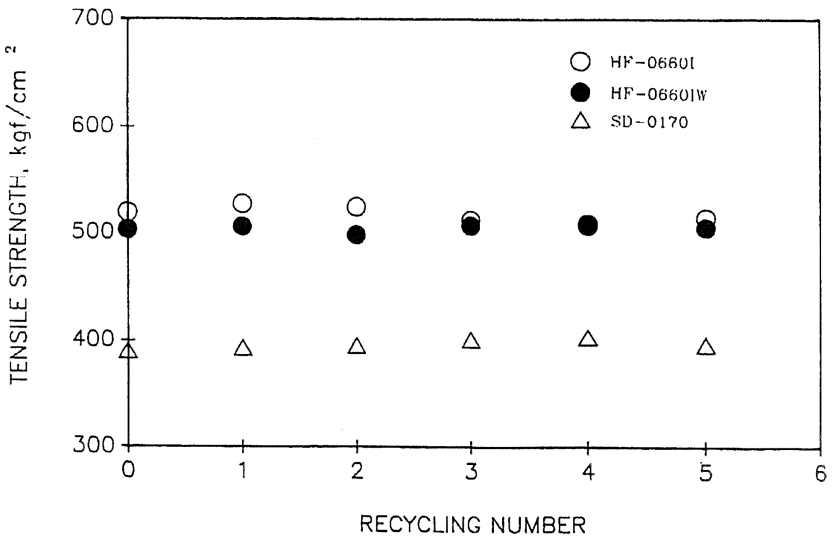


***Figure 29** : Effet du recyclage sur la résistance à la traction de l'ABS [KIM 95]*

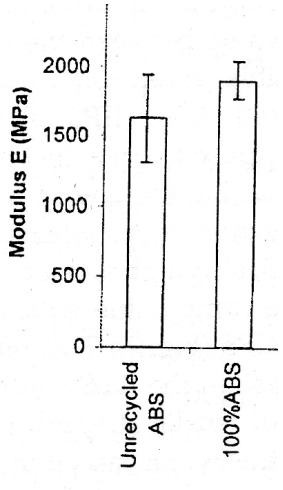


Figure 30 *:* Module d'Young d'ABS neuf et recyclé *[BRE 02]*

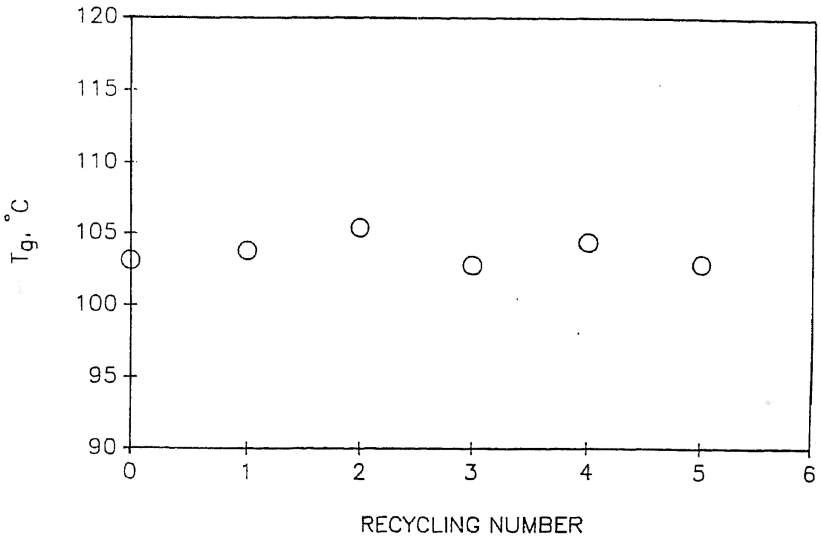


Figure 31 *: Effet du nombre de recyclage sur la T_g de l'ABS [KIM 95]*

D'autre part, la présence d'une proportion importante de divers additifs, et plus particulièrement les retardateurs de flamme, a un impact négatif sur la résistance au choc de la matière recyclée. La réutilisation des ABS contenant des FR bromés va devenir difficile dans le cadre de la directive européenne ROHS. Une séparation des composés bromés de la résine ABS est cependant envisageable [CUI 03 – IMA 03 – KHA 07 – LAR 95 – SCH 06 – SCH 07 – TAN 05 – TOH 05].

II.2.2 Matériaux utilisés dans notre étude

Comme il a été précisé dans le chapitre 1, les matériaux utilisés pour nos travaux de recherche sont issus d'un gisement réel.

Des études antérieures ont été menées au LGM²B sur la recyclabilité de l'ABS [MAN 04]. Ces études ont été complétées dans cette thèse d'une part et par un projet ADEME [LGM 07] d'autre part.

Tout d'abord, des ABS provenant de claies de séchage de fruits ont été employés. Ces claies nous ont été fournies par la société Sud'n'Sol. Le service de ces ABS est connu : succession de chauffage à 70°C, de refroidissement à 4°C en atmosphère humide et de chauffage à 50°C avec un détergent chloré (nettoyage). Cet ABS **ne contenait pas d'additifs**, ayant été formulé spécialement pour l'utilisation alimentaire requise.

Différents claies ont été utilisées :

- l'ABS neuf provenant de claies neuves non mises en service ;
- l'ABS ayant subi 6 mois de mise en service ;
- l'ABS ayant subi 12 mois de mise en service ;
- l'ABS recyclé mécaniquement : extrudé puis injecté à une température du moule de 40°C et de 50°C.

D'autre part, des carters d'ordinateurs usagers, dont le service est difficile à définir, nous ont été fournis par la société Ecomicro (Artigues, 33).

II.2.3 Résultats : Propriétés d'ABS issu d'un produit en fin de vie

II.2.3.1 Vieillissement et dégradation de l'ABS issu de déchets réels

Les études ont été menées sur les ABS provenant de claies. L'objectif ici est d'évaluer les effets du vieillissement sur les propriétés mécaniques de l'ABS. **Les éprouvettes de traction et de choc des ABS neuf et vieillis ont été directement usinées à partir des claies**, sans extrusion, ni injection préalable.

Les conditions de vieillissement (6 ou 12 mois de service) des claies ont été définies précédemment.

II.2.3.1.1 Propriétés mécaniques en traction

Les essais de traction ont été réalisés à température ambiante, avec une vitesse de traverse de 0,2 mm/min. Les éprouvettes ont été directement usinées à partir des claies.

Les contraintes maximales et les modules d'Young des ABS neuf et vieillis sont respectivement présentés sur les figures 32 et 33 : on constate que le vieillissement de l'ABS fait diminuer d'environ 2% les propriétés mécaniques en traction. Ce phénomène n'a donc pas ou peu d'influence sur le module d'Young et la contrainte maximale de l'ABS.

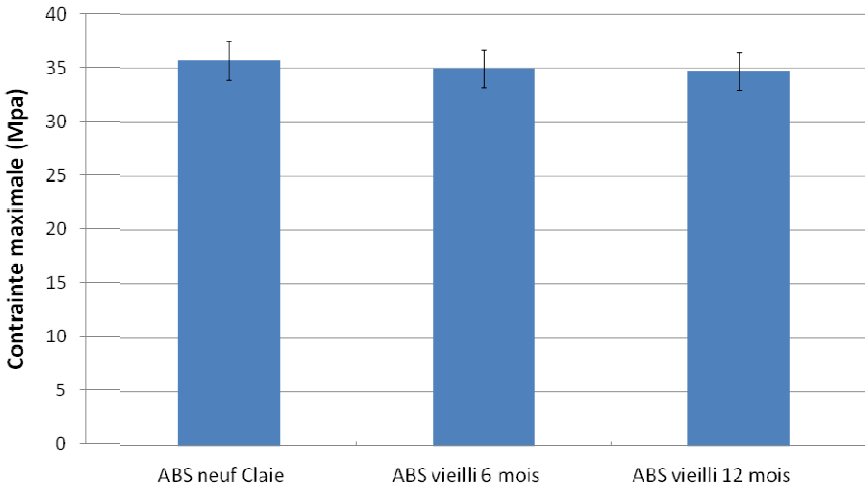


***Figure 32** : Contrainte maximale d'ABS neuf et vieillis issus de claies utilisés sur des durées différentes*

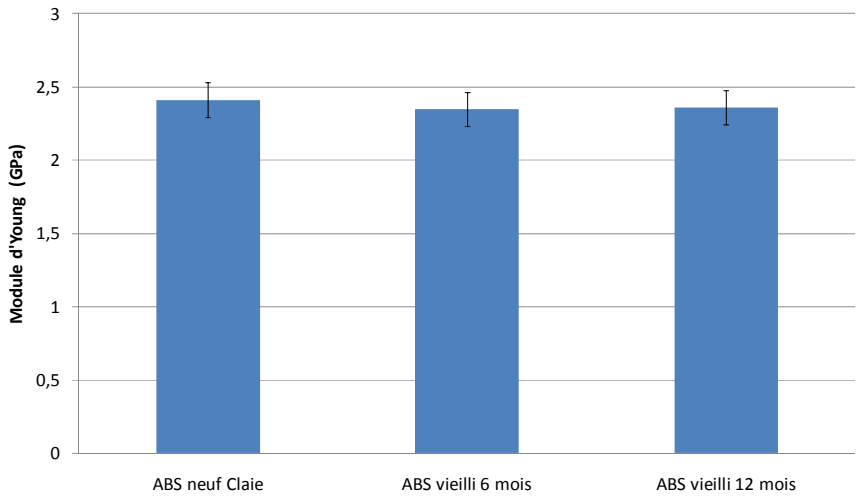


***Figure 33** : Module d'élasticité d'ABS neuf et vieillis issus de claies utilisés sur des durées différentes*

Les caractéristiques module d'Young et contrainte à la rupture ne sont pas des critères discriminant à cette étape du vieillissement. C'est pourquoi la mesure de la résilience est choisie pour notre étude.

II.2.3.1.2 Résistance au choc

Les essais au choc Charpy ont été réalisés sur des éprouvettes non entaillées.

Le vieillissement de l'ABS affecte de manière importante ses propriétés au choc (figure 34). En effet, la résilience de l'ABS dont le service est de six mois a subi une baisse de 45% et l'ABS dont le vieillissement est de un an une baisse de 50%.

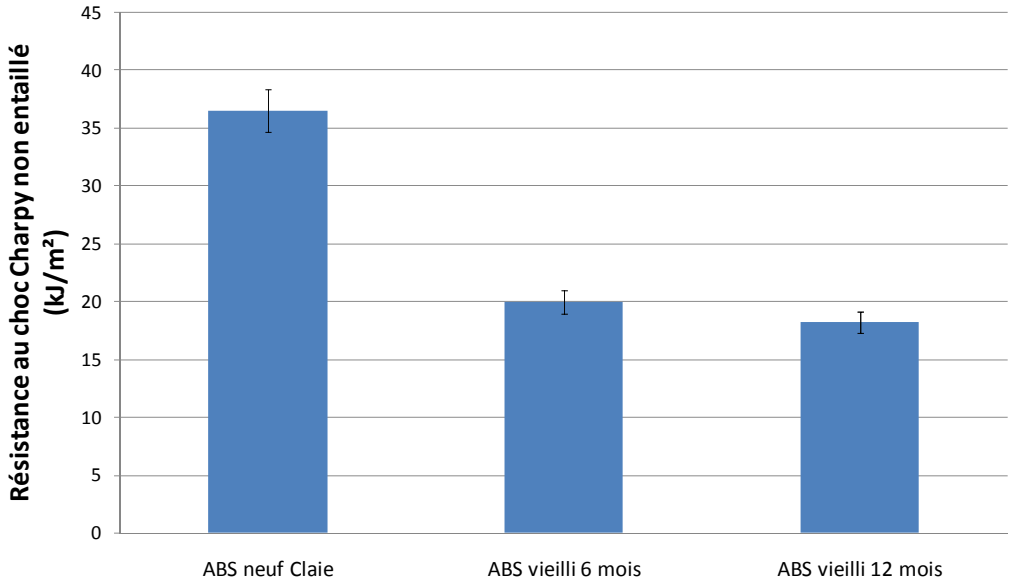


***Figure 34** : Résistance au choc Charpy sur éprouvette non entaillées d'ABS neuf et vieillis issus de claies utilisés sur des durées différentes*

Comme il est précisé dans les paragraphes II.1.3.1.2 de ce chapitre, le polybutadiène confère à l'ABS une bonne tenue au choc. Or, ce composé est sensible à l'oxydation (§ II.1.3.2.1), et sa dégradation peut fragiliser l'ABS.

Des mesures de spectrométrie infrarouge et de RMN avaient précédemment permis de mettre en évidence la dégradation du butadiène. Les résultats ont permis de remarquer une tendance à la baisse du taux de liaisons C=C dans l'ABS. De plus, des observations microscopiques ont révélé la présence de microfissures sur les échantillons des ABS vieillis, sans doute dues au phénomène de vieillissement et à l'utilisation répétée de détergents chlorés.

En conclusion, le vieillissement, à cette étape, affecte directement la résistance au choc de l'ABS.

II.2.3.2 Evolution des propriétés mécaniques (traction, résilience) après recyclage mécanique

Ensuite, les études ont porté sur l'ABS issu de claies recyclé par extrusion et injection pour connaître l'influence du recyclage sur les propriétés mécaniques de l'ABS.

Les conditions d'extrusion de la matière sont les suivantes : température d'extrusion 205°C, vitesse de rotation de la vis 35 tr/min, diamètre de la filière 4 mm.

II.2.3.2.1 Propriétés mécaniques en traction

Les résultats des essais de tractions effectués sur l'ABS vieilli-recyclé sont représentés sur les figures 35 et 36. Les contraintes maximales et les modules d'Young des ABS recyclés sont équivalents à celles des ABS vieillis et de l'ABS neuf.

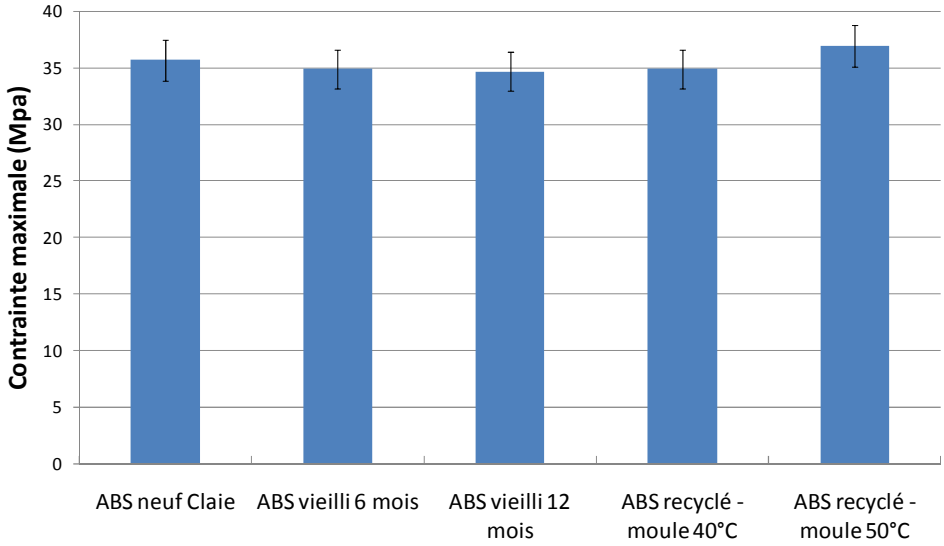


***Figure 35** : Contrainte maximale d'ABS neuf, vieillis et recyclés issus de claies*

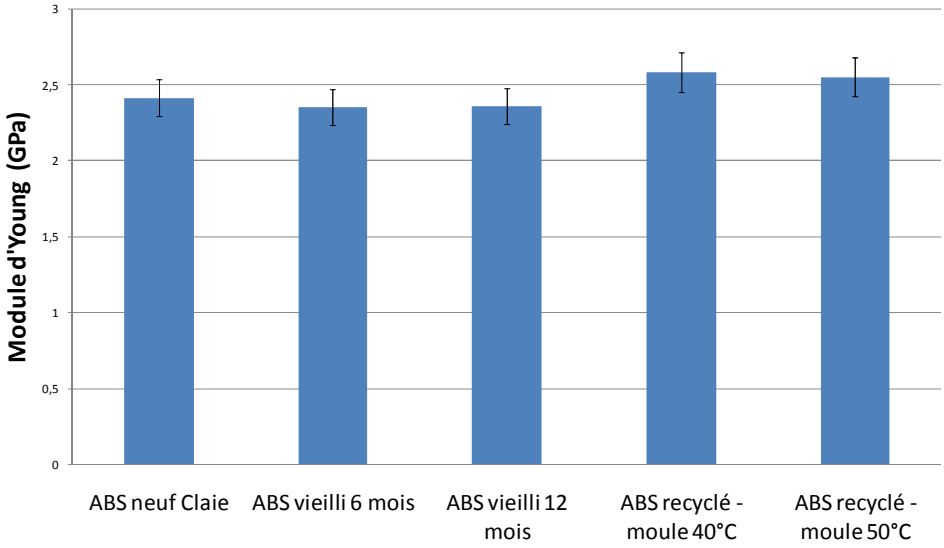


***Figure 36** : Module d'élasticité d'ABS neuf, vieillis et recyclés issus de claies*

II.2.3.2.2 Résistance au choc

Tout comme précédemment, les modules d'Young et les contraintes maximales restent constants lors du vieillissement et des mises en œuvre dans les conditions choisies.

Cependant, des essais de choc Charpy montrent que l'ABS neuf a une résilience supérieure à celle de l'ABS vieilli, mais que la résilience de l'ABS vieilli *puis* recyclé retrouve la valeur d'environ 35 kJ/m² (figure 37). Ceci prouve l'aptitude au recyclage de l'ABS.

Les valeurs reportées sur la figure 37 sont la moyenne de huit éprouvettes.

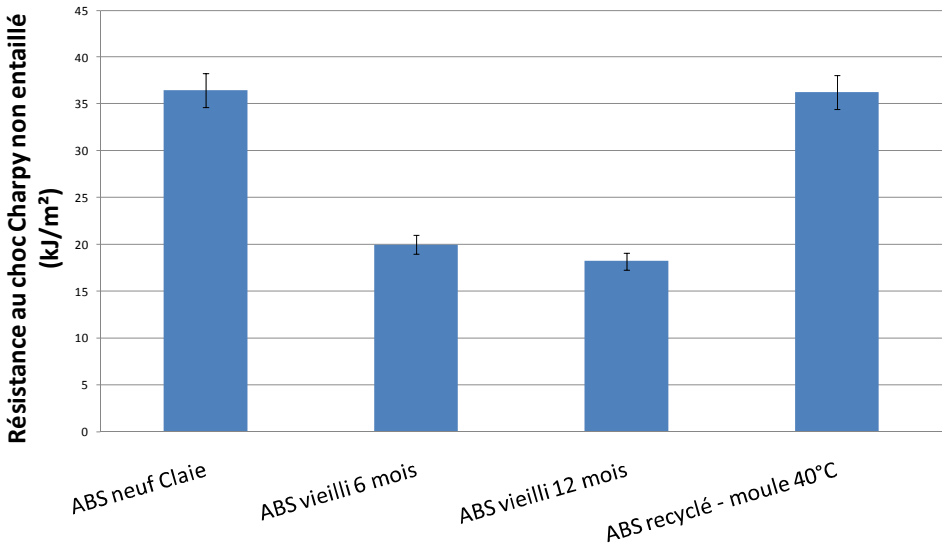


***Figure 37** : Résistance au choc Charpy sur éprouvette non entaillées d'ABS neuf, vieillis et recyclés issus de claies*

Le recyclage mécanique de l'ABS permet une régénération de l'ABS vieilli [BOL 03]. Les microfissures présentes sur les ABS vieillis ont disparu.

Pour expliquer cette « régénération » de l'ABS, plusieurs hypothèses sont possibles. Si les éprouvettes directement usinées dans les claies montrent une chute de la résilience, cela traduit une dégradation de la phase polybutadiène qui ne joue plus son rôle d'élastomère, due à l'oxydation des liaisons C=C et aux microfissures.

Cependant, l'étape d'extrusion-injection (dite recyclage) permet de rehomogénéiser le matériau et de supprimer les fissures. C'est une « régénération mécanique ».

Or, il a été aussi remarqué que la température entraîne aussi une chute du taux de liaisons C=C donc de la phase élastomère. Ici, dans notre cas, les effets thermiques de l'extrusion-injection (et du cisaillement) semblent négligeables devant l'effet de « régénération mécanique ».

La thermosensibilité de la phase polybutadiène est masquée ou peu importante dans ces conditions.

Nous avons voulu révéler dans quelles conditions de mise en œuvre des effets de dégradation peuvent apparaître et ainsi optimiser le procédé de régénération mécanique.

II.2.3.3 Optimisation de la mise en œuvre par extrusion de l'ABS issu de produits vieillis

Les études précédentes ont montré que l'ABS se dégrade au cours soit du vieillissement, soit du recyclage. La propriété la plus sensible au recyclage et au vieillissement étant la résistance au choc, les études se sont focalisées logiquement sur cette propriété. Le procédé de recyclage/régénération doit être optimisé pour limiter la fragilisation de l'ABS. Notamment, la perte de liaisons C=C de la partie polybutadiène est en partie due à la température lors des phases de mise en œuvre répétées. Les expériences ont porté sur un ABS claie et sur des ABS additivés (provenant de carters d'ordinateurs en fin de vie).

II.2.3.3.1 ABS claie et optimisation du procédé de recyclage

Le butadiène contenu dans l'ABS étant thermosensible, le procédé de recyclage doit être optimisé de façon à ne pas accentuer la dégradation du butadiène. L'influence de trois paramètres (vitesse de rotation de vis N, diamètre de la filière D, température en sortie de fourreau T) sur la résistance au choc de l'ABS après vieillissement et recyclage a été étudiée. L'extrusion a été faite dans une gamme de températures comprises entre 170°C et 220°C, en faisant varier la fréquence de rotation de vis de 25 à 65 tr/min et le diamètre de la filière entre 2 et 4 mm. Les essais de résistance au choc sont réalisés comme indiqué dans l'annexe 3.

II.2.3.3.2 Influence de la température d'extrusion

Les essais mettent en évidence que la température du fourreau est un paramètre influant sur la résilience. La résilience décroît quand la température augmente. L'ABS non additivé est thermosensible lors du recyclage par extrusion, la température idéale de recyclage est la température la plus basse envisageable : 170°C (figure 38). En-dessous de cette température, la mise en œuvre de l'ABS est difficile.

L'hypothèse la plus probable est la diminution du taux d'élastomère due à la chute du taux de doubles liaisons C=C.

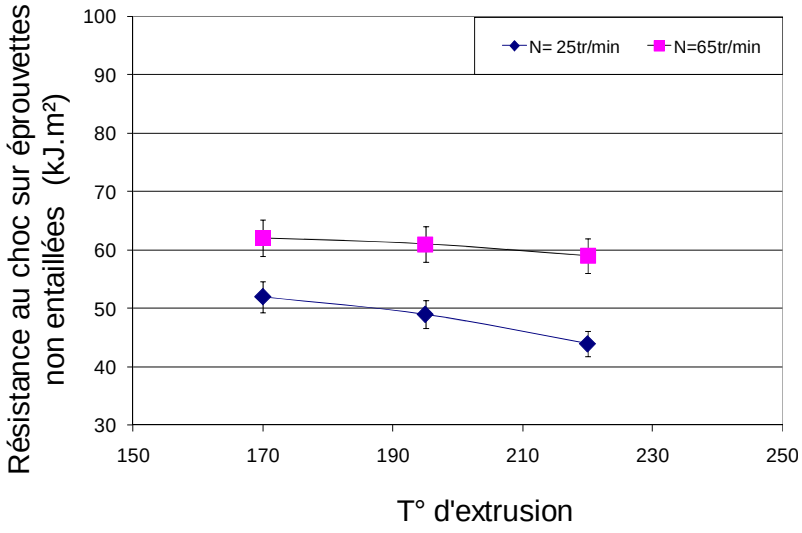


***Figure 38** : Résistance au choc Charpy d'ABS claie recyclé sur éprouvettes non entaillées – Influence de la température d'extrusion – D=2 mm*

II.2.3.3.3 Influence de la vitesse de rotation de la vis

La vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse a un effet très important sur la résilience du matériau recyclé : plus la vitesse de rotation de la vis est élevée, plus la résistance au choc de l'ABS recyclé augmente (figure 39).

Ici, l'hypothèse faite est que le temps de séjour est limité si la vitesse de vis augmente, donc l'effet thermique est limité. La vitesse de rotation de vis influe sur le taux de cisaillement de la matière et sur la vitesse de convoyage de la matière à l'intérieur du fourreau.

Le temps de séjour correspond au temps nécessaire à la matière pour passer à travers le fourreau de l'extrudeuse (depuis la zone d'alimentation jusqu'à la filière).

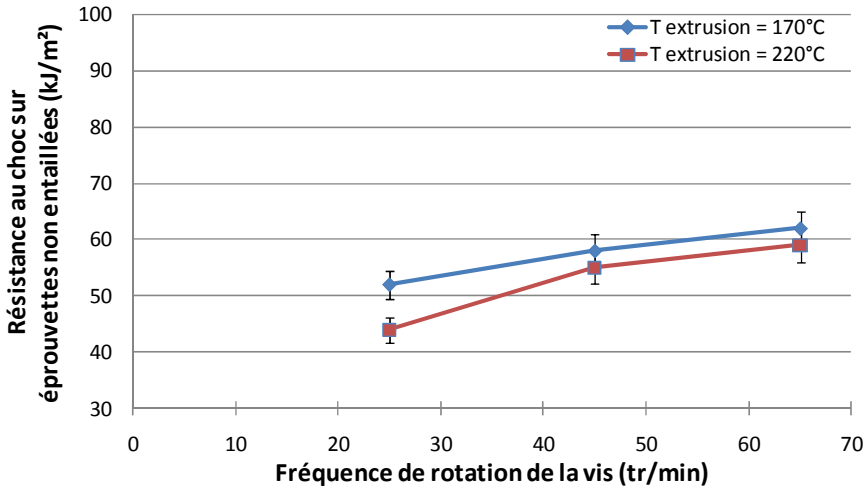


***Figure 39** : Résistance au choc Charpy d'ABS claie recyclé sur éprouvettes non entaillées – Influence de la vitesse de rotation de la vis – D=2 mm*

II.2.3.3.4 Influence du diamètre de la filière

Le troisième paramètre étudié est le diamètre de la filière qui conditionne le cisaillement imposé à la matière en sortie de filière. Plus le diamètre est grand, plus l'ABS recyclé est résilient (figure 40).

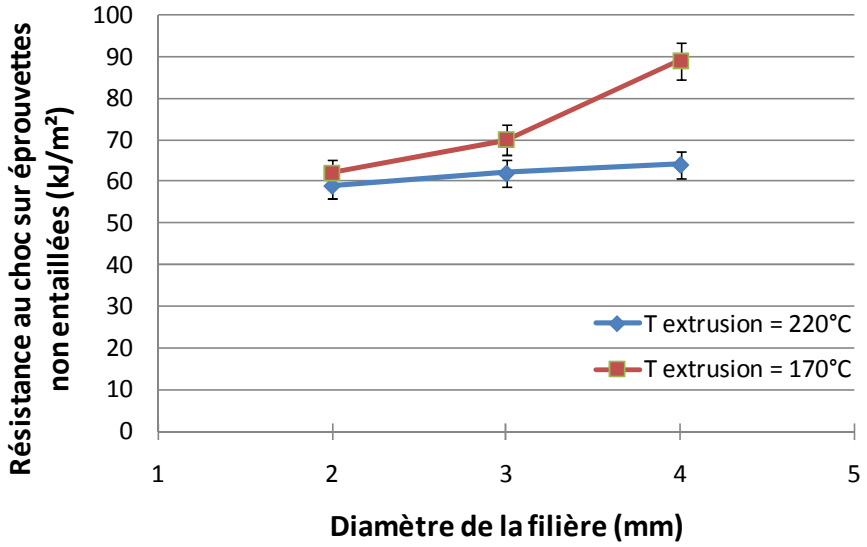


***Figure 40** : Résistance au choc Charpy d'ABS claie recyclé sur éprouvettes non entaillées – Influence du diamètre de la filière – N=65 tr/min*

II.2.3.3.5 Conclusion

Le taux de butadiène non dégradé restant dans le polymère après recyclage a été quantifié par spectroscopie infrarouge (FTIR) [MAN 07]. Les résultats montrent que le taux de polybutadiène (liaisons C=C) restant après recyclage diminue. La baisse de la résilience de l'ABS vieilli recyclé est liée à la dégradation du butadiène (perte des liaisons C=C) présent dans l'ABS.

La température d'extrusion et le cisaillement imposés à la matière sont des paramètres qui conduisent à la dégradation du butadiène, et donc à la fragilisation de l'ABS. L'ABS est thermosensible, la température élevée induit une réaction d'oxydation. La résilience du matériau recyclé est également affectée par un cisaillement trop important, qui peut être la conséquence d'une vitesse de rotation de vis trop élevée et d'un petit diamètre de filière.

Il est donc important de limiter le temps de séjour de l'ABS à haute température et le cisaillement lors du convoyage de la matière afin d'obtenir la meilleure résilience possible pour l'ABS recyclé par extrusion.

Le procédé de recyclage sera optimisé si les conditions d'extrusion le sont :

- une température d'extrusion la plus basse possible ;
- un temps de séjour minimal ;
- un cisaillement minimal.

Or, il y a compétition entre les effets du temps de séjour et les effets du cisaillement. Un compromis entre le temps de séjour et le cisaillement doit être fait car la vis permet de convoyer la matière. Sa vitesse ne doit pas être trop élevée pour limiter le cisaillement, mais pas trop faible pour limiter le temps de séjour à haute température. A vitesse élevée, le temps de séjour de la matière à haute température est faible, ce qui limite les possibilités de dégradation du polybutadiène. La résilience de la matière recyclée est plus affectée par le temps passé à haute température que par le cisaillement. Pour obtenir une qualité optimale de l'ABS recyclé, il sera donc nécessaire de travailler à grand débit.

II.2.3.3.6 ABS additivés issus de carters d'ordinateur (DEEE)

Le procédé d'extrusion ainsi optimisé a ensuite été appliqué à de l'ABS provenant de carters d'ordinateurs.

Le démantèlement, le tri, la décontamination et le nettoyage des carters sont décrits dans le chapitre 1.

Il est possible de caractériser la matière recyclée à l'aide de différentes techniques :

- la GPC (Chromatographie par perméation de gel, étalon polystyrène dans du THF) pour obtenir les masses molaires de chaque polymère : M_w (masse molaire moyenne en poids) et M_n (masse molaire moyenne en nombre) et l'indice de polymolécularité $I_p = M_w/M_n$ (indication sur la largeur de la distribution des masses) (annexe 4) ;
- la DSC (analyse enthalpique différentielle) pour déterminer la température de transition vitreuse des polymères (annexe 5) ;
- l'analyse aux rayons X pour détecter les éléments non carbonés ;
- une étude rhéologique à l'état fondu (rhéomètre capillaire ou rhéomètre plan-plan) pour connaître le comportement viscoélastique des polymères.

On trie trois types d'ABS : les ABS, les ABS FR et les ABS HB.

Les principales caractéristiques des ABS recyclés issus des carters d'ordinateurs sont répertoriées dans le tableau 13.

		ABS ordi « non FR »	ABS ordi FR	ABS ordi HB
Provenance		Carters d'ordinateurs		
Lavage		Oui		
T_g (°C)		101	102	104
M_w (g/mol)		140000	140000	120000
M_n (g/mol)		60000	70000	50000
I_p		2,2	2	2,4
Additifs détectés	FR	*Analyse X :* Br, Cl, Sb	*Analyse X* : Br, Cl, Sb	*Analyse X* : peu de Br
	autres	*Analyse X* : Ti, Mg *GPC* : RI : 11% UV : 43%	*Analyse X* : Ti, Mg *GPC* : RI : 8% UV : 42%	*Analyse X* : Ti *GPC* : RI : 2% UV : 6%
Désignation dans le manuscrit		**ABS recyclé**	**ABS recyclé FR**	**ABS recyclé HB**

***Tableau 13** : Caractéristiques des ABS recyclés*

La figure 41 permet de comparer les valeurs des résistances au choc Charpy d'ABS neufs et d'ABS recyclés provenant de DEEE.

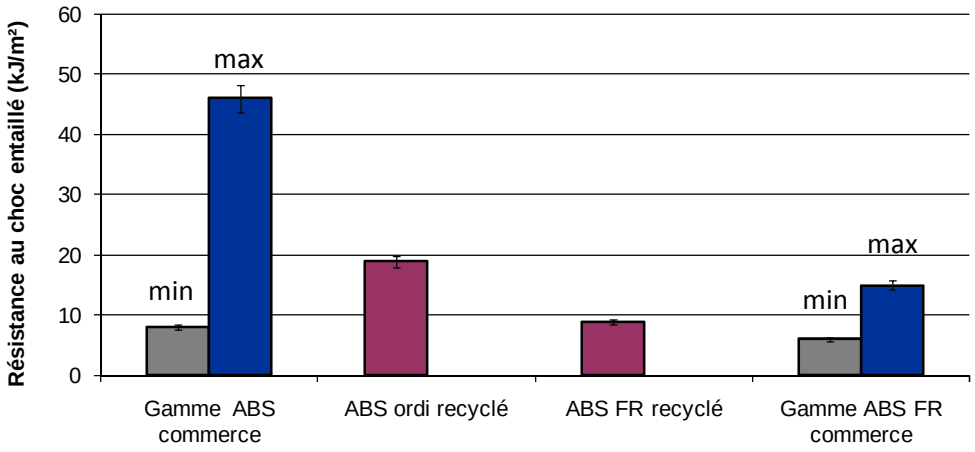


***Figure 41** : Comparaison des résistances au choc sur éprouvettes **entaillées** des ABS neufs (données fournisseurs) et ABS issus de carters d'ordinateurs et recyclés par extrusion*

Les ABS neufs commerciaux présentent des valeurs minimales et maximales de résistance au choc. En effet, il existe une grande variété de grades qui peuvent contenir des additifs en quantité variable. En général, les ABS FR ont une résilience toujours inférieure à celle des ABS non FR, *ceci est le cas lorsque les retardateurs de flamme sont en forte proportion (jusqu'à 40%)*. Cette teneur importante diminue le pourcentage global de la phase élastomère dans le matériau.

Cette tendance est encore plus marquée après recyclage, c'est-à-dire que la présence d'additifs et notamment les retardateurs de flamme diminuent la résilience du matériau (figure 42), et le comportement des FR lors du recyclage est mal maîtrisé. La résistance au choc des ABS (FR ou non FR), recyclés par extrusion dans les conditions optimisés de température et de vitesse de vis d'extrusion, se situe dans la gamme des résiliences des ABS neufs (figure 41). Ceci montre l'aptitude au recyclage par extrusion et injection de l'ABS commercial.

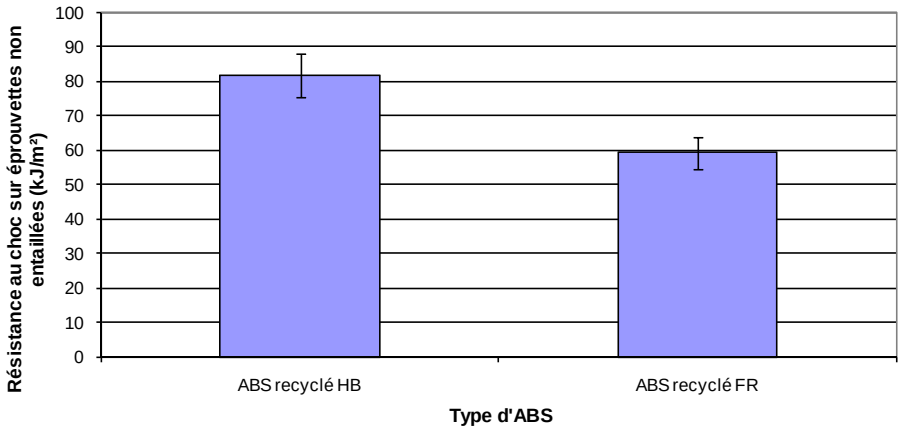


***Figure 42** : Résistance au choc Charpy sur éprouvettes **non entaillées** d'ABS recyclés (HB et FR) issus de carters d'ordinateurs*

II.2.4 Conclusion sur le recyclage de l'ABS par extrusion

Nous voyons que l'ABS est un thermoplastique qui est tout à fait apte au recyclage. Il est évident néanmoins que la résilience optimale de l'ABS neuf ne pourra pas être atteinte à l'issue du recyclage que ce soit à cause de la dégradation du polybutadiène ou en raison de la présence des nombreux additifs.

Il est important de préciser que les lots d'ABS étudiés sont des mélanges d'ABS de nature et de grades différents (mélanges après broyage de carters d'âge, d'origine et de marques différents). Ils peuvent contenir une quantité importante d'additifs qui influence la résilience de l'ABS recyclé.

D'autre part, le recyclage en mélanges de ce polymère en utilisant des matières à forte valeur ajoutée comme le PC, est envisagé. Le polycarbonate est de nature très résilient. L'utilisation de ce type de polymère en mélanges avec l'ABS recyclé est une voie à explorer pour mettre en œuvre des matériaux recyclés ayant des propriétés de résistance au choc plus proches de celles de l'ABS neuf.

II.3 Rappels bibliographiques sur les propriétés et le recyclage du polycarbonate (PC)

II.3.1 Propriétés d'usage du PC

II.3.1.1 Synthèse

Il existe deux types de polycarbonate (PC) : les aliphatiques et les aromatiques. Ces derniers sont les plus communs et sont dérivés du bisphénol A [CAR 00 – PHA 97].

Le polycarbonate est obtenu par synthèse du bisphénol A et du phosgène. Deux méthodes sont possibles pour fabriquer le PC [DUM 07 – PHA 97 – KIN 00] :

- la polycondensation est la méthode la plus répandue. 95% des polycarbonates sont produits par cette chimie de polymérisation (figure 43). Une solution aqueuse de bisphénol A et de soude réagit avec du phosgène. L'usage du phosgène doit être contrôlé pour limiter le coût de la production de PC.

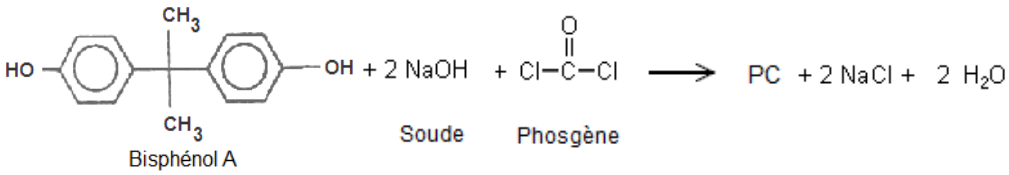


***Figure 43** : Schéma de synthèse du PC par polycondensation du Bisphénol A (BPA) avec le phosgène*

- la transestérification est une méthode qui fait intervenir le bisphénol A avec du carbonate de diphényle, en présence d'un catalyseur et à chaud (150-350°C) (figure 44).

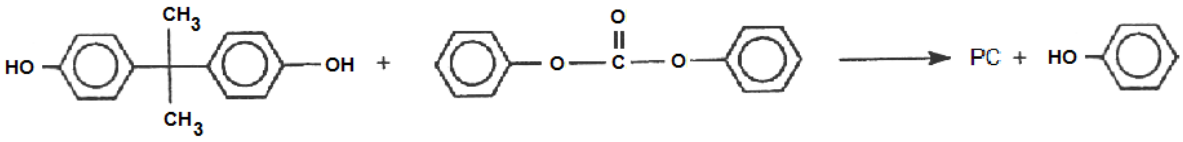


***Figure 44** : Schéma de synthèse du PC par transestérification avec du carbonate de diphényle*

La formule chimique du polycarbonate est présentée sur la figure 45.

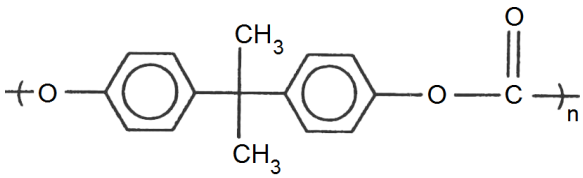


***Figure 45** : Formule chimique du polycarbonate*

Ces synthèses entraînent la présence de fins de chaînes OH et COOH éventuellement réactives.

II.3.1.2 Mise en œuvre du polycarbonate

Le polycarbonate peut se mettre en œuvre par injection, extrusion, thermoformage et surmoulage. Avant toute mise en œuvre, le PC doit être étuvé à 120°C pendant au moins 4 heures [CAR 00 – DUM 07 – PHA 97].

L'injection-moulage se fait à des températures comprises entre 280°C et 320°C. La température du moule se situe entre 80 et 120°C. Le profil de température en extrusion est décroissant le long de la vis, de 300 à 270°C [CAR 00 – PHA 97].

II.3.1.3 Propriétés physiques

II.3.1.3.1 Propriétés thermiques

Le polycarbonate présente trois transitions thermiques [BEN 00 – LEG 00 – PHA 97] :

- la transition α associée à des mouvements de longue ampleur des molécules. Cette transition correspond à la transition vitreuse à T_g ;
- la transition β à environ 60°C qui est due à la présence de contraintes résiduelles dans l'échantillon ;
- la transition γ associée aux mouvements internes de motifs PC, se situant vers – 100°.

Seule la transition γ est insensible à l'histoire thermomécanique de l'échantillon.

Le PC a une grande tolérance aux variations de température. La plage d'utilisation s'étend de -150 à 135°C [CAR 00 – PHA 97].

La température de transition vitreuse, T_g, se trouve dans le domaine de températures : 140-150°C [PHA 97 – SHU 00].

Le PC a une TFC de 140°C sous 0,45 MPa et de 128-138°C sous 1,8 MPa. La température de ramollissement Vicat est de 154-158°C pour des PC de masses molaires comprises entre 26 000 et 38 000 g/mol [PHA 97].

II.3.1.3.2 Résistance au choc

Le PC présente une très bonne tenue aux chocs entre - 40 et 135 C mais est sensible à l'entaille. La résistance au choc sur éprouvettes entaillées à température ambiante est fortement dépendante de la masse molaire du PC. Le PC ne rompt pas en l'absence d'entaille, ni à 23°C, ni à -30°C. La résistance au choc Izod sur éprouvettes entaillées (norme ISO 180) varie de 10 à 95 kJ/m² à 23°C, et de 8 à 16 kJ/m² à -30°C. La résistance au choc du PC dépend également de l'épaisseur de l'éprouvette et de la masse molaire du polymère (figure 46). Il présente des valeurs élevées de résilience dans les épaisseurs les plus faibles. Il existe une épaisseur « critique » pour laquelle on passe d'une rupture plastique (épaisseur faible) à une rupture fragile (épaisseur élevée) pour une même température. L'épaisseur critique est d'autant plus basse que la masse moléculaire du polycarbonate est faible [BEN 00 – BIT 03 – CAR 00 – DUM 07 – LEG 00 – PHA 97].

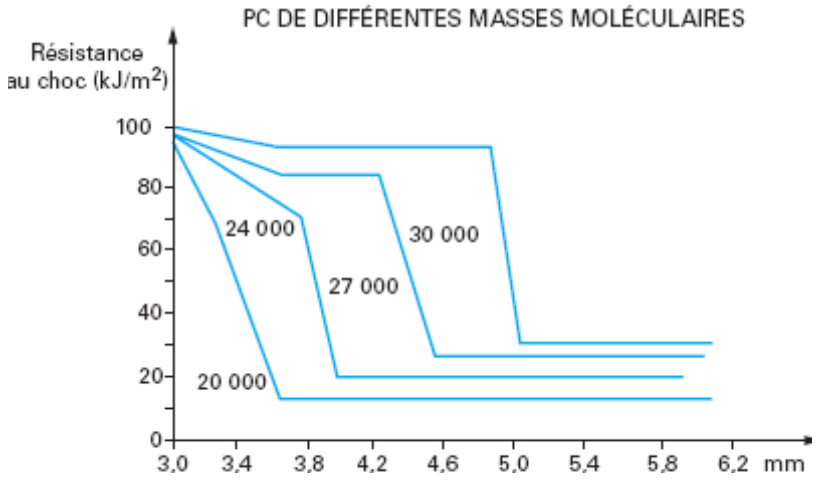


***Figure 46** :* Résistance au choc Izod sur éprouvettes entaillées en fonction de l'épaisseur de l'éprouvette pour des PC standard, et en fonction de la masse moléculaire du polymère *[DUM 07]*

Des études [LEG 00 – PHA 97] ont été menées pour tenter de comprendre la bonne tenue au choc du PC. Les causes pouvant être l'origine de ce phénomène seraient : la transition γ à basse température, un excès de volume libre (30 à 50% du volume occupé par des molécules est libre et disponible pour les mouvements moléculaires), la présence de contraintes résiduelles.

Sous une exposition prolongée à la chaleur et/ou à des contraintes, la résistance au choc du PC décroît dans le temps. Ceci peut être relié à une relaxation du volume ou bien à des changements de volume libre. Il a longtemps été pensé que la ductilité et la résilience élevées du polycarbonate à basse température étaient liées aux mouvements intramoléculaires des chaînes de polymères, donc à la transition γ. Le polycarbonate subit une transition ductile-fragile à très basse température. Or, d'autres thermoplastiques aromatiques ont une transition similaire, mais ne possèdent pas le même comportement au choc. De plus, après des traitements thermiques imposés au PC, peu de changements de la transition γ et une baisse de la résistance au choc ont lieu. La transition γ n'est donc pas forcément à l'origine des bonnes valeurs de résilience du PC. En l'absence d'entaille, le PC est ductile, à moins qu'il n'ait subi une dégradation chimique très forte [LEG 00 – PHA 97].

II.3.1.3.3 Propriétés mécaniques en traction

Les propriétés mécaniques du PC sont fonction de la structure moléculaire, de la masse molaire, des groupes terminaux, des méthodes de fabrication et du vieillissement physique. Le module d'Young varie peu avec la température. Il vaut approximativement 2-2,5 GPa. La contrainte et l'allongement à la rupture sont de l'ordre de 50-70 MPa et de 85-100% [CAR 00 – DUM 07 – LEG 00].

II.3.1.3.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques combinées à la résilience du PC permettent de l'employer dans des applications optiques (lunette de sécurité, phares automobile,...). Ce sont les PC avec les masses molaires les plus basses qui sont utilisés. La masse molaire moyenne en poids du PC varie entre 13 000 et 200 000 g/mol. Ce polymère est très transparent à la lumière visible et possède de meilleures caractéristiques de transmission que certains verres. Son indice de réfraction est de 1,58. Le PC a une transmission de la lumière supérieure à 87% [PHA 97].

II.3.1.3.5 Structure

Le PC est amorphe à des températures inférieures à la T_g. A des températures plus hautes, il est dans un état visqueux-élastique. Une cristallisation peut avoir lieu. La cristallisation requiert des temps très longs et est souvent le résultat de scissions de chaînes. La température de transition vitreuse est inférieure de 100°C du point de fusion, ce qui ne permet pas à la partie cristalline d'apparaître lorsque le polymère refroidit depuis la fusion [GAR 00 – PHA 97 – SHU 00].

II.3.1.4 Propriétés chimiques

II.3.1.4.1 Résistance chimique

Le PC est sensible à l'hydrolyse, et résistant à l'eau jusqu'à 60°C. Les composés chimiques qui dégradent le PC sont les cétones, les acides concentrés, les hydrocarbures aromatiques et halogénés, et les bases fortes. Le polycarbonate est insensible aux acides dilués, aux alcools, aux graisses, aux huiles, et aux hydrocarbures aliphatiques [BIT 03 – CAR 00 – DUM 07].

II.3.1.4.2 Tenue au feu

Les PC standards sont classés HB à l'essai UL 94 (annexe 1) et ont un indice d'oxygène à 25°C compris entre 25-28%. Pour les applications qui exigent une plus forte résistance au feu, des additifs peuvent être ajoutés (composés bromés, phosphorés, antimoine, silicone, soufre, polymère fluoré). Les grades ignifugés ont un indice d'oxygène d'environ 35% et sont classés V0-V2 UL94 [DUM 07 – PHA 97].

Les grades ignifugés peuvent contenir des retardateurs de flamme bromés, générateurs de dioxines et de furanes qui sont des substances chimiques toxiques. C'est pourquoi l'Union européenne a adopté le 18 décembre 2006 un règlement appelé REACH (enregistrement, évaluation et autorisation des substances chimiques). Le principe de base est d'inciter les entreprises à rechercher des solutions plus sûres afin de supprimer les substances dangereuses. Généralement, les ignifugeants ajoutés au PC sont moins toxiques. Par exemple, le polyétrafluoroéthylène (PTFE) est parfois ajouté car moins toxique que les ignifugeants bromés. De plus, le PTFE permet une stabilisation du matériau à la formation de flammes et de résidus carbonés [DUM 07 – PHA 97].

Le mécanisme de résistance au feu du PC est le suivant : décomposition thermique du PC,

formation d'espèces ramifiées ou réticulées qui permettent de stabiliser le flux de matières maintenant la flamme, et enfin formation de résidus carbonés en surface de la pièce en PC qui la protègent de la propagation de la flamme [PHA 97].

II.3.1.5 Grades

Des charges peuvent être ajoutées au PC en fonction du coût et des performances requises (module d'Young, résistance à l'abrasion et à l'usure, comportement antistatique, stabilité thermique, photochimique et tenue au climat). Les grades standards peuvent contenir des antioxydants pour obtenir une stabilité thermique et des stabilisants aux UV. Des fibres de verre peuvent être utilisées comme renfort. Pour améliorer la résistance au choc, des modificateurs d'impact sont parfois ajoutés, comme par exemple le SBS (styrène butadiène styrène), le MBS (méthacrylate butadiène styrène) ou le caoutchouc siliconé. Le PC peut être également modifié par l'ajout de charges métalliques pour changer l'aspect et pour améliorer les conductions thermique et électrique [BIT 03 – CAR 00 – PHA 97 – DUM 07 – KIN 00]. Les PC industriels ont des masses molaires comprises entre 20 000 et 50 000 g/mol.

II.3.1.6 Le PC dans les mélanges de polymères

Le polycarbonate peut être mélangé à divers polymères, comme le SAN, le PET, le PMMA et l'ABS. Les mélanges PC-ABS seront traités au chapitre 3. Le polycarbonate a une miscibilité partielle avec des polymères comme le poly(styrène-co-acrylonitrile) (SAN) et le PET (polyéthylène térephtalate). La miscibilité partielle dans un mélange binaire de polymères amorphes P1 et P2 est généralement caractérisée par deux phases conjuguées (une phase riche en P1 et une phase riche en P2).

II.3.1.6.1 Mélange PC – SAN

Les mélanges PC-SAN ont été étudiés par plusieurs auteurs [KEI 84 – KOL 97 – KOL 93]. Une étude des transitions vitreuses du mélange PC-SAN montre un rapprochement des T_g des phases PC et SAN. Ceci révèle une miscibilité partielle des deux polymères. La miscibilité, l'adhésion entre le PC et le SAN et les propriétés mécaniques sont maximales lorsque la teneur en acrylonitrile dans le SAN est comprise entre 25 et 27%. La figure 47 montre ce phénomène : les mélanges qui ont une teneur en AN comprise entre 25 et 27% ont une meilleure résistance au choc que les mêmes mélanges avec des teneurs en AN à 0% ou à 32%. Keitz et al. [KEI 84] ont observé une baisse de la résistance au choc lorsque des matériaux styréniques sont ajoutés au polycarbonate (figure 47). Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'une extrudeuse monovis.

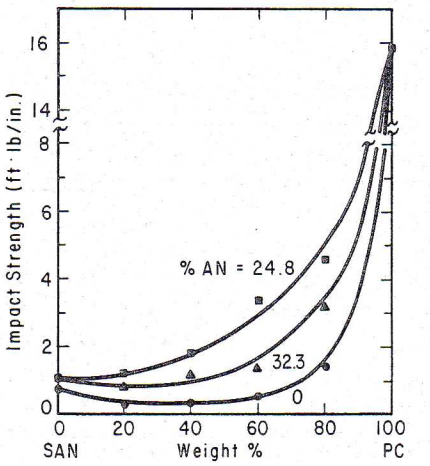


***Figure 47** : Résistance au choc Izod de mélanges PC-SAN en fonction du pourcentage de PC [KEI 84]*

Kolarik et al. [KOL 93] ont observé deux types de morphologie des mélanges PC-SAN, le SAN contenant 24% d'acrylonitrile en poids :

- une structure dont la phase minoritaire est du PC sous forme de particules dispersées dans la matrice. Dans le cas du mélange PC-SAN 30/70, les tailles des nodules de PC sont comprises entre 0,03 µm et 0,7 µm. Le mélange PC-SAN 75/25 contient des particules de SAN dont la taille varie entre 0,03 µm et 0,5 µm ;
- une structure co-continue (phases interconnectées) lorsque les fractions volumiques des constituants sont à peu près égales (mélanges PC-SAN 50/50 et 60/40).

On note l'absence de mélanges PC-SAN majoritaires en SAN avec une bonne résilience. Tous les mélanges majoritaires en SAN présentent une morphologie nodulaire et une résilience faible.

II.3.1.6.2 Mélange PET – PC

Dans sa thèse, F. Fraïsse [FRA 05 a] met en évidence une perte des propriétés mécaniques du PET au cours du recyclage mécanique par extrusion. Par contre, le PC est peu influencé par le recyclage. Il a donc décidé d'ajouter du PC au PET pour obtenir des propriétés proches du PVC utilisé dans le bâtiment. Les résultats montrent que le PC et le PET sont partiellement miscibles. Les résistances au choc des mélanges PET/PC augmentent avec le taux de PC. Toutefois, les résiliences restent faibles, même pour les mélanges à fort taux de PC (figure 48).

Les morphologies des mélanges majoritaires en PET présentent des nodules de PC dans la matrice PET. Il en est de même avec le mélange 50/50. L'inversion de phase dans les mélanges PET/PC a lieu pour des taux de PC supérieurs à 50% en poids.

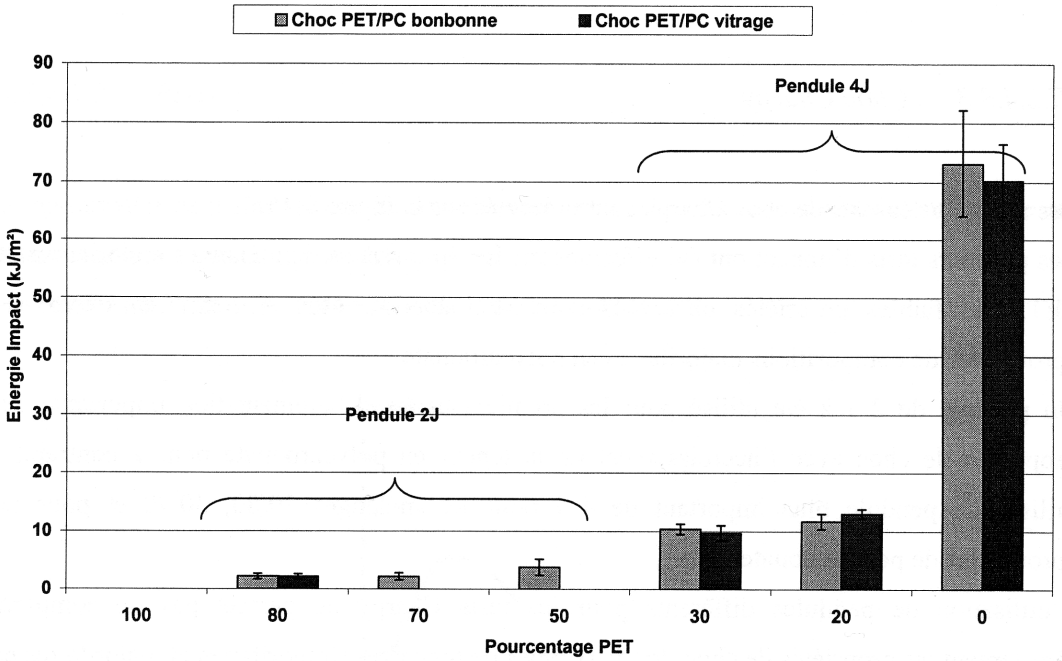


***Figure 48** : Résilience de mélanges PET/PC en fonction du pourcentage de PC [FRA 05 a]*

II.3.1.6.3 Mélange PC – PMMA

Cheng et al. [CHE 92] ont étudié le mélange PC-PMMA. Ils ont utilisé un modificateur d'impact, le MBS. Ils ont alors remarqué que les propriétés mécaniques en traction sont légèrement affectées par la présence de MBS (méthyle méthacrylate butadiène styrène), mais que la résistance au choc du mélange est nettement améliorée par rapport à celle du mélange PC-PMMA (60/40). De plus, ils ont montré que le procédé de mélangeage par extrusion a une influence sur les propriétés mécaniques. En effet, les mélanges ternaires PC/PMMA/MBS préparés en deux étapes (deux extrusions) présentent de meilleures propriétés mécaniques que ceux réalisés en une seule étape (tableau 14). Les mélanges PC/PMMA (60/40) ont tendance à avoir une morphologie co-continue (phases interpénétrées) (figure 49 (a)). Les mélanges PC/PMMA compatibilisés avec du MBS ont également une structure co-continue (figure 49 (b)). Dans ces derniers cas, le MBS réside essentiellement dans la phase PMMA.

Mélanges	Module Elastique (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Résistance au choc entaillé ($J.m^{-1}$)
PMMA			12,3 (d'après fiche technique)
PC	2034	>100	940
PC/PMMA (60/40)	2441	95	59
PC/PMMA/MBS (60/30/10)	1931	78	480
PMMA/MBS+PC	1958	99	443
PC/PMMA+MBS	1896	98	528
PC/MBS+PMMA	1917	95	438

Tableau 14 *: Propriétés mécaniques de mélanges PC-PMMA (60/30) et de PC-PMMA-MBS (60/30/10). (+ désigne la deuxième étape de mélange) [CHE 92]*

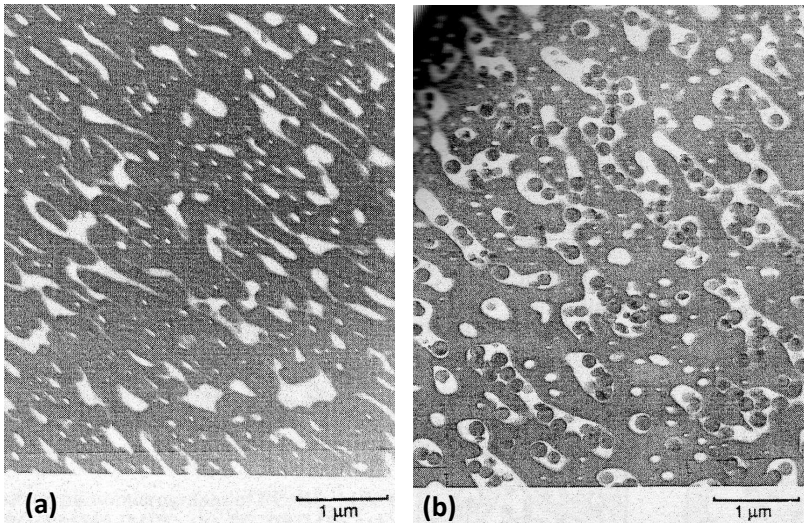


Figure 49 *: Micrographies (MET) de mélanges (a) PC/PMMA (60/40) et (b) PC/PMMA/MBS (60/30/10) [CHE 92]*

II.3.1.6.4 Conclusion sur les mélanges à base de PC

Les mélanges présentés dans cette partie ont permis de montrer que l'ajout de PC à un polymère « A »peut être bénéfique pour des propriétés comme la résistance au choc.

Les trois mélanges de polymères présentés ici, PC/SAN, PC/PMMA, et PC/PET, font ressortir que :

- les mélanges présentant une morphologie nodulaires ont une résilience faible (les mélanges majoritaires en SAN, majoritaires en PET) ;
- les mélanges ayant une morphologie co-continue ont une résilience supérieure à celles du polymère « A » et inférieure à celle du PC (« A » correspondant au SAN ou au PMMA). Le taux de PC dans les mélanges PC/SAN et PC/PMMA est respectivement de 50% et de 60%. On retrouve également cette morphologie et une résilience nettement améliorée par l'ajout d'un compatibilisant (MBS) au mélange PC/PMMA.

La résilience dépend notamment de la composition du mélange (pourcentage en acrylonitrile par exemple, taux de polycarbonate), de la morphologie engendrée et de l'interface (présence ou absence de compatibilisant).

II.3.2 Dégradation, vieillissement et recyclage du PC

II.3.2.1 Dégradation et vieillissement

II.3.2.1.1 Effet de la température et de l'humidité

Le PC exposé à de hautes températures peut subir des dégradations (jaunissement, masse molaire diminuée) en présence d'eau, d'oxygène ou de bases fortes. La présence de bases peut être la cause de jaunissement et de réticulation. Des stabilisants sont alors utilisés. En revanche, certains additifs ajoutés au PC peuvent accélérer la dégradation du PC à des températures au-dessus de 60°C, provoquant une baisse de la résistance au choc et de la masse molaire. En présence d'oxygène, une température élevée entraîne une réaction d'oxydation : un radical est formé et par réaction avec l'oxygène, un peroxyde est généré. Des ruptures de chaînes ont lieu. Des produits peuvent être formés, notamment des cétones et des alcools [BIT 03 – CAR 00 – FRA 05 a – PHA 97].

Le polycarbonate est sensible à une humidité élevée. Le changement des propriétés mécaniques, notamment une baisse de la ténacité, se corrèle à une baisse de la masse molaire. Une transition ductile-fragile a été observée à de faibles taux de déformation après cinq années d'exposition à 38°C et à 100% d'humidité relative [MAR 81 – PHA 97].

II.3.2.1.2 Effet de la lumière

Sous l'action des rayons UV et en présence d'oxygène, le PC subit des réactions de photooxydation. Sa dégradation peut mener à un jaunissement et à une baisse des propriétés physiques. La formation de craquelures en surface peut rendre le PC fragile.

Selon les conditions d'exposition (longueur d'onde, présence d'oxygène), deux phénomènes peuvent avoir lieu : réarrangement photo-Fries (réarrangements moléculaires), oxydation du matériau. Le premier est une transformation des molécules qui entraîne des scissions de chaînes et une baisse de la T_g. Ce réarrangement forme des radicaux qui sont à l'origine de réactions d'oxydation, à la formation de produits hydroxylés, de produits phénoliques et d'acides carboxyliques. L'oxydation a pour conséquence la formation d'une couche réticulée en surface et une augmentation en surface de la T_g et du module d'élasticité. La surface devient jaune et peut être érodée. Ce phénomène surfacique peut s'étendre jusqu'à 25 µm de profondeur.

Il est suggéré que le jaunissement du polycarbonate est principalement dû à la photooxydation du polymère. Les changements causant le photovieillissement sont dus aux plus faibles longueurs d'onde (230 à 350 nm). Pour les applications extérieures, le PC est protégé par l'ajout de stabilisants UV [CLA 04 – FAC 00- FRA 05 a et b – PHA 97].

II.3.2.2 Recyclage du PC

L'influence des étapes de recyclage par extrusion sur le PC a été étudiée. Les étapes de broyage, de séchage, d'extrusion et d'injection ont une influence faible, voire négligeable sur la T_g [FRA 05 a].

Quand le PC subit des extrusions répétitives, il peut y avoir une augmentation de sa fluidité et une baisse de la résistance au choc [BRA 96]. K.B. Abbås [ABB 80] a observé une dégradation du polymère après des extrusions répétitives du PC. Ce matériau a été recyclé dans un rhéomètre capillaire dans les conditions suivantes : contrainte de cisaillement constante (0,15 – 0,95 MPa) et températures comprises entre 275°C et 320°C. Sous l'effet de la chaleur, le PC peut subir une réticulation et des scissions de chaînes. Les scissions de chaînes ont lieu quand les contraintes de cisaillement sont les plus basses, c'est-à-dire à des temps de séjour plus élevés, ce phénomène étant plus marqué à 320°C qu'à 275°C. Le polymère est donc plus affecté par la dégradation thermique que par la dégradation mécanique due au cisaillement. De plus, il existe un gradient de chaleur, qui est maximal le long de la paroi. Ceci peut expliquer le fait qu'à des taux de cisaillement très élevés et donc à des temps de séjour réduits, la chaleur n'a pas le temps de se dissiper dans le matériau. Après des extrusions répétées, la masse molaire du polymère baisse. Après sept extrusions, la masse molaire moyenne en poids, M_w, passe de 30 200 à 17 600 g/mol, et la viscosité est divisée par dix.

Ainsi, tout comme l'ABS, il faut pour la suite de nos manipulations travailler à vitesse de vis élevée pour limiter le temps de séjour à haute température et ainsi la dégradation thermique du PC.

II.3.3 Gisements de PC à recycler

Le polycarbonate est employé dans divers domaines pour ses propriétés de transparence et de résistance au choc [PHA 97 – SCH 98] : équipements électriques et électroniques (télécommunication, appareils audio, ordinateurs, appareils ménagers), bâtiment (pièces d'assemblage, profils, vitrage), supports mémoire (CD, DVD, avec métallisation), automobile (pare-brise, tableau de bord, phares automobile, plafonnier), applications médicales (matériel de dialyse, prothèse), emballages (bonbonne d'eau minérale, biberon), optique (lentilles, lunettes de vue, de soleil), composants de caméra, et notamment caméra infrarouge, sécurité (verre de sécurité, casque de moto, carters de protection), industrie (vitrage intérieur, pièces, carters de protection).

La majorité du polycarbonate recyclé est issu de bouteilles et de CD. Le polycarbonate provenant des CD doit être traité avant une utilisation quelconque car les CD sont constitués de couches de PC, d'aluminium et de laque [SCH 98]. Le taux de PC est en constante augmentation dans le gisement des DEEE, toutefois, la proportion actuelle de PC ne permet pas de mener des études avec d'importantes quantités de PC (comme il est précisé dans le chapitre 1, le PC représente 3% des matières plastiques contenues dans les DEEE).

II.4 Résultats sur l'évolution de la rhéologie des polymères ABS et PC au cours du recyclage

L'utilisation des matières recyclées étant plus particulièrement réservée à des pièces moulées par injection, une étude rhéologique doit être réalisée afin de connaître le comportement viscoélastique des matières. Nous avons effectué une étude rhéologique dynamique à l'état fondu au Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire d'Aubière (LPMM) pour comparer les comportements des matières recyclées aux matières neuves.

Les mesures de la rhéologie à l'état fondu peuvent fournir des informations sur les paramètres moléculaires. L'évolution des propriétés rhéologiques reflète les changements des paramètres comme la masse moléculaire en poids ou la distribution de masse. A travers un vieillissement, ces changements peuvent concorder avec des scissions de chaînes et/ou des recombinaisons impliquant des réticulations dans certains cas.

II.4.1 Essais de rhéologie dynamique à l'état fondu

Ces essais consistent à imposer à l'échantillon un cisaillement oscillatoire. Les contrainte et vitesse de cisaillement évoluent sinusoïdalement au cours du temps, en présentant un déphasage l'une par rapport à l'autre [BEN 09 – CAR 99 – FRA 05 a]. A partir de ces données, on peut définir des grandeurs viscoélastiques caractéristiques de l'échantillon :

- le déphasage δ entre la contrainte et la déformation de cisaillement ;
- le module de cisaillement $G^* = \tau_0/\gamma_0 = G' + i\,G''$, où τ_0 est l'amplitude maximale de la contrainte et γ_0 l'amplitude maximale de la déformation.

On définit alors deux grandeurs fondamentales de la rhéologie dynamique :

- le module de conservation ou module élastique G' : $G' = G^* \cos \delta$;
- le module de perte ou module visqueux G'' : $G'' = G^* \sin \delta$.

G' et G'' ont la dimension d'une contrainte (Pa). G' est proportionnelle à l'énergie emmagasinée et restituée et G'' est l'énergie dissipée par frottement visqueux au cours d'un cycle de déformation. On peut relier le module de cisaillement complexe G* à la viscosité complexe η* par la relation suivante : $\eta^* = G^*/(i\omega) = \eta' - i\eta''$. Ainsi, on introduit deux autres grandeurs $\eta' = G''/\omega$ et $\eta'' = G'/\omega$ qui sont respectivement la partie visqueuse et la partie élastique de la viscosité complexe. ω représente la fréquence en radian par seconde. Le déphasage δ est relié à G' et G'' par : $\tan(\delta) = G''/G'$. Ce déphasage varie entre 0° (solide élastique parfait) et 90° (liquide parfaitement visqueux). Il sert d'indicateur du partage entre les propriétés élastiques et visqueuses. Tan(δ) est appelé *tangente de l'angle de perte*.

II.4.2 Appareillage et manipulations

Les matériaux étudiés sont les suivants : ABS neufs, ABS recyclés provenant de carters d'ordinateurs, PC neufs et PC recyclés provenant de déchets de production, non utilisés, non vieillis. Les caractéristiques des matériaux sont présentées respectivement dans les tableaux 13**,** 15, 16 et 17. Le PC recyclé nous est fourni par la Société GMP (Granulation Matières Plastiques) de Tonnerre (89) à partir de déchets de production d'optiques d'automobiles. Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre ARES (Advanced Rheometric Expansion System) plan-plan. Les deux disques de diamètre 7,9 mm sont parallèles. Un des disques est fixe, l'autre est animé d'un mouvement de rotation. Les résultats de GPC sont présentés en annexe 4, ceux de DSC en annexe 5. La viscosité apparente est mesurée dans un rhéomètre capillaire. D'autre part, pour caractériser la viscosité des ABS, l'indice de fluidité à chaud (une viscosité à faible taux de cisaillement) peut être utilisé. Le MVR (Melt Flow Volume) correspond à l'indice de fluidité à chaud en volume : cet indice est égal au volume (cm^3) de polymère écoulé pendant 10 min le long d'un tube capillaire [CHA 97 – MAN 04 – SAP 96].

		ABS Novodur	ABS Cycolac S157
Fournisseur		Lanxess	SABIC IP
T_g (°C)		108	92
M_w (g/mol)		150000	140000
M_n (g/mol)		50000	60000
I_p		3	2,3
Additifs détectés	FR		*Fiche technique* : FR *Analyse X* : BR, Sb
	autres	*Fiche technique* : additif antistatique *GPC* : RI : 3%, UV : 6%	*Analyse X* : Ti *GPC* : RI : 25%, UV : 52%
D'après la fiche technique MVR (220°C/10 kg) (cm3/10min)		37	72
Masse volumique (g/cm3)		1,05	1,18
Charpy entaillé (kJ/m²) (23°C) (ISO179/1eA)		16	8
Feu (UL 94)		HB- class (1,5 mm)	V-0 (1,5 mm) 5VA (3 mm) 5VB (2,5 mm)
Désignation dans le manuscrit		**ABS neuf non additivé**	**ABS neuf FR**

***Tableau 15** : Caractéristiques des ABS commerciaux neufs*

L'ABS commercial neuf Novodur est très peu additivé et l'ABS Cycolac S157 est très additivé en retardateurs de flamme bromés.

		PC Lexan 161R	PC Lexan HF1110R
Fournisseur		SABIC IP	
T_g (°C)		145	143
M_w (g/mol)		50000	40000
M_n (g/mol)		25000	20000
I_p		2	2
Additifs	autres	*GPC* : RI : 0,5% / UV : 0,6% *Fiche technique* : agent de démoulage	*GPC* : RI : 1,5% / UV : 0,2%
D'après la fiche technique MVR (300°C/1,2kg) (cm^3/10min)		9	26
Masse volumique (g/cm^3)		1,2	1,2
Feu (UL94)		HB- class (1,1 mm – 3 mm)	94HB (1,5 mm)
Désignation dans le manuscrit		**PC neuf moyenne fluidité**	**PC neuf haute fluidité**

***Tableau 16** : Caractéristiques des PC commerciaux neufs*

	PC GMP Noir	PC GMP Blanc
Provenance	Déchets de production – optique d'automobile	
Lavage	Non	
Additifs	Oui (Noir de carbone)	Oui (Oxyde de titane)
T_g (°C)	144	146
M_w (g/mol)	40000	40000
M_n (g/mol)	20000	20000
I_p	2	2
Additifs	*GPC* : RI : 0,9% *UV* : 2,9%	*Analyse X* : Ti *GPC* : RI : 0,8% *UV* : 2,6%
Désignation dans le manuscrit	**PC recyclé noir**	**PC recyclé blanc**

***Tableau 17** : Caractéristiques des PC recyclés (déchets de production)*

Les granulés sont disposés dans l'entrefer des deux disques. Les mesures à l'état fondu ont été réalisées à 225°C, en régime oscillatoire pour des fréquences couramment balayées allant de 0,01 à 100 rad/s. La déformation imposée et appartenant au domaine linéaire des polymères étudiés est de 10%. En phase fondue, nous travaillons classiquement avec un entrefer choisi entre 1 et 2 mm.

II.4.3 Comparaison des propriétés rhéologiques de l'ABS neuf et de l'ABS recyclé

II.4.3.1 Rappels bibliographiques sur les propriétés rhéologiques de l'ABS

La viscosité de l'ABS est dépendante des caractéristiques de la phase polybutadiène (taille des particules, taux, degré de greffage) et de la viscosité intrinsèque de la matrice (fonction de la masse molaire et de la composition). La viscosité augmente si le taux de polybutadiène et/ou le nombre de chaînes greffées augmentent, si la masse molaire de la matrice augmente, ou si la taille des particules d'élastomères diminue. Le comportement rhéologique dépend également de la température, du cisaillement, de l'humidité, des additifs ou de monomères résiduels. À l'état fondu, les ABS sont des fluides non newtoniens. La viscosité apparente décroit lorsque la vitesse de cisaillement augmente (figure 50). On parle alors de comportement pseudoplastique ou rhéofluidifiant [CHA 97 – MAN 04 – SAP 96].

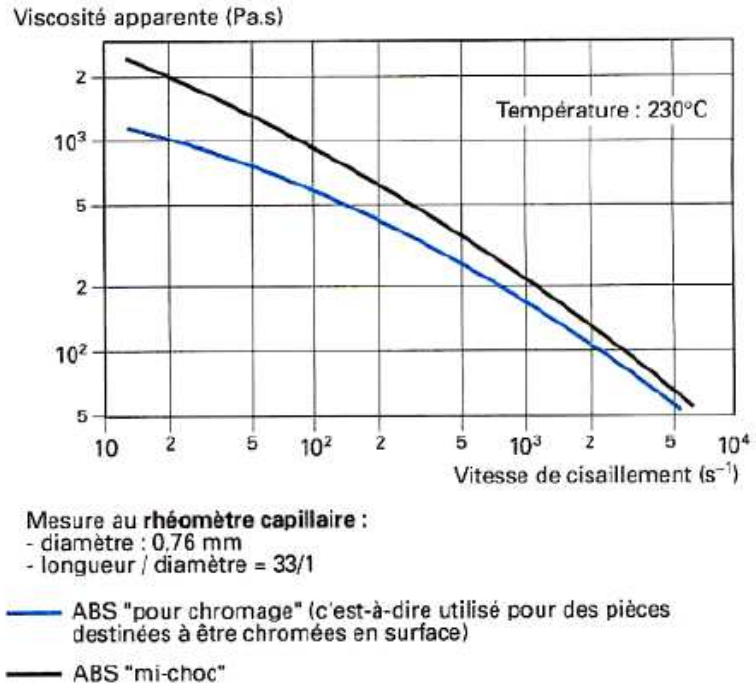


***Figure 50** : Variation de la viscosité des ABS en fonction de la vitesse de cisaillement [SAP 96]*

II.4.3.2 Résultats sur les propriétés rhéologiques de l'ABS

II.4.3.2.1 Influence du type d'ABS

Différents lots d'ABS provenant de carters d'ordinateurs ont été étudiés en rhéologie à l'état fondu [LGM 07]. Ces lots identiques d'un point de vue aspect ont des comportements rhéologiques différents (tan δ, G') (figure 51). Ces résultats montrent des hétérogénéités d'un échantillon à l'autre.

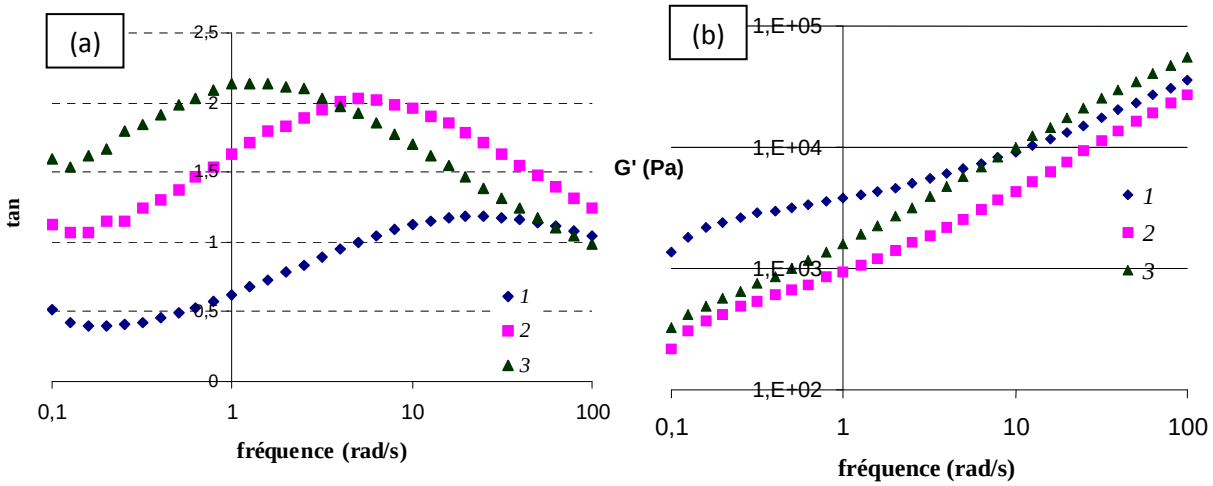


***Figure 51** : Comparaison de (a) tan δ et (b) du module élastique G' (de 3 lots de paillettes d'ABS d'ordinateurs) [LGM 07]*

Ces hétérogénéités des résultats proviennent du fait que les ABS constituant les carters d'ordinateurs peuvent contenir des retardateurs de flamme ($ABS_{recyclé\ FR}$), ou en sont dépourvus ($ABS_{recyclés\ HB}$).

Nous avons donc étudié les comportements rhéologiques des ABS recyclés (HB et FR) par extrusion, que l'on a comparés à des ABS neufs (non additivé et FR). Les figures 52, 53, 54 présentent les évolutions respectives du module élastique G', de tan (δ) et de la viscosité complexe des ABS neufs et recyclés en fonction de la fréquence.

On constate que quelque soit la propriété étudiée (le module, la tangente de l'angle de perte ou la viscosité complexe), les ABS non additivés (neuf ou recyclé HB) ont des comportements très proches. Il en est de même avec les ABS FR (neuf ou recyclé).

La seule différence provient de l'ABS recyclé. En effet, même si les évolutions des courbes sont semblables, nous ne pouvons pas comparer directement cet ABS recyclé à un des ABS neufs choisis. Cela peut sans doute s'expliquer par le fait que cet ABS représente un ensemble de lots de carters d'ordinateurs n'ayant pas de marquage précis et qu'il est un mélange d'ABS de grades différents (contenant ou non des FR, avec des taux différents).

La structure moléculaire et la distribution de masses influence le module élastique G'. Plus la fréquence augmente, plus les courbes semblent converger vers une même limite. A basse fréquence, les graphes de G' sont très différents. Il semble donc que c'est à basse fréquence que prédomine l'influence de la structure moléculaire. Aux hautes fréquences, l'augmentation du module élastique

démontre l'existence d'un enchevêtrement ou d'une réticulation.

La figure 53 fait apparaître deux zones distinctes : une zone dans laquelle tan(δ) <1 (le comportement élastique du matériau est prédominant) et une zone dans laquelle tan(δ) >1 (le comportement visqueux du matériau prédomine). Quand tan(δ) =1, on a équilibre entre les propriétés élastiques et les propriétés visqueuses.

Aux basses fréquences, on constate que l'ABS $_{\text{recyclé HB}}$ et l'ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ ont un comportement visqueux prédominant.

On constate également que les maxima obtenus varient en fonction du matériau, ce qui révèle que les structures moléculaires et les distributions des masses molaires varient avec le type d'ABS.

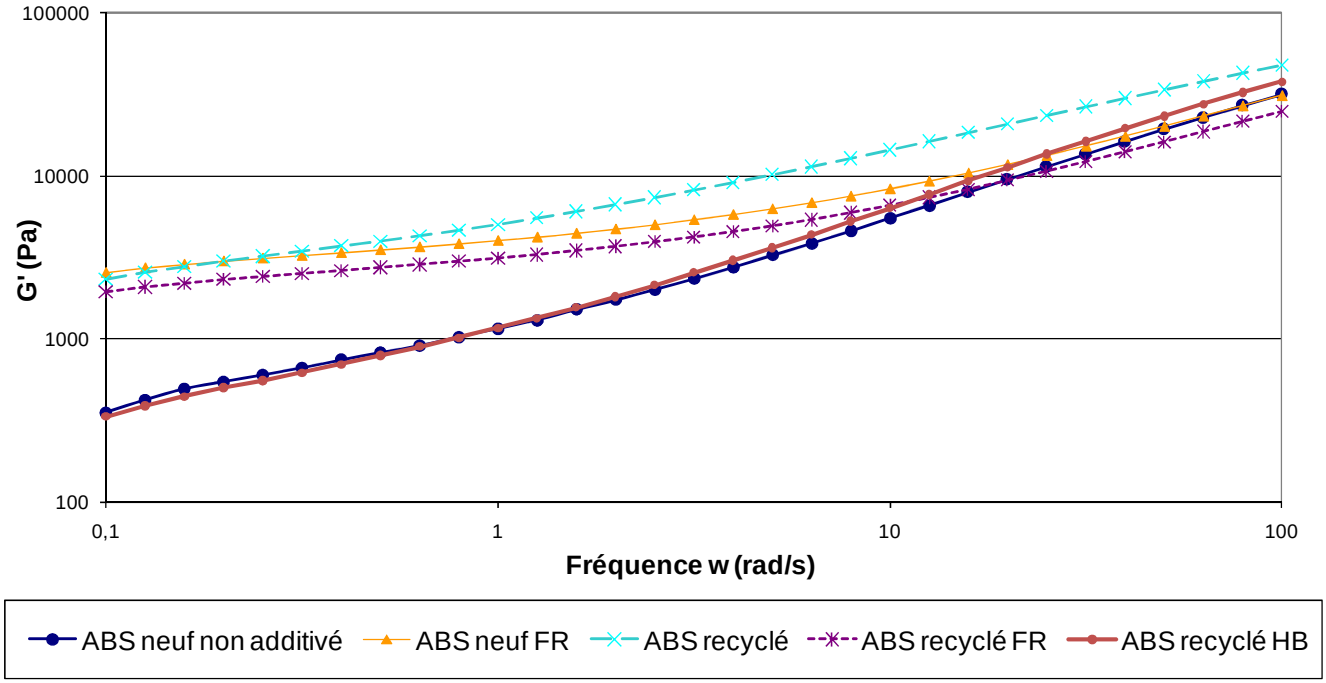


***Figure 52** : Module élastique G' des ABS neufs et recyclés en fonction de la fréquence*

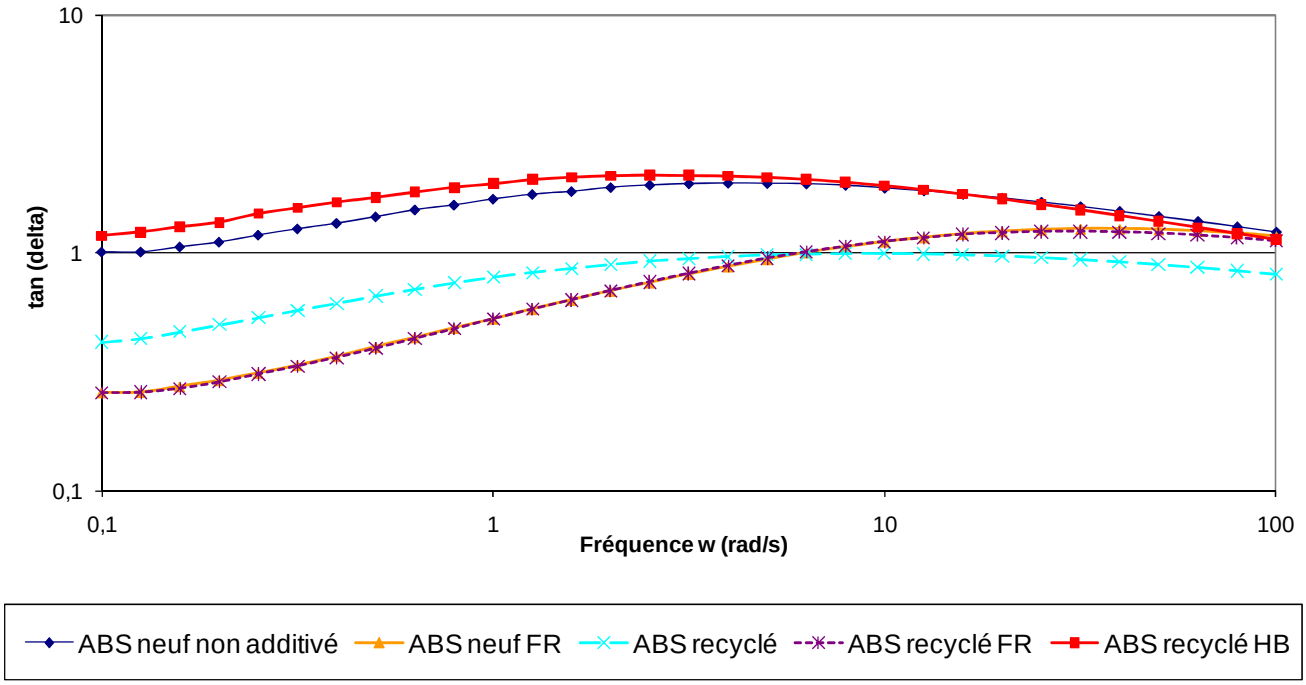


***Figure 53** : tan(δ) des ABS neufs et recyclés en fonction de la fréquence*

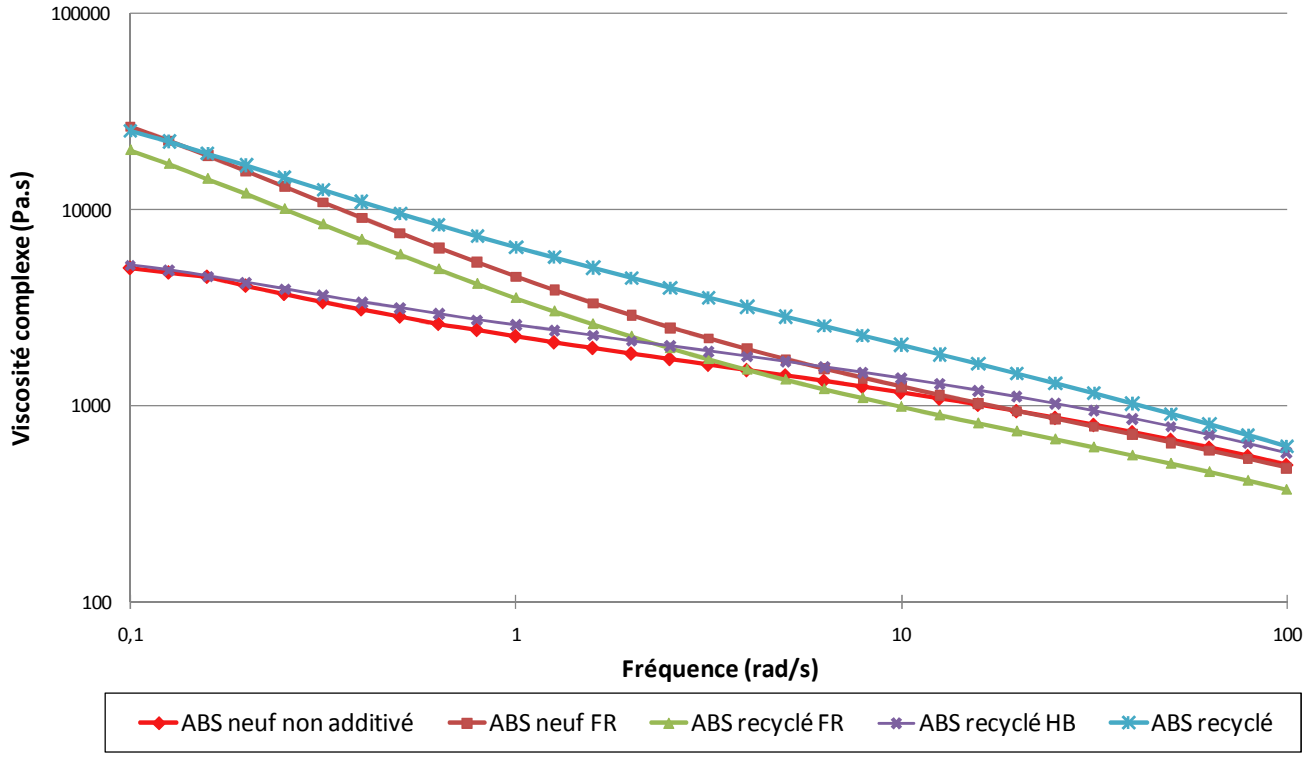


***Figure 54** : Viscosité complexe des ABS neufs et recyclés en fonction de la fréquence*

Ces résultats nous permettent donc de montrer l'importance de trier et de séparer les ABS contenant des retardateurs de flamme des ABS non ignifugés.

Afin de caractériser le rôle de la température sur le vieillissement et le recyclage consécutif de l'ABS, nous avons effectué des mesures rhéologiques en fonction de la température d'extrusion sur un ABS neuf non additivé.

II.4.3.2.2 Influence de la température d'extrusion

Mantaux et al. [MAN 04] ont étudié l'influence du vieillissement et du recyclage sur la viscosité apparente de l'ABS non additivé (issus de claie) pour des taux de cisaillement variant de 6 à 3640 s^{-1}, domaine représentant les conditions de cisaillement lors de la mise en œuvre (extrusion et injection) (figure 55) [CHA 97] : la viscosité est très peu modifiée par le vieillissement (6 mois et 12 mois de service) et par le recyclage par extrusion. Le recyclage de l'ABS semble aussi peu affecter la viscosité du matériau.

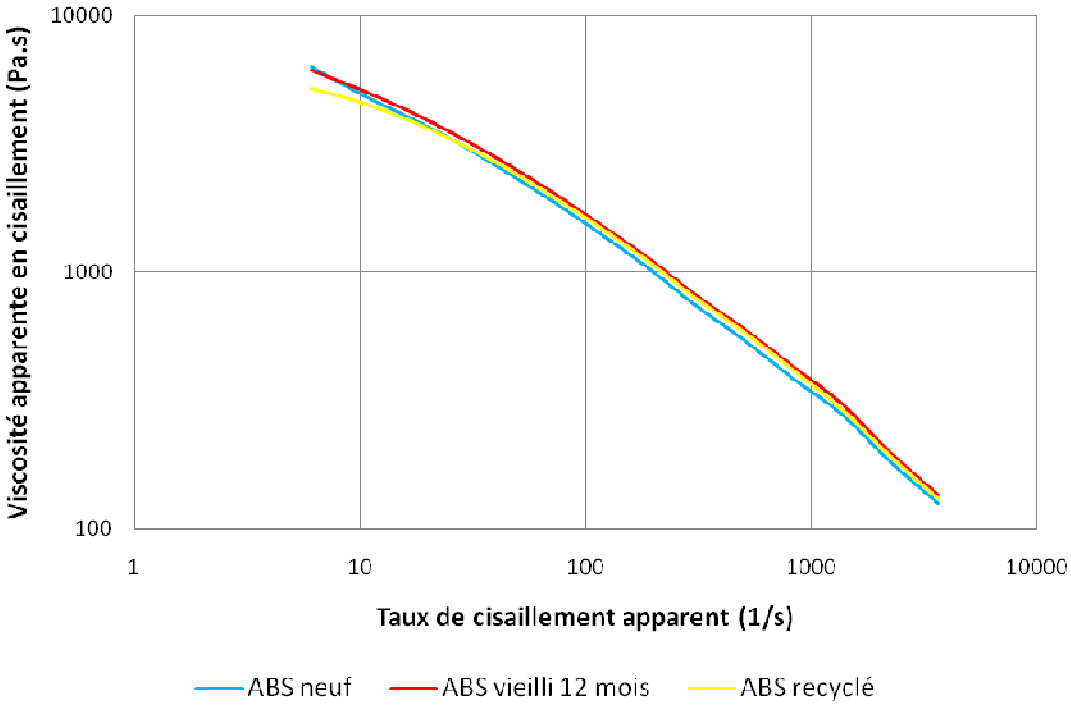


***Figure 55** : Viscosité apparente des ABS neuf, vieilli et recyclé issus de claie*

De plus, comme il a été vu précédemment, les ABS recyclés ont un comportement rhéologique proche de celui des ABS neufs. Comme il est montré sur la figure 55, le recyclage par extrusion semble peut affecter la viscosité de l'ABS recyclé. On peut donc conclure que les ABS recyclés auront une mise en œuvre comparable à celles des ABS neufs.

L'influence de la température d'extrusion sur les propriétés rhéologiques de l'ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ a été étudiée. Les figures 56, 57 et 58 présentent respectivement les variations du module élastique G', de tan(δ) et de la viscosité complexe de l'ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ en fonction de la température d'extrusion.

L'ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ extrudé à différentes températures a des comportements légèrement différents. Or, les ABS extrudés à 240°C et à 260°C ont respectivement les modules élastiques le plus bas et le plus haut sur toute la gamme de fréquence étudiée. A basse fréquence, les modules élastiques des ABS extrudés à 225°C et 260°C sont semblables. A haute fréquence, l'ABS extrudé à 225°C et l'ABS non extrudé ont des comportements très proches. Lorsque G' augmente, il y a réticulation ou augmentation de la masse molaire au sein du matériau. Le paramètre tan(δ) suit une évolution similaire pour tous les ABS. La distribution de masse molaire semble identique et la mise en

œuvre par extrusion (donc un futur recyclage) n'affecte pas cette distribution.

L'ABS extrudé à 260°C est plus visqueux que les ABS non extrudé ou extrudés à des températures inférieures à 260°C (figure 58). Ceci peut être révélateur d'une dégradation du matériau due à l'oxydation de la phase polybutadiène, et d'une réticulation consécutive à cette dégradation. En effet, comme il a été cité au début de ce paragraphe II.4.3, la viscosité augmente si le nombre de chaînes greffées augmente.

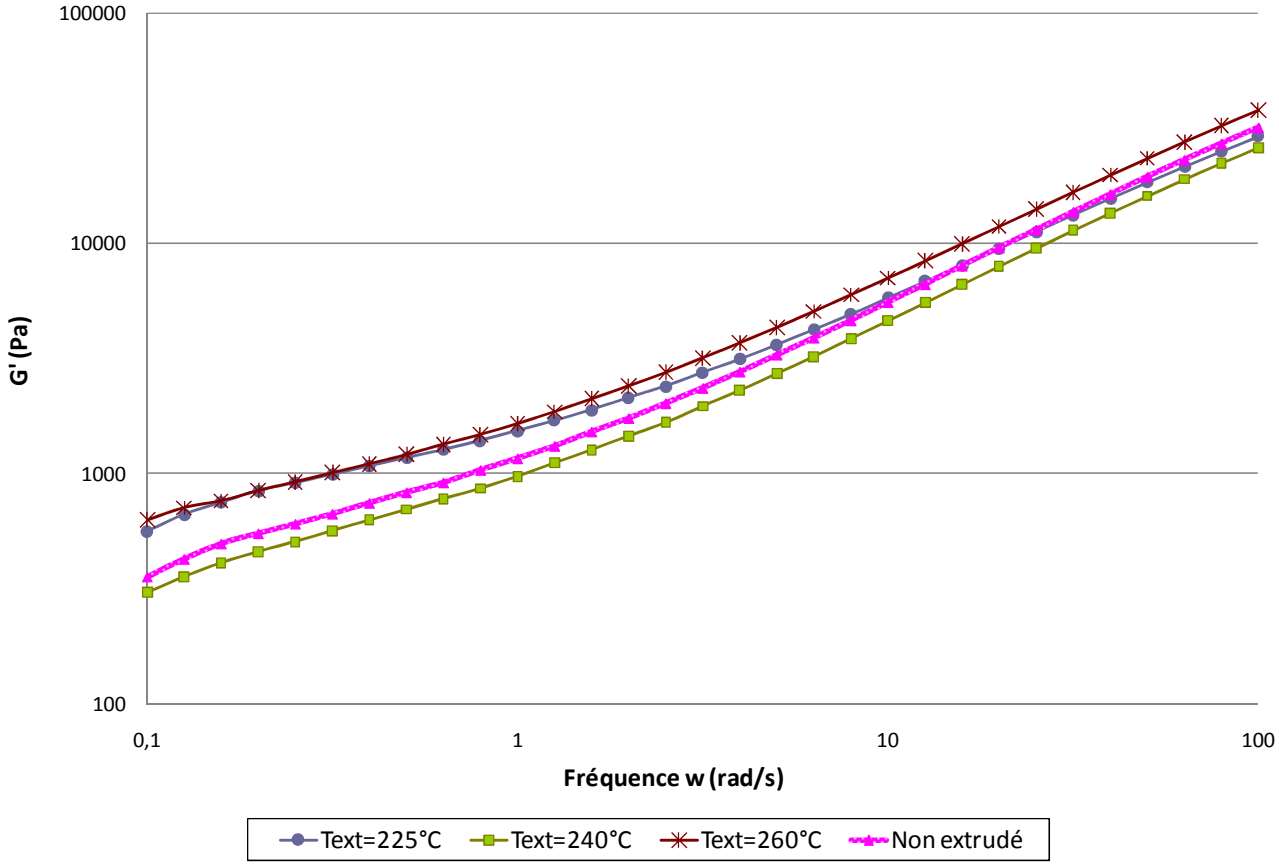


***Figure 56** : Influence de la température d'extrusion sur le module élastique de l'ABS* $_{neuf\ non\ additivé}$

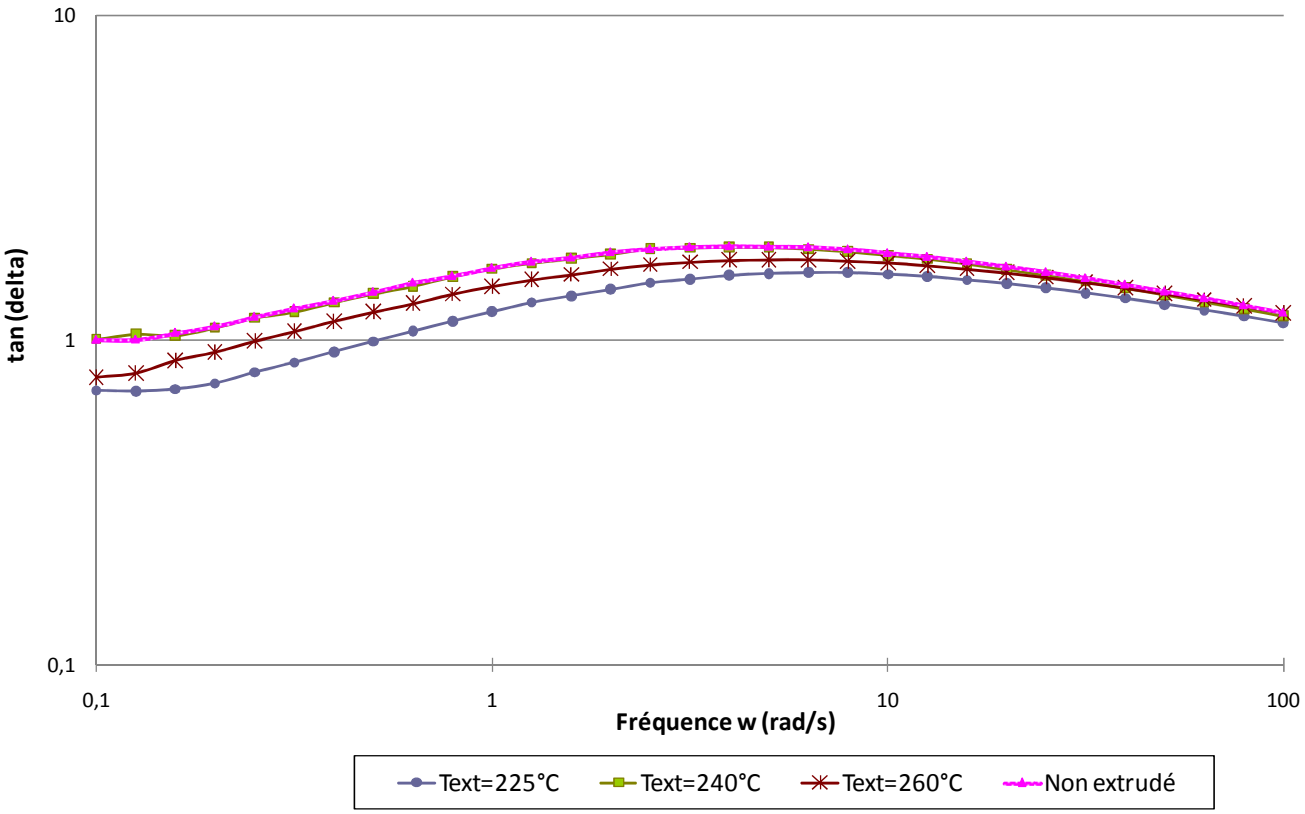


***Figure 57** : Influence de la température d'extrusion sur tan(δ) de l'ABS neuf non additivé*

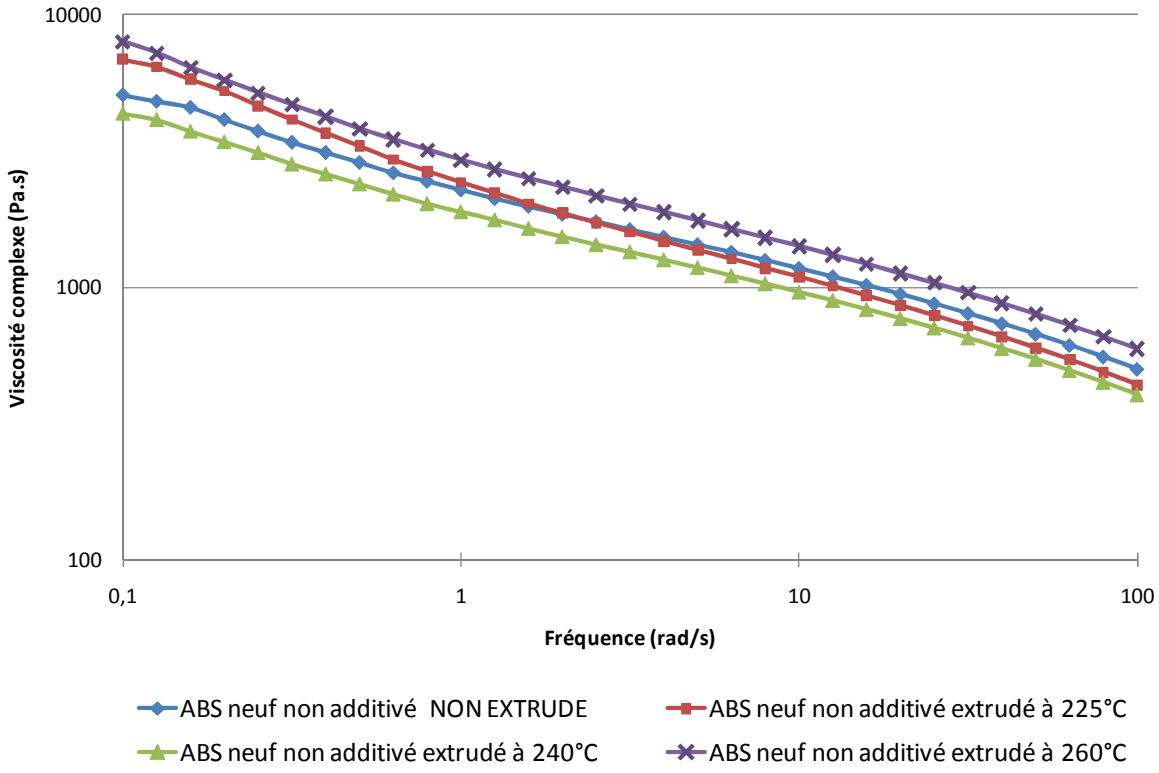


***Figure 58** : Influence de la température d'extrusion sur la viscosité complexe de l'ABS neuf non additivé*

II.4.4 Comparaison des propriétés rhéologiques du PC et du PC recyclé

II.4.4.1 Rappels bibliographiques sur les propriétés rhéologiques du PC

Le comportement rhéologique des polycarbonates dépend de l'existence de ramifications et de leur masse molaire. Lorsque la masse molaire augmente, la viscosité croît (figure 59). Le PC est différent des autres polymères car son comportement à l'état fondu dans un large domaine de taux de cisaillement est newtonien (la viscosité reste constante quelque soit le cisaillement appliqué) (figure 60). A des taux élevés, il a un comportement pseudoplastique [JOR 00 – DUM 07 – PHA 97].

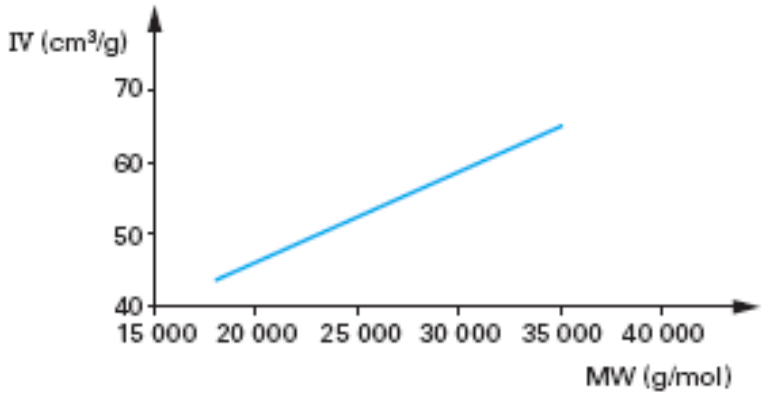


***Figure 59** : Evolution de la viscosité intrinsèque du PC en fonction de la masse molaire [DUM 07]*

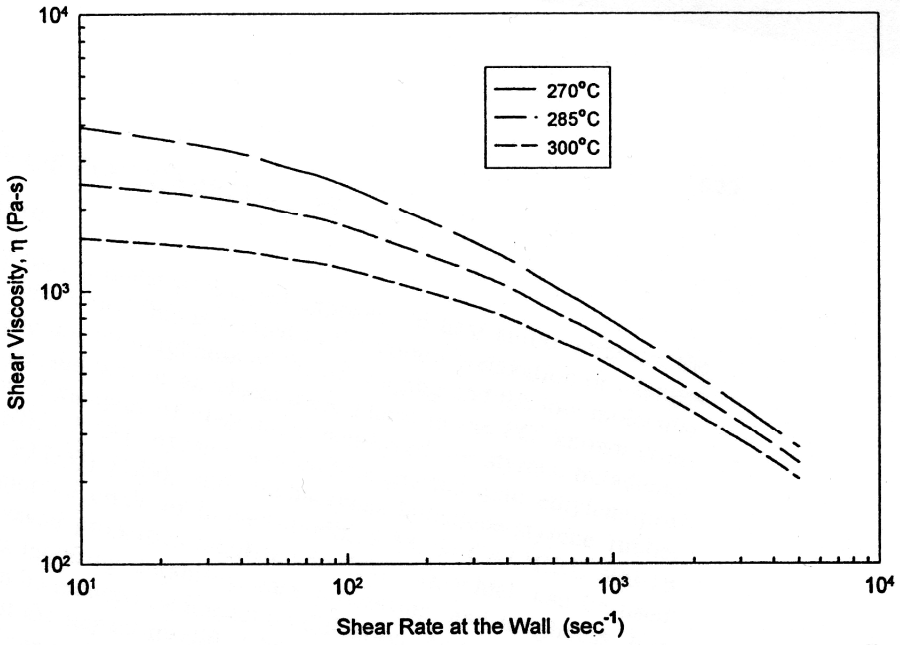


***Figure 60** : Viscosité apparente d'un PC (37 000 g/mol) en fonction du taux de cisaillement [PHA 97]*

II.4.4.2 Résultats sur les propriétés rhéologiques du PC

Les figures 61 et 62 présentent les propriétés rhéologiques (respectivement le module élastique G' et la viscosité complexe) des polycarbonates neufs et recyclés.

Les PC recyclés ont le même comportement rhéologique (G'). Leurs courbes se situent entre celles du PC $_{\text{neuf haute fluidité}}$ et du PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$. Nous pouvons remarquer que les courbes des PC $_{\text{neuf haute fluidité}}$ et PC recyclés ont les mêmes allures, ce qui révèle une même distribution moléculaire.

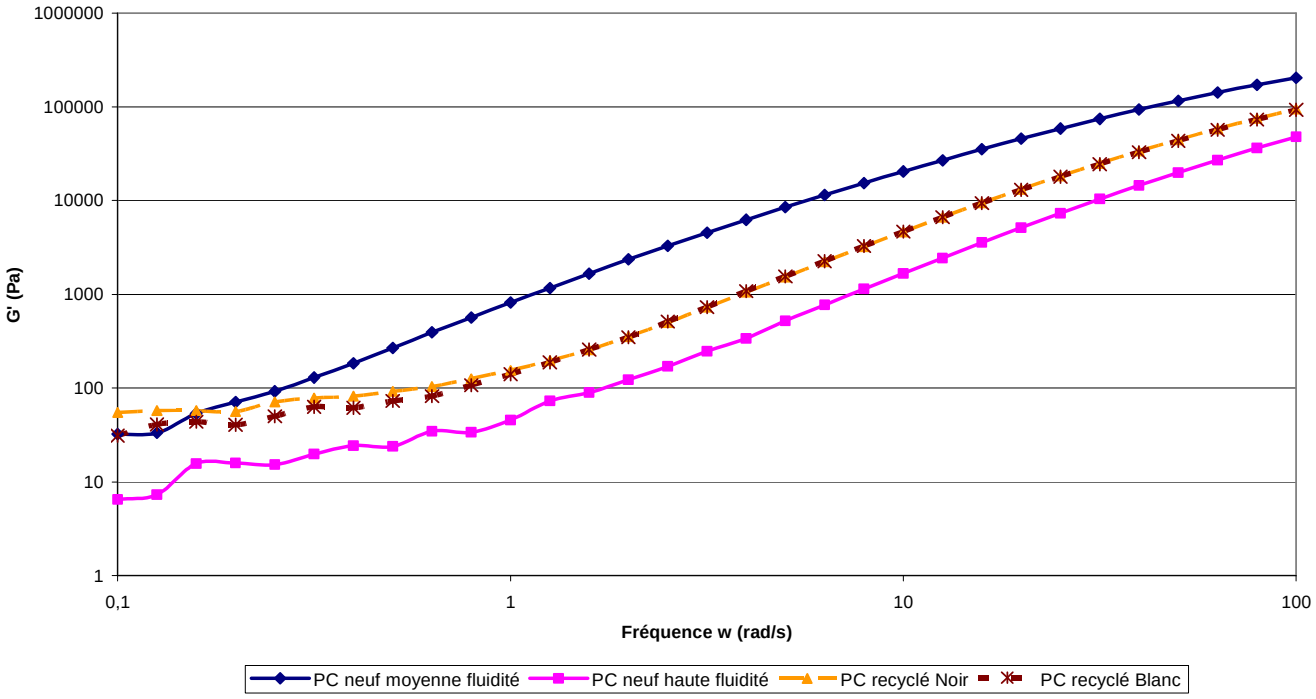


***Figure 61** : Module élastique G' des PC neufs et recyclés en fonction de la fréquence*

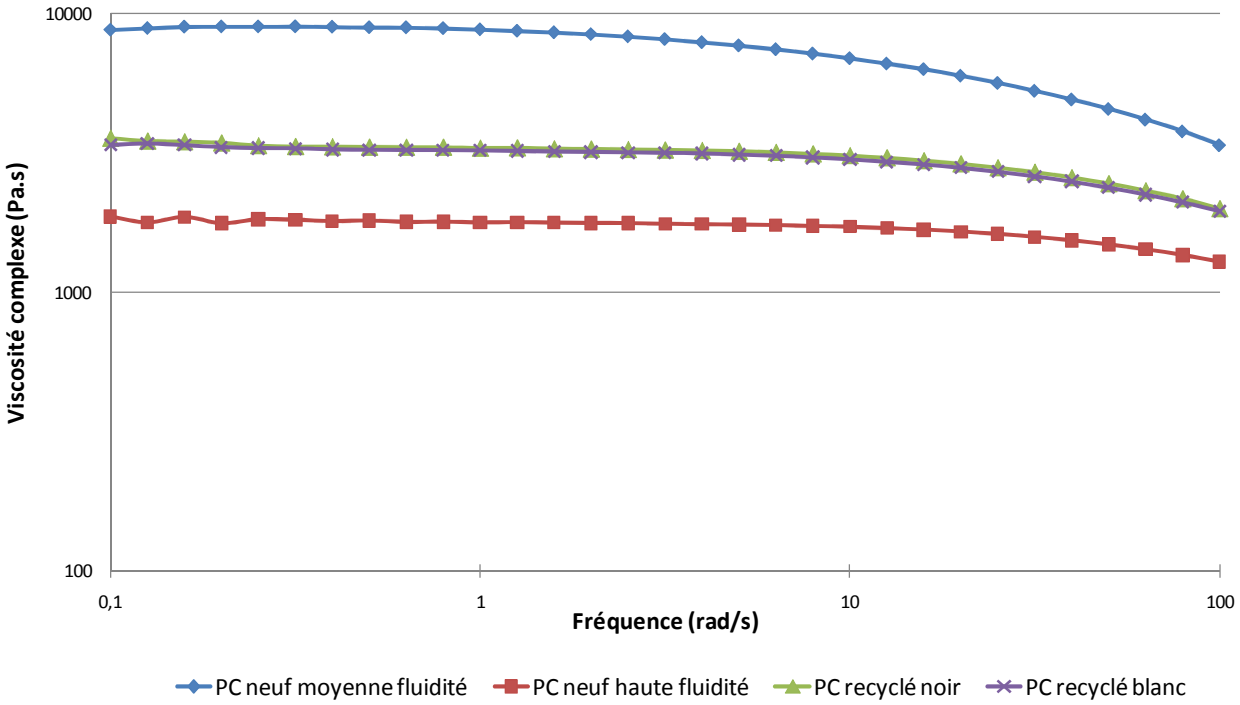


***Figure 62** : Viscosité complexe des PC neufs et recyclés en fonction de la fréquence*

II.4.5 Conclusion sur les propriétés rhéologiques des ABS et des PC

Les essais de rhéologie dynamique ont permis de montrer l'importance de trier les ABS $_{recyclé\ FR}$ des ABS $_{recyclé\ HB}$ et de constater qu'ils ont des comportements rhéologiques similaires aux ABS neufs respectifs. Ainsi, le comportement à la mise en œuvre des ABS neufs est transposable aux ABS recyclés.

Les propriétés rhéologiques des PC recyclés sont identiques, donc pour la suite nous choisirons le PC recyclé noir pour sa disponibilité. Ses propriétés sont intermédiaires à celles des PC neufs haute et moyenne fluidité. Nous étudierons dans le chapitre 3 l'influence de la viscosité sur des mélanges ABS/PC.

II.5 Conclusion du chapitre 2

L'ABS est un matériau qui combine la rigidité de l'acrylonitrile et du styrène avec la résilience du polybutadiène. Cependant, c'est un polymère thermosensible : une exposition à haute température et un cisaillement élevé provoquent une dégradation du polybutadiène, et donc une fragilisation du matériau. Cette dégradation n'affecte pas ou très peu les propriétés en traction. Elle est responsable en grande partie de la chute de la résistance au choc. Les additifs de l'ABS, et en particulier les retardateurs de flamme, pouvant être présents à des taux importants dans l'ABS, jouent un rôle important sur la qualité de la matière recyclée. En effet, des ignifugeants sont néfastes à la résilience des ABS recyclés. Il est donc important de séparer les ABS ignifugés des ABS non FR avant toute nouvelle mise en œuvre et donc avant tout recyclage mécanique.

L'optimisation de procédé de mise en œuvre de l'ABS recyclé a permis de limiter sa fragilisation. Mais, comme le précise Ellis [ELL 00], l'ABS recyclé est plus sensible à la température que l'ABS neuf.

Bien que les résultats sur le recyclage de l'ABS vieilli soient prometteurs, il semble évident que la meilleure résilience de l'ABS neuf ne pourra pas être atteinte à l'issue du recyclage que ce soit à cause de la dégradation du polybutadiène ou en raison du mélange des nombreux additifs. Le recyclage *monomatière* de l'ABS connaît ainsi des limites. Il s'avère donc nécessaire de recycler l'ABS en mélanges pour produire une matière recyclée apte à remplacer l'ABS neuf dans toutes ses configurations d'utilisation.

Pour pallier la baisse de la résistance au choc de l'ABS recyclé et pour mettre en œuvre des matériaux recyclés ayant des propriétés plus proches de celles de l'ABS neuf, le recyclage de l'ABS et du PC en mélanges est envisagé. Le polycarbonate est un matériau qui possède une résistance au choc élevée et une tenue en température élevée. Les intérêts d'un tel mélange sont :

- les excellentes propriétés mécaniques du PC ;
- la facilité de mise en œuvre de l'ABS ;
- la miscibilité partielle entre ABS et PC ;
- l'usage des retardateurs de flamme du PC moins polluants que ceux de l'ABS [HOR 96 – KHA 07 – MAU 01 – MUR 99] ;
- le taux croissant du mélange ABS/PC dans le gisement des DEEE, en remplacement de l'ABS.

Comme il a été vu dans le paragraphe II.4, la mise en œuvre des ABS neufs est transposable aux ABS recyclés. Les PC recyclés ont un comportement rhéologique intermédiaire à celui des PC neufs choisis. Dans le 3^{e} chapitre, nous traiterons donc tout d'abord des mélanges **neufs** ABS/PC en

étudiant l'influence de différents paramètres (matériau et mise en œuvre) sur les propriétés finales du mélange. Nous analyserons ensuite l'influence du *recyclage* sur les mélanges ABS/PC.

Notre étude du recyclage de mélanges ABS/PC est basée sur des déchets réels, ce qui introduit des paramètres supplémentaires. En effet, l'ABS recyclé est un mélange de grades différents, d'additifs différents et de systèmes retardateurs de flamme différents. Ces paramètres, que nous ne maîtrisons pas, engendrent des phénomènes parasites dans l'interaction entre l'ABS et le PC.

De plus, nous introduisons une dégradation inévitable de l'ABS recyclé lors des mélanges avec le PC puisque l'introduction de PC nécessite des températures de mise en œuvre plus élevées que la température optimisée pour le recyclage de l'ABS.

Chapitre 3

Recyclage bi-matières ABS/PC

III.1 Généralités sur la miscibilité et la morphologie de mélanges de polymères

III.1.1 Miscibilité et thermodynamique des mélanges de polymères

La notion de mélanges miscibles, immiscibles ou partiellement miscibles nécessite la définition d'une phase.

Une *phase* est définie d'une manière générale comme un milieu homogène par sa composition et son état chimique dans lequel les propriétés chimiques, physico-chimiques et thermodynamiques sont stables et homogènes lorsque le système atteint l'état d'équilibre thermodynamique (indépendant du temps). Elle peut être séparée d'une autre phase par une interface.

La miscibilité d'un mélange est liée à la variation de l'énergie libre de mélange ΔG_m d'un système (relation 1).

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T.\Delta S_m \qquad \textbf{(1)}$$

où ΔG_m, ΔH_m et ΔS_m sont respectivement les variations de l'enthalpie libre, l'enthalpie et l'entropie de mélange.

Le diagramme de phase enthalpie-composition d'un mélange de polymères présente trois courbes (figure 63) [MER 00 – MEY 03 - LAH 06] :

- **Courbe A** : cas de miscibilité totale.

  Quelle que soit la composition du mélange, la variation de l'enthalpie libre du mélange est négative ($\Delta G_m < 0$) et la courbure est positive. Cette condition de miscibilité totale est nécessaire, mais non suffisante. Dans la relation 1, ΔS_m permet de mesurer le degré de désordre du système au niveau moléculaire et diminue avec l'augmentation de la longueur des chaînes de polymères. La condition de miscibilité entre deux polymères devient donc approximativement : $\Delta Gm \sim \Delta Hm < 0$. Elle n'est valable que dans les cas très rares où l'attraction entre deux polymères différents est plus forte qu'entre deux polymères identiques ; ceci explique que deux polymères différents soient rarement miscibles.

  Un second critère thermodynamique est nécessaire pour qu'un mélange de polymères soit stable :

  $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2}\right)_{T,P} > 0$ avec ϕ la fraction volumique de polymère.

- **Courbe B** : cas de miscibilité partielle.

  Le mélange devient partiellement miscible (séparation de phases). Dans ce diagramme, la trajectoire de ΔG_m présente une tangente commune en deux points ainsi que deux points d'inflexion.

- **Courbe C** : cas de non miscibilité / immiscibilité totale.

  Toutes les valeurs de ΔG_m sont positives.

Ces courbes sont vraies à une température et une pression données.

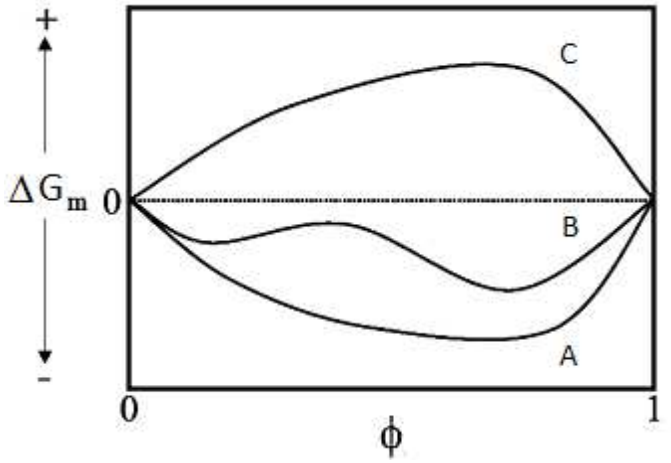


***Figure 63** : Diagramme de phase enthalpie libre ΔG_m - composition ϕ d'un mélange de polymères*

Des notions supplémentaires viennent compléter le cas de miscibilité partielle (courbe B) (figures 63 et 64) :

- la courbe a deux minimums avec une tangente commune aux compositions ϕ^{B}_{α} et ϕ^{B}_{β}, c'est à dire où $\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial \phi}\right)_{T,P}$ est nul. Ces compositions sont les points binodaux. Entre ces deux points, le système va se séparer en deux phases ;
- pour $\phi^{B}_{\alpha} < \phi < \phi^{S}_{\alpha}$ et $\phi^{S}_{\beta} < \phi < \phi^{B}_{\beta}$, la séparation de phase se fait par décomposition binodale ;
- entre les points d'inflexion d'abscisses ϕ^{S}_{α} et ϕ^{S}_{β} où $\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \phi^2}\right)_{T,P}$ est nul, la séparation de phases se fait par décomposition spinodale.

Ces notions de décompositions binodale et spinodale sont relatives aux mécanismes d'apparition de phases par un changement de température et aux morphologies de phase, mais seule la courbe binodale définit l'existence d'une ou deux phases. Elles sont expliquées ultérieurement.

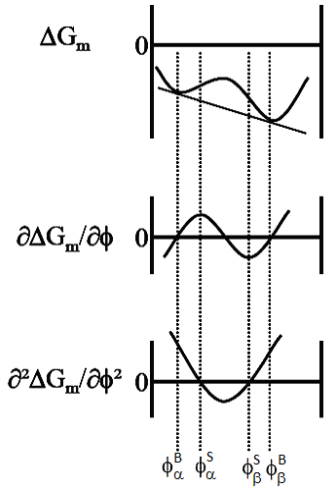


***Figure 64** : Variations de l'enthalpie libre de mélange et de ses dérivés dans le cas d'une miscibilité partielle*

Les courbes binodales et spinodales peuvent être représentées en fonction de la température et de la composition du mélange. Le diagramme obtenu est un diagramme de phase binaire température-composition (figures 65 et 68) qui découle de la théorie de Flory-Huggins et est fondé selon les bases de la thermodynamique [UTR 89]. La miscibilité des constituants d'un mélange de polymères évolue avec la température [LAH 06 – MEY 03] :

- Si à basse température, le mélange est biphasique et qu'une augmentation de la température le rend monophasique, alors la température correspondant à cette transition est appelée température de solution critique supérieure (Upper Critical Solution Temperature, UCST).
- Si le mélange est monophasique à basse température et qu'une augmentation de la température provoque une séparation de phase, alors il s'agit d'un mélange avec un comportement LCST (Lower Critical Solution Temperature).
- Les comportements de type UCST et LCST peuvent coexister. Le mélange de polymères a alors deux températures critiques de démixtion.

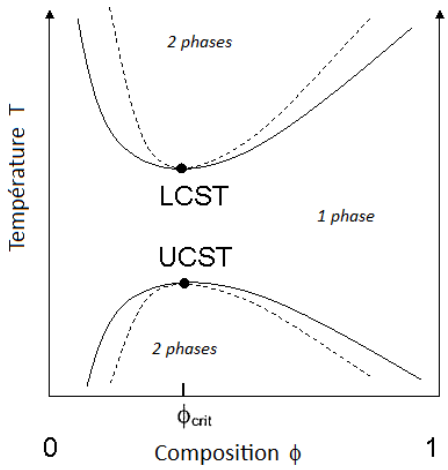


***Figure 65** : Diagramme de phase température T – composition ϕ d'un mélange de polymères*

(———) Courbe Binodale – (- - - - -) Courbe Spinodale

Le diagramme de phase température-composition (figures 65 et 68) comporte deux courbes et règle la morphologie du mélange binaire de polymères [LAH 06 - UTR 89]. La séparation de phases, et donc la morphologie finale, est fonction de la composition initiale du mélange, de la température et de la vitesse de refroidissement. De plus, la séparation de phases à une température donnée dépend de la mobilité du polymère et donc de la viscosité du milieu.

La figure 68 contient deux courbes [LAH 06 – UTR 89] :

- la courbe *binodale* donne les compositions des phases à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température. Pour $\phi^{B}_{\alpha} < \phi < \phi^{S}_{\alpha}$ et $\phi^{S}_{\beta} < \phi < \phi^{B}_{\beta}$, la séparation de phases se fait lentement par un processus thermoactivé de *nucléation et de croissance* (figure 66). La dérivée seconde de l'enthalpie libre est toujours positive. Le système est stable vis-à-vis de fluctuations de composition de faible amplitude et est instable vis-à-vis de fluctuations de plus fortes amplitudes. Cette zone est dite métastable. Ce processus conduit à une phase dispersée sous forme de nodules (Zones I et III - figure 68). La composition des domaines séparés est constante ; seules la taille et la distribution de taille des gouttelettes nucléées dépendent du temps.

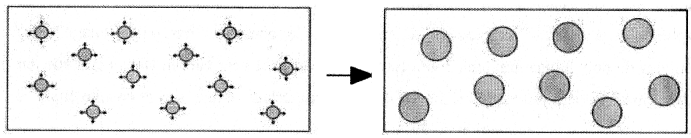


***Figure 66** : Schématisation du phénomène de croissance [LAH 06]*

- la courbe *spinodale* délimite le domaine d'instabilité et de métastabilité. Pour $\phi^{S}_{\alpha} < \phi < \phi^{S}_{\beta}$; la dérivée seconde de l'enthalpie libre devient négative. Des petites fluctuations de composition croissent spontanément jusqu'à la démixion complète jusqu'à atteindre des compositions d'équilibre ϕ^{B}_{α} et ϕ^{B}_{β}. Le milieu devient instable et démixe spontanément selon le mécanisme de *décomposition spinodale*. La morphologie générée présente alors des domaines de formes complexes et interconnectés ; c'est la structure co-continue qui caractérise la décomposition spinodale (Zone II de la figure 68). La structure co-continue peut évoluer vers une structure nodulaire en diminuant son interface si le temps est suffisamment long (figure 67). Ce phénomène (*coarsening*) est lié à la viscosité du milieu et à la quantité de phase séparée.

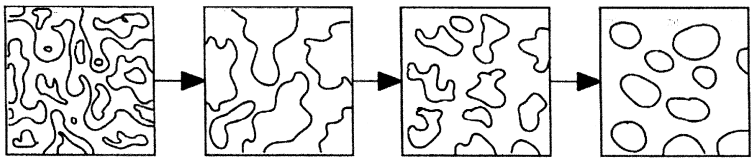


***Figure 67** : Schématisation du phénomène de décomposition spinodale et d'évolution d'une structure co-continue en structure nodulaire [LAH 06]*

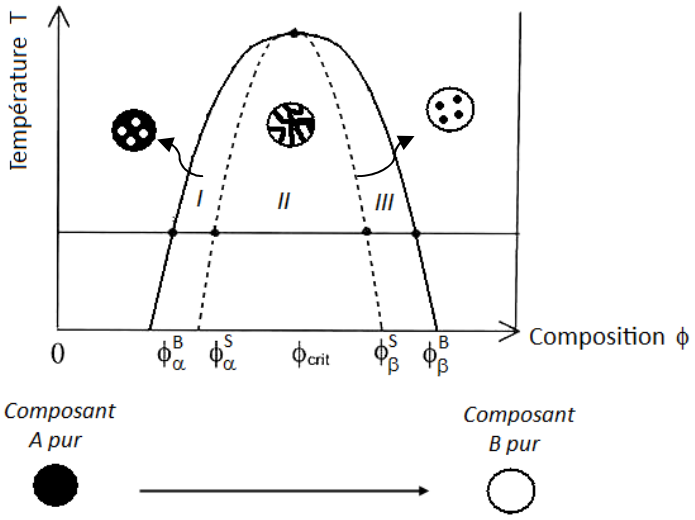


Figure 68 : *Diagramme de phase (Température T, Composition ϕ) d'un mélange de deux polymères A et B.*

(———) Courbe Binodale – (- - - - -) Courbe Spinodale

Le point critique (T_{crit}, ϕ_{crit}) correspond au point d'intersection des courbes binodale et spinodale, ces courbes ayant la même tangente.

A la composition critique ϕ_{crit}, il y a transition entre les structures nodulaire et continue. Pour des compositions inférieures à $\phi_{crit,}$ la matrice sera riche en polymère A, et au-dessus, il y aura *inversion de phase* et la matrice sera riche en polymère B.

La morphologie d'un mélange binaire de polymères peut être plus complexe. En effet, il peut exister des sous-structures. C'est le cas par exemple des mélanges ABS/PC dans lequel il y a deux phases : une riche en ABS et l'autre riche en PC. Comme il a été décrit dans le chapitre 2, l'ABS est un terpolymère qui présente des nodules de polybutadiène dans la matrice SAN.

III.1.2 Morphologies de mélanges de polymères

Comme il été présenté précédemment, un mélange de polymères partiellement miscibles peut démixer soit par nucléation-croissance, soit par décomposition spinodale. La morphologie est conditionnée au départ par un de ces deux phénomènes. A cette séparation de phase, viennent s'ajouter deux mécanismes :

- la coalescence de particules sans ou sous cisaillement,
- la rupture de particules sous cisaillement.

Sous cisaillement, la morphologie finale est un équilibre entre les phénomènes de coalescence et de déformation/rupture de particules de la phase dispersée. Cette morphologie va gouverner les propriétés finales du matériau. Lors de la mise en œuvre de mélanges de polymères, un certain nombre de paramètres doit être pris en compte tels que les caractéristiques du matériau (composition, rapport des viscosités, élasticité, interface) et les paramètres de mise en œuvre (cisaillement, type d'écoulement, temps de séjour, température).

La phase minoritaire dans un mélange de polymères partiellement miscibles est déformable. Ainsi, les morphologies pouvant être obtenues durant la mise en œuvre sont nombreuses. Les tailles des particules de la phase dispersée vont du submicron à la centaine de microns et leurs formes sont diverses (sphérique, ellipsoïdale, cylindriques, fibrillaire, co-continue, « salami ») [FAV 00 - MEY 03].

III.1.2.1 Notions de coalescence et de rupture de gouttes

III.1.2.1.1 Mécanisme de coalescence

La coalescence est un phénomène qui se produit dans les mélanges de polymères où la phase minoritaire se présente sous forme de nodules dispersés dans la phase majoritaire (matrice). Elle a lieu lorsque deux nodules rentrent en collision. Il en résulte une augmentation de la taille des nodules. Ce phénomène est complexe et dépend des caractéristiques viscoélastiques des polymères, de l'interface, et de l'écoulement pouvant être imposé au matériau [FAV 00 - MEY 03].

Le mécanisme de coalescence peut être décomposé en plusieurs étapes (figure 69) :

- 1 : rapprochement des deux nodules ;
- 2 : déformation des nodules et évacuation de la matrice qui les sépare ; formation d'un film interparticulaire ;
- 3 : pour une épaisseur critique h_{crit} du film, rupture du film ;
- 4 : fusion et coalescence des nodules.



***Figure 69** : Mécanisme et étapes de la coalescence de nodules*

La cause de la 1ère étape est différente selon les conditions de coalescence [FAV 00 - MEY 03] :

- Sans cisaillement, les nodules se rapprochent sous les effets du mouvement Brownien, de la gravité et/ou d'interactions moléculaires (forces de Van der Waals). Le rayon des nodules augmente selon une équation du type : $R^3 = R_0^3 + K_C(A, kT, \phi, \eta_m, \eta_d)t$ où K_c est une fonction croissante suivant A, kT, et ϕ, et décroissante suivant η_m et η_d. Dans cette équation, R_0 est le rayon moyen d'un nodule à t=0, A est la constante de Hamaker, η_m et η_d sont respectivement les viscosités de la matrice newtonienne et de la phase dispersée.

Un autre mécanisme de croissance de nodules est envisagé : le mécanisme de mûrissement d'Ostwald. Il consiste en une migration des petites particules vers les grosses (figure 70).

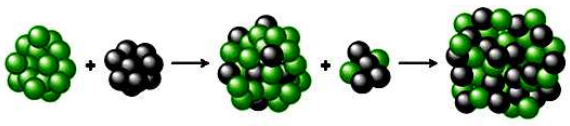


***Figure 70** : Mécanisme du mûrissement d'Ostwald*

- Sous cisaillement, la collision des nodules est due au champ de cisaillement. La fréquence des collisions augmente avec la vitesse de cisaillement et la fraction volumique. Si les forces d'interactions des deux nodules est faible par rapport aux forces de cisaillement, le doublet peut se stabiliser ou se séparer. Rusu et al. [RUS 07] propose une relation permettant de calculer la taille limite des nodules au-dessus de laquelle la coalescence n'est plus possible : $R_{coal} = \left(\frac{16}{3}\right)^{1/5} \left(\frac{h_{crit}}{\eta_r}\right)^{2/5} \left(\frac{\eta_m \dot{\gamma}}{\sigma}\right)^{-3/5}$, où $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement, σ la tension interfaciale et $\eta_r = \eta_d / \eta_m$ le rapport des viscosités.

L'étape 2 dépend des caractéristiques de la matrice, de la phase dispersée et de l'interface (viscosité de la matrice et déformabilité des nodules) [FAV 00 - MEY 03].

III.1.2.1.2 Phénomène de rupture des nodules

Une étude portant sur une suspension d'un liquide newtonien dans un autre liquide newtonien, et soumis à un cisaillement simple a permis de montrer que la déformation et la rupture des nodules sont gouvernées par [FAV 00 - MEY 03] :

- le rapport des viscosités $\eta_r = \eta_d / \eta_m$;
- le nombre capillaire $C_a = \eta_m R\dot{\gamma} / \sigma$: rapport entre la contrainte $\eta_m \dot{\gamma}$ imposée par l'écoulement qui tend à déformer la particule et la contrainte interfaciale σ / R qui impose à la particule déformée de reprendre sa forme initiale. R est le rayon de la particule ;
- le type d'écoulement (sous cisaillement simple ou élongationnel).

La figure 71 montre le cas de deux types d'écoulement : cisaillement simple et élongationnel. $C_{a\ crit}$ correspond au nombre capillaire critique au-delà duquel la rupture des particules newtoniennes dans une matrice newtonienne a lieu [FAV 00].

Ainsi, de façon générale, lorsque la contrainte interfaciale domine, une particule de forme régulière et stable se développe. Et quand le rayon de la particule est important et/ou quand la vitesse de cisaillement est élevée, la particule va avoir tendance à se déformer et à rompre si le nombre capillaire dépasse une valeur critique.

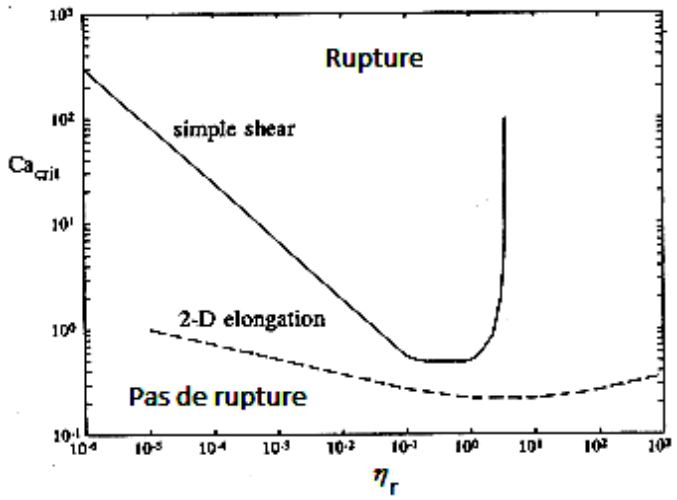


***Figure 71** : Rupture d'un nodule d'un fluide newtonien : évolution du nombre capillaire critique en fonction du rapport des viscosités et du type d'écoulement [FAV 00]*

D'après la figure 71, sous un écoulement élongationnel, la rupture des nodules ne dépend que de $C_{a\ crit}$ et est plus aisée qu'en cisaillement simple, la limite de $C_{a\ crit}$ étant inférieure. Par contre, dans le cas d'un écoulement sous cisaillement simple, la rupture des nodules dépend de $C_{a\ crit}$ et également du rapport des viscosités, c'est-à-dire qu'il existe deux limites supérieure et inférieure de η_r au-delà desquelles la rupture des gouttelettes est difficile.

Pour que la rupture ait réellement lieu, il faut en plus du critère $C_a > C_{a\ crit}$ que les contraintes soient appliquées suffisamment longtemps (temps critique nécessaire à la rupture de nodules).

D'après la figure 71, sous cisaillement simple et lorsque $C_a > C_{a\ crit}$, il y a [FAV 00 - MEY 03] :

- pour η_r <<0,1 : déformation de la particule, avec éjection de sous particules aux extrémités ;
- pour 0,1< η_r <1 : rupture de la particule en deux particules avec des particules satellites ;
- pour 1< η_r <3,8 : déformation sous forme de fibres puis rupture en petites particules ;
- pour η_r >3,8 : déformation des particules sans rupture.

Il est également possible de classer les conditions de déformation et de rupture en fonction du rapport $C_a/C_{a\ crit}$ [FAV 00] :

- $C_a/C_{a\ crit}$ <0,1 : aucune déformation ;
- 0,1 < $C_a/C_{a\ crit}$ <1 : déformation sans rupture ;
- 1 < $C_a/C_{a\ crit}$ <2 : déformation suivie d'une rupture en deux nodules ;
- $C_a/C_{a\ crit}$ >2 : déformation sous forme de filaments et rupture.

Favis et Meynié [FAV 00 - MEY 03] font référence à Taylor qui propose une relation calculant le diamètre minimal d'une particule stable en régime de cisaillement simple avec η_r < 2,5 :

$$D = \frac{16\sigma(\eta_r + 1)}{\dot{\gamma}\eta_m(19\eta_r + 16)} \qquad \textbf{(2)}$$

Cette relation n'est valable que dans le cas de petites déformations sur des fluides newtoniens. Elle ne prend pas en compte la coalescence.

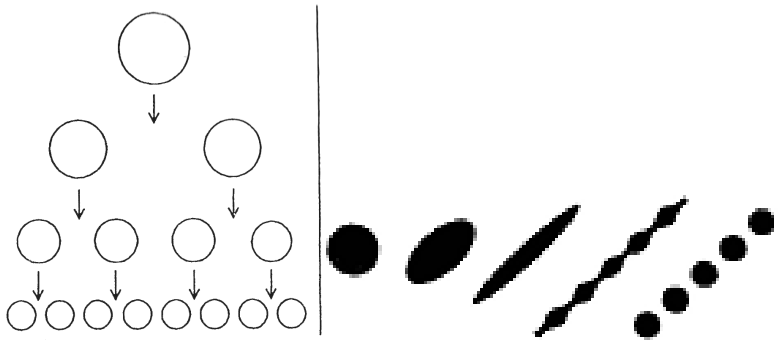


***Figure 72** : Représentation schématique des deux mécanismes de dispersion : à gauche : rupture à $C_{a\ crit}$, à droite : mécanisme d'instabilités capillaires [FAV 00 - MEY 03]*

Le mécanisme de division de nodules vu précédemment est un cas idéal. Un autre mécanisme est responsable de la rupture et de la dispersion de nodules : les instabilités capillaires (de Rayleigh) observées sous des conditions de cisaillement important ou en fin d'écoulement (figure 72). Il s'agit de la décomposition d'une fibre en une série de fines gouttelettes. Le nodule s'allonge pour devenir une fibre qui est instable et qui se rompt [FAV 00 - MEY 03].

III.1.2.1.3 Equilibre rupture/coalescence

Lorsqu'un mélange de polymères est soumis à un écoulement, les phénomènes de rupture/dispersion et de coalescence se produisent seuls ou coexistent. La figure 73 présente quatre zones où les nodules vont se comporter comme suit [RUS 07] :

- Zone I : déformation et rupture des nodules ;
- Zone II : coalescence des nodules, trop petits pour rompre ;
- Zone III : pas d'évolution des nodules ;
- Zone IV : équilibre et coexistence des deux mécanismes.

La ligne en pointillés représente la limite de la taille en-dessous de laquelle les nodules ne peuvent plus rompre. La ligne continue représente la limite de la taille au-dessus de laquelle les nodules ne coalescent plus.

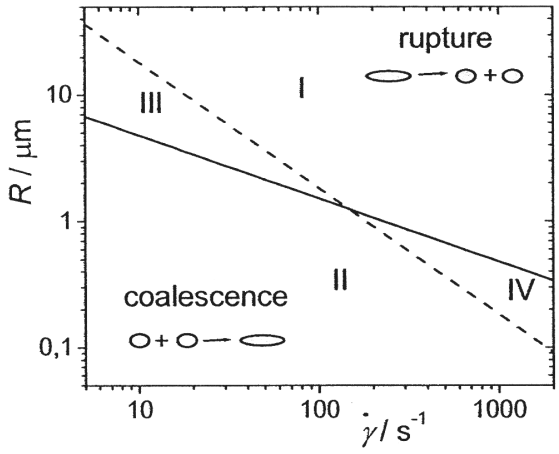


***Figure 73** : Evolution de la taille des nodules dans le cas d'un cisaillement simple [RUS 07]*

III.1.2.2 Paramètres influençant la morphologie

La morphologie d'un mélange de polymères est influencée par différents paramètres : la miscibilité des polymères, la composition, le rapport des viscosités, la tension interfaciale, les conditions de mise en œuvre (appareillage, vitesse de cisaillement, température) et la présence d'un agent à l'interface (tensioactif).

III.1.2.2.1 Effet de la composition

La morphologie finale étant un équilibre entre déformation, rupture et coalescence de nodules, diverses morphologies sont obtenues en faisant varier la composition [FAV 00 - MEY 03].

Il a été vu au paragraphe III.1.1 que la morphologie d'un mélange de polymères évolue avec la composition (figure 74) :

- pour de faibles pourcentages d'un des polymères, la phase minoritaire est dispersée sous forme de nodules dans la matrice ; pour de très faibles taux (quelques pourcents), une taille minimale de phase dispersée peut être atteinte. La morphologie alors obtenue est en général peu sensible à la coalescence.
- pour des pourcentages élevés, la phase dispersée passe d'un état nodulaire à une structure co-continue. Il est possible par coalescence et déformation que les nodules deviennent des fibrilles. En augmentant le taux de la phase dispersée, le nombre de nodules augmente, la taille des nodules augmente aussi par coalescence.

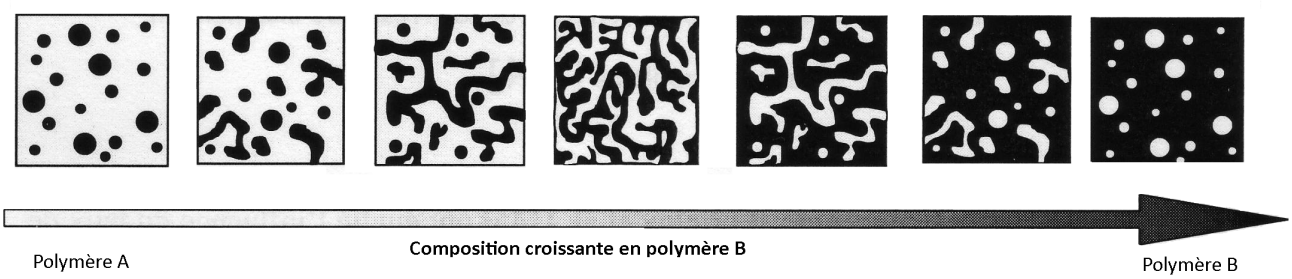


***Figure 74** : Evolution de la morphologie d'un mélange binaire de polymères en fonction de la composition*

III.1.2.2.2 Effet du rapport des viscosités

Le rapport des viscosités des composants est un paramètre important dans la morphologie finale du mélange (figure 75). Généralement, si le composant minoritaire a une viscosité plus faible que celle du constituant majoritaire ($\eta_r \leq 1$), alors il sera dispersé finement et uniformément. Inversement, le composant minoritaire sera dispersé grossièrement si sa viscosité est supérieure à celle du composant majoritaire ($\eta_r \geq 1$) [FAV 00 – INB 02 – UTR 89]. Une zone de transition proche de l'inversion de phases, existe quand les deux composants forment des phases continues. Les deux phases restent connectées à travers le mélange. Cette morphologie est dite co-continue. Au point d'inversion de phases, la morphologie passe d'un état de dispersion de la phase A dans la matrice B à une dispersion de la phase B dans la matrice A [CHA 98 - INB 02 a - NAM 99].

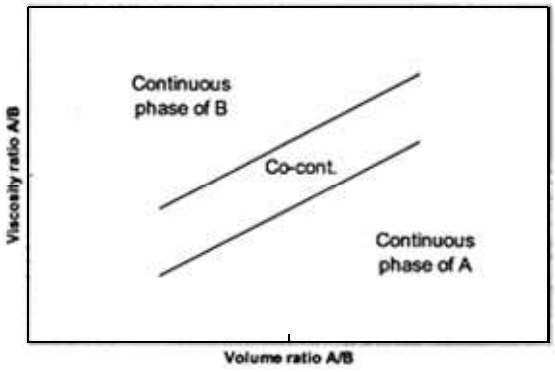


***Figure 75** : Influence de la viscosité des composants A et B, et de la composition d'un mélange de polymères A/B [INB 02 a]*

Plusieurs modèles ont été développés dans le but de déterminer le point d'inversion de phase dont celui de [FAV 00 – UTR 89] :

- Paul et Barlow basé sur des observations :

$$\frac{\phi_A}{\phi_B} = \frac{\eta_A}{\eta_B} \qquad (3)$$

où ϕ_i, η_i sont respectivement la fraction volumique et la viscosité de la phase i à l'inversion de phase ;

- Metelkin et Blekht basé sur le concept d'instabilités capillaires :

$$\frac{\phi_A}{\phi_B} = \frac{\eta_A}{\eta_B} F(\frac{\eta_A}{\eta_B}) \; avec \; F(\frac{\eta_A}{\eta_B}) = 1 + 2.25 \ln(\frac{\eta_A}{\eta_B}) + 1.81\left[\ln(\frac{\eta_A}{\eta_B})\right]^2 \qquad (4)$$

- Utracki, basé sur des émulsions :

$$\frac{\eta_A}{\eta_B} = \left[\frac{\phi_m - \phi_A}{\phi_m - \phi_B}\right]^{[\eta]\phi_m} \qquad (5)$$

où ϕ_m est la fraction volumique de la matrice et [η] est la viscosité intrinsèque.

Pour les faibles valeurs de η_A/η_B , le composant A de faible viscosité aura tendance à englober le composant B, même quand le pourcentage du composant B est élevé. Lorsque le rapport des viscosités est proche de 1, c'est-à-dire à des compositions égales de A et de B, il y a inversion de phases [CHA 98 – FAV 00 – INB 02a – NAM 99 – TAN 06 – UTR 89].

Au paragraphe III.1.2.1.2, la rupture des nodules a été classée en fonction du rapport des viscosités η_r. Il semble évident que d'après ce classement et la théorie de Taylor que sous des conditions de rupture sous cisaillement simple, un rapport des viscosités faible amène une taille de la phase dispersée fine. Une viscosité de la matrice supérieure à celle de la phase dispersée stabilisera la fibre contre des instabilités capillaire [FAV 00].

En pratique, la viscosité des composants du mélange est difficile à évaluer, caractéristique dépendant notamment des champs de cisaillement se trouvant au sein des équipements de mise en œuvre et de la température appliquée. Les changements des contraintes de cisaillement ou de température entraînent un changement de la morphologie. Il existe des différences significatives entre les rapports des viscosités des phases en fonction des contraintes de cisaillement. Dû à un champ de cisaillement non uniforme en injection, une morphologie complexe peut être générée dans les mélanges de polymères [NAM 99].

III.1.2.2.3 Modification de l'interface

Un moyen de contrôle et/ou de modification de la morphologie est l'utilisation d'un tiers-corps à l'interface des deux polymères. Ceci permet d'améliorer la compatibilité entre deux polymères immiscibles ou partiellement miscibles, le but étant de perfectionner une ou plusieurs propriété(s) du mélange. Cette notion de compatibilisation est développée dans le chapitre 4.

III.1.2.2.4 Vitesse de cisaillement

La relation 2 de Taylor suggère que la taille de la phase est inversement proportionnelle à la vitesse de cisaillement appliquée. Une augmentation importante de la vitesse de cisaillement peut ainsi produire une diminution de la taille des particules de la phase dispersée. Dans ces conditions, l'effet du rapport des viscosités est négligeable par rapport au cisaillement dans le contrôle de la taille des particules de la phase dispersée. Sinon, la taille des particules est largement déterminée par la tension interfaciale et le rapport des viscosités η_r.

Sous certaines conditions, il est difficile d'obtenir une morphologie nodulaire stable, mais une structure lamellaire ou fibrillaire peut être générée (figure 76). Une modification de la vitesse de cisaillement peut influencer la forme de la phase dispersée. La formation de fibres de PE dans une matrice PS a été observée dans le cas où le système à l'état fondu est déformé dans un champ de cisaillement uniforme. La formation de fibres dans les mélanges de polymères incompatibles à l'état fondu a lieu à certaines valeurs de la vitesse de cisaillement et du rapport des viscosités [FAV 00].

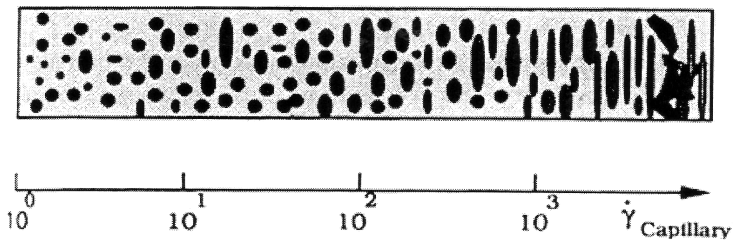


***Figure 76** : Morphologies en fonction de la vitesse de cisaillement dans un capillaire. Des morphologies fibrillaires, lamellaires et co-continues sont observées à des taux élevés de cisaillement [FAV 00]*

Deux cas sont à distinguer dans l'étude de l'influence de la vitesse de cisaillement sur la taille des domaines de la phase dispersée [FAV 00 – MEY 03]. Lorsque la vitesse de cisaillement augmente :

- pour des mélanges concentrés, la taille des nodules passe par un maximum ;
- pour des mélanges avec un faible taux de phase dispersée, la taille des nodules passe par un minimum.

La taille des nodules résulte d'un équilibre entre rupture et coalescence.

III.1.2.2.5 Procédé de mise en œuvre

Les conditions de déformation, de rupture et de coalescence de nodules sont dépendantes de l'appareil de mise en œuvre [FAV 00 – MEY 03] :

- *Mélangeur interne*

Le mélangeur interne est constitué de deux rotors contrarotatifs tournant à des vitesses différentes. Le degré de malaxage est lié à la vitesse du rotor et au temps de malaxage. L'écoulement est intermédiaire entre les écoulements de type cisaillement simple et élongationnel.

Lors du mélangeage de polymères partiellement miscibles au mélangeur interne, la rupture et la dispersion des nodules se font essentiellement au cours des premières minutes de mise en œuvre, au cours desquelles le mélange est à l'état fondu. La morphologie par la suite est très peu modifiée, la vitesse des rotors ayant peu d'effets sur les dimensions de la phase minoritaire. La morphologie finale est grossière.

- *Extrudeuse monovis*

L'extrudeuse monovis est un outil très commun car très disponible. Cet appareillage a une capacité de mélangeage faiblement distributif. Il est possible d'améliorer le mélangeage par l'utilisation de vis barrière et d'éléments mélangeurs [GAL 97]. Sans ces outils, une distribution large de la taille des particules de la phase dispersée peut être observée.

Lorsque le mélange de polymères est à l'état fondu, sa morphologie est soumise à un changement rapide et continu. La taille des particules de la phase dispersée diminue très rapidement. Les particules fondent pour former des lamelles fines, point de départ de la rupture en fibrilles et en nodules. La morphologie dépend des conditions de cisaillement dans les zones précédent la sortie de l'extrudeuse.

- *Extrudeuse bivis*

Les extrudeuses bivis sont des outils à hautes capacités de malaxages. Il a été rapporté que pour des mélanges avec des rapports de viscosités élevés, la morphologie de la phase dispersée est très fine en comparaison de celle obtenue en mélangeur interne. Pour des rapports de viscosité bas, il n'y a pas de différences quel que soit le procédé.

Dans le cas de mélanges avec des compositions élevées, et près de la filière, il se forme des fibres près de la paroi de la filière.

La réduction de la taille des particules de la phase dispersée se fait principalement pendant l'étape de « ramollissement – fusion ».

- *Injection-moulage*

L'injection moulage est caractérisée par un écoulement complexe et non-isotherme dans une cavité fermée et refroidie. Ce procédé produit en général une structure cœur-peau. Pendant le moulage, le polymère est en contact avec la paroi refroidie du moule. La surface est immédiatement refroidie pour former la peau, où le cisaillement est à son maximum. Les particules dispersées et déformables sont allongées en direction de l'écoulement. Le cœur chaud est moins déformé et a suffisamment de temps pour relaxer pour former des particules plus petites.

III.1.2.3 Morphologies particulières

III.1.2.3.1 Transitions gouttelettes-fibres

Dans le but de développer des morphologies fibrillaires, les particules doivent être déformées et la forme doit être maintenue. Les phénomènes de déformation, d'instabilités capillaires et de coalescence sont des paramètres importants à considérer si la morphologie fibrillaire est désirée.

Les écoulements présents dans les procédés de mise en œuvre influencent la déformation de la phase minoritaire. Les champs d'écoulement élongationnel sont plus efficaces dans la déformation des particules que les champs d'écoulement sous cisaillement. Toutefois sous cisaillement, la morphologie fibrillaire est souvent observée près de la paroi de la filière. La formation de fibres est améliorée à l'entrée d'un capillaire, où est généré un écoulement élongationnel. La longueur du capillaire joue un rôle important dans la conservation des fibres. Un long capillaire engendrera un cisaillement élevé et causera la rupture des fibres.

Les instabilités capillaires sont aussi importantes à considérer. La décomposition des fibres doit être lente si la morphologie fibrillaire est désirée. Chaudry et al. [CHA 98] ont montré que la formation de fibres sera stabilisée si la tension interfaciale est basse et si la viscosité de la matrice est élevée.

Un autre paramètre important influençant la formation de fibres est la coalescence. A des concentrations élevées, de nombreuses collisions entre particules peuvent avoir lieu, les interactions particule-particule devenant intenses [FAV 00].

III.1.2.3.2 Morphologie « salami »

Le terme « salami » permet de décrire les morphologies de mélanges avec des gouttelettes dans des gouttelettes. Ce type de structure est bien connu pour le PS choc, qui est composé d'une matrice de PS et d'une phase minoritaire élastomère contenant une grande proportion de PS sous forme d'inclusions [FAV 00].

III.1.3 Conclusion sur la miscibilité et la morphologie de mélanges de polymères

De ces généralités, nous pouvons retenir que les mélanges de polymères miscibles, *aussi rare soient-ils*, peuvent se comporter comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi d'additivité des mélanges simple.

Mais la plupart des mélanges de polymères sont immiscibles ou partiellement miscibles, leurs propriétés dépendant également de la composition, mais aussi des conditions de mise en œuvre. Le contrôle de la morphologie est alors délicat et conditionne les propriétés. Ces mélanges possèdent en général des propriétés mécaniques inférieures à au moins celles d'un des constituants, c'est-à-dire que quelle que soit la propriété considérée, on observe une chute par rapport à la loi d'additivité des mélanges. Mais, Keitz et al. [KEI 84] ont remarqué que la résilience et la ténacité sont des propriétés un peu particulières qui sont plus sensibles que d'autres à la miscibilité et à la qualité des mélanges. Ces paramètres chutent plus vite que les autres (module, allongement à rupture,...) lorsqu'on mélange deux polymères immiscibles ou partiellement miscibles.

III.2 Bibliographie sur les mélanges ABS/PC

Nous donnons ici un rappel bibliographique sur les mélanges ABS/PC neufs et sur les mélanges ABS/PC recyclés. Le but de la réalisation d'un alliage de polymères est de combiner les propriétés des deux produits sans trop faire chuter une des propriétés. Dans les mélanges ABS/PC, le PC contribue aux propriétés mécaniques et thermiques, et l'ABS à la capacité de mise en œuvre et à une production à moindre coût.

Les mélanges ABS/PC sont connus et commercialisés depuis longtemps (1970) ; ce sont des matières opaques et amorphes. Pour les produits standards, la masse volumique varie de 1,06 g/cm^3 à 1,20 g/cm^{3,} selon la composition du mélange. Les mélanges ABS/PC sont résistants aux acides (minéraux et organiques) et aux alcools. Par contre, les bases minérales ou organiques les dégradent. Ces matériaux sont de bons isolants électriques. Ils sont en particulier utilisés pour la réalisation de capotages de machines de bureau et d'éclairage et pour la fabrication de grandes pièces de carrosserie automobile et de l'électroménager [CAR 00 - NIG 05]. La gamme de températures pendant l'extrusion s'étend de 220°C à 260°C, et celle du moulage par injection de 210°C à 270°C [CAR 00].

III.2.1 Miscibilité des mélanges ABS/PC

Les mélanges ont classiquement une miscibilité partielle (fenêtre de miscibilité ou intermiscibilité) caractérisée, comme il a été vu précédemment, par leurs diagrammes de phase (T, ϕ) et (ΔG, ϕ).

Les mélanges ABS/PC ont un comportement particulier dans le sens où la fenêtre de miscibilité est plus importante que dans d'autres couples de polymères immiscibles [KEI 84].

Les chaînes de polybutadiène sont la source de la non miscibilité des mélanges ABS/PC. Nigam et al. [NIG 05] notent qu'un ABS à très faible taux de polybutadiène devient totalement miscible au PC. Le taux de polybutadiène règle donc la miscibilité à la source, c'est-à-dire aussi le taux d'acrylonitrile (AN). **Il faut préciser pour la suite que nous ne connaissons pas les taux d'AN dans les ABS recyclés.**

La miscibilité de deux composants peut être évaluée par analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC) ou par analyse thermomécanique (ATM). En effet, ces techniques permettent d'évaluer les transitions thermiques du mélange, et en particulier la température de transition vitreuse T_g. Cette température n'est pas une mesure directe de la miscibilité. L'existence d'une seule T_g est synonyme d'une miscibilité totale. Toutefois, dans certains cas de mélanges immiscibles une seule T_g peut apparaître pour diverses raisons : taille très petite des particules de la phase dispersée, quantité faible de la phase dispersée, ou T_g des composants très proches.

La miscibilité partielle ou l'intermiscibilité peut être également caractérisée par des mesures de résistance de joints collés par interdiffusion des deux polymères sur des laminés bi-couches [KEI 84]. La mesure de la contrainte maximale est une évaluation de l'interdiffusion, et donc de la miscibilité partielle.

Les T_g de l'ABS, $T_{g\ ABS}$, et du PC, $T_{g\ PC}$, purs sont respectivement de 110°C et de 150°C. Lorsque ces deux polymères sont mélangés, deux T_g différentes des T_g des polymères parents sont détectées, ce qui confirme que le mélange est biphasique : une phase riche en ABS et l'autre en PC. Les températures détectées sont celles des deux phases (figure 77).

Les températures de transition vitreuse de la phase riche en PC, T_g', et de la phase riche en ABS, T_g'', sont telles que : $T_g' < T_{g\ PC}$ et $T_g'' > T_{g\ ABS}$.

La figure 77 montre que les variations $\Delta T_{g\ ABS} = T''_g - T_{g\ ABS}$ et $\Delta T_{g\ PC} = T_{g\ PC} - T'_g$ dépend de la composition et que T_g' est plus sensible à la présence d'ABS que T_g'' à la présence de PC. En effet, $\Delta T_{g\ ABS} < \Delta T_{g\ PC}$. L'ABS et le PC sont donc partiellement miscibles [CAR 00 - GRE 94 - KIM 90 - NIG 05 - SAN 98].

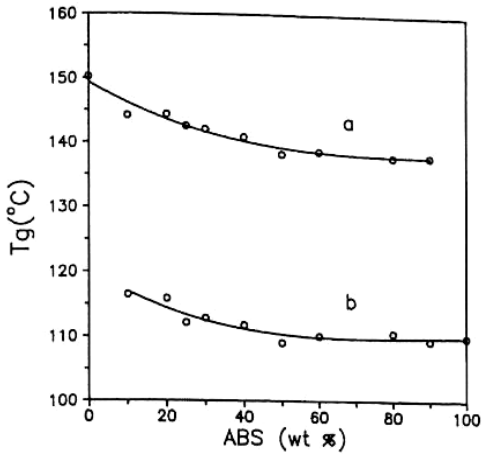


***Figure 77** : Températures de transition vitreuse de mélanges ABS/PC [GRE 94]*
(a) phase riche en PC ; (b) phase riche en ABS

Par l'intermédiaire de la relation de Fox qui permet de prédire la T_g d'un mélange parfaitement miscible entre deux phases 1 et 2 (relation 6), Kim et al. [KIM 90] et Santana et al. [SAN 98] ont calculé les fractions massiques de PC dans la phase riche en PC (ω'_{PC}) et dans la phase riche en ABS (ω''_{PC}) (relation 7), dans le cas d'un mélange partiellement miscible.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}} \qquad \textbf{(6)}$$

où ω_i et T_{gi} sont respectivement la fraction massique et la température de transition vitreuse du polymère *i*, et T_g la température de transition vitreuse du mélange.

$$\omega'_{PC} = \frac{T_{g\ PC}(T'_g - T_{g\ PC})}{T'_g(T_{g\ PC} - T_{g\ ABS})} \qquad \omega''_{PC} = \frac{T_{g\ PC}(T''_g - T_{g\ ABS})}{T''_g(T_{g\ PC} - T_{g\ ABS})} \qquad \textbf{(7)}$$

Ils ont ensuite calculé les fractions d'ABS dans la phase riche en ABS (ω''_{ABS}) et dans la phase riche en PC (ω'_{ABS}) (relation 8).

$$\omega'_{ABS} = \frac{T_{g\ ABS}(T'_g - T_{g\ ABS})}{T'_g(T_{g\ PC} - T_{g\ ABS})} \qquad \omega''_{ABS} = \frac{T_{g\ ABS}(T''_g - T_{g\ PC})}{T''_g(T_{g\ PC} - T_{g\ ABS})} \qquad \textbf{(8)}$$

Dans ces deux phases riches d'un constituant, une partie de l'autre composant est présent. Toutefois, l'ABS se trouvant dans la phase riche en PC est en quantité plus importante que le PC dans la phase riche en ABS ($\omega'_{ABS} > \omega''_{PC}$) (figure 78). Le PC migre mal vers l'ABS, l'ABS migre mieux vers le PC [CAR 00 - GRE 94 - KIM 90 -SAN 98].

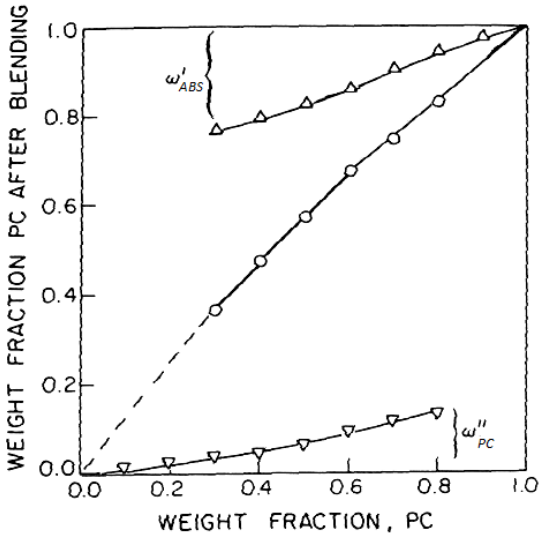


***Figure 78** : Fractions massiques du PC dans la phase riche en PC (△) et dans la phase riche en ABS (▽), et fraction massique de la phase riche en PC après mélange (○) [KIM 90]*

En réalité, c'est la phase SAN de l'ABS qui va interagir avec le PC, le polybutadiène n'étant pas compatible avec ce dernier [CAR 00 - GRE 94 - KIM 90 -SAN 98].

Keitz et al. [KEI 84] ont étudié les mélanges PC/SAN. Ils ont détecté, comme dans le cas de mélanges ABS/PC, la présence de deux T_g correspondant à une phase riche en SAN et une phase riche en PC. L'évolution de ces deux températures l'une par rapport à l'autre, en fonction du pourcentage de AN dans le SAN ou du PC indique l'évolution de l'intermiscibilité avec le pourcentage de PC ou de AN. Une T_g s'éloignant de celle du polymère pur est toujours mesurée ; l'écart est défini par la relation 9 :

$$\frac{T_{g\ SAN}^{mélange} - T_{g\ SAN}}{T_{g\ PC} - T_{g\ SAN}} \times 100 = f(\%PC) \qquad \textbf{(9)}$$

La figure 79 permet d'évaluer l'écart maximal (%), qui donne la miscibilité maximale. La fenêtre de miscibilité est optimale sur des mélanges PC/SAN, pour 25 à 30% d'AN dans le SAN [KEI 84]. Ceci est transposable aux mélanges PC/ABS [KEI 84].

A taux constant de AN, si la composition en PC varie, on remarque que le taux de PC incorporable dans la phase SAN n'est pas constant : plus le mélange initial contient du PC, plus on peut incorporer du PC dans le SAN (figure 80 a), c'est-à-dire que la phase SAN est plus riche en PC. Et inversement, l'augmentation du taux de PC dans le mélange conduit à une diminution du taux de SAN dans la phase PC, c'est-à-dire la phase PC est de moins en moins riche en SAN (figure 80 b) [KEI 84].

En résumé si le pourcentage de PC augmente, alors le taux de PC dans le SAN augmente et le taux de SAN dans le PC diminue.

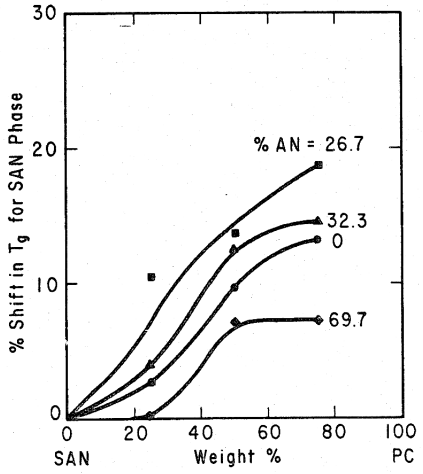


***Figure 79** : Décalage (en %) de la T_g de la phase SAN en fonction des pourcentages du PC et du AN [KEI 84]*

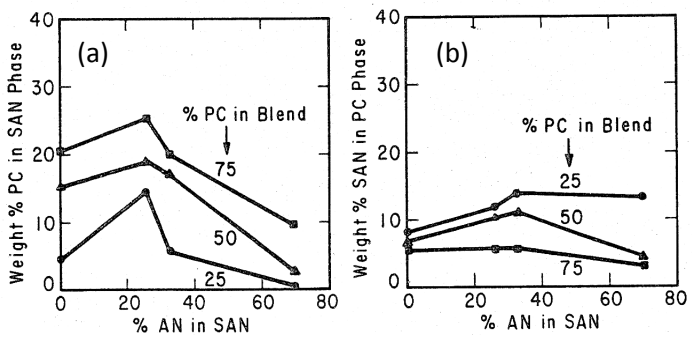


***Figure 80** : Composition des phases riches en SAN et en PC en fonction du taux de AN dans le SAN [KEI 84]*

Dans notre cas, pour les paragraphes III.3 et III.4, les mélanges sont majoritaires en ABS (SAN) ; nous sommes donc dans une configuration de miscibilité défavorable car le taux de PC initial est faible.

III.2.2 Morphologie des mélanges ABS/PC

Comme déjà mentionné, la morphologie des mélanges ABS/PC est complexe et dépend de la composition, du type d'ABS et de PC, des conditions de mise en œuvre et de l'interaction interfaciale.

III.2.2.1 Influence de la composition sur la morphologie

Dans les mélanges de PC avec de l'ABS, la littérature mentionne trois types principaux de morphologie [BAL 98 – INB 02 a – JIN 98 – NAM 99 – NIG 05 – TAN 06 – WIL 99] :

- *dispersion* :
  - de domaines de polycarbonate dans la matrice ABS. Le taux de PC varie de 0 à 40% en poids (figures 81 a et c) ;
  - de nodules d'ABS dans la matrice PC pour des taux de PC supérieurs à 60% (figure 81 c).
- structure *co-continue* non orientée pour les mélanges ABS/PC proches de 50/50. Il y a classiquement début d'inversion de phases à partir d'une teneur d'environ 60% de polycarbonate (figure 81 b) ;
- morphologie *fibrillaire* ou quasi-fibrillaire, dépendant des conditions de cisaillement et de la composition. Keitz et al. [KEI 84] ont observé la présence de fibrilles d'environ 1 µm de diamètre dans des mélanges PC/SAN à de faibles taux de PC compris entre 20 et 40%. Ces fibrilles sont dues à l'écoulement pendant le cisaillement.

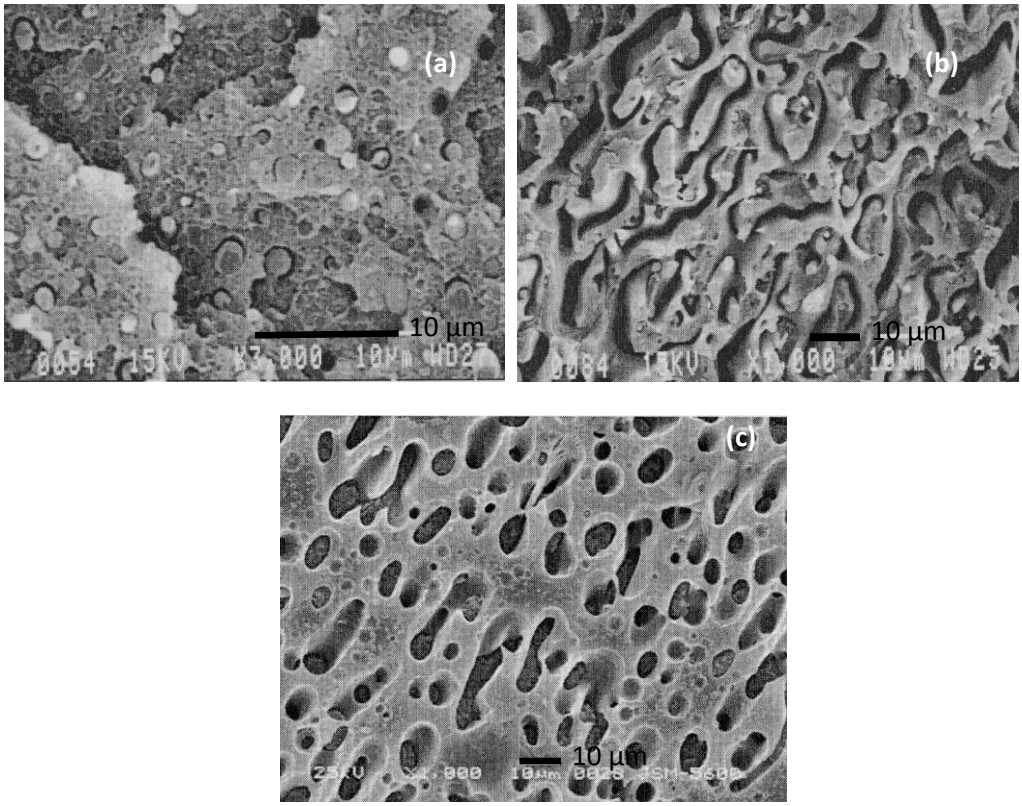


***Figure 81** : Morphologies de mélanges*
(a) ABS/PC (70/30) – nodules de PC dispersés dans la matrice ABS [JIN 98] ; (b) ABS/PC (55/45) – morphologie co-continue [JIN 98] ; (c) ABS/PC (30/70) – phase ABS dispersée dans la matrice PC [TAN 06]

Les auteurs ont utilisé différentes mises en œuvre :

- une extrudeuse monovis [BAL 98 – WIL 99] avec la température d'extrusion évoluant avec le pourcentage de PC de 220°C à 270°C ;
- une extrudeuse bivis [JIN 98 – TAN 06 – IN 02a] avec des températures variant de 230 à 270°C.

Les morphologies peuvent être qualifiées de *fines* ou *grossières*. Ces approches sont toujours des indications d'un mélange bien ou mal dispersé, avec ou sans compatibilisant. Une bonne dispersion s'entend en nodules ou en lamelles dues au flux pendant l'injection. Les lamelles se créent si l'adhésion interfaciale est assez forte (présence ou existence d'intermiscibilité ou de compatibilisants localisés à l'interface) et si le taux d'une des deux phases est suffisant pour former des lamelles (souvent entre 30 et 50% d'une phase) [ELE 97]. Il y a alors maintien d'une anisotropie formée pendant l'injection dans les cylindres étirés assez proches les uns des autres. Si la tension interfaciale est faible et le rapport des viscosités important (cas de l'ABS et du PC), les cylindres sont stables et se transforment en fibrilles [CHA 98]. Le même auteur décrit que des morphologies dispersées ou anisotropes évoluent à la fois dans les outils de mise en œuvre, en température et en temps.

III.2.2.2 Influence de la viscosité des composants du mélange ABS/PC

Sur les mélanges majoritaires en ABS, Jin et al. [JIN 98] et Tan et al. [TAN 06] ont étudié l'influence de la viscosité des composants sur la morphologie de mélanges ABS/PC (70/30). Ils expliquent que l'évolution du rapport des viscosités entraîne une évolution de la morphologie. Si on rapproche les viscosités, la morphologie s'affine (figures 82 et 86). La viscosité de l'ABS augmente avec l'augmentation du taux de polybutadiène [TAN 06]. Dans le cas de polymères recyclés, le taux de doubles liaisons C=C (présentes dans le polybutadiène) évolue, donc ce taux aurait un rôle sur la morphologie.

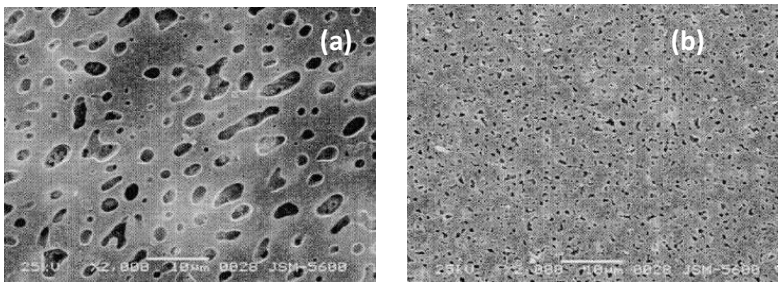


***Figure 82** : Micrographies de mélanges ABS/PC (70/30) avec x% de PB : (a) x=30, (b) x=55 [TAN 06]*
Echelle : —— 10µm

III.2.2.3 Influence de la mise en œuvre sur la morphologie

Les conditions de mise en œuvre influencent aussi la morphologie finale des mélanges : Chaudry et al. [CHA 98] ont étudié l'influence du temps de malaxage et de la température sur la morphologie de mélange ABS/PC (45/55) à l'aide d'un rhéomètre rotatif. Les morphologies évoluent à la fois dans l'outil de mise en œuvre avec la température et avec le temps.

Dans le cas de cette étude, l'ABS a une viscosité inférieure à celle du PC. La figure 83 présente les

morphologies obtenues après différents temps de malaxage (1 min, 5 min et 10 min). Au bout d'1 minute, le mélange ABS/PC (45/55) présente une dispersion de nodules de PC dans la matrice ABS. Après 5 minutes, les nodules de PC s'allongent et la morphologie est proche de la co-continuité. La co-continuité du mélange ABS/PC est bien marquée après 10 minutes de malaxage. La température influence également la morphologie finale de mélange ABS/PC (45/55) (figure 84). Plus la température augmente, plus la phase PC s'allonge et la morphologie devient co-continue.

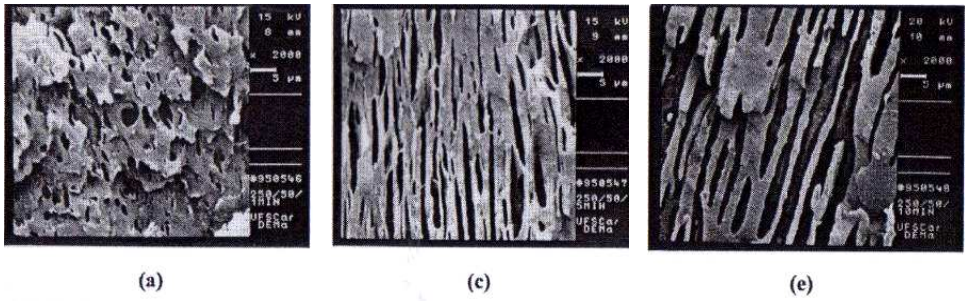


***Figure 83** : Influence du temps de malaxage sur la morphologie de mélange ABS/PC (45/55) (a) 1 min, (c) 5 min, (e) 10 min [CHA 98]*

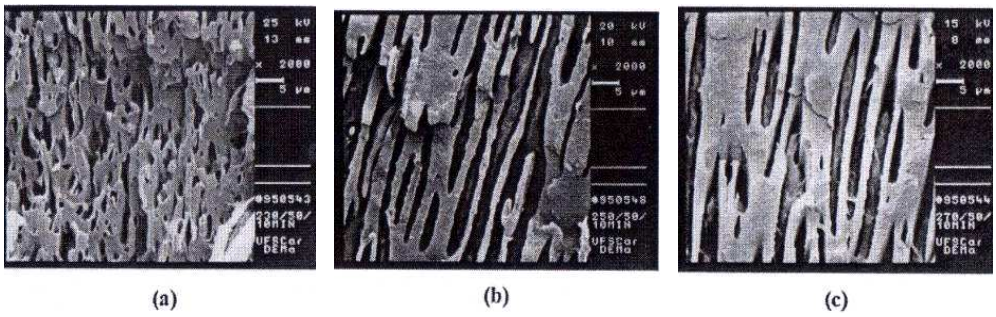


***Figure 84** : Influence de la température sur la morphologie de mélange ABS/PC (45/55) (a) 230°C, (c) 250°C, (e) 270°C [CHA 98]*

Les morphologies des mélanges ABS/PC sont donc difficiles à stabiliser et sont souvent hors équilibre thermodynamique. Par exemple, une morphologie peut évoluer de la dispersion aux filaments puis au co-continu et retourner à une dispersion par recuit [CHA 98 – NAM 99 – OCH 08]. Dans des conditions de faible cisaillement, la tension interfaciale modifie la morphologie [NAM 99].

De plus, les morphologies ABS/PC présentent des gradients dans l'épaisseur de l'échantillon (effet cœur-peau) et sont orientées en peau et dispersées à cœur [OCH 08 – NAM 99 - SAN 98]. On distingue des zones différentes : *shear layer, skin layer, intermediate layer et core layer* (figure 85).

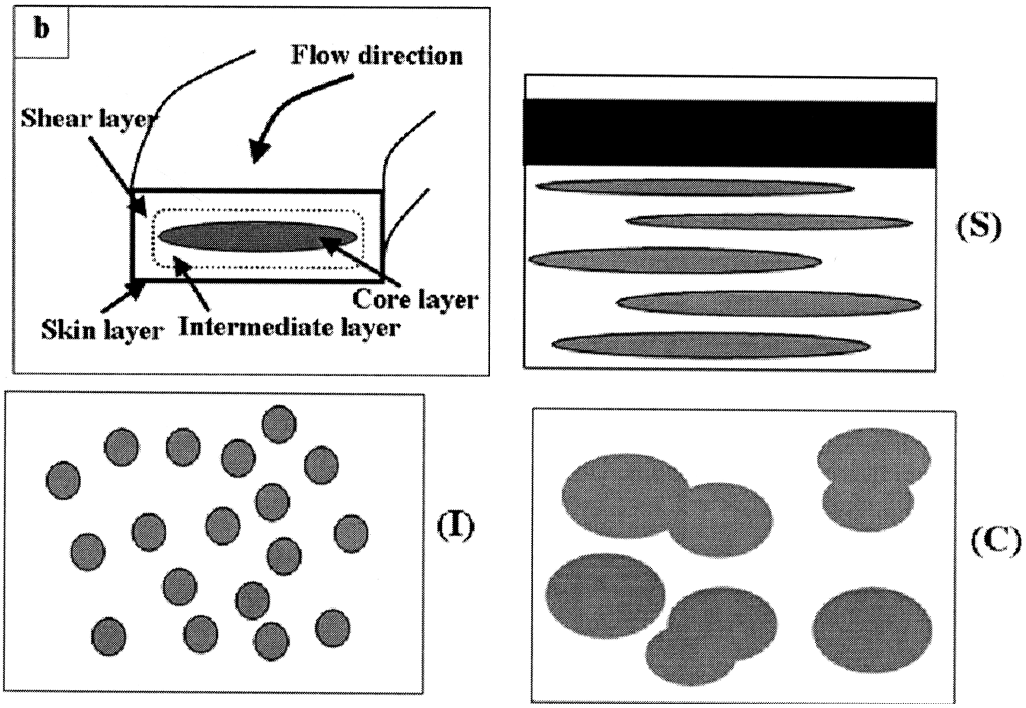


***Figure 85** : Schéma de la morphologie observée et de l'effet cœur-peau avec les différentes zones (S) shear layer+skin layer, (I) intermediate layer et (C) core layer [OCH 08]*

Ceci est dû à une différence de contraintes de cisaillement, et donc à une différence du rapport des viscosités entre le PC et l'ABS, entre le cœur et la surface (figure 86). En surface, la contrainte de cisaillement est élevée, et donc le rapport des viscosités aussi, la morphologie est fibrillaire. Au cœur de l'échantillon, la contrainte est moindre et la morphologie est différente. Lorsque ce rapport est très élevé, une morphologie lamellaire apparaît (figure 87).

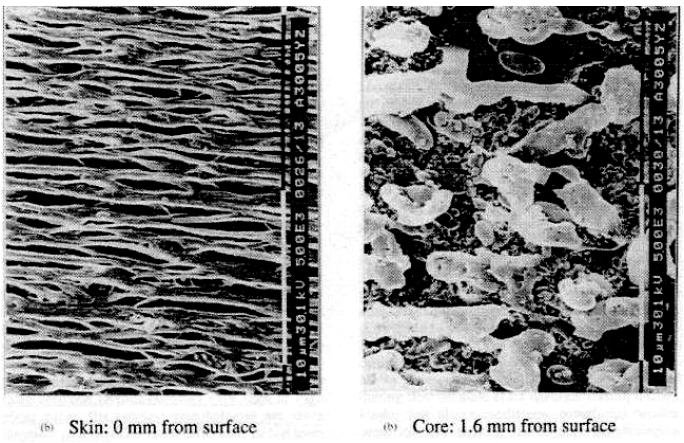


***Figure 86** : Micrographies de mélange ABS/PC (30/70) [NAM 99]*

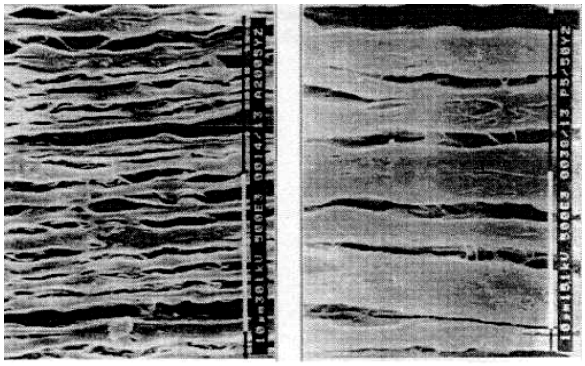


***Figure 87** : Micrographies des mélanges ABS/PC (40/60) avec des PC de différentes viscosités ($\eta(PC_a) < \eta(PC_b)$) [NAM 99]*

III.2.2.4 Conclusion sur la morphologie des mélanges ABS/PC

La morphologie des mélanges ABS/PC dépend principalement de sa composition et du rapport des viscosités des constituants. Ainsi, pour des teneurs en ABS ou PC comprises entre 0 et 40% en poids, la phase minoritaire est dispersée sous forme de nodules ou de fibrilles dans la matrice (phase majoritaire). Pour des compositions proches de 50%, la structure est co-continue, à savoir que les phases ABS et PC sont interconnectées.

La morphologie peut être fine ou grossière, en fonction du rapport des viscosités η_r. En effet, plus ce rapport se rapproche de 1, plus la morphologie va s'affiner. D'autres paramètres, tels que le cisaillement ou la température, influent le rapport des viscosités et la formation de fibrilles. La formation de fibrilles ou de lamelles est principalement due au fort cisaillement présent en injection. une température élevée ou un temps de malaxage prolongé ont tendance à faire évoluer la morphologie du nodulaire vers le fibrillaire et le co-continu.

Tout cela permet de montrer, que sans l'emploi de compatibilisant, la morphologie des mélanges ABS/PC est instable et difficile à maîtriser.

III.2.3 Comportement rhéologique

Le PC et l'ABS peuvent se mettre en œuvre à des températures allant jusqu'à respectivement 300°C [PHA 97] et 260°C [SAP 96]. Les températures de mise en œuvre des mélanges ABS/PC doivent être prudemment choisies afin de ne pas dégrader l'ABS thermosensible et afin d'assurer une mise en œuvre aisée du PC.

Différents auteurs [BAL98 - CHO 00 - GRE 94 - KHA 05 - NIG 05 - PHA 00 - TAN 06 - WIL 99] ont étudié le comportement rhéologique de mélanges ABS/PC à différents taux de PC. Les résultats ont montré que la mise en œuvre des mélanges ABS/PC est plus aisée que celle du PC car l'ajout d'ABS au PC fait baisser sa viscosité à l'état fondu, la viscosité de l'ABS étant inférieure à celle du PC.

Balakrishnan et al. [BAL 98] ont utilisé un rhéomètre capillaire (L/D=40) pour étudier le comportement rhéologique de mélanges ABS/PC. Comme le PC et l'ABS, les mélanges ABS/PC ont un comportement rhéofluidifiant, ou pseudoplastique, à savoir que la viscosité diminue quand le taux de cisaillement augmente (figure 88).

La viscosité apparente des mélanges ABS/PC n'est pas une fonction linéaire du taux de PC. En effet de 0 à 65% de PC, elle est inférieure à celle de l'ABS (figures 88 et 89) [BAL 98]. Les auteurs ont expliqué cela par trois phénomènes : la plastification, la dégradation du PC causée par des résidus de la synthèse de l'ABS (§ III.2.4.4) et les interactions faibles entre le PC et l'ABS.

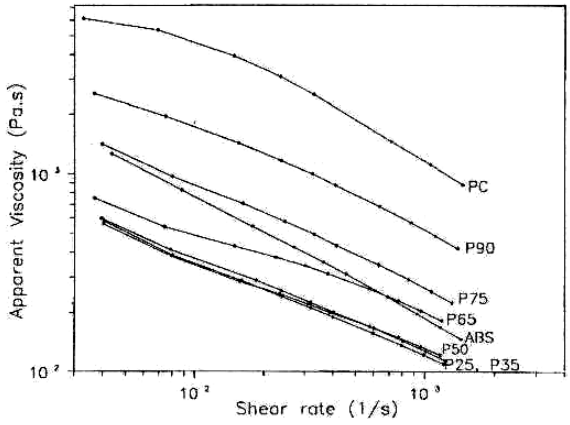


***Figure 88** : Viscosité apparente de mélanges neufs ABS/PC en fonction du taux de cisaillement [BAL 98]*

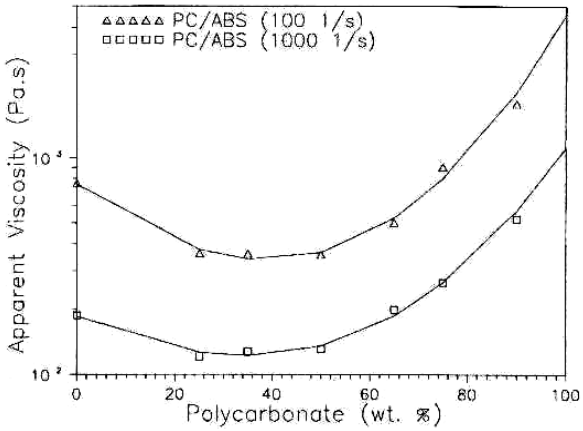


***Figure 89** : Viscosité apparente des mélanges neufs ABS/PC en fonction de la composition [BAL 98]*

Le taux d'élastomère dans le mélange possède une influence également sur la viscosité. Plus le taux de polybutadiène est important, plus la viscosité des mélanges augmente (figure 90 a). La mise en œuvre de mélanges ABS/PC est donc plus délicate et freinée par un taux de polybutadiène important (figure 90 b) [NIG 05 - TAN 06].

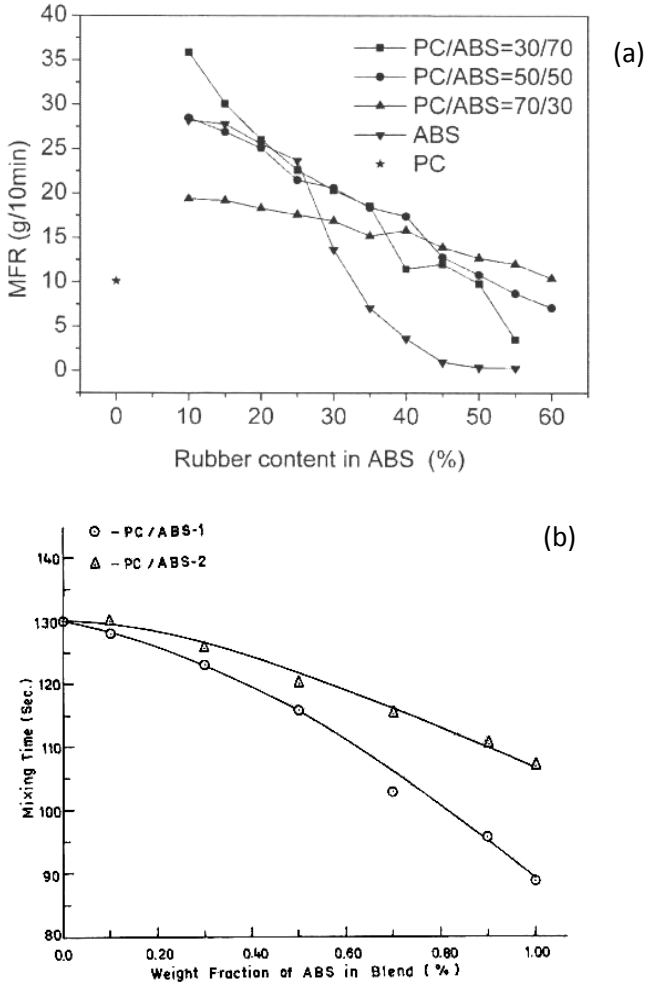


***Figure 90** : (a) Indice de fluidité en fonction du taux de polybutadiène dans le mélange [TAN 06] ; (b) temps de malaxage en fonction du pourcentage d'ABS [NIG 05] (ABS/PC-1 : 16,5% PB dans l'ABS ; ABS/PC-2 : 30% PB dans l'ABS)*

Khan et al. [KHA 05] ont étudié le comportement de différents mélanges ABS/PC en rhéologie dynamique à l'état fondu (figures 91 et 92). Pour eux, les mélanges ont un comportement similaire à celui de l'ABS pur. Le PC présente le module visqueux ou de perte G'' le plus élevé, donc une dissipation d'énergie plus élevée, et l'ABS a le module G'' le plus bas. Aux plus grandes fréquences, le PC présente le module élastique G' le plus élevé alors que les mélanges présentent des modules G' proches de l'ABS. Toutefois, même si aux grandes fréquences, les mélanges majoritaires en ABS (85% et 70%) présentent des modules élastiques proches de l'ABS, leurs G' sont plus élevés que celui de l'ABS sur toute la gamme de fréquence : ceci indique qu'ils sont dissipent moins d'énergie que l'ABS pur. Les mélanges ne suivent pas la loi des mélanges. L'ajout de PC à l'ABS change le rapport des composants plastiques (PS, AN) et des composants élastiques (PB, PB greffé au SAN) en altérant les interactions entre ces composants. La morphologie change donc. La réponse rhéologique de l'ABS, et donc des mélanges ABS/PC, dépend fortement de la phase élastomère [KHA 05]. Khan et al. [KHA 05] ont observé que les fractographies de mélanges ABS/PC majoritaires en PC (de 15 à 50% d'ABS) présentent des inclusions d'ABS dans la matrice PC.

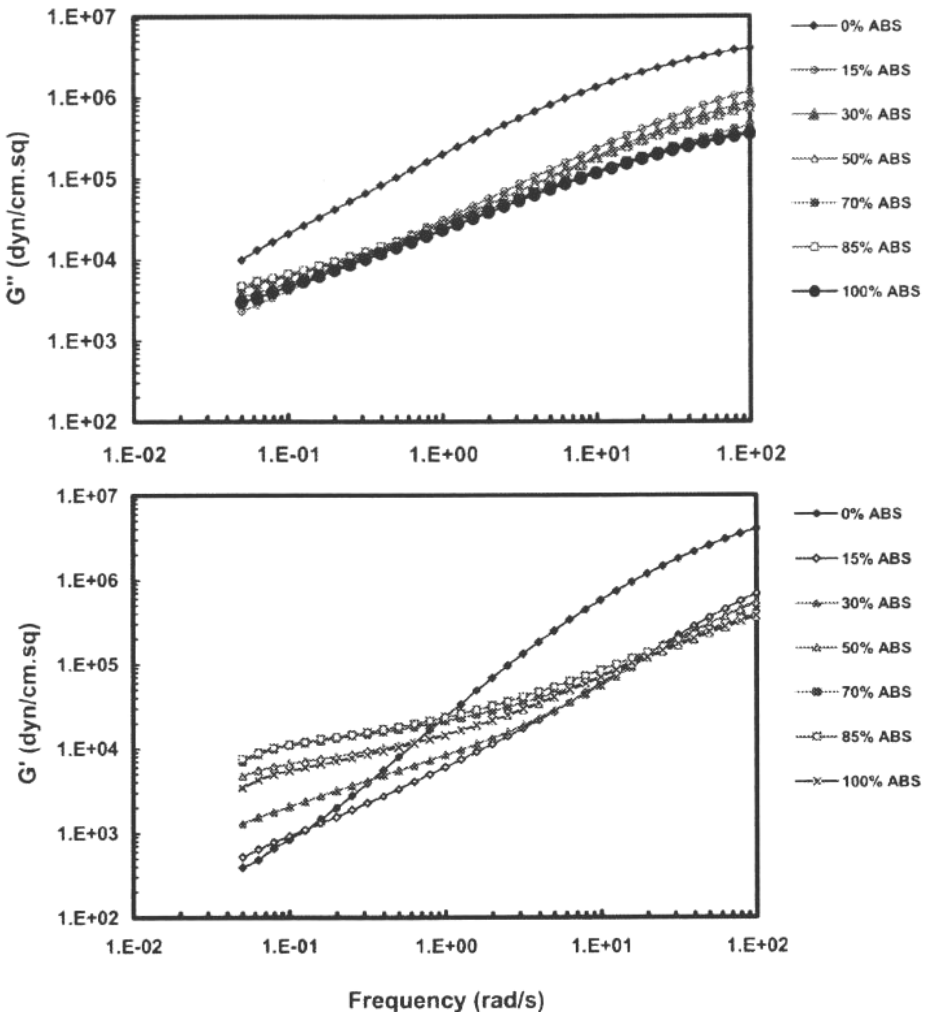


***Figure 91** : Module élastique G' et module visqueux G'' de mélanges ABS/PC en fonction de la fréquence [KHA 05]*

La tangente de l'angle de perte correspond au rapport tan(δ) = G''/G' (figure 92). Ce paramètre fournit une mesure des grandeurs relatives à la conservation et à la dissipation d'énergie. Il décrit la capacité d'amortissement du matériau.

La tangente de l'angle de perte du PC est la plus élevée sur une large gamme de fréquences. Ce polymère est connu pour son excellente résilience. Les mélanges majoritaires en ABS (70 et 85%) ont les tan(δ) les plus basses. Dans le cas de l'étude faite par Khan et al. [KHA 05], ces mélanges correspondent aux mélanges les moins résilients (figure 93).

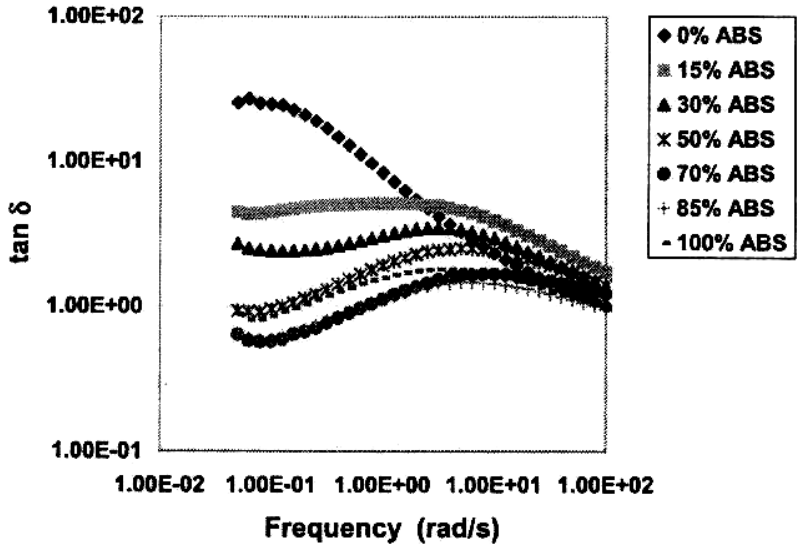


Figure 92 *: Tangente de l'angle de perte de mélanges ABS/PC en fonction de la fréquence [KHA 05]*

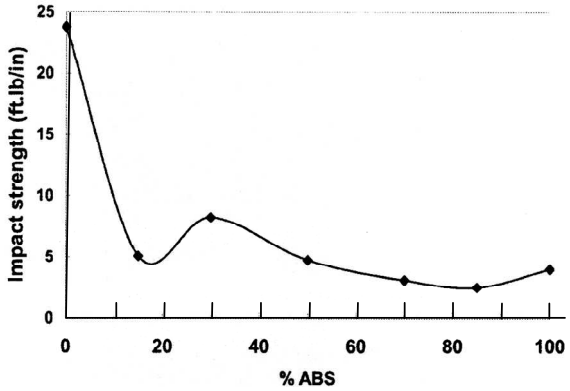


Figure 93 *: Résistance au choc de mélanges ABS/PC en fonction du taux d'ABS [KHA 05]*

L'ABS, le PC et le mélange ABS/PC ont un comportement rhéofluidifiant. L'ajout d'ABS au PC le rend moins visqueux, donc rend sa mise en œuvre plus facile.

La viscosité des mélanges va être fonction des teneurs en PC et en polybutadiène :

- la viscosité est une fonction croissante du taux de polybutadiène ;
- l'évolution de la viscosité en fonction du taux de PC passe par un minimum, aux environs de 30-40% de PC.

Le comportement rhéologique des mélanges ABS/PC contenant de 0 à 70% de PC est régi par l'ABS.

III.2.4 Propriétés mécaniques des mélanges ABS/PC : résilience et propriétés en traction

III.2.4.1 Notion de transition ductile-fragile

Deux comportements caractérisent la rupture d'un matériau : comportements fragile et ductile. Différents critères permettent de distinguer les notions de fragilité et de ductilité [COR 06 – MAM 00] : l'énergie dissipée pendant la rupture, l'aspect des faciès ou le mode de déformation accompagnant la rupture.

La transition ductile-fragile résulte d'une compétition entre les deux mécanismes de rupture.

D'une part, la rupture est fragile si elle a lieu au cours de la déformation élastique. Dans ce cas, la majeure partie de la déformation est restituée mécaniquement par l'échantillon. L'énergie dissipée pendant la rupture est faible et la propagation de la fissure est souvent instable. Le mécanisme de rupture fragile résulte de l'apparition et du regroupement de microfissures.

D'autre part, le comportement est ductile s'il s'accompagne d'une déformation plastique étendue du matériau. Il apparaît alors un seuil d'écoulement plastique. Les énergies dissipées sont généralement plus élevées que dans le cas fragile et la propagation de la fissure est stable. Le mécanisme de rupture ductile se produit après la déformation plastique du matériau.

La transition ductile-fragile va dépendre des conditions expérimentales (température, vitesse de déformation, géométrie de l'échantillon, type de contrainte appliquée (le polymère peut apparaître fragile en traction et ductile en compression ou cisaillement)) et/ou des paramètres du matériau (concentration en élastomères, forme et taille des particules, température de transition vitreuse de l'élastomère, propriétés de la matrice).

En faisant évoluer les conditions de déformation des moins au plus sévères (diminution de la température, augmentation de la profondeur d'entaille, présence d'entaille), le comportement d'un matériau peut passer de ductile à fragile.

Les essais aux chocs Charpy et Izod (annexe 3) sont des techniques fréquemment utilisées pour caractériser la rupture des matériaux. Ils sont souvent réalisés à des vitesses de déformation fixées et le paramètre variable est la température. La température à laquelle se produit la transition est appelée température de transition ductile – fragile, T_{db}, inférieure à la température de transition vitreuse, T_g.

Le comportement ductile apparaît aux températures élevées et/ou aux faibles vitesses de déformation et le comportement fragile aux basses températures et/ou aux grandes vitesses de déformation.

La figure 94 schématise l'effet combiné de la température et de la vitesse de sollicitation.

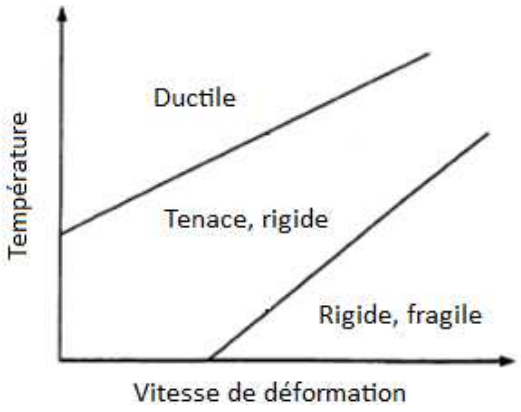


***Figure 94** : Influence de la température et de la vitesse de sollicitation sur le mode de rupture [MAM 00]*

III.2.4.2 Résilience des mélanges ABS/PC

Dans la littérature, les essais de résiliences des mélanges ABS/PC ne sont pas directement comparables d'une publication à l'autre car les auteurs ont effectué des tests différents (Charpy ou Izod, entaillés ou non entaillés, avec des normes différentes ISO ou ASTM). Les courbes présentées ici permettent de faire ressortir les tendances et le comportement des polymères. A titre indicatif, les unités de résilience employées sont : kJ/m², J/m, ft.lb /Inch (= 53,38 J/m) et Kg.cm/cm (= 9,81 J/m).

Dans le commerce, ces mélanges présentent une grande gamme de valeurs de résistances au choc car il existe différents grades dépendant de la composition et des additifs (retardateurs de flamme (FR), fibres de verre, anti-UV, antioxydants…) (figure 95).

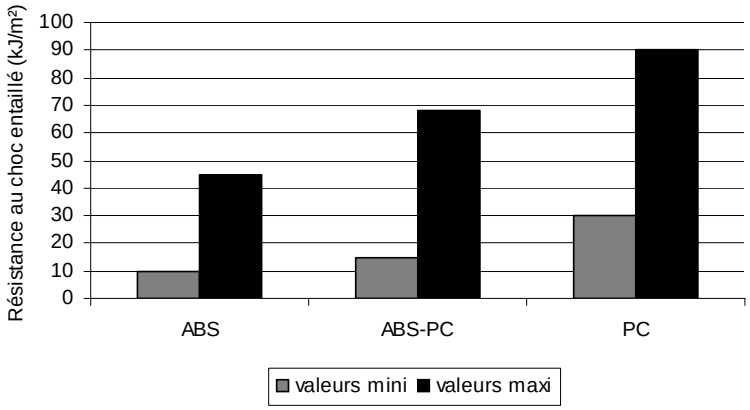


***Figure 95** : Bilan de la résistance au choc de matériaux ABS, PC et ABS/PC du commerce*
Données fournisseurs

Le rôle des additifs sur les propriétés des mélanges ABS/PC est décrit dans le paragraphe III.2.4.4.

III.2.4.2.1 Influence de la miscibilité sur la résilience de mélanges ABS/PC

Généralement, il y a une bonne corrélation entre intermiscibilité, adhésion interfaciale et comportement mécanique global [KOL 93]. Comme il a été dit au paragraphe III.2.1, la miscibilité entre le PC et l'ABS est optimale pour des taux de 25 à 30% d'AN dans l'ABS. Parallèlement, les propriétés mécaniques (module, résistance à la traction, allongement, résilience) sont aussi optimales à ces mêmes taux d'AN (figure 96) [KEI 84 – KOL 93].

Une hypothèse raisonnable est de dire que la résilience dépend plutôt de la capacité du PC à aller diffuser dans la phase ABS et on s'attendrait donc à ce que la résilience augmente si le pourcentage de PC augmente. A l'inverse, si la résilience dépend plutôt de la capacité de l'ABS à diffuser dans la phase PC, alors on s'attendrait à ce que la résilience augmente si le pourcentage de PC augmente.

Or pour la majorité des auteurs [CAR 00 - GRE 94 - KIM 90 -SAN 98], l'ABS se dissout mieux dans le PC que le PC ne se dissout dans l'ABS. Cette dissolution, évolutive avec le taux initial de PC, montre que la compatibilité de l'ABS dans le PC est meilleure aux forts taux d'ABS (0-30% PC). Si le pourcentage initial de PC augmente, la compatibilité est moins bonne et l'adhésion interfaciale chute [KOL 93]. Ceci

pourra expliquer une partie de la chute de la résilience toujours observée dans nos mélanges avec l'augmentation du pourcentage de PC.

Kolarik et Lednicky [KOL 93] vont encore plus loin en montrant l'existence d'une zone interfaciale, et d'une troisième T_g, dont la composition est différente des deux autres phases et qui assure un transfert de charge favorable à une augmentation de la résilience. Cette zone est capable de se déformer plastiquement. Si son épaisseur diminue, on favorise la fragilité et la résilience chute.

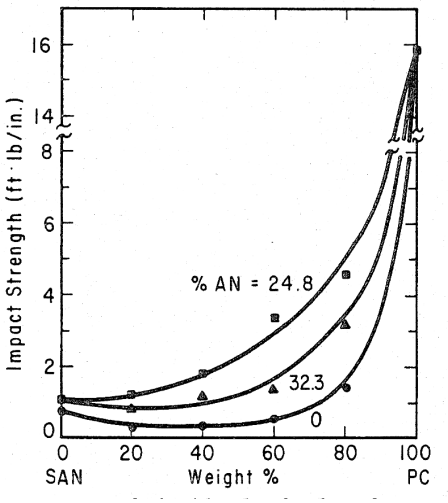


***Figure 96** : Résilience sur éprouvette entaillée de mélanges SAN/PC en fonction de la composition et du taux de AN [KEI 84]*

Ainsi, la résilience montre un minimum avec le taux de PC. Ce minimum est plus ou moins prononcé selon le taux d'AN. Il semble donc que l'on ne puisse pas renforcer le SAN par du PC introduit en faible quantité [KEI 84]. Ces auteurs ont travaillé sur des mélanges PC-SAN afin d'éliminer la contribution du butadiène et son effet sur la résilience. Ils mettent en évidence le seul rôle de la miscibilité partielle et ont simplifié le mélange d'étude. La résilience de mélanges ABS/PC n'a pas d'évolution linéaire et semble liée à l'évolution du taux d'acrylonitrile de l'ABS, et donc à l'évolution de la miscibilité entre l'ABS et le PC.

III.2.4.2.2 Influence du taux d'élastomère sur la résilience

L'influence de la teneur en élastomère de la phase ABS dans les mélanges ABS/PC a été étudiée par d'autres auteurs [JIN 98 - NIG 05 - CHI 96 - INB 02 a - TAN 06 - WIL 99]. Ils ont tous effectué des essais au choc Izod sur des éprouvettes entaillées : la résilience des mélanges augmente avec la teneur en polybutadiène puis décroit lentement après avoir atteint un maximum (figures 97 a, b et c). Ce maximum varie dans la littérature de 6% à 30% (6% et 10% pour Wildes et al. [WIL 99], 24% pour Jin et al. [JIN 98] et 30% pour Nigam et al. [NIG 05] et Tan et al. [TAN 06]). Tan et al. [TAN 06] ont expliqué ces différences de pourcentage par des valeurs de masses moléculaires moyennes en nombre M_n ou en poids M_w différentes. En effet, Wildes et al. [WIL 99] ont utilisé un PC dont les valeurs de M_n et M_w sont respectivement de 10 800 et 32 000, qui sont inférieures aux valeurs M_n et M_W du PC utilisé par

Tan et al. [TAN 06] (respectivement égales à 33 000 et à 51 000). De plus, les masses moléculaires M_n (59 000) et M_w (130 000) du SAN utilisé par Wildes et al. [WIL 99] sont supérieures à celles (32 000 et 74 000) du SAN utilisés par Tan et al. [TAN 06]. En outre, le pourcentage en acrylonitrile contenu dans les mélanges est différent : 32,5% pour Wildes et al. [WIL 99] et 25% pour Tan et al. [TAN 06].

Wildes et al. [WIL 99] ont trouvé des taux de polybutadiène optimaux différents selon l'épaisseur de l'échantillon : 6% et 10% pour les éprouvettes d'épaisseurs respectives 6,35 mm et 3,18 mm.

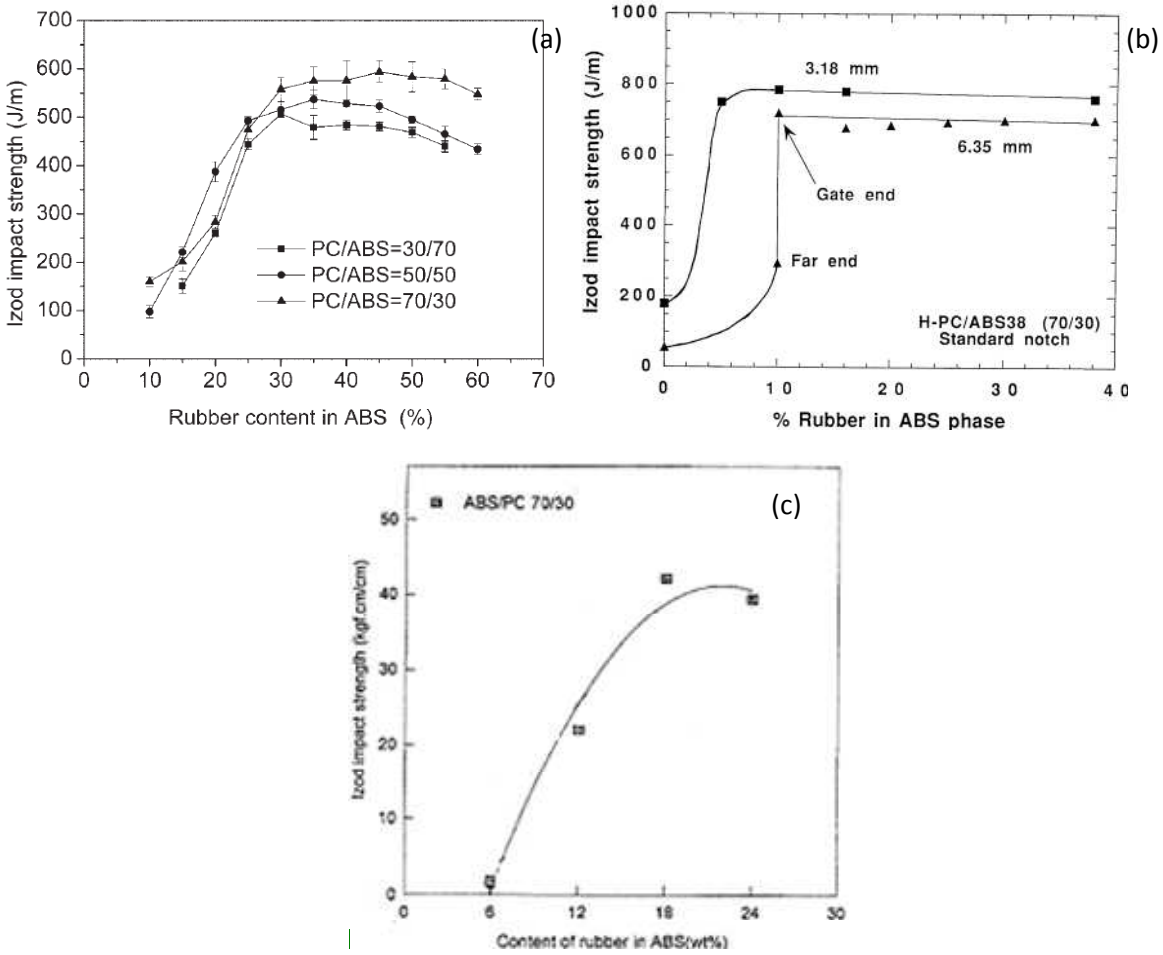


***Figure 97** : Influence du taux de polybutadiène contenu dans l'ABS sur la résistance au choc Izod entaillé de mélanges ABS/PC ((a) [TAN 06], (b) [WIL 99], (c) [JIN 98])*

Inberg et al. [INB 02 a] et Wildes et al. [WIL 99] ont effectué des essais, à différentes températures, sur des mélanges ABS/PC (50/50) et (30/70), avec des ABS contenant différents taux de polybutadiène. Le changement du taux de polybutadiène influence la température de transition ductile-fragile (T_{df}). La température T_{df} décroit avec l'ajout d'ABS et quand le taux de PB augmente (figures 98 et 99).

La résilience est optimale à 15% de polybutadiène entre la température ambiante et 70°C. Pour les températures élevées, les mélanges contenant entre 10 et 40% de polybutadiène ont une résilience constante. Pour des températures négatives, la résilience augmente avec le taux de polybutadiène (figures 100 et 101).

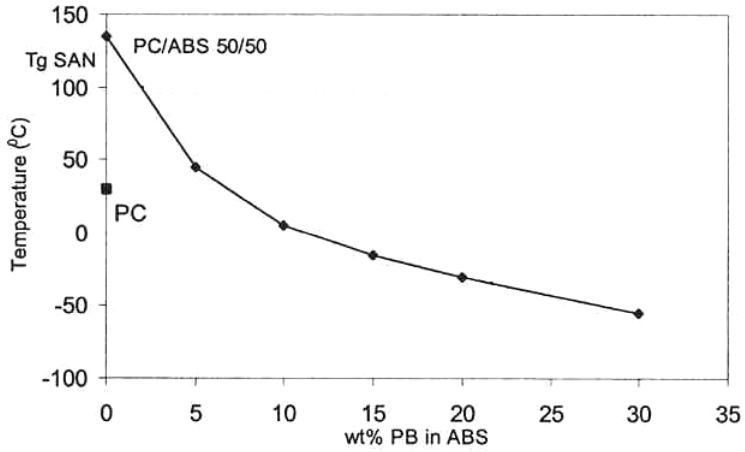


Figure 98 *: Effet du taux de polybutadiène sur la température de transition ductile-fragile d'un mélange ABS/PC (50/50) [INB 02 a]*

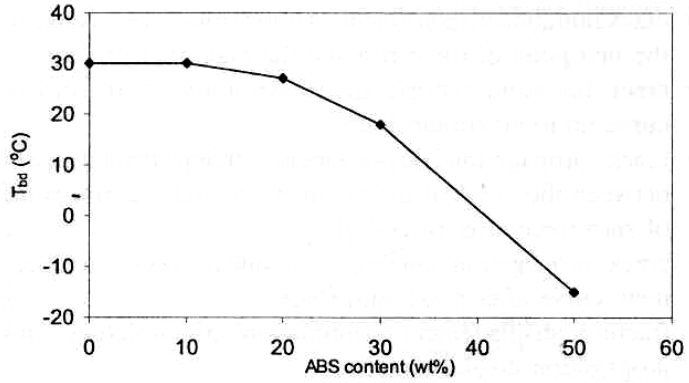


Figure 99 *: Effet du pourcentage d'ABS (15% de polybutadiène) sur la température T_{db} de mélanges ABS/PC [INB 02 a]*

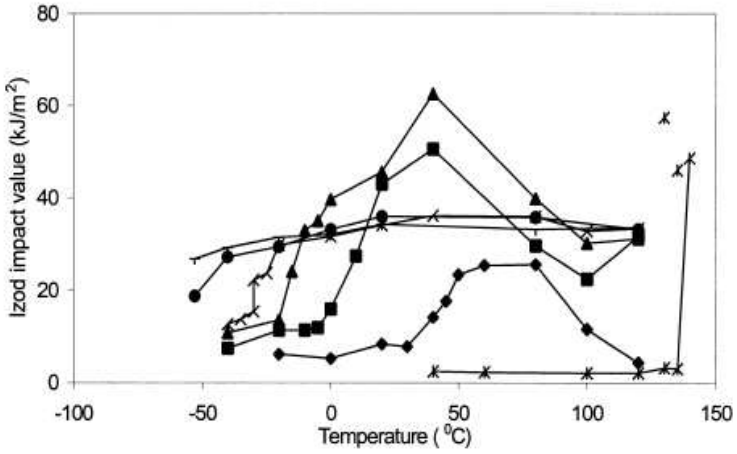


Figure 100 : *Valeurs des résistances au choc Izod sur éprouvettes entaillées en fonction de la température, à différents pourcentages de PB dans un mélange ABS/PC (50/50)*
(: 0%, ♦ : 5%, ■ : 10%, ▲ : 15%, x : 20%, ● : 30%, + : 40%) [INB 02 a]*

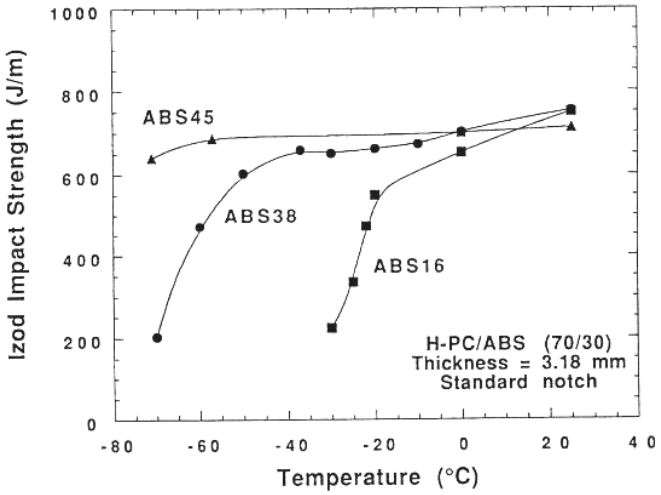


***Figure 101** : Résistance au choc Izod entaillé de différents mélanges PC/ABS (70/30) en fonction de la température et de l'ABS (ABS x : x% élastomère) [WIL 99]*

III.2.4.2.3 Influence du taux de polycarbonate sur la résilience

Des auteurs [NIG 05 - CHI 96 - GRE 94 - JIN 98 - KHA 05 - LIU 99 - SUA 84 - TAN 06 - TJO 00] ont mené des études sur des mélanges ABS/PC de différentes compositions, sans compatibilisation. Les évolutions de la résilience sont parfois contradictoires. Ils ont toujours remarqué une résistance au choc élevée des mélanges lorsque le PC est en quantité importante (> 80%), ce qui n'est pas notre gamme de travail.

Greco et al. [GRE 94], Liu et al. [LIU 99] ont effectué des essais de choc Charpy ; Chiang et al. [CHI 96], Suarez et al. [SUA 84] et Nigam et al. [NIG 05] ont fait des essais au choc Izod. La propriété de résilience est quasiment toujours mesurée sur des éprouvettes entaillées malgré la difficulté de mesure liée à la sensibilité à l'entaille du PC et de ses mélanges.

Greco et al. [GRE 94] précisent que les particules élastomères de l'ABS jouent le rôle de concentrateurs de contrainte dans le PC amorphe et un mécanisme d'écoulement local se produit, ce qui renforce la résilience (les mélanges ABS/PC ont une résilience supérieure à celle de l'ABS seul). L'écoulement local existe pour des mélanges à fort taux de PC avec des particules d'ABS, mais pas sur des morphologies co-continues. L'auteur dit que le co-continu entraîne la fragilité et le co-continu n'est pas le meilleur mélange en termes de résilience. Deux mécanismes (fragilité/ductilité) se succèdent selon le pourcentage de PC [CHI 96 - GRE 94] (figure 102) : ductile de 0 à 20% de PC, fragile de 20 à 50% de PC, ductile de 60 à 75% de PC, puis de nouveau fragile. Les auteurs Greco et al. [GRE 94] et Chiang et al. [CHI 96] ont obtenu deux maxima de résilience à 25% d'ABS [GRE 94] et 80% de PC [CHI 96]. Le comportement observé par Greco et al. [GRE 94] est une variation non monotone avec un double maximum, c'est une évolution singulière. Le renforcement optimal est corrélé ici à l'adhésion et l'intermiscibilité entre les phases, pour la fenêtre de composition 60-80% de PC. Ces mêmes auteurs précisent que la morphologie change, mais que la forme de cette morphologie semble peu influencer la résilience, seule la *quantité* d'interface va modifier la résistance au choc.

Ici, les mélanges optimaux (en résilience) sont ceux majoritaires en PC, ce qui ne sera pas notre cas.

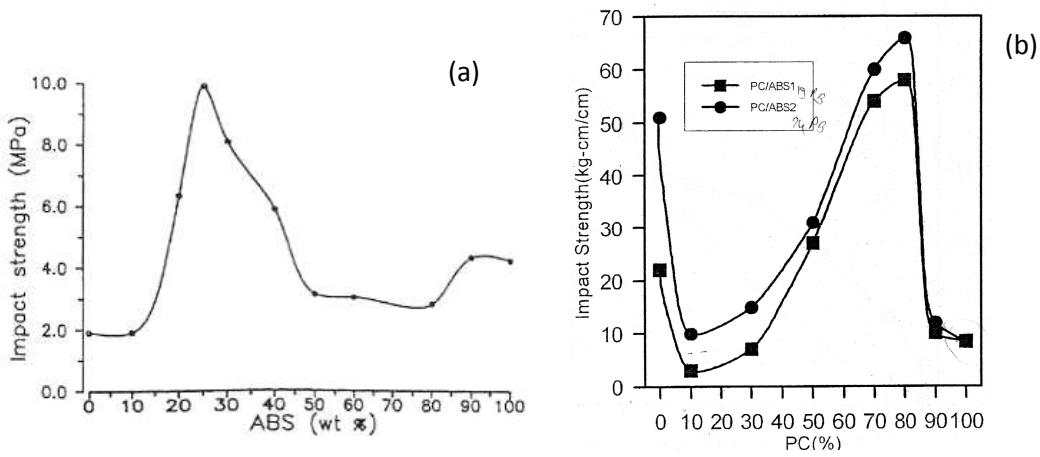


Figure 102 : *Résistance au choc Charpy sur éprouvettes entaillées en fonction de la composition du mélange ABS/PC (a) taux d'ABS [GRE 94], (b) taux de PC [CHI 96]*

On pourrait penser que ce comportement (figure 102) est dû aux conditions de mise en œuvre. Or, Greco et al. [GRE 94] et Chiang et al. [CHI 96] ont utilisé des mises en œuvre différentes (mélange dans un mixer et moulage par compression [GRE 94], extrudeuse bi-vis et moulage par injection [CHI 96]) et obtiennent des comportements similaires. Il existe différents grades de mélanges ABS/PC et les auteurs ont en effet utilisé des polymères vierges différents.

Des tendances contradictoires sont parfois publiées. Des auteurs [KEI 84 - NIG 05 - JIN 98 - KHA 05 - LIU 99 - SUA 84 - TAN 06 - TJO 00] montrent que la résilience des mélanges neufs ABS/PC ou SAN/PC semble quasi constant entre 0 et 50% de PC, puis augmente rapidement entre 50 et 100% de PC (figures 96 et 103). Ce comportement est attribué à l'évolution de l'intermiscibilité lorsque le taux de PC évolue.

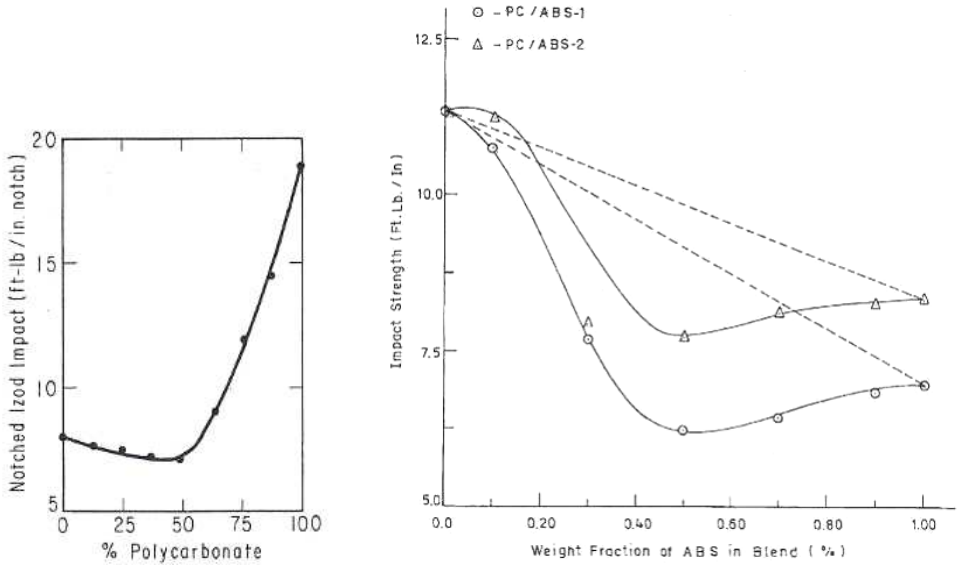


Figure 103 : (a) *Résistance au choc de mélanges injectés ABS/PC [SUA 84]*
(b) Résistance au choc Izod en fonction de la composition du mélange [NIG 05]
ABS/PC-1 : 16,5% PB dans l'ABS ABS/PC-2 : 30% PB dans l'ABS

Balakrishnan et al. [BAL 98] observe que la résilience des mélanges est toujours inférieure à celle du PC et de l'ABS sur éprouvettes entaillées. Mais avec ajout d'un compatibilisant ABS-g-MA, la résilience revient au niveau de celle de l'ABS seul.

Nigam et al. [NIG 05] montre un minimum de la résilience à 50/50 et toujours une baisse de la résilience depuis l'ABS pur vers la composition 50/50. Au-delà, la résilience augmente.

Sohn et al. [SOH 03], quant à eux, montrent au contraire une augmentation de la résilience entre 10 et 90% de PC ajouté (figure 104).

Nous ferons donc une transposition à nos mélanges avec réserve, en s'appuyant sur le fait que la miscibilité partielle semble être le premier facteur jouant sur la résilience.

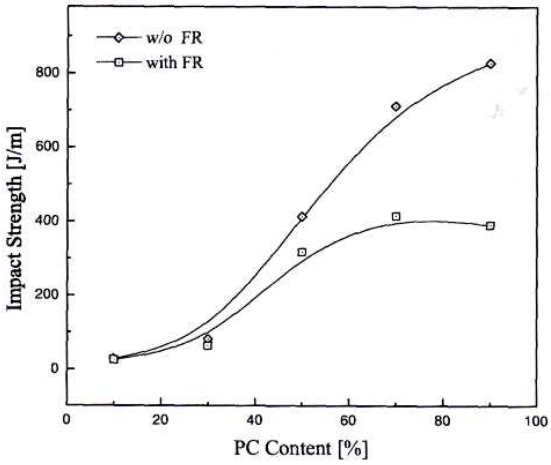


***Figure 104** : Résistance au choc de mélanges ABS/PC avec et sans retardateurs de flamme [SOH 03]*

III.2.4.2.4 Influence de la masse moléculaire du PC sur la résilience

L'augmentation de la masse moléculaire du PC, donc une augmentation de sa viscosité, entraîne une élévation de la résistance au choc du mélange et une baisse de la température de transition ductile-fragile (figure 105). En effet, le changement de pente a lieu à des basses températures pour le mélange à base de PC avec une masse moléculaire élevée [WIL 99].

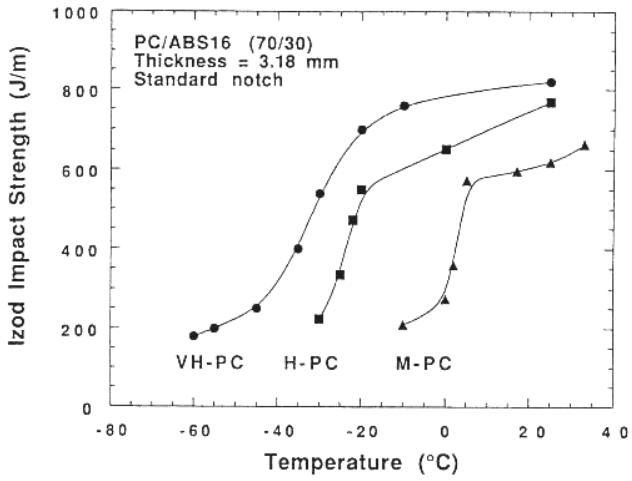


***Figure 105** : Résilience (Izod entaillé) de différents mélanges PC/ABS (70/30) en fonction de la température et du PC; VH-PC : Mw= 36 000 g/mol ; H-PC: Mw= 32 000 g/mol ; M-PC : Mw= 23 700 g/mol [WIL 99]*

III.2.4.2.5 Influence de la géométrie de l'éprouvette sur les propriétés mécaniques de mélanges ABS/PC

Les mélanges ABS/PC ont la particularité de présenter des valeurs de résilience sensibles à la géométrie et à l'entaille des éprouvettes.

Des auteurs [INB 02 b et c – JIN 98 - WIL 98] ont étudié l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur les températures de transition ductile-fragile (T_{df}) et sur le comportement à la rupture de mélanges ABS/PC.

Wildes et al. [WIL 98] et Jin et al. [JIN 98] ont remarqué que les échantillons fins (3,18 mm) ont des T_{df} et des résistances au choc respectivement inférieures et supérieures à celles des échantillons épais (6,35 mm) (tableau 18 et figure 106). L'ajout d'ABS au PC fait baisser la T_{df} des échantillons épais alors que c'est le contraire qui se produit pour les échantillons fins.

Pour les températures les plus faibles, la rupture est fragile alors qu'elle est ductile aux températures plus élevées ; de ce fait, les résiliences sont plus faibles aux basses températures.

	3.18 mm		6.35 mm	
	Standard notch		Standard notch	
H-Pc/ABS38 blend	Ductile–brittle transition temperature (°C)	Izod impact Strength (J/m)	Ductile–brittle transition temperature (°C)	Izod impact Strength (J/m)
100/0	−40	980	>60	225
70/30	−24	785	10	675
50/50	−18	775	−10	440
0/100		250	55	65

***Tableau 18** : Température de transition ductile-fragile et résistance au choc de mélanges ABS/PC [WIL 98]*

Les résultats montrent également que les résiliences varient peu en fonction de l'épaisseur de l'échantillon tant que cette épaisseur reste inférieure à environ 4 mm. Par contre, pour des échantillons plus épais, les résiliences sont plus faibles (figure 106).

Toutefois, que ce soit pour les échantillons fins ou épais, les tendances restent les mêmes, à savoir que la résilience des mélanges ABS/PC augmente avec le taux de PC (figure 106).

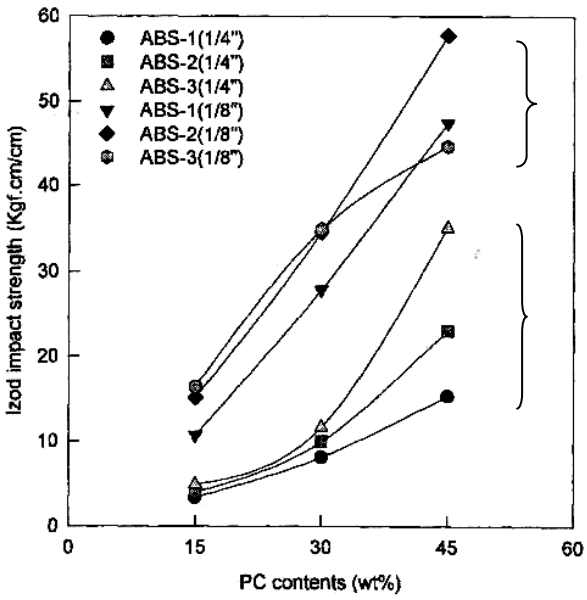


***Figure 106** : Résistance au choc Izod sur éprouvettes entaillées de mélanges ABS/PC [JIN 98]*

Ce phénomène serait influencé par le comportement à la rupture du PC qui rompt de manière ductile par écoulement sous cisaillement, et de manière fragile par craquelage. Les modes de rupture du PC dépendent de l'épaisseur de l'éprouvette. La température de transition ductile-fragile décroît quand l'épaisseur décroît [INB 02 b - JIN 98]. La rupture ductile de l'ABS est accompagnée par la cavitation des particules élastomères et par la formation de craquelures dans la matrice SAN, ce qui confère à l'ABS une insensibilité à l'épaisseur de l'échantillon [JIN 98]. Jin et al. [JIN 98] ont observé que la déformation plastique des phases PC et ABS augmente quand l'épaisseur de l'éprouvette diminue [JIN 98].

Inberg et al. [INB 02 b] ont également étudié l'influence de l'épaisseur de l'échantillon d'un mélange ABS/PC (50/50) en faisant varier le taux de polybutadiène (figure 107). Ils ont observé que la T_{df} décroît pour des épaisseurs supérieures à 1,5 mm et croît pour des épaisseurs inférieures à 1,5 mm. Le renforcement se fait dans ce cas par la capacité des nodules d'élastomères à caviter. La cavitation dans le cas des échantillons très fins (< 1,5 mm) ne peut avoir lieu.

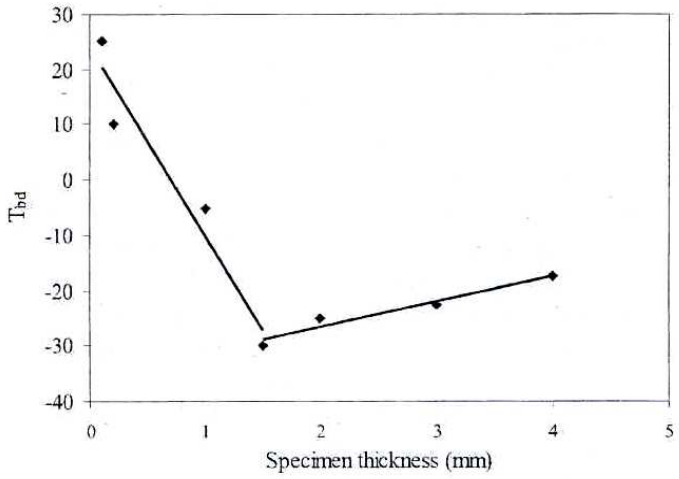


***Figure 107** : Influence de l'épaisseur de l'éprouvette de choc sur la T_{db} du mélange ABS/PC (50/50) [INB 02b]*

La géométrie des pièces a donc une importance sur les propriétés au choc obtenues.

Cette étude montre que des échantillons épais peuvent présenter des zones de fragilité. Ceci met en évidence que l'existence de défauts dans un matériau est plus néfaste dans des échantillons épais, le volume sollicité étant plus important que dans des échantillons fins.

Dans notre cas, **tous** les essais de résistance aux chocs se feront à l'aide d'un mouton Charpy selon la norme ISO 179. Cette norme précise les dimensions des éprouvettes non entaillées : 80*10*4 mm^3.

III.2.4.3 Propriétés mécaniques en traction de mélanges ABS/PC

III.2.4.3.1 Influence du taux de polybutadiène sur les propriétés en traction

Les auteurs Nigam et al. [NIG 05], Chiang et al. [CHI 96] et Tan et al. [TAN 06] montrent qu'une teneur trop importante de butadiène dans l'ABS peut être néfaste pour les propriétés mécaniques, telle que la résistance à la traction, à cause d'un manque d'adhésion entre le PC et le PB.

La figure 108 illustre l'influence du taux de polybutadiène sur la résistance à la traction de mélanges ABS/PC (50/50). Cette contrainte est constante aux environs de 60 MPa pour un taux de polybutadiène variant de 10 à 20%. Pour des taux de polybutadiène supérieurs, cette contrainte décroît [INB 02 a-JIN 98-NIG 05].

Une augmentation du taux de polybutadiène de l'ABS provoque une chute de la limite élastique et du module d'Young de mélanges ABS/PC (figure 109) [TAN 06]. Tan et al. [TAN 06] expliquent cela par l'augmentation de la teneur en élastomère dans l'ABS qui accentue la différence entre la limite élastique entre le PC et celle des mélanges. Les mélanges ABS/PC contiennent trois phases (SAN, PB, PC). Le polybutadiène est entouré par la phase SAN. Les phases SAN et PC forment la structure. La phase polybutadiène a la limite élastique la plus basse comparée aux deux autres phases, le PC le limite élastique la plus élevée. Plus il y a de polybutadiène dans la phase ABS, plus il y a de polybutadiène dans le mélange ABS/PC et donc moins de PC, ce qui entraîne donc une diminution de

la limite élastique. Il en est de même avec le module d'Young.

L'allongement à la rupture augmente avec le taux de polybutadiène (figure 110) [JIN 98].

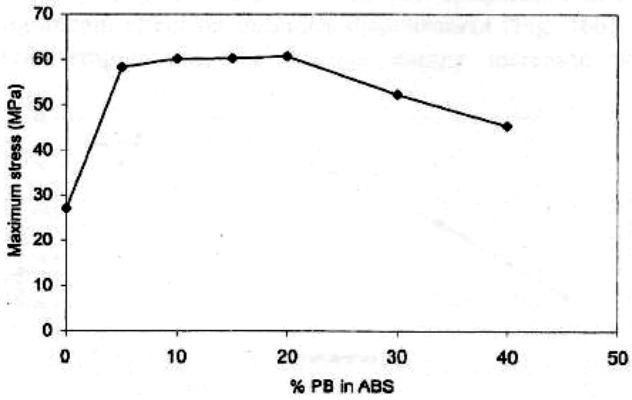


Figure 108 *: Influence du taux de PB de l'ABS sur résistance à la traction de mélange ABS/PC (50/50) [INB02a]*

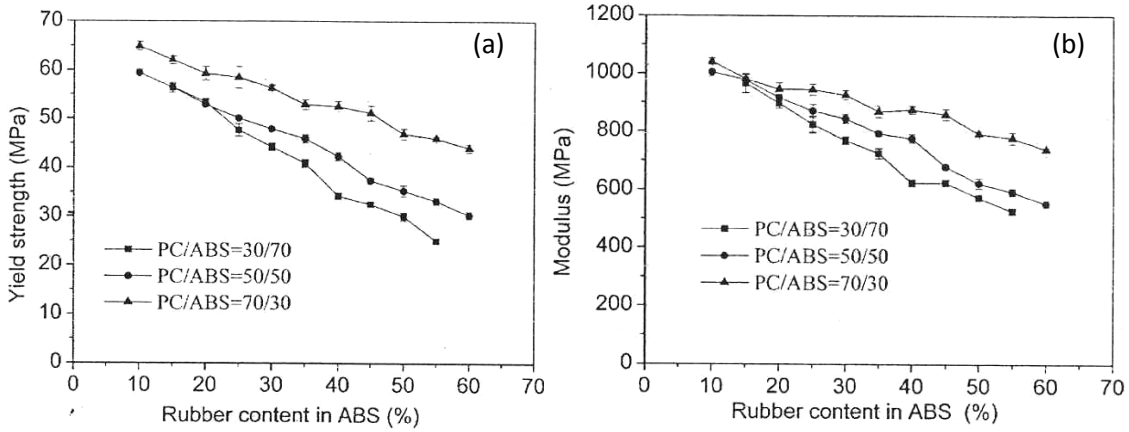


Figure 109 *: Influence du taux de polybutadiène de l'ABS sur la limite élastique (a) et le module d'Young (b) de mélanges ABS/PC [TAN 06]*

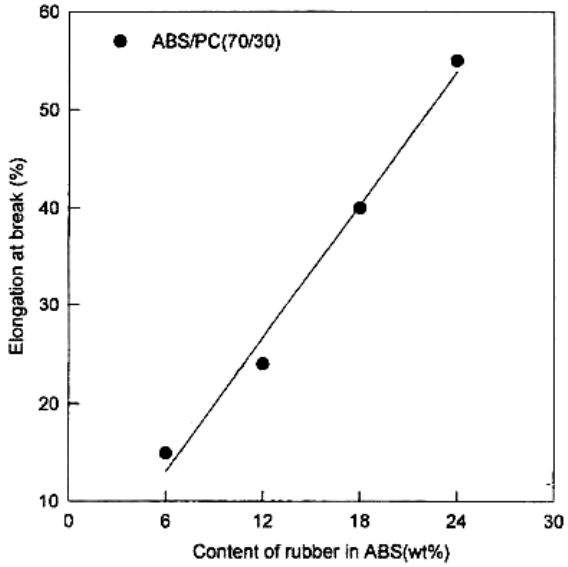


Figure 110 *: Allongement à la rupture de mélanges ABS/PC (70/30) en fonction du taux de polybutadiène dans l'ABS [JIN 98]*

III.2.4.3.2 Influence du taux de PC sur les propriétés en traction

Le PC possède la limite élastique, l'allongement et la contrainte à rupture les plus élevés. Les mélanges ABS/PC contenant 80 et 90% de PC ont le même comportement ductile en traction que le PC. Les mélanges dont le pourcentage de PC varie de 50% à 70% rompent de manière fragile. Les mélanges contenant un taux de PC inférieur ou égal à 40% ont un comportement proche de celui de l'ABS (figure 111) [GRE 94 - KHA 05 - NIG 05 - SUA 84 - Tan 06 - TJO 00].

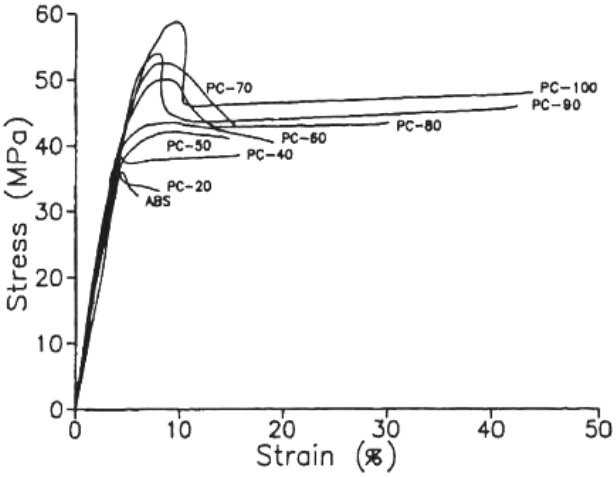


***Figure 111** : Courbes contrainte-déformation de différents mélanges ABS/PC [GRE 94]*

L'ajout de PC à l'ABS tend à augmenter le module d'Young (figure 112), ainsi que la limite élastique et la contrainte atteinte à la rupture du matériau (« break strength », figure 113) [GRE 94 - KHA 05 - NIG 05 - SUA 84 - Tan 06 - TJO 00].

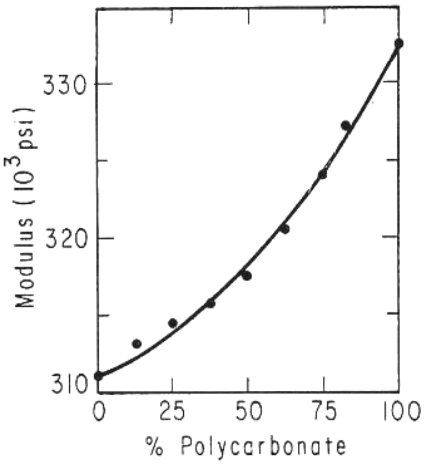


***Figure 112** : Module d'Young de mélanges ABS/PC (1 psi = 6894 Pa) [SUA 84]*

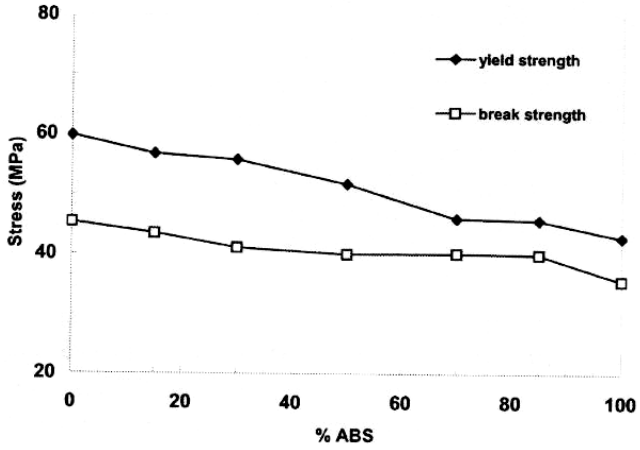


***Figure 113** : Limite élastique et contrainte à la rupture de mélanges ABS/PC [KHA 05]*

L'allongement à la rupture des mélanges ABS/PC décroît avec l'ajout de PC jusqu'à un minimum avec un taux de 50% de PC, puis augmente (figure 114) [KHA 05 - NIG 05 - SUA 84].

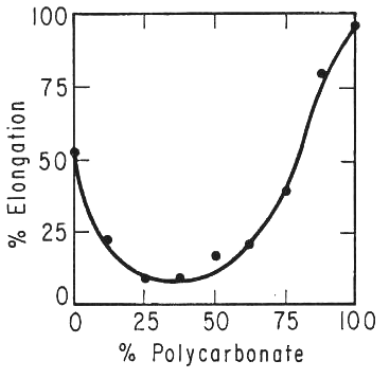


***Figure 114** : Allongement à la rupture de mélanges ABS/PC en fonction du taux de PC [SUA 84]*

III.2.4.4 Influence des additifs sur les propriétés mécaniques de mélanges ABS/PC

Les mélanges ABS/PC sont très employés dans les EEE, et doivent donc contenir des retardateurs de flamme. Ces retardateurs de flamme sont souvent halogénés. Il existe toutefois des ignifugeants moins polluants à base de phosphore [CHO 00 - HOR 96 - KHA 07 - LEV 06 - MAU 01 - MUR 99].

Les retardateurs de flamme affaiblissent souvent les propriétés mécaniques au choc des mélanges ABS/PC, mais peuvent améliorer les propriétés en traction (figures 104 et 115) [CHI 96 - ELL 00 - CHO 00 - SOH 03]. La baisse de la résilience pourrait être due à la présence de trioxyde d'antimoine (FR) ou de FR halogénés qui causeraient une baisse de la masse moléculaire du PC [LAR 95 - LEV 06]. L'influence des retardateurs de flamme est néfaste à la résilience de mélanges ABS/PC au-delà d'une teneur en PC supérieure à 40% (figure 104). Les retardateurs de flamme de l'ABS étant halogénés, ils peuvent être nocifs. Il existe toutefois des ignifugeants moins polluants à base de phosphore [CHO 00 - HOR 96 - KHA 07 - LEV 06 - MAU 01 - MUR 99] et qui sont utilisés notamment dans les PC. Ceci pourrait présenter un avantage car leur usage serait en accord avec les directives européennes.

Certains additifs (ions métalliques, résidus de la synthèse de l'ABS) de l'ABS pourraient causer la dégradation du PC à haute température, provoquant des scissions de chaînes [CHA 98 - DEL 05 - ELL 00 - LIU 99 - RYB 08 – PHA 00].

Chiang et al. [CHI 96] ont observé le faciès de rupture des mélanges ABS/PC (20/80) contenant des retardateurs de flamme. Ils ont remarqué qu'à l'interface, il n'y a pas d'adhésion entre les phases PC et ABS et les retardateurs de flamme. Ainsi, pendant le processus de rupture, des particules sphériques sont éjectées de la position originale et il y a alors une création de trous à la surface du mélange.

Sohn et al. [SOH 03] ont remarqué que les mélanges ABS/PC contenant des FR ont une résistance à la traction supérieure à celle des mélanges ABS/FR non ignifugés (figure 115). Ils ont expliqué cela par le fait que le FR employé est réactif (résine époxy bromée), et que le groupe époxy du FR et le groupe ester interagissent.

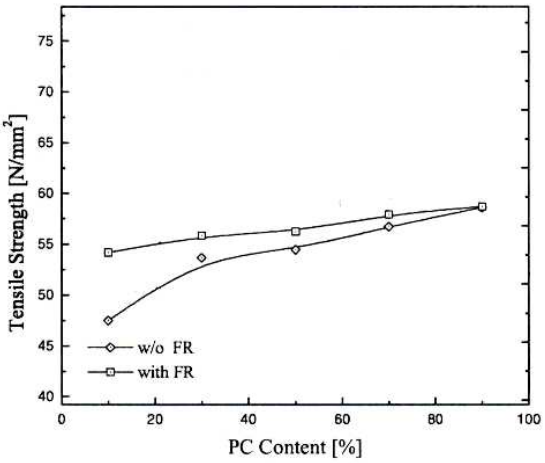


***Figure 115** : Résistance à la traction de mélanges ABS/PC avec et sans retardateurs de flamme [SOH 03]*

III.2.4.5 Conclusion sur les propriétés mécaniques des mélanges ABS/PC

Les propriétés mécaniques (résilience, module d'Young, limite élastique, résistance à la traction, allongement à la rupture) sont influencées par différents paramètres : la miscibilité entre l'ABS et le PC, la composition (taux de polybutadiène et de PC), la présence d'additifs, la masse molaire du PC et la géométrie des éprouvettes.

Lorsque la miscibilité entre l'ABS et le PC est maximale pour des taux de 25 à 30% d'acrylonitrile dans l'ABS, les propriétés sont optimales.

Le taux de polybutadiène n'a pas la même influence sur les propriétés du mélange ABS/PC. Ainsi, la limite élastique et le module d'Young suivent une évolution décroissante avec l'augmentation de la teneur en élastomère dans le mélange, contrairement à l'allongement à la rupture. La résilience et la résistance à la traction évoluent de la même manière avec la hausse du pourcentage de PB : croissance jusqu'à un maximum, plateau et décroissance (légère voire inexistante pour la résilience). Ce maximum est atteint pour des taux de polybutadiène variant de 6 à 30% pour la résilience, et de

10% pour la résistance à la traction.

L'évolution de la résilience de mélanges ABS/PC en fonction du taux de PC ne suit pas la loi des mélanges. En effet, malgré des tendances contradictoires, tous les auteurs cités dans le paragraphe III.2.4.2.3 obtiennent toujours une résistance au choc de mélanges élevée avec des forts taux de PC. L'ajout de peu de PC à l'ABS entraîne général une résilience de mélanges inférieure à celle de l'ABS. Le taux de PC pour lequel la résilience du mélange est minimale varie selon les auteurs : 10 [GRE 94], 20 [CHI 96] et 50% [NIG 05 – SUA 94]. En ce qui concerne les propriétés en traction, le module et la limite élastique croient avec le taux de PC et l'évolution de l'allongement à la rupture passe par un minimum à 50% de PC.

Les additifs cités dans cette partie sont principalement les retardateurs de flamme (FR). L'emploi de FR réactifs permet d'améliorer la résistance à la traction quand l'ABS est majoritaire. Ils ne semblent pas avoir une forte influence sur la résilience de mélanges ABS/PC contenant moins de 40% de PC. Au-delà de ce pourcentage, la présence de FR dans le mélange engendre une chute de la résilience. Ceci peut provenir d'un manque d'adhésion entre les phases PC et ABS.

La sensibilité du mélange ABS/PC à la géométrie des éprouvettes montre que la résilience n'est pas une caractéristique intrinsèque du matériau. Elle dépend des conditions d'essai (température, essai au choc Izod ou Charpy) et de l'épaisseur des éprouvettes.

III.2.5 Recyclage de l'ABS/PC et évolution des propriétés

Des études ont été menées sur le recyclage de l'ABS en mélanges avec du PC. Les matériaux provenaient de véhicules hors d'usage (VHU) (ABS et/ou ABS/PC) [LAR 95 - LIU 99] ou des DEEE (ABS et PC) [BAL 05 - BAL 06 - LAR 95].

III.2.5.1 Dégradation des ABS et PC recyclés

Balart et al. [BAL 05 - BAL 06] ont étudié la dégradation thermique des polymères PC et ABS provenant de DEEE (figures 116 et 117). Le spectre IR révèle la présence d'espèces oxydées (autour de 3200-3300 cm^{-1}) dans les ABS recyclés. Mais, pour le PC, les spectres des matériaux vierges et des matériaux recyclés ne montrent pas de différence significative. Le PC n'a pas subi de dégradation marquante durant la mise en œuvre ni durant l'utilisation. Ceci révèle bien la bonne résistance thermique du PC.

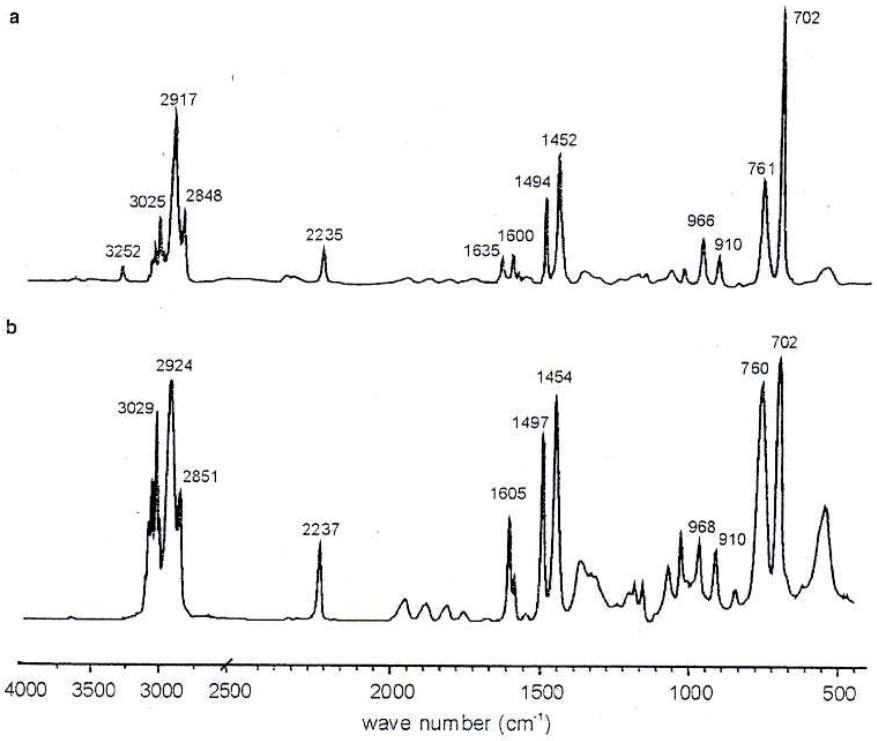


***Figure 116** : Spectres infrarouges d'ABS recyclé (a) et d'ABS vierge (b) [BAL 05]*

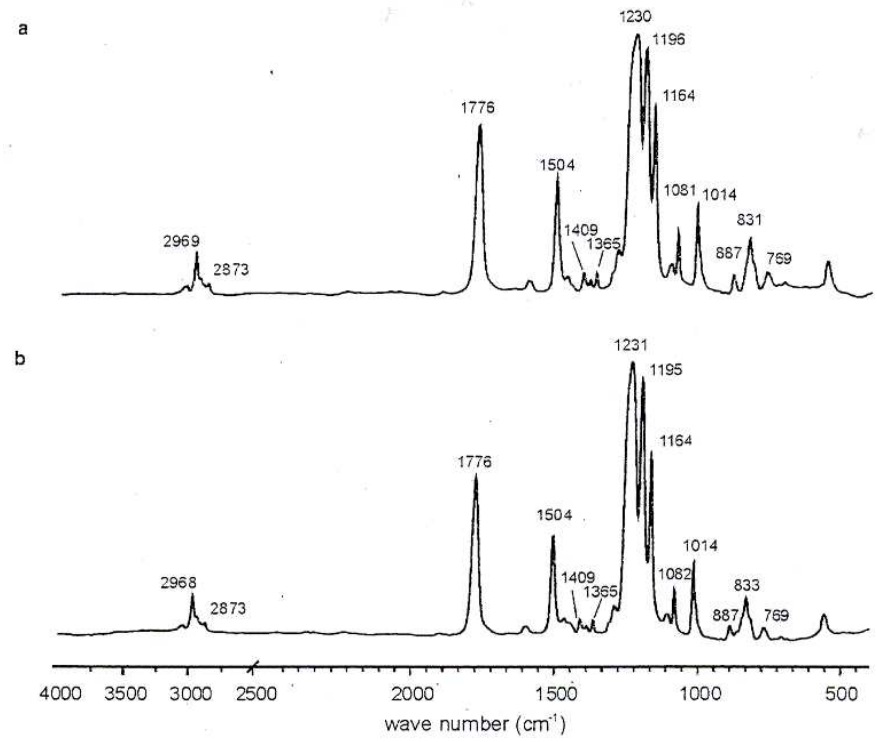


***Figure 117** : Spectres infrarouges de PC recyclé (a) et de PC vierge (b) [BAL 05]*

Claude et al. [CLA 04] ont rapporté que le PC peut subir, après une exposition prolongée aux rayons UV, une dégradation lente qui se traduit par un jaunissement. Les réactions impliquées dans le photovieillissement du PC sont complexes : elles dépendent fortement de la longueur d'onde du rayonnement UV et de la diffusion de l'oxygène à travers le matériau.

Une analyse thermogravimétrique (ATG) a été faite dans un environnement d'azote.

Les dégradations des mélanges ABS/PC ont lieu dans la même gamme de température que l'ABS (~370°C) alors que le PC seul se dégrade à des températures plus élevées (~ 420°C) [BAL 06].

Dans les mélanges où l'ABS est en majorité, le processus le plus important de dégradation est le processus de thermo-oxydation de la phase élastomère (polybutadiène). Ce sont donc les doubles liaisons C=C du polybutadiène de l'ABS qui sont la principale source de vieillissement thermique (âge, cycles de mise en œuvre) du mélange ABS/PC.

III.2.5.2 Propriétés mécaniques de mélanges ABS/PC recyclés

Les résultats montrent que les propriétés en traction, comme le module élastique et la limite élastique des mélanges ABS/PC recyclés sont peu affectées (tableau 19) [BAL 05 - LIU 99]. Les propriétés les plus touchées sont l'allongement à la rupture et surtout la résistance au choc. Cette baisse des propriétés mécaniques peut être due à différents phénomènes :

- une dégradation antérieure du matériau ;
- une oxydation de la phase élastomère polybutadiène qui est thermosensible ;
- une miscibilité partielle de l'ABS avec le PC.

	Module d'Young (GPa)	Limite élastique (MPa)	Allongement à la rupture (%)	Résistance au choc Charpy entaillé (kJ/m²)
ABS vierge	2,3	37,8	17	11,3
ABS/PC (80/20) neuf	2,1	41,8	14	6,42
ABS recyclé	2,4	39,2	12	7,4
ABS/PC (30/70) recyclé	2,4	46,1	12	6,5

***Tableau 19** : Propriétés mécaniques en traction et résistance au choc de mélanges ABS/PC [LIU 99]*

Les travaux menés par Larsson et al. [LAR 95] montrent que les résiliences des mélanges ABS/PC majoritaires en ABS sont inférieures à celles des ABS correspondants. Ils ont également observé que les retardateurs de flamme de l'ABS ont une influence négative sur la résilience de mélanges ABS/PC (Tableau 20).

Imai et al. [IMA 03] ont comparé des mélanges ABS/PC contenant des retardateurs de flamme non halogénés et halogénés. Les premiers ont des propriétés au choc inférieures à celles des seconds. Les produits non halogénés seraient sensibles à l'hydrolyse.

	Résistance au choc entaillé (kJ/m²)	Résistance au choc non entaillé (kJ/m²)
ABS	7,1	-
ABS/PC (80/20)	6	-
ABS FR	5	23,7
ABS FR/PC (90/10)	1,2	9,7

***Tableau 20** : Résistance au choc (Charpy) d'ABS recyclés et des mélanges ABS recyclé/PC [LAR 95]*

La plupart des auteurs n'obtiennent une amélioration des propriétés mécaniques que grâce à l'ajout d'une quantité importante de PC.

Afin de rendre les mélanges recyclés ABS/PC plus performants, des efforts peuvent être faits pour améliorer l'homogénéité du mélange et l'adhésion entre les phases, par l'utilisation d'une faible quantité de compatibilisants ou de nanoargiles correctement modifiées. Cette étude fait l'objet du chapitre 4.

III.2.6 Conclusion sur la bibliographie des mélanges ABS/PC

Dans les mélanges minoritaires en PC, **notre cas**, la chute de la résilience à partir de l'ABS pur est souvent observée [CHI 96 - GRE 94]. Elle dépend de beaucoup de facteurs : pourcentage d'AN, pourcentage de butadiène, type de PC (viscosité), présence de FR, morphologies par le biais de la miscibilité partielle et de la quantité d'interfaces.

Dans la majorité des cas, la résistance au choc a tendance à diminuer lorsque *peu* de PC est mélanger à l'ABS. Donc, on ne peut pas augmenter la résilience avec du PC à faible taux sans compatibilisant. On peut, selon le mélangeage et le choix des PC et ABS (taux d'AN et de polybutadiène), maîtriser une diminution *faible* de la résilience, voire la maintenir quasi constante.

Le critère de miscibilité partielle est celui qui règle les évolutions des propriétés mécaniques et en particulier la résilience, qui est le paramètre le plus sensible à l'opération de mélangeage.

L'élastomère contribue à l'amélioration de la résistance au choc d'un mélange ABS/PC. Toutefois, il ne doit pas être en quantité trop importante (supérieure à 20%) de façon à ne pas affecter les autres propriétés mécaniques, comme la limite élastique.

Des résultats parfois contradictoires sont cependant publiés [NIG 05 - CHI 96 - GRE 94 - JIN 98 - KHA 05 - LIU 99 - SUA 84 - TAN 06 - TJO 00] et dans les mélanges à fort taux d'ABS, on peut augmenter ou baisser la résilience sans que ces auteurs en expliquent la raison. On sait néanmoins que le type de mise en œuvre semble la meilleure explication avec la préparation des éprouvettes de mesure de résilience [JIN 98]. Cette mesure est délicate du fait de la sensibilité à l'entaille du PC et de ses mélanges. **C'est pourquoi nos mesures seront faites sur des séries nombreuses d'éprouvettes du même lot et non entaillées.**

L'autre piste, outre l'intermiscibilité, est la transition ductile-fragile et le mécanisme de déformation. D'ailleurs, selon l'entaille, le PC a lui-même deux modes de déformation [JIN 98] : le mode ductile entraînant l'écoulement et le mode fragile entraînant les craquelures. Si les deux modes sont actifs, l'entaille ne joue plus. Le rôle de la morphologie est discuté indirectement en termes de déformation plastique ou fragile [JIN 98 – BAL 98]. On note qu'une morphologie lamellaire apporte, semble-t-il, une meilleure résilience car la compatibilité entre phases est meilleure et la déformation plastique est possible.

Avec la directive européenne ROHS en vigueur, le recyclage de mélanges ABS/PC contenant des retardateurs de flamme halogénés va être de plus en plus contraignante. Des études ont été faites pour remplacer ces additifs par des ignifugeants non halogénés moins nocifs, mais il semblerait qu'ils fragilisent plus les mélanges ABS/PC, en terme de résistance au choc [IMA 03].

III.3 Résultats : étude des propriétés de mélanges ABS $_{neuf}$/PC $_{neuf}$ réalisés par extrusion

Comme il a été présenté dans le chapitre 1, l'ABS est le polymère majoritaire du gisement des DEEE. Pour optimiser l'utilisation du gisement, les mélanges réalisés seront majoritaires en ABS. La réussite du recyclage de ces thermoplastiques et de leurs mélanges sera commandée par les propriétés mécaniques du matériau recyclé et par la morphologie obtenue. Nous allons donc étudier dans un premier temps la résistance au choc des mélanges ABS $_{neuf}$ / PC $_{neuf}$ majoritaires en ABS. Des études morphologiques seront effectuées pour essayer de relier les caractéristiques morphologiques à la résilience. L'étude se focalise sur l'influence de différents paramètres (i) conditions de mise en œuvre, (ii) composition du mélange et (iii) nature des composants (notamment présence de FR).

Les difficultés de ce travail vont se situer au niveau de la corrélation entre les propriétés mécaniques et les morphologies des mélanges obtenues. En effet, ne pouvant pas évaluer la *qualité* de l'interface entre les phases ABS et PC, nous tenterons de tirer une conclusion sur la relation morphologie-propriétés.

III.3.1 Matériaux et techniques utilisés

III.3.1.1 Matériaux utilisés

Nous travaillons d'abord avec différentes matières neuves livrées sous forme de granulés qui diffèrent par leur fluidité et leurs additifs :

- ABS Novodur P2HAT (non additivé[1]) fourni par Lanxess ;
- ABS Cycolac S157 (FR- retardateur de flamme) fourni par SABIC IP ;
- PC Lexan 161R (fluidité moyenne – viscosité moyenne) fourni par SABIC IP ;
- PC Lexan HF1110R (fluidité élevée – basse viscosité) fourni par SABIC IP.

Les caractéristiques des matières neuves ont été présentées dans le chapitre 2.

III.3.1.2 Elaboration des mélanges à partir de polymères commerciaux neufs et essais de caractérisation

III.3.1.2.1 Mise en œuvre

Les conditions de mise en œuvre sont données dans le chapitre 1, paragraphe I.2.2.4.

Les conditions de mise en œuvre de référence sont résumées dans le tableau 21.

Extrusion (4 zones de T°)	Température (°C) : 165-185-215-225	Vitesse de rotation de vis : 60 tr/min
Injection (4 zones de T°)	Température (°C) : 170-185-195-210	Température du moule (°C) : 50

***Tableau 21** : Températures d'injection et d'extrusion*

III.3.1.2.2 Essais de choc Charpy

[1] ABS « non additivé » signifie dans ce manuscrit sans retardateurs de flamme (FR), mais cet ABS contient des agents antistatiques d'après la fiche technique.

Les résistances au choc des mélanges sont caractérisées par des essais au choc Charpy, sur éprouvettes non entaillées à 23°C (± 1°C) selon la norme ISO 179 (annexe 3). Les éprouvettes ont pour dimensions : 80 mm*10 mm*4 mm. Pour chaque mélange, le pendule le plus approprié a été choisi (7,5 Joules ; 15 Joules) et quinze éprouvettes sont en moyenne cassées.

III.3.1.2.3 Caractérisation morphologique : méthode de préparation des échantillons

Pour réaliser l'étude morphologique des mélanges au MEB (Microscope Electronique à Balayage – Hitachi S-3000N), les éprouvettes injectées sont enrobées, polies, et attaquées (afin d'avoir un contraste de phases) avec une solution aqueuse de soude (30% en poids de soude) à 105°C pendant environ 25 minutes pour dissoudre la phase PC.

La phase PC apparaît en noir dans toutes les micrographies de cette partie.

Ces mêmes échantillons sont ensuite métallisés à l'or. Des coupes longitudinales et transversales ont été effectuées, respectivement selon l'axe de l'éprouvette de choc injectée et selon la direction de percussion du pendule Charpy. La figure 118 représente le schéma d'une éprouvette de choc avec les différentes coupes effectuées pour l'analyse morphologique.

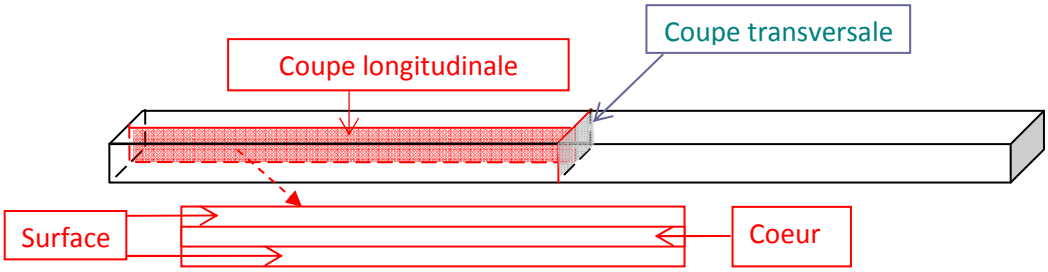


Figure 118 : *Eprouvette de choc - schéma des coupes transversales et longitudinales (après injection, avant essai au choc Charpy)*

III.3.2 Evolution de la morphologie entre les étapes d'extrusion et d'injection

Afin de connaître l'influence de l'étape d'injection sur la morphologie, nous avons effectué une étude morphologique sur le jonc obtenu après extrusion. Les micrographies sont réalisées sur des granulés des mélanges ABS $_{\text{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ contenant de 30 à 40% de PC.

Les figures 119 et 120 illustrent respectivement les coupes transversales et longitudinales effectuées sur des granulés après extrusion d'un mélange contenant 40% de PC (données à titre d'exemple). La phase PC (zones noires) se situe principalement dans la partie *shear layer* (figure 85).

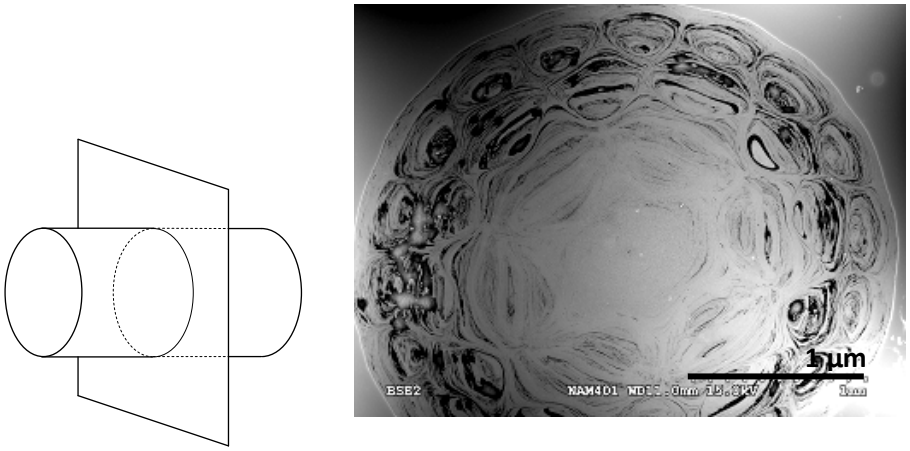


***Figure 119** : Coupe transversale (T) effectuée sur un granulé après extrusion – Micrographie du mélange ABS/PC (60/40)*

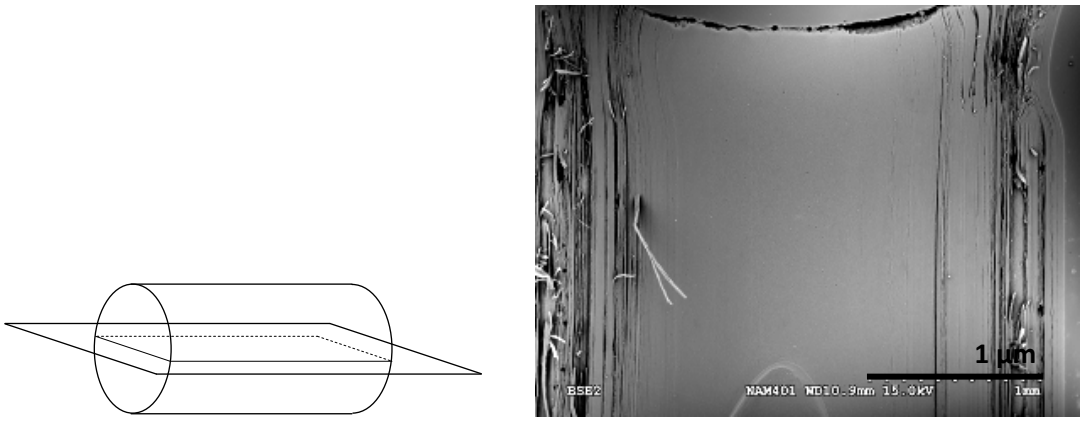


***Figure 120** : Coupe longitudinale (L) effectuée sur un granulé après extrusion - Micrographie du mélange ABS/PC (60/40)*

Les tableaux 22 et 23 montrent les micrographies des mélanges contenant 30 et 40% de PC après extrusion et après injection. Selon l'axe des échantillons (coupes transversale et longitudinale), les morphologies après extrusion présentent à cœur des nodules de PC de si petites dimensions (diamètres inférieurs à 2µm) qu'ils semblent « invisibles » au MEB. Ceci est dû au faible cisaillement à cœur et au refroidissement très rapide (trempe). La structure en surface type « pelure d'oignon » est représentative du champ de cisaillement dans la buse en extrusion, également figée par le refroidissement rapide.

Après injection, les nodules deviennent plus gros et allongés à cœur. En surface du jonc, la structure est fibrillaire et s'allonge après injection. Ceci est dû d'une part au cisaillement plus important en injection et d'autre part au refroidissement plus lent, la morphologie ayant « le temps » d'évoluer.

Namhata et al. [NAM 99] ont remarqué une évolution de la morphologie de mélanges ABS/PC (60/40) en fonction de la viscosité du PC : quand la viscosité baisse, la morphologie lamellaire devient plus fine (les « lamelles » sont moins larges) (§ III.2.2.2).

O-Charoen et al. [OCH 08] ont observé une évolution de la morphologie entre la surface et le cœur

des échantillons de mélanges ABS/PC. Il y a classiquement un effet cœur-peau [FAV 00]. La surface subit un cisaillement prononcé et un frottement constant au contact de la paroi du fourreau. Comme le signalent Utracki [UTR 89] et Namhata et al. [NAM 99], en injection, le très fort cisaillement en peau favorise un rapport des viscosités élevé entre le PC et l'ABS entraînant la formation de lamelles ou fibrilles en fonction de la viscosité du PC. De plus, au contact du moule, cette morphologie n'évolue pas.

Le cœur n'est pas soumis au même cisaillement. A cœur, le refroidissement est plus lent et le cisaillement plus faible [OCH 08], ce qui permet à la morphologie de devenir plus grossière et éventuellement lors des petits mouvements dus à la phase de compactage de la matière en fin d'injection, cette morphologie peut se scinder en nodules grossiers [FAV 00 – MEY 03].

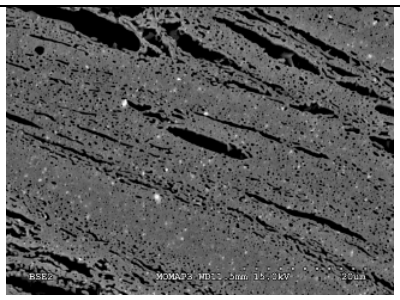
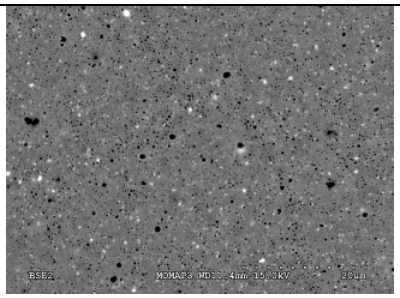
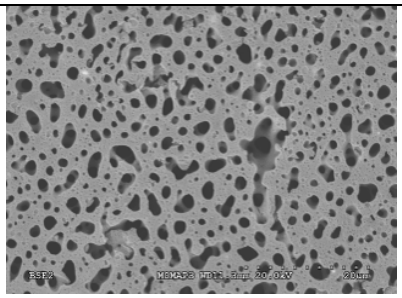
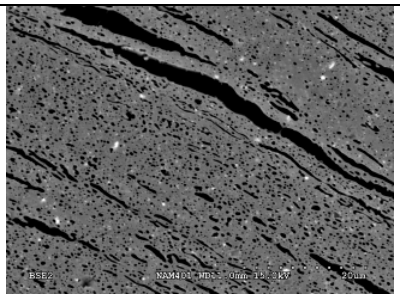
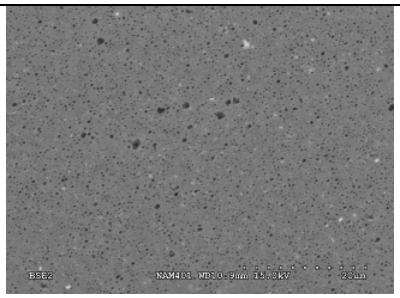
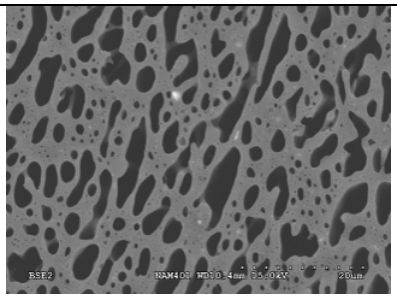
ABS $_{\text{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ après extrusion et après injection *Coupe transversale*			
%PC		Après extrusion	Après injection
30	Surface		
	Coeur		
40	surface		
	Coeur		

***Tableau 22** : Micrographies de mélanges ABS $_{\text{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ avant et après injection*
Coupe transversale, échelle : ——— 20µm

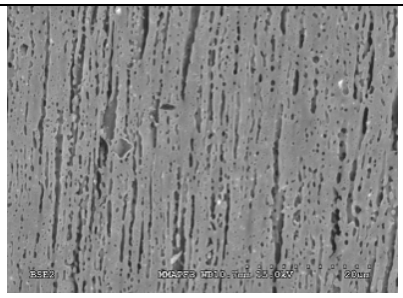
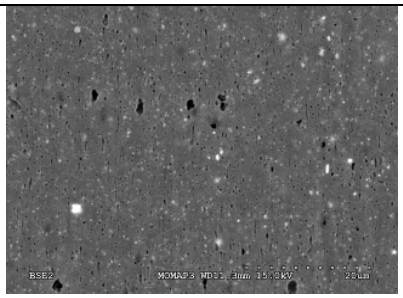
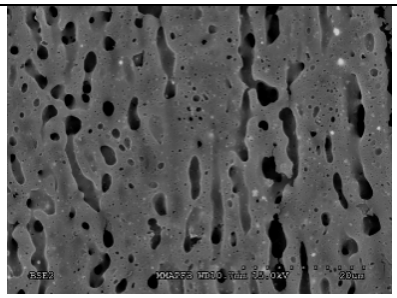
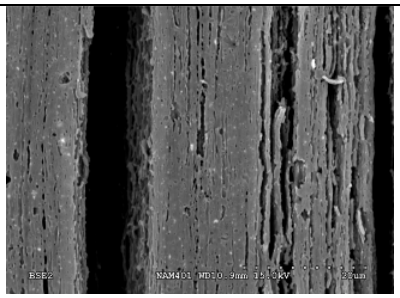
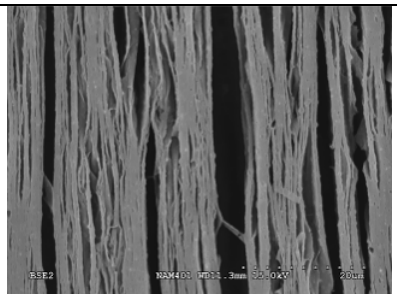
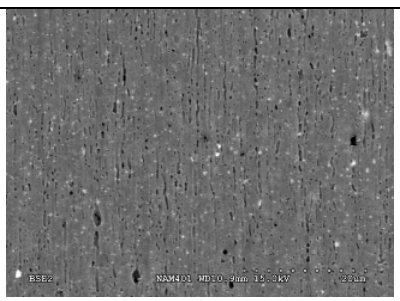
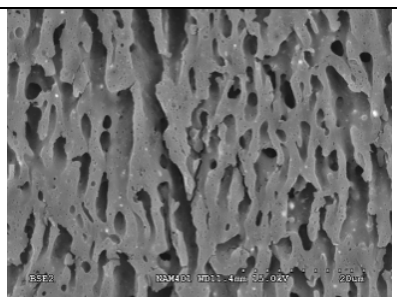
ABS $_{\text{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ après extrusion et après injection *Coupe longitudinale*			
%PC		Après extrusion	Après injection
30	surface		
	Coeur		
40	surface		
	Coeur		

***Tableau 23** : Micrographies de mélanges ABS $_{\text{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ avant et après injection*
Coupe longitudinale, échelle : ——— 20µm

La grande hétérogénéïté des microstructures et des morphologies visible sur les tableaux 22 et 23 entraîne une dispersion importante des valeurs de résistance mécanique, ce qui complique l'interprétation des résultats. En effet, la mesure de la résistance au choc dépendra de l'éprouvette et de ses conditions de fabrication. Afin de mieux comprendre l'influence de la phase d'extrusion, nous avons comparé l'extrusion monovis à l'extrusion bivis.

III.3.3 Influence des conditions de malaxage sur la morphologie et les propriétés mécaniques des mélanges

III.3.3.1 Nature du type d'extrusion

Différentes techniques de mise en œuvre sont envisageables pour obtenir des mélanges ABS/PC de différentes compositions :

- Extrudeuse mono-vis [WIL 99-LIU 99] (avec des têtes de mélange spécifiques)
- Extrudeuse bis- vis [CHI 96-INB 02 a-SUA 84]

Afin d'étudier l'influence du type d'extrusion sur la résilience de mélanges ABS / PC (80/20), nous avons réalisé des essais avec une extrudeuse monovis (L/D=25) et une extrudeuse bivis (L/D=40).

Les mélanges ABS / PC (80/20) réalisés sont les suivants :

- ABS $_{\text{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ = ABS $_{\text{Cycolac S157}}$ / PC $_{\text{Lexan 161R}}$
- ABS $_{\text{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf haute fluidité}}$ = ABS $_{\text{Cycolac S157}}$ / PC $_{\text{Lexan HF1110R}}$

Les conditions de mise en œuvre sont répertoriées dans le tableau 24, et les conditions d'injection dans le tableau 25.

Extrudeuse (L/D)	Monovis (L/D=25) (LGM²B)	Bivis (L/D=40) (CNAM)
Profil de température du fourreau (°C)	215 – 200 – 185 – 170	215 – 210 – 200 – 200 – 190 – 180 – 170
Vitesse de rotation de vis (tr/min)	65	200 à 300

Tableau 24 : *Conditions d'extrusion des mélanges ABS / PC (80/20)*

Profil de température du fourreau (°C)	210 – 195 – 185 – 170
Température du moule (°C)	50

Tableau 25 : *Conditions d'injection des mélanges ABS / PC (80/20)*

III.3.3.1.1 Résistance au choc – comparaison extrusion monovis/ extrusion bivis

La figure 121 rassemble les résultats obtenus en choc Charpy. Il est important de noter que les caractéristiques des deux extrudeuses sont différentes (temps de séjour, L/D, vis), alors que les températures d'injection sont identiques pour tous les mélanges. Les valeurs de résilience des mélanges extrudés en monovis sont supérieures à celles des mélanges extrudés en bivis, donc le mode de malaxage a une grande influence sur la résilience du matériau final quelle que soit la viscosité de la phase dispersée.

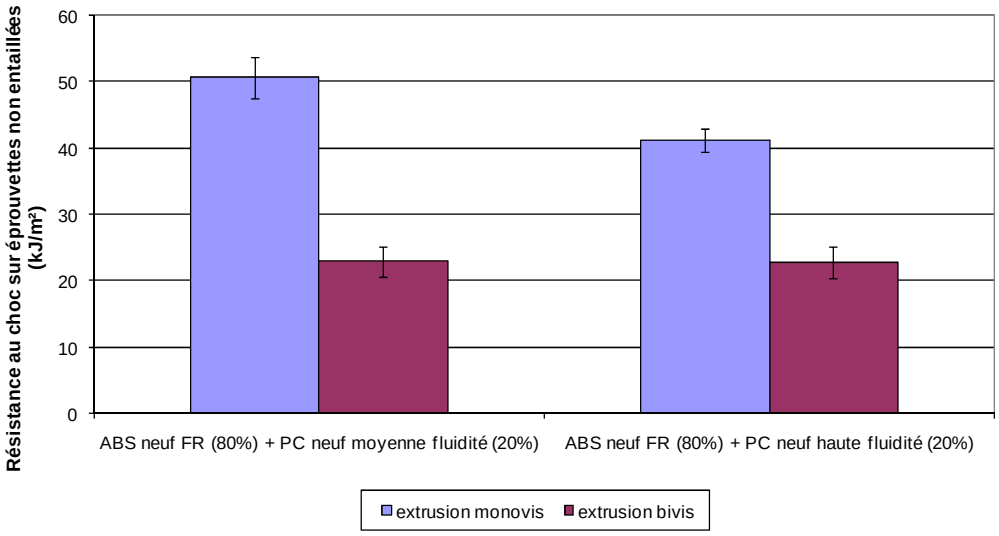


Figure 121 : *Influence du type d'extrusion sur la résistance au choc de mélanges ABS / PC (80/20)*

III.3.3.1.2 Morphologie – comparaison extrusion monovis/ extrusion bivis

Le tableau 26 montre les micrographies des mélanges ABS / PC (80/20) extrudés en monovis ou en bivis. Les plasturgistes préfèrent généralement l'extrusion bivis, notamment pour exercer un cisaillement élevé et pour obtenir une homogénéité du cisaillement supérieure à celle obtenue en extrusion monovis et une meilleure dispersion de la phase dispersée. Nous pouvons remarquer que dans tous les cas, la morphologie est nodulaire avec une distribution de diamètres assez large. Les extrudeuses bi-vis conduisent à des propriétés de mélangeage supérieures (meilleures dispersion et distribution de la phase dispersée) à celles des extrudeuses mono-vis [FAV 00]. Comme le confirment les études de Chiang et al. [CHI 96], Inberg et al. [INB 02 a] et Suarez et al. [SUA 84] sur les mélanges ABS/PC, les mélanges ont une dispersion plus fine grâce à l'utilisation d'une extrudeuse bi-vis.

Dans notre cas, les morphologies sont semblables avec une plus grande dispersion du diamètre des nodules en monovis.

Nous pouvons supposer que la différence des résiliences des mélanges ABS/PC réalisés en extrudeuses monovis et bivis provient d'une différence de composition des phases ABS et PC, c'est-à-dire que l'intermiscibilité est différente dans les deux mélanges.

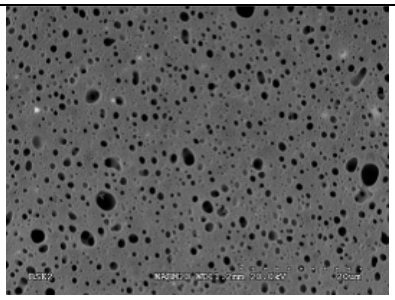
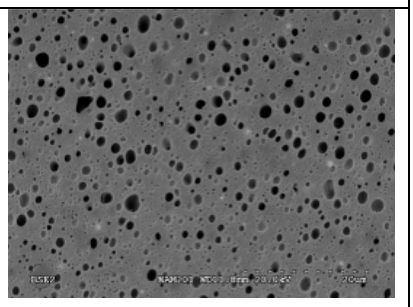
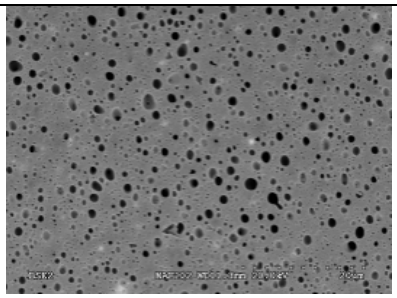
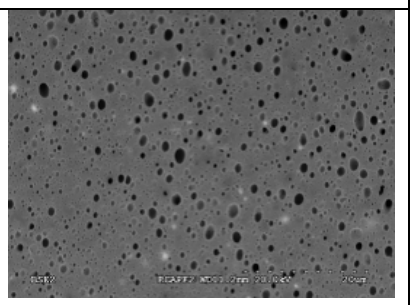
Mélanges	Extrusion Mono-vis	Extrusion Bi-vis
ABS $_{\text{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ (80/20)	 50 kJ/m²	 23 kJ/m²
ABS $_{\text{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf haute fluidité}}$ (80/20)	 41 kJ/m²	 23 kJ/m²

Tableau 26 : *Micrographies des différents mélanges ABS / PC (80/20) – Echelle : ——— 20 µm*

III.3.3.1.3 Hypothèse

Les mélanges ABS/PC étudiés contiennent 80% d'ABS. Ces mélanges présentent une morphologie nodulaire, avec une dispersion de nodules de PC dans la matrice ABS. Les mélanges obtenus en extrusion bivis ont tous des résiliences inférieures à celles des mélanges obtenus en extrusion monovis. L'utilisation d'un embout distributif (qui a pour effet de mieux distribuer les nodules de PC dans la matrice ABS [GAL 97]) avec l'extrudeuse monovis a conduit à une baisse de la résilience de mélanges ABS/PC majoritaires en ABS (figure 122). Nous pouvons donc supposer que lorsque la morphologie d'un mélange ABS/PC majoritaire en ABS est nodulaire, un cisaillement trop important, induisant de bonnes dispersion et distribution de la phase dispersée (figure 123), affecte la résistance au choc du mélange, de la même façon qu'il est néfaste pour la résilience de l'ABS lors du recyclage.

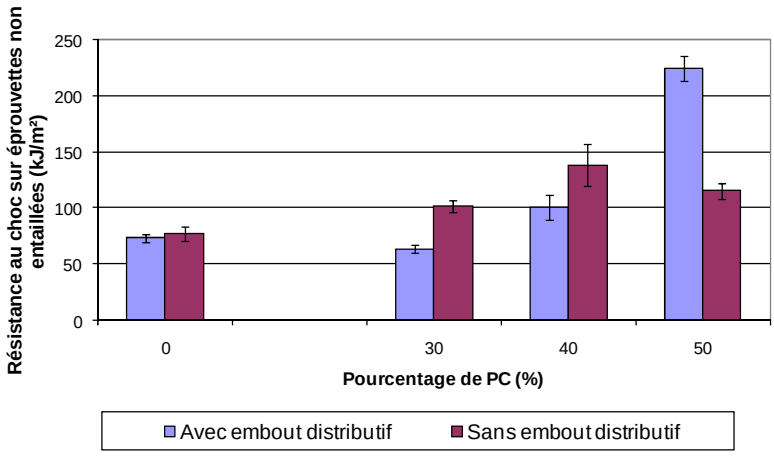


Figure 122 : *Influence de l'embout distributif sur la résilience de mélanges ABS $_{\text{neuf fr}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$*

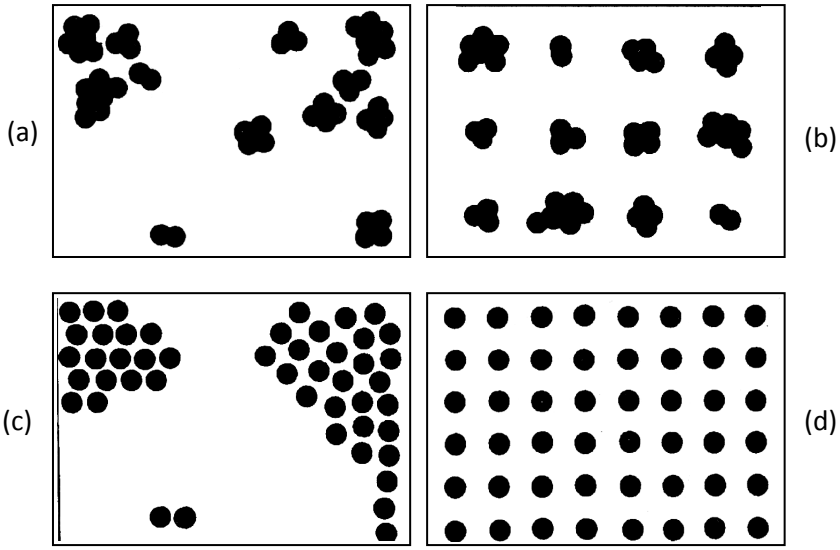


Figure 123 *: Schématisation de la répartition de nodules d'une phase minoritaire dans une matrice [GAL 97]*
(a) mauvaise dispersion et mauvaise distribution
(b) mauvaise dispersion et bonne distribution
(c) bonne dispersion et mauvaise distribution
(d) bonne dispersion et bonne distribution

III.3.3.2 Optimisation de la température d'extrusion des mélanges

III.3.3.2.1 Résistance au choc et températures d'extrusion

Parmi les paramètres de mise en œuvre, la température d'extrusion influence la résistance au choc des mélanges. Un compromis doit être fait entre :

- une température qui doit être suffisamment élevée pour permettre la mise en œuvre du PC et ainsi assurer une homogénéité du mélange ABS / PC ;
- et une température la plus basse possible pour éviter toute dégradation de l'ABS pouvant provoquer une baisse de la résilience du mélange ABS / PC.

En effet, comme le précise Ellis [ELL 00], l'ABS peut supporter jusqu'à cinq cycles de mise en œuvre avec des températures avoisinant 220°C, sans perte significative de sa résilience. La mise en forme de mélanges ABS/PC nécessite des températures plus élevées, en particulier lorsque le taux de PC est important, ce qui provoque une dégradation du polybutadiène. Ainsi, après quatre à cinq cycles de mise en œuvre, la résistance au choc du mélange chute fortement.

L'influence de la température d'extrusion a été étudiée sur le mélange ABS $_{\text{neuf }\textbf{non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$. Les résultats de résistance au choc sont présentés sur la figure 124 : l'ABS seul extrudé à 240°C présente une résistance au choc supérieure à celles des ABS extrudés à 225°C et 260°C. L'ABS $_{\text{neuf }\textbf{non additivé}}$ ne semble donc pas être dégradé tant que les températures d'extrusion restent inférieures à 240°C. De plus, les résistances au choc des mélanges ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ (80/20) et (60/40) extrudés à 240°C sont supérieures à celles des mélanges extrudés à 225°C et 260°C. La température de 240°C semble donc optimale pour les mélanges ABS $_{\text{neuf }\textbf{non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ majoritaires en ABS.

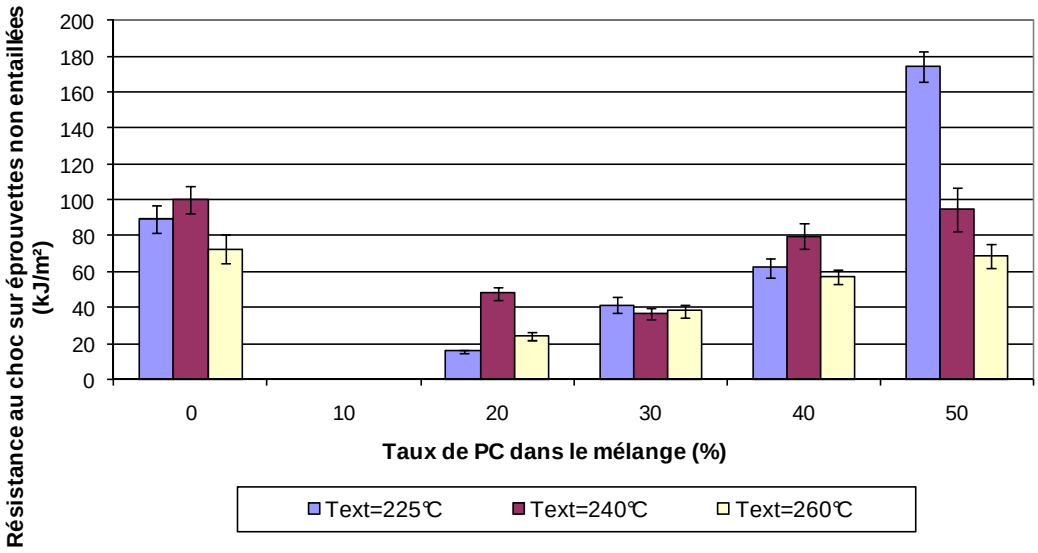


Figure 124 : *Influence de la température d'extrusion sur la résistance au choc de mélanges* $ABS_{\text{neuf non additivé}}$ / $PC_{\text{neuf moyenne fluidité}}$

Dans le chapitre 2, les essais de rhéologie ont permis de conclure que les $ABS_{\text{neuf non additivé}}$ et $ABS_{\text{recyclé HB}}$ d'une part, et $ABS_{\text{neuf FR}}$ et $ABS_{\text{recyclé FR}}$ d'autre part ont des comportements rhéologiques similaires. Le comportement lors de la mise en œuvre des ABS_{neufs} est ainsi transposable aux $ABS_{\text{recyclés}}$.

La résilience de l'$ABS_{\textbf{neuf FR}}$ seule est optimale à une température d'extrusion de 225°C (figure 125). Les $ABS_{\textbf{recyclés}}$ contiennent des **additifs**. Afin de ne pas accentuer une dégradation déjà existante de part leur passé, nous garderons par la suite cette température d'extrusion de 225°C.

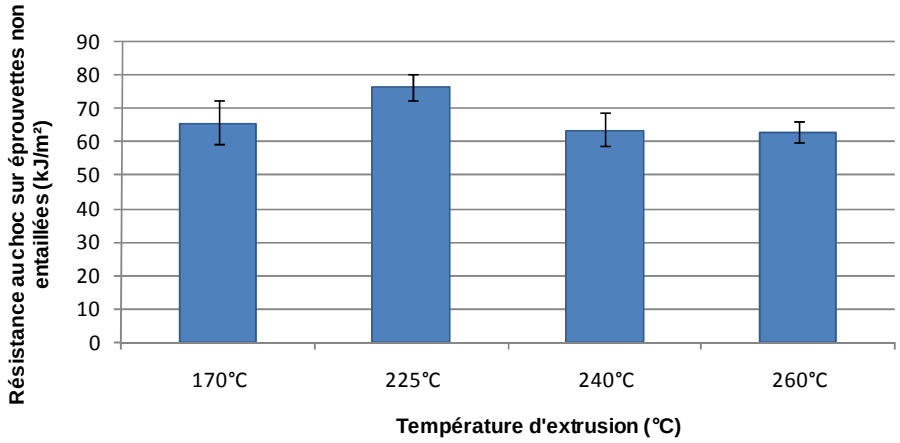


Figure 125 *: Influence de la température d'extrusion sur la résistance au choc d'*$ABS_{\text{neuf FR}}$

III.3.3.2.2 Morphologie et température d'extrusion

La température d'extrusion peut avoir une influence sur la morphologie, notamment par l'interaction entre les phases et par le biais de la dégradation de l'ABS. Des micrographies des mélanges extrudés à 225°C, 240°C et 260°C sont présentées dans les tableaux 27, 28 et 29.

Les observations sont les suivantes :

- les mélanges ABS / PC (80/20) ont une morphologie nodulaire ;
- les morphologies des mélanges ABS / PC (70/30) et (60/40) dépendent de la température d'extrusion. A 225°C, des nodules de PC sont dispersés dans la matrice ABS. Pour des températures d'extrusion plus élevées, les nodules de PC prennent une forme allongée, comme il a été vu dans le paragraphe III.2.2.3 ;
- les mélanges ABS $_{neuf}$ / PC $_{neuf}$ (50/50) présentent une morphologie co-continue, telle que celle rencontrée dans les mélanges ABS / PC commerciaux, quelle que soit la température d'extrusion.

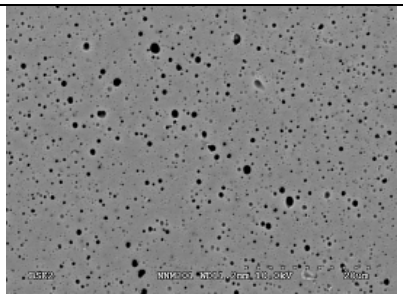
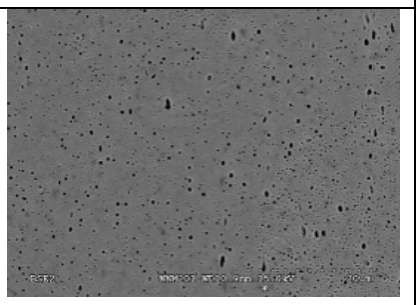
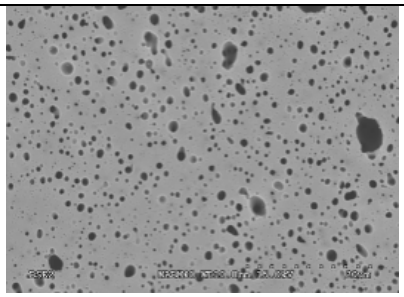
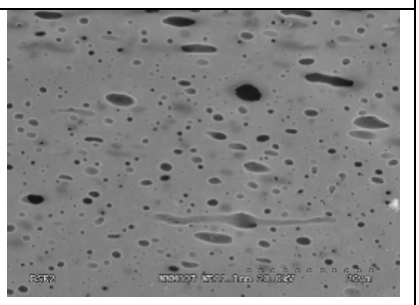
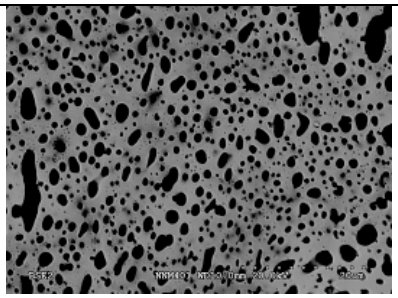
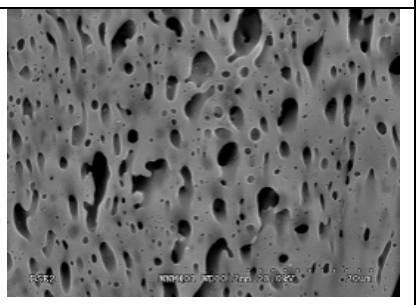
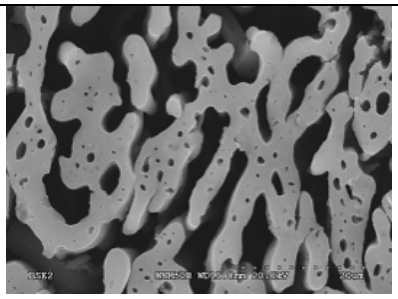
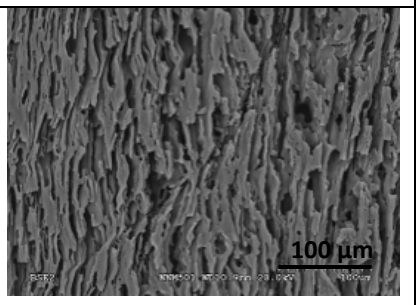
ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ **T_{ext} = 225°C**		
%PC (résilience)	Coupe transversale	Coupe longitudinale
20% (15 kJ/m²)		
30% (41 kJ/m²)		
40% (62 kJ/m²)		
50% (175 kJ/m²)		

Tableau 27** : Micrographies de mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ – **T_{ext} =225°C
Echelle : ——— 20 µm (sauf pour la micrographie coupe longitudinale 50% PC)

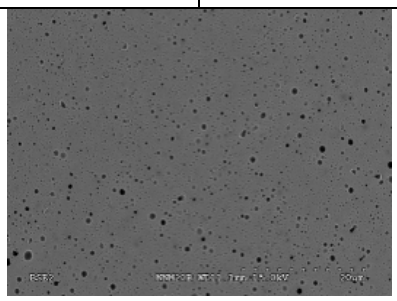
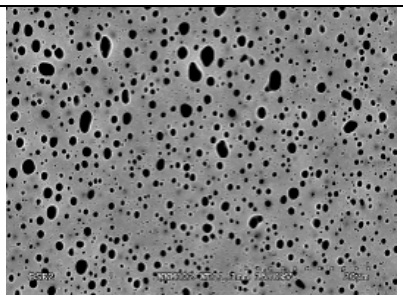
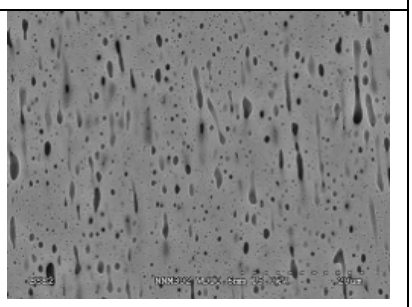
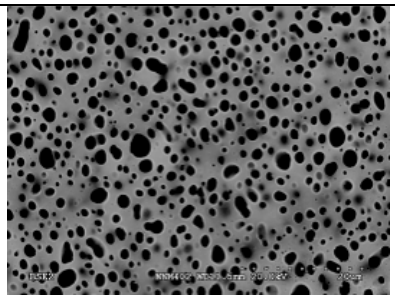
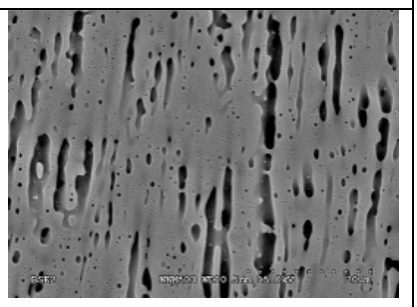
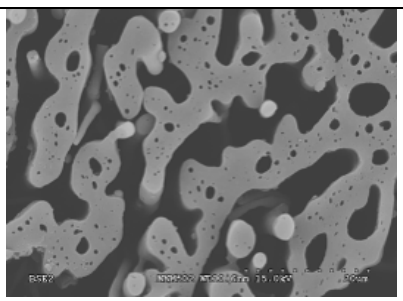
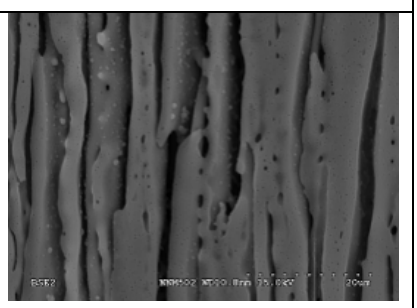
ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$	T_{ext} = 240°C	
%PC (résilience)	Coupe transversale	Coupe longitudinale
20% (47 kJ/m²)		
30% (37 kJ/m²)		
40% (80 kJ/m²)		
50% (95 kJ/m²)		

***Tableau 28** : Micrographies de mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ – T_{ext} =240°C*
Echelle : _____ 20 µm

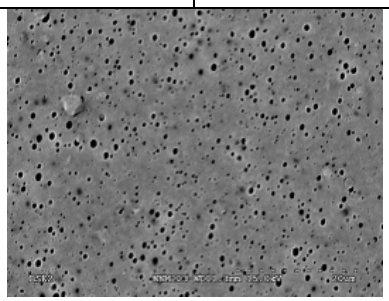
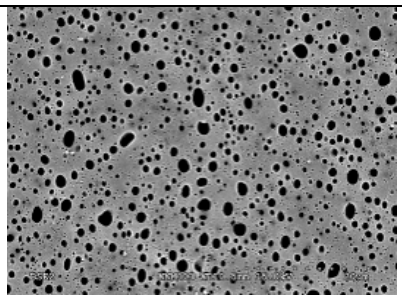
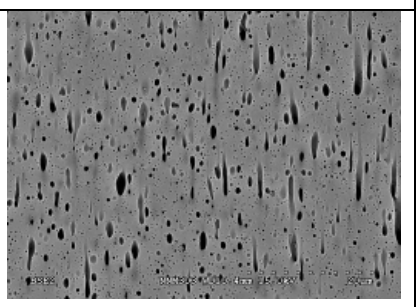
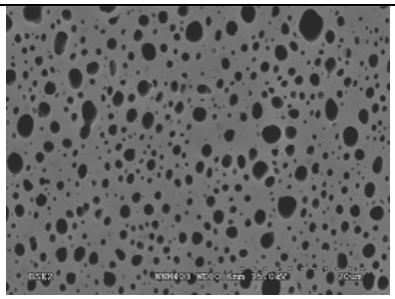
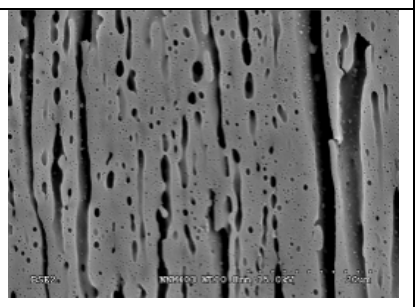
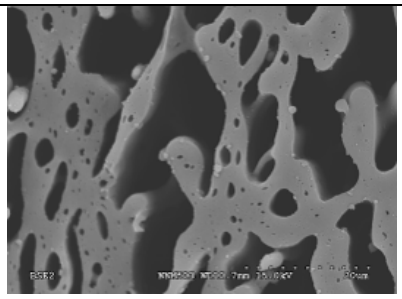
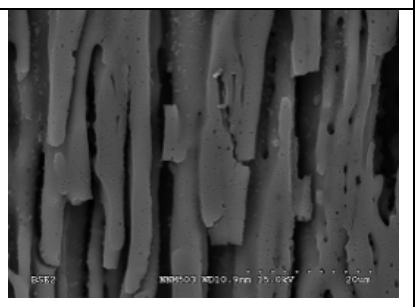
ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ T_{ext} = 260°C		
%PC (résilience)	Coupe transversale	Coupe longitudinale
20% (24 kJ/m²)		
30% (38 kJ/m²)		
40% (57 kJ/m²)		
50% (69 kJ/m²)		

***Tableau 29** : Micrographies de mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ – T_{ext} =260°C*
Echelle : ——— 20 µm

Ces micrographies indiquent que :

- la transition entre morphologie dispersée et co-continue se situe entre 40 et 50% de PC ;
- une température de 225°C semble être trop faible pour assurer une dispersion de la phase PC (présence de zones sans dispersion) ;
- les mélanges à un taux de PC supérieur ou égal à 30% présentent des morphologies orientées (coupes longitudinales) qui sont connues pour être favorables à l'augmentation de la résilience ;
- la taille de la phase dispersée varie assez peu avec la température, d'après les micrographies.

III.3.3.2.3 Interprétation

Ces résultats montrent bien l'importance de l'étape d'extrusion. Ils permettent de conclure que :

- lorsque la morphologie est co-continue (phases imbriquées) ou proche d'une morphologie co-continue, la résilience des mélanges ABS / PC est supérieure à celle de l'$ABS_{neuf\ non\ additivé}$;
- lorsque la morphologie est dispersée avec une structure orientée de la phase PC, on constate une amélioration de la résilience des mélanges majoritaires en $ABS_{neuf\ non\ additivé}$;
- la température d'extrusion optimale pour les mélanges ABS / PC majoritaires en $ABS_{neuf\ non\ additivé}$ est égale à 240°C, car elle permet d'obtenir une morphologie fibrillaire, et est assez élevée pour la mise en œuvre du PC mais suffisamment basse pour ne pas dégrader l'$ABS_{neuf\ non\ additivé}$. La température d'extrusion affecte la morphologie de par son influence sur la viscosité du PC. Comme dans la littérature [CHA 98], la morphologie des mélanges ABS/PC (contenant de 30 à 50% de PC) évolue avec la température. La phase PC a tendance à s'allonger. L'utilisation d'une température d'extrusion « élevée » de 240°C abaisse la viscosité du PC. Le rapport des viscosités diminue donc et avec peu de PC la morphologie « favorable » évolue donc vers des fibrilles. Cette température conduit dans le cas de l'$ABS_{neuf\ non\ additivé}$ et de ses mélanges à la meilleure résilience pour la plupart des cas.
- A 260°C, la température est trop haute, provoquant la dégradation de l'ABS.

III.3.4 Influence du pourcentage de PC et résilience optimale

L'objectif ici est de déterminer le taux minimal de PC d'un mélange ABS / PC pour obtenir des propriétés mécaniques intéressantes. Nous avons utilisé un $ABS_{neuf\ non\ additivé}$ afin de ne tenir compte que de l'influence de la composition des mélanges sur leurs résiliences, et pour enlever l'influence de tout additif que peut contenir les ABS.

III.3.4.1 Résistance au choc et taux de PC

D'après la figure 126, nous pouvons remarquer qu'une simple loi des mélanges ne s'applique pas. En effet, l'ajout d'un faible taux de PC (jusqu'à 20%) ne permet pas d'obtenir une résilience de mélanges ABS_{neuf} / PC_{neuf} supérieure à celle de l'ABS seul. Au-delà de 30% de polycarbonate, la résistance au choc du mélange est plus importante, mais reste inférieure à celle de l'ABS_{neuf}. La résistance au choc du mélange devient nettement supérieure à celle de l'ABS seul à partir de 50% de PC. Lorsque le PC est majoritaire, les valeurs sont indiquées pour confirmer la tendance observée ; « NB » signifie que les éprouvettes de choc n'ont pas rompu (No Break).

La figure 126 montre que pour des mélanges à base de polymères $ABS_{neuf\ non\ additivé}$, on ne peut pas renforcer de l'ABS par de faible taux de PC (15-20%). Cela est en cohérence avec la littérature. La chute de la résilience entre un ABS seul et un mélange à 20% de PC est catastrophique (facteur 4,5) pour les mélanges neufs, et sera aussi importante voire plus pour les mélanges recyclés.

L'hypothèse qui nous semble probable pour expliquer cette évolution est celle de l'intermiscibilité du PC dans l'ABS (aux faibles taux de PC introduits).

La littérature a déjà formulé cette hypothèse [KEI 84 – KOL 93]. On trouve la même tendance des évolutions de résilience des mélanges ABS $_{neuf}$/ PC $_{neuf}$ avec additifs, et plus tard des mélanges ABS $_{recyclés}$/PC. La faible intermiscibilité du PC dans l'ABS des mélanges majoritaires en ABS induit une faible adhésion entre les phases.

On montre donc ici l'existence d'un minimum de la résilience en fonction du taux initial de PC.

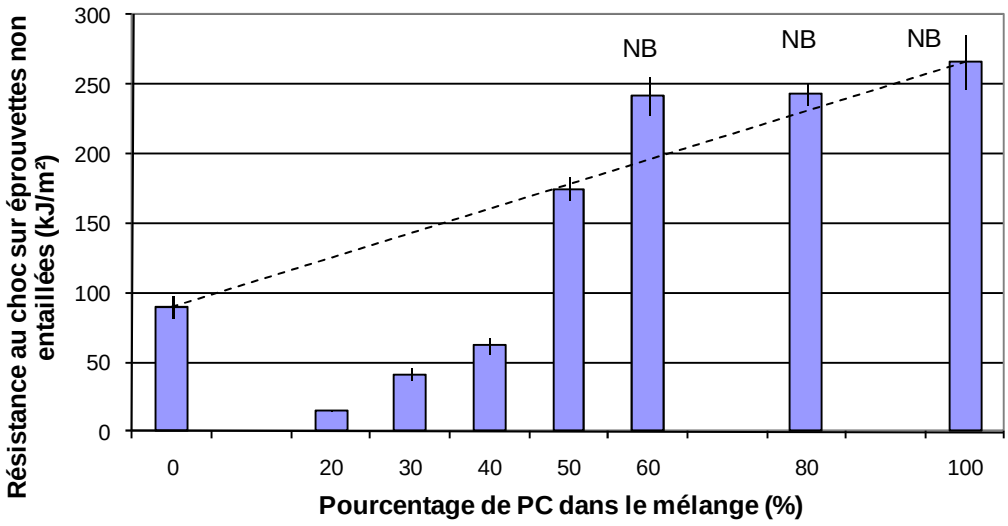


***Figure 126** : Résistance au choc de mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ en fonction du taux de PC (extrusion à 225°C)*

III.3.4.2 Morphologie

Le tableau 27 illustre les différentes micrographies de mélanges ABS $_{neuf}$ / PC $_{neuf}$. Les mélanges contenant 20% à 40% de PC présentent une morphologie nodulaire. La dispersion des nodules de PC dans la matrice ABS est irrégulière. Le mélange ABS $_{neuf}$ / PC $_{neuf}$ (50/50) a une morphologie co-continue.

III.3.4.3 Comportements rhéologiques de mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$

L'étude rhéologique dynamique à l'état fondu des mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ a été réalisé par un balayage en fréquence qui permet de comparer les propriétés des mélanges en fonction de la composition.

Les matériaux étudiés sont des mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ avec une proportion de PC de 20%, 30%, 40% et 50%.

Les granulés sont disposés dans l'entrefer des deux disques. Les mesures à l'état fondu ont été réalisées à 225°C, en régime oscillatoire pour des fréquences couramment balayées allant de 0,01 rad/s à 100 rad/s. La déformation imposée dans le domaine linéaire est de 10%. En phase fondue, nous travaillons classiquement avec un entrefer choisi entre 1 et 2 mm.

Les valeurs de G' et tan(δ) des mélanges sont respectivement tracées sur les figures 127 et 128.

Les mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ de 20 à 50% de PC ont le même comportement rhéologique G' (même allure). Les courbes des mélanges à 30% et 40% de PC sont confondues sur toute la gamme de fréquence. Les courbes des mélanges à 20% et 50% de PC sont très proches. Le mélange ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (50/50) a un comportement plus visqueux que les mélanges de 20% à 40% de PC. Aux basses fréquences, le mélange ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (50/50) a le même comportement que l'ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ et aux hautes fréquences l'ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ a le même comportement que l'ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (80/20).

Les mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ qui ont de 20% à 50% de PC ont un comportement similaire à celui de l'ABS. Pham et al. [PHA 00] ont rapporté également que les mélanges ABS/PC sont très influencés par la viscosité de l'ABS quand celui-ci forme la matrice.

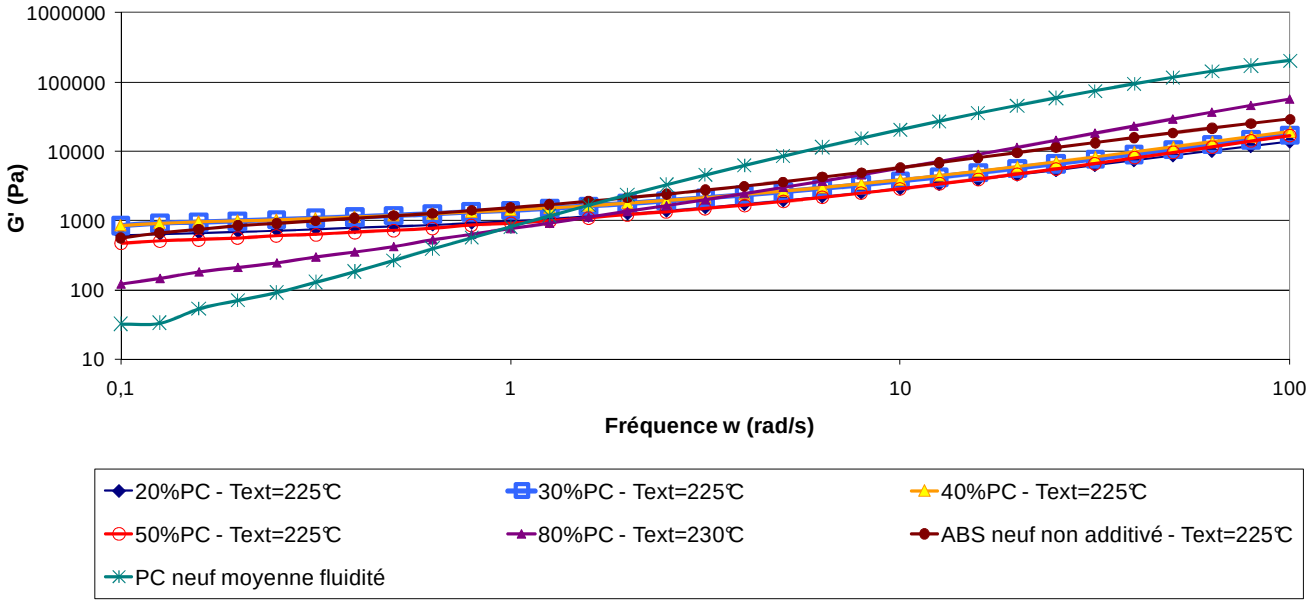


***Figure 127** : Evolution du module élastique G' des mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ en fonction de la fréquence à plusieurs températures*

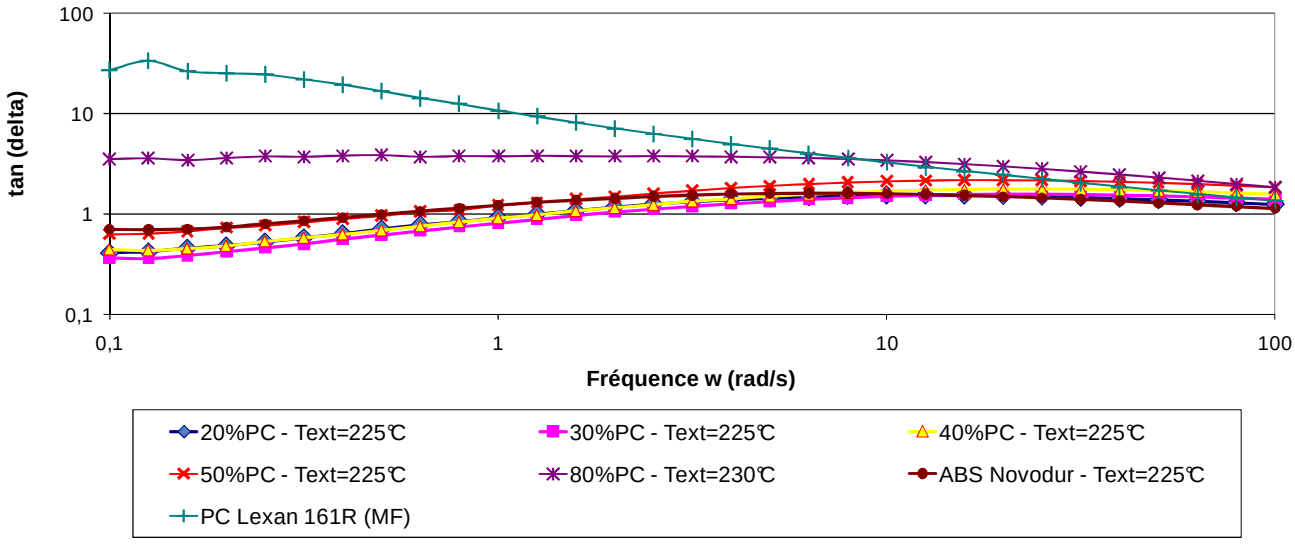


***Figure 128** : tan (δ) des mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ en fonction de la fréquence*

III.3.4.4 Interprétation

Les mélanges ABS / PC majoritaires en ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ (taux ≤ 40%) ont des morphologies nodulaires avec une dispersion des nodules de PC dans la matrice ABS. Ces mélanges ont des résistances au choc inférieures à celle de l'ABS. La résistance au choc des mélanges ABS / PC (50/50) est supérieure à celle des ABS seuls. Ces mélanges ont une morphologie co-continue.

Le comportement rhéologique des mélanges ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ majoritaires en ABS (PC≤ 50%) est régi par le comportement de l'ABS [PHA 00].

Jusqu'à 40% de PC, le comportement rhéologique est régi par l'ABS, et le PC est sous forme de nodules peu déformés, donc si le PC reste sous forme de particules fine, la morphologie est « néfaste » pour atteindre la résilience de l'ABS seul.

Une dispersion irrégulière dans le volume de nodules de PC dans une matrice d'ABS ne semble pas favorable à l'obtention d'une résistance au choc de mélange supérieure à celle de l'ABS. Le renforcement des mélanges de polymères thermoplastiques se fait généralement par l'ajout d'une phase élastomère se trouvant sous forme nodulaire. Or ici, l'ABS et le PC sont des polymères amorphes et rigides.

III.3.5 Influence de la viscosité du PC sur la résilience et la morphologie de mélanges ABS/PC

III.3.5.1 Résistance au choc

La morphologie d'un mélange est influencée par le taux et le rapport des viscosités de ses composants. L'impact de la viscosité du polycarbonate sur les résistances au choc de mélanges ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf (MF ou HF)}}$ est présenté sur la figure 129. Le phénomène observé précédemment avec l'emploi du PC $_{\text{neuf MF}}$ est similaire à celui observé avec l'emploi du PC $_{\text{neuf HF}}$. En effet, les mélanges ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf MF}}$ et ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf HF}}$ à 20% et 30% de PC ont des résistances au choc similaires. Avec un taux de 40% de PC, la résistance au choc du mélange ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf HF}}$ est supérieure à celle du mélange ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf MF}}$.

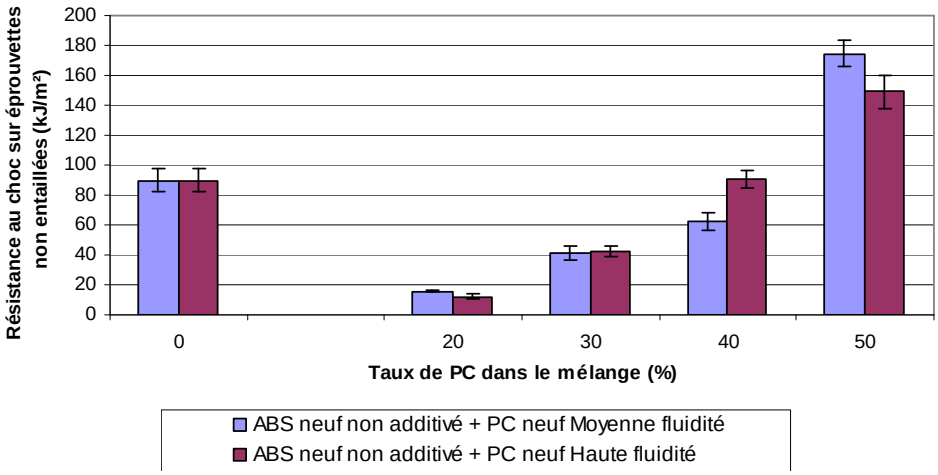


Figure 129** : Influence du type de polycarbonate sur la résistance au choc de mélanges ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf}}$ **(moyenne fluidité ou haute fluidité)

III.3.5.2 Comparaison des morphologies et viscosités des PC

Les morphologies des mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf}$ extrudés à 225°C sont similaires pour des taux de PC variant de 20 à 50 %. Les micrographies sont présentées dans les tableaux 27 et 30. Les mélanges ABS $_{neuf}$ / PC $_{neuf}$ avec un taux de PC variant de 20 à 40% ont une morphologie nodulaire avec une dispersion des nodules de PC dans la matrice ABS. Les mélanges ABS $_{neuf}$ / PC $_{neuf}$ (50/50) présentent une morphologie co-continue.

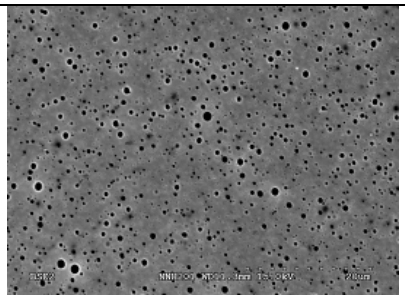
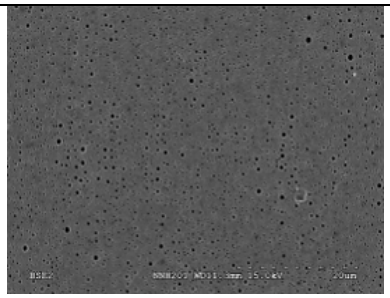
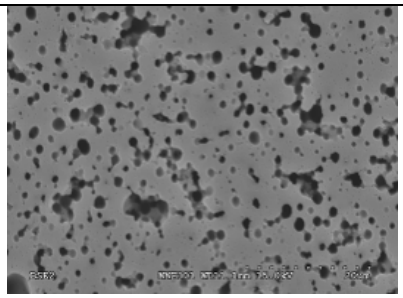
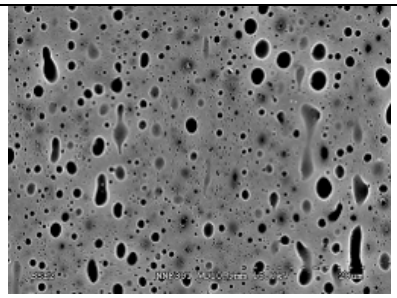
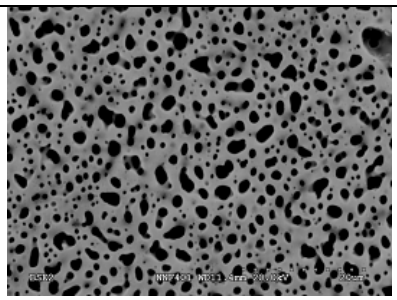
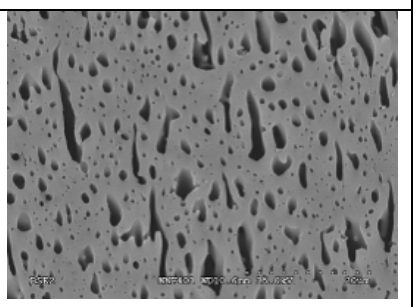
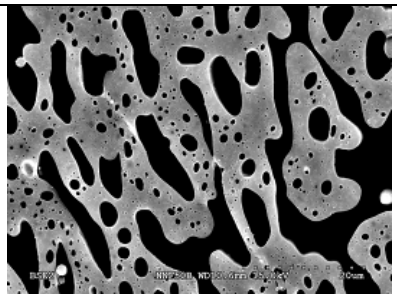
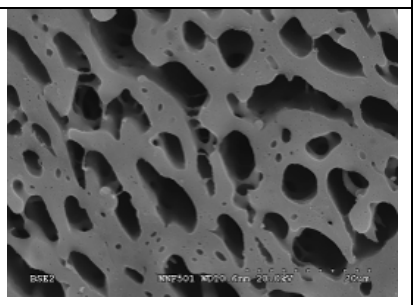
ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ haute\ fluidité}$		
%PC (résilience)	Coupe transversale	Coupe longitudinale
20% (12 kJ/m²)		
30% (42 kJ/m²)		
40% (91 kJ/m²)		
50% (149 kJ/m²)		

Tableau 30 *: Micrographies des mélanges ABS $_{neuf\ non\ additivé}$ / PC $_{neuf\ haute\ fluidité}$*
Echelle : _____ 20 µm

III.3.5.3 Interprétation

Dans le cas de notre étude, la nature des polycarbonates utilisés n'a pas d'influence significative sur la morphologie des mélanges majoritaires en $ABS_{neuf\ non\ additivé}$, dans nos conditions de mise en œuvre. Or, dans la littérature (§ III.2.2.2 et III.2.2.3, figure 87), les auteurs [NAM 99] ont observé une évolution de la morphologie avec la viscosité du PC. Quand les viscosités de l'ABS et du PC se rapprochent, la morphologie s'affine [JIN 98 - NAM 99 – TAN 06].

La fluidité du PC ne semble pas influer sur la résilience des mélanges contenant plus de 60% d'ABS. Nous pouvons ainsi envisager des mélanges ABS / PC majoritaires en ABS avec un PC quelconque. Ceci présente un avantage car le gisement de PC n'est pas très abondant aujourd'hui.

III.3.6 Influence des additifs de l'ABS sur la résilience et la morphologie de mélanges ABS_{neuf}/PC_{neuf}

III.3.6.1 Résistance au choc et présence de FR

Dans le chapitre 2, l'influence des additifs de l'ABS avait été évoquée : la baisse de la résilience de l'$ABS_{additivé\ FR}$ par rapport à l'ABS ne contenant pas de retardateurs de flamme pouvait s'expliquer par la présence des additifs. Les additifs, selon leur nature, ont donc souvent un effet négatif sur la résilience des $ABS_{recyclés}$ en mélanges. Or, tous les $ABS_{recyclés}$ contiennent des additifs.

Nous avons donc étudié l'influence des additifs (retardateurs de flamme, colorants, anti-uv…) de l'ABS sur la résilience des mélanges ABS/PC.

Des mélanges $ABS_{neuf\ non\ additivé}$ / $PC_{neuf\ MF}$ et $ABS_{neuf\ FR}$ / $PC_{neuf\ MF}$ ont été élaborés dans des conditions identiques. Les valeurs de résilience sont présentées sur la figure 130.

Les deux mélanges ABS_{neuf} / $PC_{neuf\ MF}$ (80/20) présentent une résistance au choc inférieure à celle des ABS correspondants.

Mais, contrairement au mélange $ABS_{neuf\ non\ additivé}$ / $PC_{neuf\ MF}$, de 30% à 40% de PC, les mélanges $ABS_{neuf\ FR}$ / $PC_{neuf\ MF}$ possèdent des résistances au choc supérieures à celles de l'$ABS_{neuf\ FR}$. L'additif FR joue donc un rôle.

Les résiliences des mélanges contenant 50% de PC sont toutes supérieures à celles de l'$ABS_{neuf\ FR}$.

Nous pouvons observer sur la figure 131 que la présence de retardateurs de flamme a une influence bénéfique sur la résilience des mélanges ABS/PC majoritaires en ABS en limitant la diminution de la résilience, en comparaison de l'ABS neuf non additivé. Lorsque la teneur en PC devient importante (≥ 40%), la tendance s'inverse.

Malgré la différence de viscosité et des additifs contenus dans les mélanges, on observe une dépendance de la résilience à la présence d'additifs bien que l'évolution globale avec le taux de PC reste la même (existence d'un minimum). Cette dépendance est très nette. Elle se traduit par une augmentation de la résilience, quel que soit le taux de PC. Son origine peut être due à un effet de charge des additifs ou un effet compatibilisant des additifs.

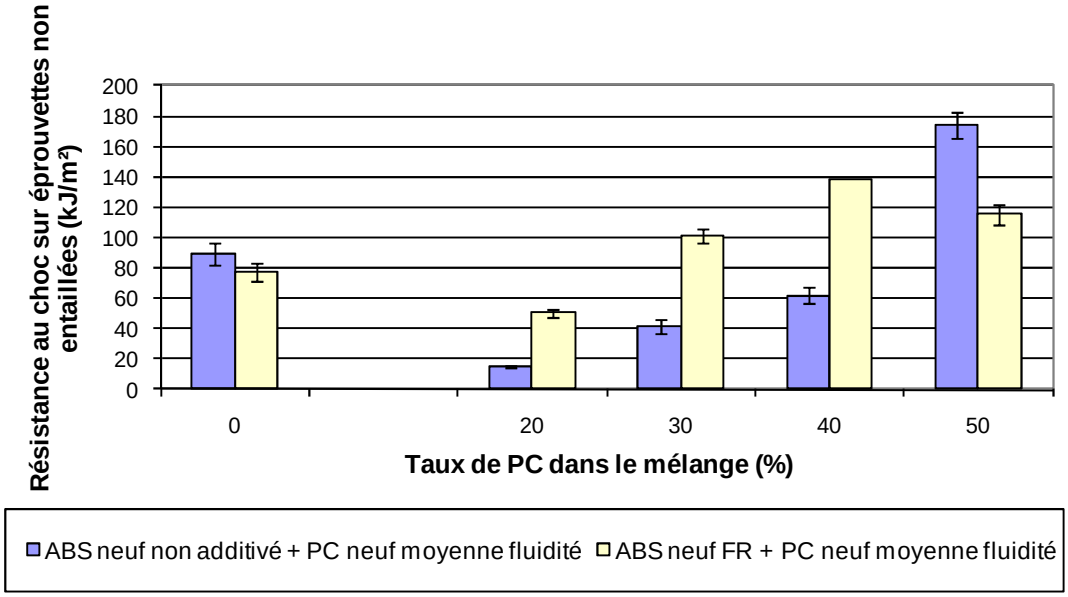


***Figure 130** : Influence du type d'ABS sur la résistance au choc de mélanges ABS $_{neuf}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$*

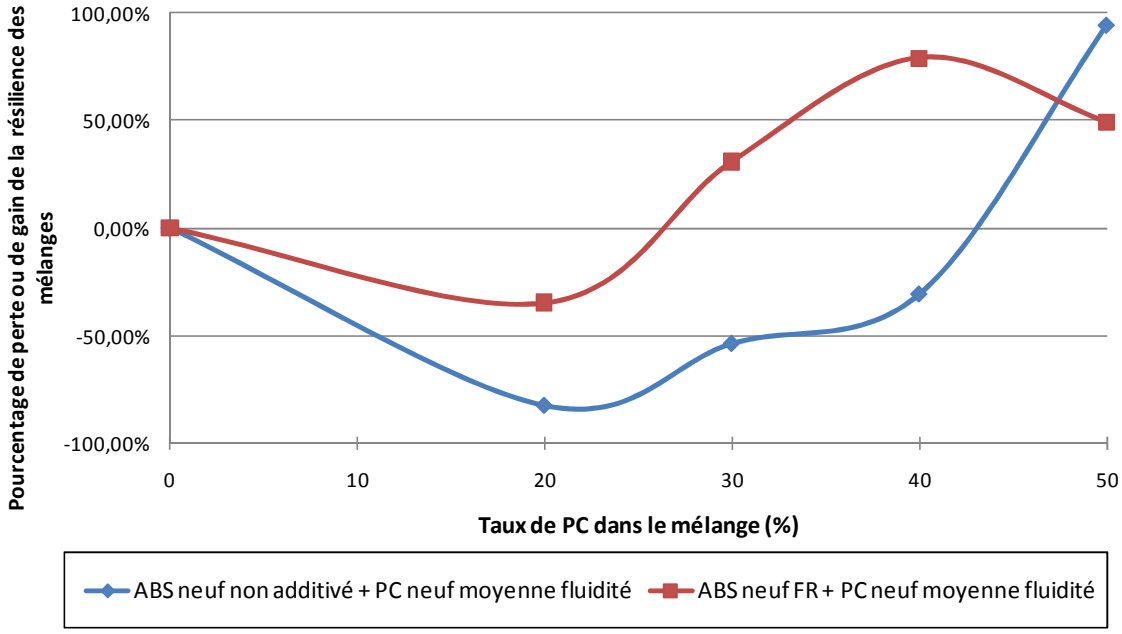


***Figure 131** : Influence du type d'ABS et du taux de PC sur le pourcentage de perte ou de gain de la résilience de mélanges ABS $_{neuf}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$*

III.3.6.2 Morphologie et additifs de l'ABS (FR)

La morphologie des mélanges ABS / PC (80/20) est nodulaire avec des nodules de PC dans la matrice ABS. On remarque que les mélanges majoritaires en ABS et ayant une résistance au choc supérieure à celle de l'ABS correspondant ont une morphologie organisée avec une orientation privilégiée (dans le sens de la longueur de l'éprouvette de choc) de la phase minoritaire (PC). Plus le pourcentage de PC augmente, plus la morphologie tend vers une structure fibrillaire.

Les mélanges ABS $_{neuf\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (50/50) présentent une morphologie co-continue, ce qui est attendu.

Les micrographies sont présentées dans les tableaux 27 et 31.

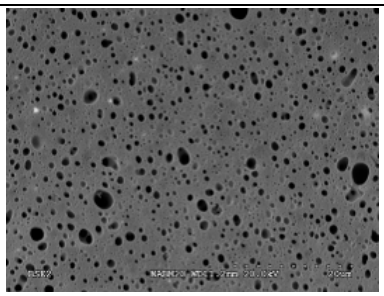
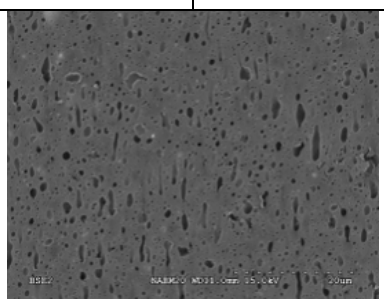
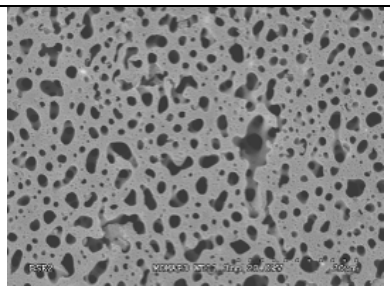
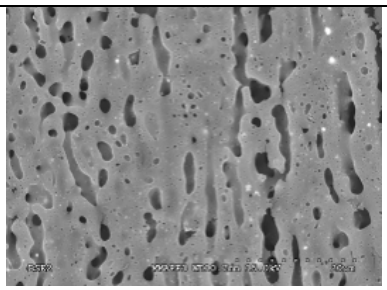
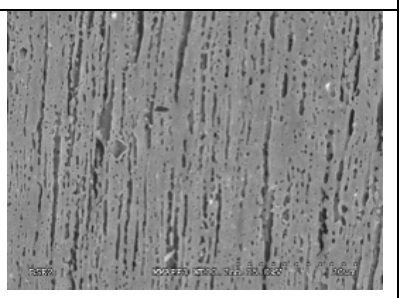
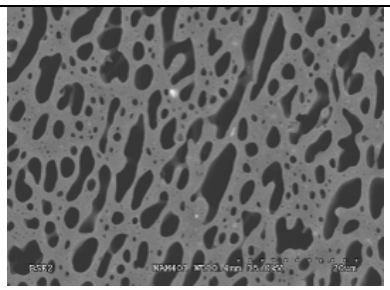
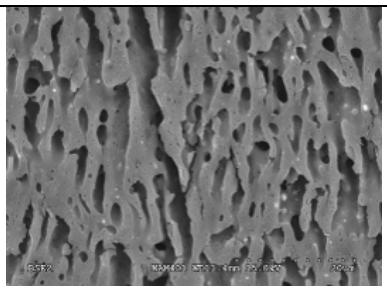
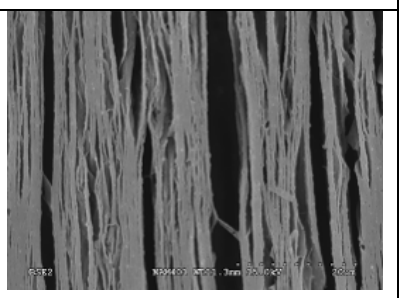
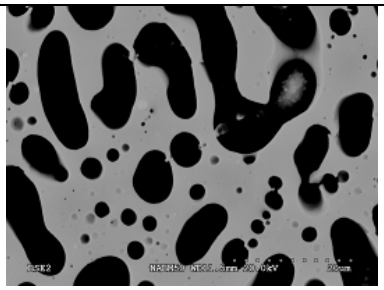
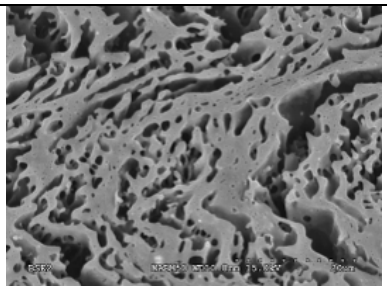
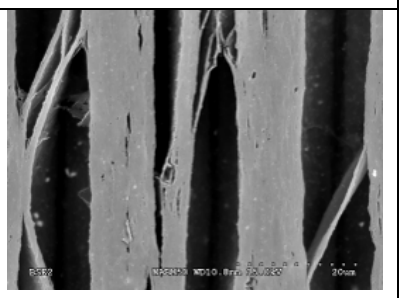
ABS $_{\text{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$			
%PC (résilience)	Coupe transversale	Coupe longitudinale Coeur	Coupe longitudinale Surface
20% (51 kJ/m²)			
30% (101 kJ/m²)			
40% (139 kJ/m²)			
50% (115 kJ/m²)			

***Tableau 31** : Micrographies de mélanges ABS **neuf FR** / PC neuf moyenne fluidité*
Echelle : _____ 20 µm

III.3.6.3 Interprétation

Les différents ABS n'ayant pas les mêmes propriétés rhéologiques, il est difficile de comparer directement les mélanges pour un même pourcentage de PC. En plus de cette différence, nous n'avons pas pu connaître la composition initiale en acrylonitrile, en butadiène et en styrène de chaque ABS. Il est nécessaire de noter que la proportion de retardateurs de flamme est inconnue, mais importante. Cette forte teneur en FR diminue d'autant plus la proportion globale d'ABS dans le mélange, ce qui augmente la quantité globale de PC et peut ainsi expliquer le fait que la morphologie soit plus « facilement » fibrillaire en présence de FR. Cependant, cette étude permet de conclure que pour les mélanges très majoritaires en ABS **neuf FR**, une morphologie tendant vers une structure

fibrillaire semble être nécessaire à l'obtention d'une résilience du mélange ABS/PC supérieure ou égale à celle d'un l'ABS seul. On confirme ici le rôle favorable de morphologies allongées sur la résilience. L'ajout d'additifs pourrait même modifier le point critique et permettre d'obtenir des phases co-continues à faibles taux de PC. Cependant, il est reconnu que la présence de FR dans les mélanges ABS/PC peut être néfaste pour la résilience du mélange. Ceci est valable pour **des taux de PC supérieurs à 40%**, comme l'ont observé Sohn et al. [SOH 03] (figure 104), et que l'on observe aussi ici. Par contre, la présence de FR est favorable aux mélanges ABS/PC à des taux de PC inférieurs à 40%.

III.3.7 Conclusion sur les mélanges ABS $_{neuf}$/PC $_{neuf}$

Des conditions optimisées d'extrusion des mélanges ont été mises en évidence (température). Des méthodes d'observations systématiques des morphologies sont effectuées (taux de PC, sens transversal et longitudinal). Elles montrent la difficulté d'obtenir des mélanges homogènes dans des éprouvettes destinées à la mesure de la résilience (effet cœur-peau, orientation en gradient dans l'épaisseur des éprouvettes, allongement dépendant de la température, du taux de PC et de sa nature, voire des additifs contenus dans l'ABS, du type d'extrusion monovis/bivis).

Ces différences, origines d'hétérogénéités, peuvent souvent faire chuter la résilience ou parfois (cas de fibrilles) l'augmenter.

Les morphologies des mélanges sont donc, en l'absence de compatibilisants spécifiquement ajoutés, souvent difficiles à contrôler.

Si un lien direct entre morphologie et résilience est impossible à démontrer, des tendances émergent. Certains mélanges **majoritaires** en ABS et **additivés** ont une résilience supérieure à celle de l'ABS seul :

- les mélanges présentant une morphologie co-continue ou proche d'une morphologie co-continue ;
- les mélanges ABS / PC majoritaires en ABS **additivés** (taux PC≥30%) ayant une structure orientée et homogène de la phase PC dans la matrice ABS, cette phase pouvant devenir des fibrilles.

La valeur de la résilience, dans notre cas comme dans la littérature, nous semble plus liée à la miscibilité partielle entre les phases, qui dépend du taux initial de PC, et qui, aux faibles taux de PC (≤ 20%), reste toujours la plus faible.

Or, c'est dans cette gamme que se situent les mélanges à recycler (gisement).

L'ajout d'additifs à l'ABS est un paramètre tendant à augmenter la résilience. Un point intéressant semble qu'un additif (inconnu en nature) peut modifier la position du point critique et permettre

d'obtenir des morphologies co-continues (dès 40% de PC).

La nature du polycarbonate (viscosité différente) semble (dans la fenêtre de viscosité observée) peu influencer la résilience des mélanges majoritaires en ABS.

Globalement, on a montré néanmoins que l'ajout de peu de PC (≤ 20%) dans n'importe quel ABS, ne permet pas de retrouver un mélange de même résilience que l'ABS seul.

A des taux plus élevés, ceci est possible mais ne représente pas la composition d'un gisement de DEEE.

III.4 Résultats : études des propriétés de mélanges ABS $_{recyclé}$/PC réalisés par extrusion

Cette partie est consacrée à la réalisation de mélanges à base d'ABS $_{recyclé}$ avec l'ajout de polycarbonate neuf ou recyclé, dans le but de mettre en œuvre des matériaux recyclés ayant des propriétés de résistance au choc plus proches de celles de l'ABS neuf.

Les difficultés de notre travail sont nombreuses et intrinsèques aux matériaux *réels* volontairement choisis : risque de manque de reproductibilité due à des lots différents, dispersion des résultats, réception de matières toujours mélangées, plus ou moins dégradées, méconnaissance de la matière initiale, impossibilité de caractérisations (RMN, IRTF, GPC) physico-chimiques fines, interprétations difficiles car les matériaux ne sont pas *modèles.*

III.4.1 Influence de la qualité de l'ABS $_{recyclé}$ sur les mélanges ABS $_{recyclé}$/PC $_{neuf}$

Les premiers mélanges sont réalisés avec des ABS $_{recyclés}$ et des PC $_{neufs}$ afin d'étudier l'influence d'un ABS recyclé sur des mélanges ABS/PC. Nous allons utiliser un PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ en quantité minoritaire. Les matières recyclées sont issues de DEEE (dans notre cas, des carcasses d'ordinateurs qui nous sont livrées démantelées par ECOMICRO) : ABS $_{recyclé}$, ABS $_{recyclé\ FR}$, ABS $_{recyclé\ HB}$. Les caractéristiques de ces matières ont été présentées dans le chapitre 2. Comme il a été dit au paragraphe III.2.2.2 et dans le chapitre 2, le polybutadiène influence la viscosité de l'ABS, et donc la morphologie de mélanges ABS/PC. Or dans le cas des polymères recyclés, le taux de C=C évolue, donc aurait un rôle sur la morphologie. Du fait des résultats obtenus avec les mélanges ABS $_{neuf\ FR}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$, les mélanges ABS $_{recyclés}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ retenus contiendront de 30 à 40% de PC. De plus, les ABS $_{recyclés}$, de part leur passé et la présence d'additifs, et du fait qu'ils proviennent d'ABS différents, ils seront extrudés à 225°C.

III.4.1.1 Conditions de mise en œuvre

Tous les matériaux utilisés ont été présentés dans le second chapitre. Les mélanges étudiés dans cette partie ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour les matériaux neufs :

- Etuvage séparé à 85°C pour l'ABS et à 110°C pour le PC ;
- Extrusion à 225°C et avec une vitesse de rotation de vis de 60 tr/min ;
- Etuvage du mélange à 85°C ;
- Injection à 210°C.

III.4.1.2 Résistance au choc de mélanges ABS $_{recyclé}$/PC $_{neuf}$

Sachant que la résistance au choc de l'ABS $_{recyclé\ HB}$ est supérieure à celles de l'ABS $_{recyclé\ FR}$, la présence de retardateurs de flamme influe sur les propriétés mécaniques du matériau recyclé. Les additifs semblent dégrader la résistance au choc de l'ABS seul.

Les résistances au choc des mélanges ABS $_{recyclé\ HB}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ sont supérieures à celles des

mélanges ABS $_{\text{recyclé FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$. Mais, les résistances au choc de ces mélanges restent inférieures à celles des ABS correspondants (figure 132). Or, dans le cas des mélanges ABS $_{\text{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf MF}}$, les résiliences sont supérieures à celles des mélanges ABS $_{\text{neuf non additivé}}$ / PC $_{\text{neuf MF}}$. Ces différences de comportement pourraient provenir du fait que les ABS n'ont pas les mêmes comportements rhéologiques et/ou du fait qu'ils ne contiennent pas la même composition en acrylonitrile, butadiène et styrène. Toutefois, ceci reste des hypothèses difficiles à vérifier lorsqu'on travaille avec des matières réelles telles que l'ABS $_{\text{recyclé}}$.

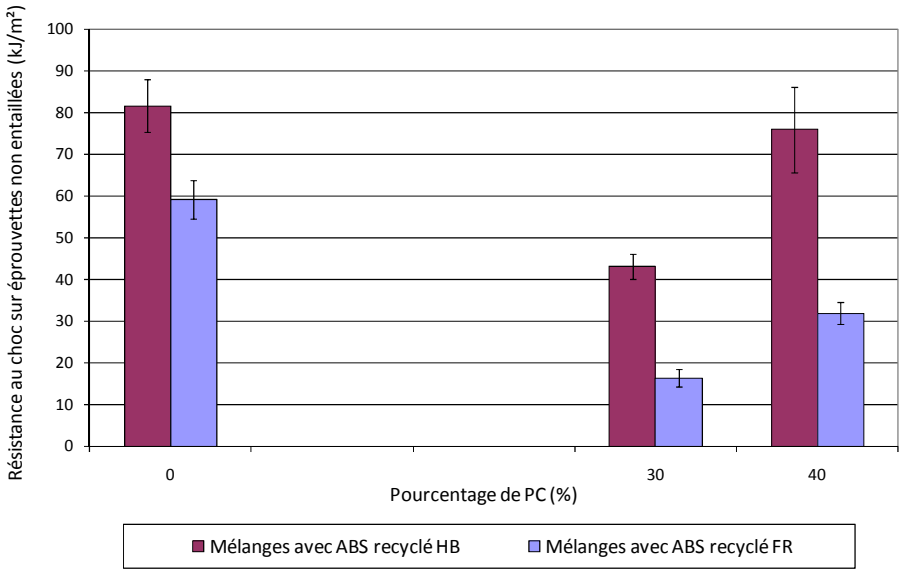


***Figure 132** : Résistance au choc sur éprouvettes non entaillées de mélanges ABS $_{\text{recyclé}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$*

III.4.1.3 Morphologie de mélanges ABS $_{\text{recyclé}}$/PC $_{\text{neuf}}$

Les mélanges à matrice ABS $_{\text{recyclé HB}}$ présentent une morphologie nodulaire (30 et 40% de PC) avec une orientation de la phase PC dans la phase ABS alors que le mélange à matrice ABS $_{\text{recyclé FR}}$ présente une morphologie fibrillaire, voire lamellaire. Les micrographies sont présentées dans les tableaux 32 et 33. Ici, on retrouve la capacité des additifs FR à aider à la stabilisation des morphologies étirées.

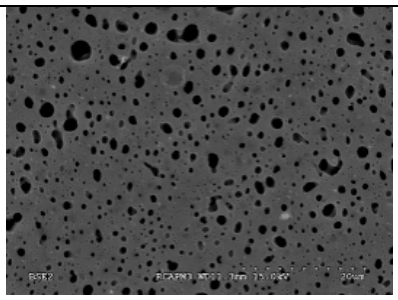
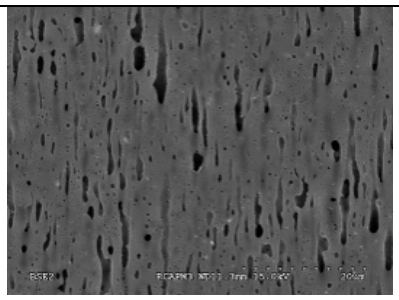
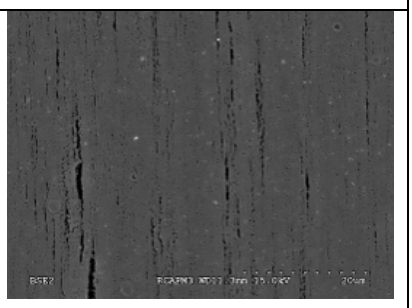
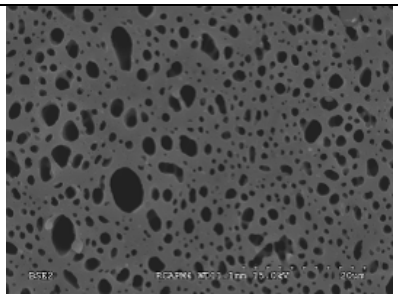
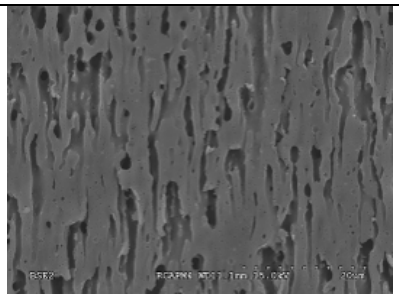
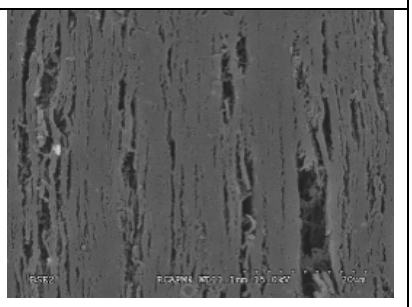
ABS $_{\text{recyclé HB}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$			
%PC (résilience)	Coupe transversale	Coupe Longitudinale Coeur	Coupe Longitudinale Surface
30% (43 kJ/m²)			
40% (76 kJ/m²)			

***Tableau 32** : Micrographies de mélanges ABS $_{\text{recyclé HB}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$*
Echelle : _____ 20 µm

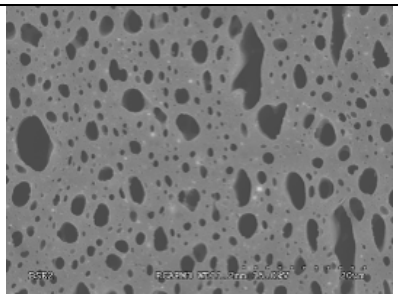
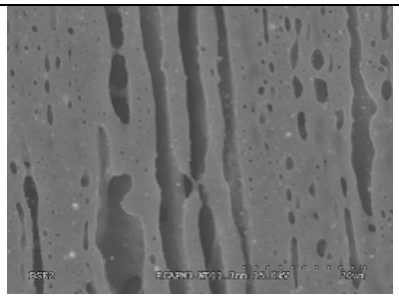
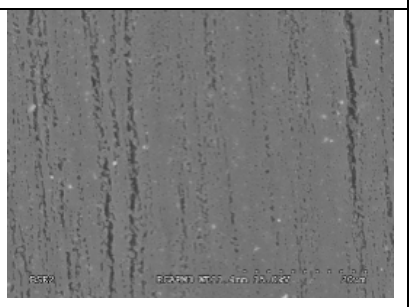
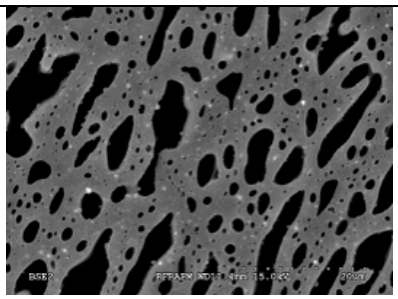
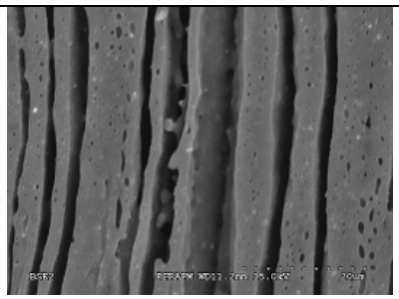
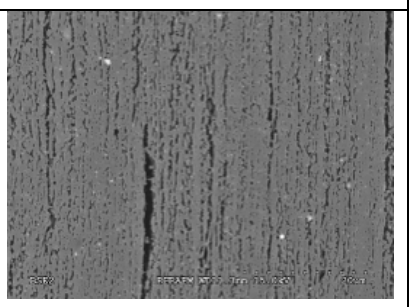
ABS $_{\text{recyclé FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$			
%PC (résilience)	Coupe transversale	Coupe Longitudinale Coeur	Coupe Longitudinale Surface
30% (16 kJ/m²)			
40% (32 kJ/m²)			

***Tableau 33** : Micrographies de mélanges ABS $_{\text{recyclé FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$*
Echelle : _____ 20 µm

III.4.1.4 Interprétation

Comme pour les mélanges ABS $_{neuf}$ / PC $_{neuf}$ majoritaires en ABS, une organisation de la phase minoritaire (PC) dans la matrice (ABS) conduit à une amélioration de la résistance au choc. Toutefois, les résiliences des mélanges contenant de 30% à 40% de PC restent inférieures à celles des ABS $_{recyclés}$ correspondants contrairement aux mélanges ABS $_{neufs\ (additivés\ ou\ FR)}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$. Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par :

- la dégradation des ABS recyclés lors de leur utilisation et donc une fragilisation du matériau,
- une composition en acrylonitrile, butadiène et styrène différente d'un ABS à l'autre,
- la présence d'additifs de nature différente.

La figure 133 présente la viscosité de mélanges ABS $_{recyclé}$/PC $_{neuf\ MF}$ (60/40). La viscosité du mélange à base d'ABS $_{recyclé\ FR}$ est inférieure à celle du mélange à base d'ABS $_{recyclé\ HB}$. Les baisses de la résilience et de la viscosité sont liées à la dégradation du polybutadiène. Comme il a été dit dans la partie bibliographique de ce chapitre, la viscosité du mélange augmente lorsque la teneur en polybutadiène augmente. Dans notre cas, la chute de viscosité des mélanges ABS $_{recyclé\ FR}$/PC $_{neuf\ MF}$ peut s'expliquer par une dégradation du butadiène par les retardateurs de flamme, et donc une baisse du taux d'élastomère.

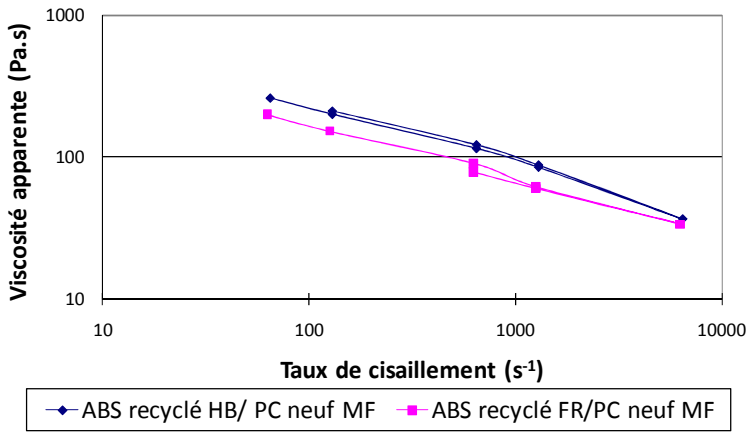


***Figure 133** : Viscosité apparente de mélanges ABS $_{recyclé\ (HB\ ou\ FR)}$/PC $_{neuf\ MF}$ (60/40) à 225°C*

III.4.2 Influence du vieillissement et du recyclage sur la qualité des mélanges recyclés ABS $_{recyclé}$/PC $_{recyclé}$

Afin d'évaluer la qualité de mélanges ABS $_{recyclé}$/PC $_{\mathbf{recyclé}}$, nous avons réalisé ces mélanges à partir des matières recyclées suivantes :

- ABS provenant de DEEE (dans notre cas, des carcasses d'ordinateurs qui nous sont livrées démantelées par ECOMICRO) : ABS $_{recyclé}$.
- PC provenant de la société GMP sous forme de granulés, que l'on désignera dans le texte par « PC $_{recyclé}$ » : PC Blanc contenant 6% de colorant blanc, PC Noir teinté par du noir de carbone.

Les caractéristiques de ces matières ont été présentées dans le chapitre 2.

III.4.2.1 Résistance au choc de mélanges recyclés ABS $_{recyclé}$/PC $_{recyclé}$

Les résistances au choc des mélanges ABS $_{recyclé}$/PC $_{recyclé}$ sont présentées sur la figure 134. La résilience diminue jusqu'à 40% de PC dans le mélange. La résistance au choc du mélange devient supérieure à celle de l'ABS $_{recyclé}$ au-delà de 50% de PC.

Cette tendance est analogue aux mélanges à base d'ABS $_{neufs}$ mais est *amplifiée* (chute de la résilience à des taux de PC plus élevées, et des valeurs de résiliences plus basses).

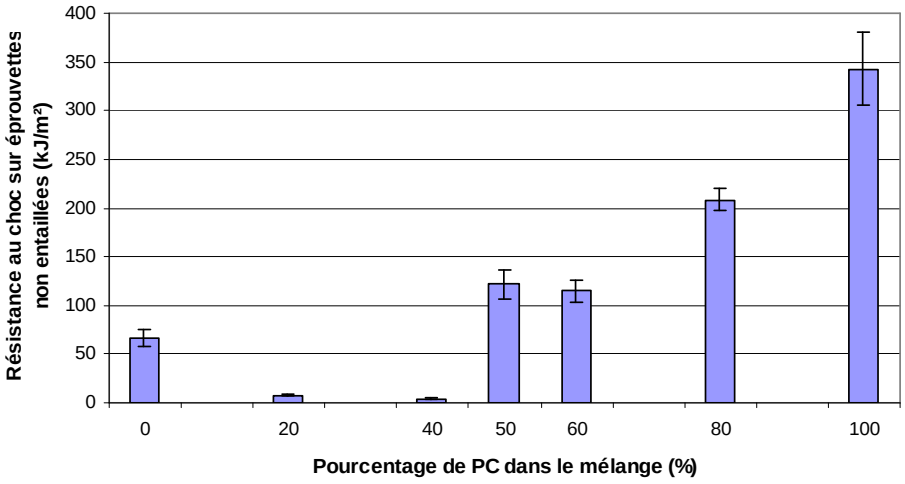


***Figure 134** : Résistance au choc sur éprouvettes non entaillées de mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{recyclé}$ – Influence du taux de PC [MAN 07]*

III.4.2.2 Morphologie de mélanges recyclés ABS $_{recyclé}$/PC $_{recyclé}$

Les mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{recyclé\ noir}$ présentent, comme les mélanges neufs, deux types de morphologies (tableau 34) : (1) des domaines dispersés de la phase minoritaire dans la matrice de la phase majoritaire ; (2) une structure co-continue quand les fractions massiques sont proches de 50%.

III.4.2.3 Interprétation

Les mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{recyclé}$ majoritaires en ABS $_{recyclé}$ ont un comportement similaire aux mélanges ABS $_{recyclés}$ / PC $_{neufs}$, à savoir une baisse importante de la résistance au choc.

La différence se situe au niveau de la composition minimale en PC pour que la résilience des mélanges « réaugmente » : pour les mélanges ABS $_{recyclé}$ /PC $_{neuf}$ ce minimum est aux environs de 30% de PC, alors que pour les mélanges ABS $_{recyclés}$ / PC $_{neufs}$ le minimum est décalé vers 40% de PC.

III.4.3 Conclusion sur les mélanges ABS $_{recyclé}$/PC $_{neuf\ ou\ recyclé}$

Les comportements des mélanges à base d'ABS $_{neufs}$ et ceux à base d'ABS $_{recyclés}$ sont différents. En effet, d'une part l'ABS recyclé est bien plus sensible à la température que l'ABS neuf [ELL 00], la réalisation de mélanges conduit l'ABS à un cycle supplémentaire de température mal supporté par le polybutadiène de l'ABS $_{recyclé}$, ce qui conduit à la dégradation de l'ABS $_{recyclé}$ et à une chute de la résilience. Le taux de PB a plus d'influence sur la résilience du mélange ABS/PC que sur l'ABS à température équivalente [ELL 00]. D'autre part, la présence d'additifs, tels des lubrifiants [ELL 00],

attaquent le PC. Les $ABS_{recyclés}$ sont des mélanges d'ABS de différents grades (taux d'additifs supérieurs et différents). Enfin, les retardateurs de flamme peuvent également attaquer le PC et provoquer une chute de la résilience du mélange [PHA 00]. Les ABS recyclé FR sont un mélange de systèmes de FR qui influence le PC et donc la résilience du PC [ELL 00].

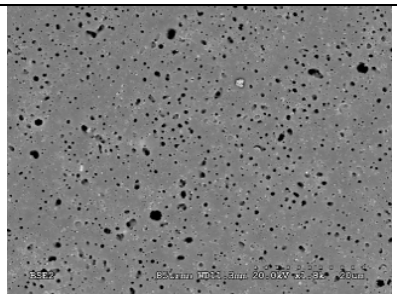
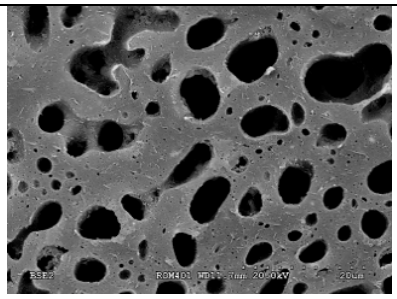
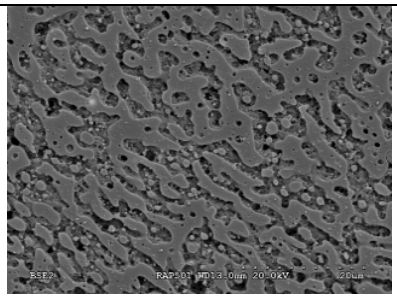
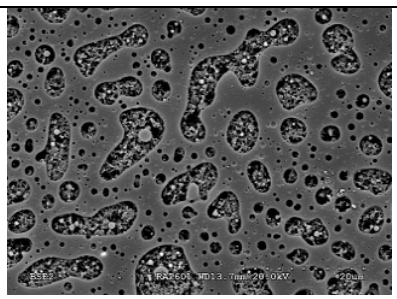
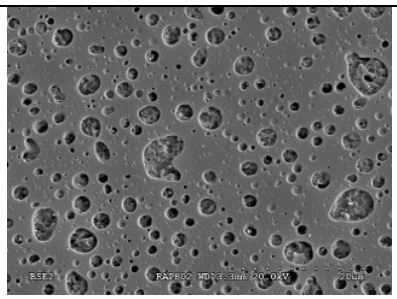
$ABS_{recyclé}$ / $PC_{recyclé}$	
% PC (résilience)	Coupe transversale
20% (8 kJ/m²)	
40% (4 kJ/m²)	
50% (122 kJ/m²)	
60% (115 kJ/m²)	
80% (208 kJ/m²)	

Tableau 34 : *Morphologie de mélanges $ABS_{recyclé}$ / $PC_{recyclé}$ Echelle : ——— 20µm*

III.5 Conclusion du chapitre 3

Une synthèse bibliographique sur les mélanges ABS/PC non compatibilisés a permis de montrer que la résilience de mélanges ABS/PC est supérieure à celle de l'ABS lorsque le PC est en quantité importante (≥50%). Dans la majorité des cas, la résistance au choc a plutôt tendance à diminuer lorsque *peu* de PC est mélangé à l'ABS. On ne peut pas augmenter la résilience avec du PC à faible taux sans compatibilisation. On peut, selon le mélangeage et le choix des PC et ABS (taux d'AN et de polybutadiène), limiter la diminution de la résilience, voire la maintenir quasi constante.

Nos premières études ont été menées sur des mélanges ABS_{neuf} /PC_{neuf} afin de déterminer les paramètres de mise en œuvre et de composition optimaux. Ces paramètres influent sur les propriétés mécaniques et sur la morphologie des mélanges.

L'influence des conditions d'extrusion, et en particulier la nature de la vis d'extrusion et la température, a permis de montrer que :

- une dispersion trop fine et trop importante des nodules de PC dans la matrice ABS conduit à une résilience faible ;
- la température d'extrusion ne doit pas être trop élevée afin de ne pas dégrader l'ABS, mais suffisante pour permettre la mise en œuvre du PC ;
- une température de 240°C semble optimale pour les mélanges ABS_{neuf} / PC_{neuf}, mais afin de ne pas dégrader davantage l'$ABS_{recyclé}$ (et ses additifs), la température d'extrusion est limitée à 225°C.

Les mélanges qui ont une résistance au choc supérieure à celle de l'ABS seul sont :

- les mélanges ABS/PC (50/50) présentant une morphologie co-continue ou proche d'une morphologie co-continue ;
- les mélanges $ABS_{neuf\ FR}$/ PC_{neuf} majoritaires en ABS (taux PC ≥ 30%) ayant une structure fibrillaire.

Concernant les mélanges à base d'$ABS_{recyclé}$, les résiliences des mélanges majoritaires en ABS sont inférieures à celles des $ABS_{recyclé}$ correspondants. Or, pour être en accord avec les gisements des DEEE, nos mélanges ne peuvent contenir que peu de PC

Si les mélanges commerciaux ABS/PC (majoritaire en PC) ne nécessitent pas de compatibilisation [MAJ 00], pour les mélanges contenant peu de PC, la compatibilisation devient nécessaire. Son mécanisme sera néanmoins beaucoup plus complexe si les polymères de départ sont vieillis, plus ou moins dégradés, et contiennent des additifs, des charges et des impuretés de tout type. Nous voulons ainsi envisager la réalisation d'un mélange ABS/PC riche en ABS ayant une résilience supérieure à celle de l'ABS de départ grâce à l'ajout de compatibilisants. Notre choix est de proposer des compatibilisants simples, non toxiques, non réactifs, qui sont incorporables en extrusion monovis.

Chapitre 4

Compatibilisation organique et nanocharges minérales

Ce chapitre présente, dans une première partie, une étude bibliographique sur la compatibilisation organique des mélanges ABS / PC et les résultats obtenus sur les mélanges $ABS_{recyclé}$ / PC_{neuf} compatibilisés. La seconde partie traite de l'ajout de nanocharges minérales dans les mélanges ABS / PC par un rappel bibliographique sur les montmorillonites et une présentation des résultats obtenus en présence de ces nanocharges. Les mélanges obtenus sont caractérisés par des essais de choc Charpy, des essais de traction et par une étude morphologique.

IV.1 Comment augmenter la résilience d'un polymère ou d'un mélange de polymères par l'ajout d'un additif ?

Outre l'objectif de valoriser des polymères recyclés, les mélanges de polymères peuvent être considérés comme des polymères renforcés dans lesquels est dispersée une phase « renforçante ».

IV.1.1 Introduction d'élastomères

Au cours des quarante dernières années, l'introduction d'élastomères dans un polymère thermoplastique amorphe ou mélanges de polymères a fait l'objet de nombreuses études théoriques et expérimentales qui ont permis d'identifier le renforcement comme la combinaison de deux phénomènes : la cavitation des particules et la déformation plastique de la matrice [BUC 00 – WIP 86].

IV.1.1.1 Cavitation de particules d'élastomères

Le comportement à la rupture des polymères thermoplastiques renforcés avec des particules d'élastomères est complexe et varie avec la composition, la morphologie et les conditions d'essais.

La formation de *cavités* dans la phase élastomère se produit dans les polymères renforcés pour réagir à une contrainte. La cavitation est caractéristique de la plupart des polymères renforcés au choc. Ce phénomène peut être très bénéfique pour la résistance au choc du matériau : il permet de modifier l'état de contrainte dans la matrice au voisinage des cavités, de faciliter ainsi une plastification étendue de la matrice et donc de diminuer la résistance à la déformation du polymère. Les particules d'élastomères déformées stabilisent les régions hautement déformées du polymère [BUC 00].

IV.1.1.2 Comportement de la matrice

Le renforcement des polymères est la principale application des alliages de polymères. Pour les alliages à matrice rigide, dans laquelle sont dispersées des particules d'élastomères, le renforcement procède, dans la phase initiale de la rupture, de deux mécanismes qui ne concernent, pour ce qui est de la déformation et de l'absorption d'énergie, que la matrice [BUC 00 – WIP 86] :

- la formation d'une multitude de craquelures ;
- la formation de bandes de cisaillement.

Les craquelures sont des cavités aplaties dont les lèvres, séparées par une distance de l'ordre du micromètre, sont reliées par la matrice à l'état fibrillaire [WIP 86].

Les bandes de cisaillement sont des régions très localisées, planes, de faible épaisseur, mais de grande surface, dans lesquelles le matériau a subi de fortes déformations par écoulement des chaînes macromoléculaires [WIP 86].

Dans de nombreux cas, et particulièrement pour les mélanges, les deux mécanismes de déformation coexistent. L'origine de la déformation est toujours une hétérogénéité [BUC 00 – WIP 86].

Pour les milieux qui nous intéressent, les particules d'élastomères jouent le rôle d'hétérogénéités. Lors de l'application d'un champ de contrainte (choc, traction, flexion), il se produit une concentration de contraintes à l'interface élastomère-thermoplastique. Ainsi, les nodules permettent de multiplier les sites amorceurs de déformations (craquelures et bandes de cisaillement) [WIT 86].

L'amorçage de craquelures multiples et/ou de bandes de cisaillement, puis leur déformation, consomment de l'énergie qui fait ensuite défaut à l'énergie nécessaire pour amener le polymère à la fracture, par rupture fragile dans le cas des craquelures, par rupture ductile dans le cas des bandes de cisaillement [WIP 86].

Les craquelures générées par des défauts sont constituées d'une alternance de fibrilles de polymères très orientées dans le sens de la contrainte et de microvides. Le nombre de ces craquelures est augmenté grâce aux défauts constitués par les nodules d'élastomères. A l'extrémité des craquelures, une grande quantité d'énergie élastique est libérée. Si cette dernière est supérieure à la quantité d'énergie nécessaire pour créer une nouvelle surface de craquelures, la craquelure se propage et se transforme en fissure. On assiste à une augmentation du volume de vide. La propagation des craquelures s'effectue perpendiculairement au champ de contraintes [WIT 86].

Les bandes de cisaillement se produisent souvent dans le cas de polymères ductiles et seront également intensifiées par les défauts liées à la dispersion du mélange. Dans ce cas, on assiste à un écoulement plastique sans variation de volume [WIT 86].

A ces processus, s'ajoutent deux mécanismes qui vont dans le sens du renforcement [WIP 86] :

- l'arrêt de la propagation des craquelures par collision avec des bandes de cisaillement,
- l'arrêt de la propagation des craquelures par collision avec des particules élastomères.

Ainsi, les particules d'élastomères peuvent jouer le double rôle de sites d'initiation (à cause de la forte concentration de contraintes autour de celles-ci), mais aussi d'arrêt des craquelures (à condition que l'adhésion soit suffisante à l'interface). La multiplication des craquelures entre nodules

conduit à une forte absorption d'énergie par le matériau, au sein duquel un endommagement important de la matrice peut se développer sans pour autant conduire à la rupture. L'ajout d'élastomères permet dans ce cas de passer d'un mode de rupture fragile à une rupture ductile où interviennent de nombreuses craquelures et bandes de cisaillement.

Les nodules d'élastomères aident ainsi à stabiliser le craquelage ou à confiner le cisaillement en retardant l'apparition de la fissure catastrophique.

IV.1.1.3 Exemples de polymères thermoplastiques renforcés par des élastomères

Il est nécessaire d'avoir une bonne compatibilité entre l'élastomère et l'autre polymère. L'élastomère permet d'abaisser la température de transition ductile-fragile, ce qui est intéressant pour la tenue au choc aux basses températures. Les polymères renforcés avec des élastomères sont des mélanges hétérogènes, la finesse des particules d'élastomère et l'adhérence entre les deux constituants jouant un rôle essentiel sur le renforcement des mélanges [ALL 86].

Il existe de très nombreux mélanges intégrant un élastomère : PA + élastomère, PS + élastomère, ABS, PVC, PP [ALL 86]...

La qualité des mélanges réalisés par incorporation de ces élastomères dans une matrice polyamide, en particulier leur résistance au choc, dépend aussi d'un très grand nombre d'autres paramètres : les caractéristiques de l'élastomère (T_g, taux de cristallinité, réticulation,…), la qualité interface/élastomère, les moyens de mise en œuvre [ALL 86]. Une taille optimale des particules élastomères est souvent observée aux alentours de 0,2-0,3 µm [BUC 00].

L'augmentation de la résistance au choc du PVC est couramment obtenue au cours de l'étape de mise en œuvre, à l'état fondu, par mélange avec des élastomères. Par exemple, les deux types d'élastomères les plus fréquemment utilisés en tant que modifiant de « choc » dans le PVC pour des applications de résistance aux intempéries, telles que les volets et les profilés fenêtre, sont [ROZ 86] :

- le polyéthylène chloré (polymère non réticulé, partiellement compatible avec le PVC) ;
- des copolymères d'ester acrylique (polymère réticulé, rendu compatible avec le PVC par ajout ou greffage d'une phase compatible avec le PVC)

Le PS mélangé à un élastomère est un alliage répandu. Si l'élastomère le plus courant est le polybutadiène, il peut également être renforcé par du polyisoprène (PI). Les particules d'élastomère sont formées au cours de la polymérisation du styrène, pendant laquelle une séparation de phases a lieu [RIE 86 – WIT 86]. Ce mélange est connu sous le nom de *PS choc*. L'ABS est renforcé de la même façon, comme il a été vu dans le chapitre 2. Le PS choc (matrice fragile) répond lors du choc essentiellement par craquelures. L'arrêt des craquelures a lieu lors de leur rencontre avec un nodule. Ici, une taille optimale des nodules est mentionnée autour de 1-2 µm [BUC 00 – WIT 86].

Pour les mélanges PS choc-PPO (une matrice de type ductile, comme l'ABS), les deux mécanismes coexistent. L'arrêt des craquelures se fera lors de la rencontre avec une bande de cisaillement. Une taille optimale des nodules est donnée autour de 1-1,2 µm [WIT 86].

Ainsi, les polymères renforcés par des particules d'élastomères répondent en fonction de la nature de la matrice à une contrainte par des bandes de cisaillement et/ou une multitude de craquelures. La taille optimale des nodules d'élastomère dépend elle aussi de la matrice.

IV.1.2 Introduction de particules « core-shell »

Les « core-shell » sont des particules non miscibles introduites dans des polymères ou mélanges de polymères en tant que modificateur de choc. Une distinction doit être faite entre les particules *core-shell* et d'autres types de modificateur de choc, tels que les élastomères : leur taille est figée pendant le processus de synthèse et reste stable après leur dispersion dans une matrice, alors que la taille de polymères linéaires dispersés après mélangeage dépend des conditions de mise en œuvre et d'une possible séparation de phases [CRU 00].

Les particules *core-shell* sont souvent constituées d'un cœur élastomère réticulé, entouré par une « écorce » rigide greffée au cœur (figure 135). Les élastomères utilisés pour le cœur sont le polyacrylate de butyle ou le polybutadiène, en général copolymérisés avec le styrène. La couche extérieure peut être à base de PMMA ou de SAN selon la matrice à renforcer [CRU 00].

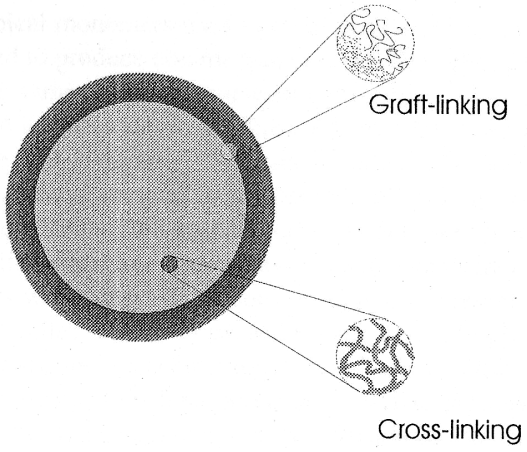


***Figure 135** : Structure d'une particule « core-shell » [CRU 00]*

L'efficacité des particules *core-shell* pour le renforcement au choc est déterminée par l'adhésion avec la matrice dans laquelle elles sont dispersées. La composition de la couche extérieure est déterminée en fonction de cela. Par exemple, quand la couche extérieure de la particule est composée de PMMA, ce type de core-shell est employé avec du PVC, complètement miscible avec le PMMA, ou avec le PC, partiellement miscible avec le PMMA. Cette même particule ne sera pas efficace pour renforcer le PET, immiscible avec le PMMA [CRU 00].

IV.1.3 Introduction de compatibilisants organiques

IV.1.3.1 Définition

La miscibilité des polymères dépend de leur masse molaire et de leurs interactions. D'un point de vue thermodynamique, une condition nécessaire mais non suffisante à cette miscibilité est que l'enthalpie libre du mélange ΔG_m soit négative [UTR 89].

La plupart des polymères ne sont pas jamais totalement miscibles : ils sont soit partiellement miscibles, soit immiscibles. Il en résulte une séparation de phases. Ces mélanges ont des propriétés mécaniques inférieures à celles de leurs composants, et leur morphologie dépend fortement de leur mise en œuvre.

La première cause d'un tel comportement est l'interaction défavorable entre les polymères. Une interaction défavorable entraîne une tension interfaciale importante à l'état fondu et donc une adhésion interfaciale faible à l'état solide. Ces deux phénomènes peuvent être responsables des mauvaises propriétés mécaniques du mélange. Afin de remédier à ces problèmes, la compatibilisation se révèle souvent être une solution [MAJ 00].

Le compatibilisant est une molécule capable de se localiser à l'interface en étant miscible, par sa structure (dibloc, amphiphile) avec au moins un des polymères substrats. Le but est de réduire la tension interfaciale aux interfaces et d'améliorer l'adhésion entre les phases. Un compatibilisant est aussi appelé agent tensio-actif, agent d'interface ou émulsifiant. En conséquence, une dispersion stable et reproductible mène à une morphologie et à des propriétés désirées [UTR 89].

La compatibilisation peut être obtenue par [UTR 89 – MAJ 00] :

- addition de polymères (linéaires, greffés, blocs…) ;
- réaction *in-situ* du mélange pour créer soit des copolymères soit des polymères réactifs ;
- modification des homopolymères (incorporation de groupe acide-base, de groupe hydrogène,…).

La façon la plus commune pour renforcer l'interface polymère-polymère est de placer ou de synthétiser un copolymère bloc ou greffé à l'interface, afin qu'un des deux types de chaînes blocs ou greffées puisse se mélanger avec chacun des deux polymères substrats. Du moment que les chaînes du copolymère sont assez longues pour s'enchevêtrer avec les polymères substrats, le copolymère améliore les propriétés mécaniques et renforce l'interface [BRO 00].

IV.1.3.2 Morphologie et compatibilisants

L'une des raisons principales d'introduire des copolymères dans des mélanges de polymères est de contrôler la morphologie. La morphologie des mélanges traduit l'équilibre final entre la rupture des gouttes et leur coalescence à la fin de la mise en œuvre. La taille de la particule d'une phase

dispersée est souvent reliée au nombre capillaire C_a et au rapport des viscosités η_r des thermoplastiques du mélange (chapitre 3).

La compatibilisation déplace l'équilibre entre la rupture des gouttes et leur coalescence en baissant la force interfaciale. Ceci permet de produire des particules de la phase dispersée de taille plus petite. La probabilité de coalescence augmente avec la concentration de particules ; ainsi, la taille des particules est censée augmenter quand la concentration de la phase minoritaire augmente. L'utilisation de compatibilisants peut efficacement stabiliser la morphologie [BRO 00 – MAJ 00].

Dans les interfaces faisant intervenir un copolymère diblocs, le copolymère est organisé à l'interface de telle façon qu'un bloc est mélangé avec un homopolymère thermoplastique et que l'autre bloc est mélangé avec l'autre homopolymère thermoplastique.

Trois types de situations peuvent être rencontrés (figure 136) [BRO 00 – MAJ 00] :

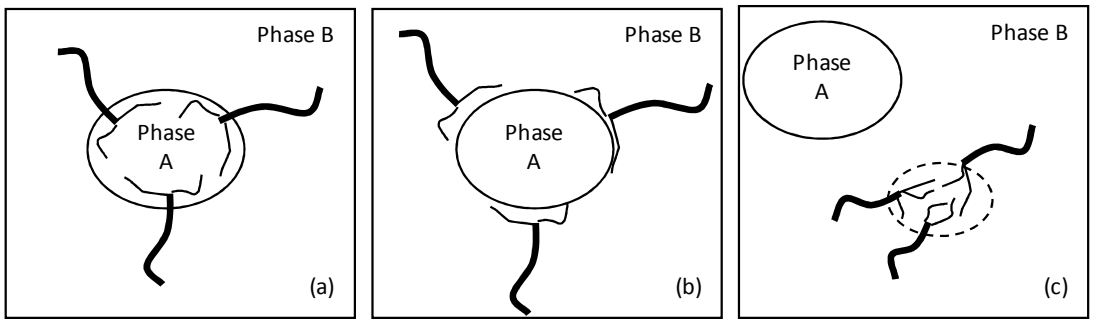


***Figure 136** : Comportements possibles d'un compatibilisant polymères à blocs dans un mélange de polymères*

(a) Le compatibilisant est miscible avec la phase A. Il peut, dans un premier temps, résider dans la phase A, avec parfois en cas de réactivité d'un bloc, la formation de liens chimiques entre les groupes fonctionnels et la phase B à l'interface. Cette situation est la plus efficace pour diminuer la taille des domaines de la phase A par une baisse de la tension interfaciale et une augmentation de la stabilisation stérique (figure 136 a).

(b) Le compatibilisant réside à l'interface de la phase A car il y a une certaine affinité thermodynamique avec cette phase, mais pas assez pour être miscible avec elle. On peut s'attendre à une certaine réduction des tailles des domaines de la phase A (figure 136 b).

(c) Le compatibilisant est moins attiré par la phase A, et réside donc dans la phase B loin de l'interface A-B. De cette situation il ne résulte aucun renforcement de l'interface phase A-phase B. Le compatibilisant n'aura alors pas de contrôle sur la morphologie comme dans les deux cas précédents. Cependant, la formation d'agrégats modifiera la viscosité de la matrice, ce qui entraînera une modification de la morphologie (figure 136 c).

Ainsi, les interactions physiques et physico-chimiques entre phases déterminent la taille de la zone interfaciale disponible pour des réactions éventuelles, et ainsi affecte la morphologie finale du mélange.

IV.1.3.3 Propriétés mécaniques et compatibilisants

Les propriétés mécaniques de mélanges de polymères sont fortement influencées par les interfaces entre les différentes phases. La ténacité des matériaux polymères est notamment due aux enchevêtrements ou à la réticulation des chaînes. La principale résistance à la propagation de fissures provient de l'énergie dissipée dans la déformation inélastique autour de la fissure. Cette déformation est déclenchée par les fortes contraintes supportées par les chaînes en fond de fissure [BRO 00].

Dans les polymères non réticulés, les chaînes en fond de fissure qui ne sont pas enchevêtrées des deux côtés de l'interface se dégagent souvent facilement, initiant une faible déformation inélastique et ne contribuant presque pas à la ténacité. Quand une fissure se propage dans un matériau polymère, les chaînes de polymères qui couvrent le plan de fissure doivent se casser ou s'extraire. Pour les systèmes de très faibles ténacités, l'énergie impliquée dans la rupture ou le dégagement des chaînes peut représenter une fraction majeure de l'énergie totale dissipée pendant la propagation de la fissure. Pour les systèmes plus résistants à la propagation de fissure, la majorité de l'énergie est dissipée dans la formation et la croissance d'une craquelure primaire en fond de fissure. Par contre, la propagation de fissures dans un système réticulé implique inévitablement la scission des chaînes. La plupart des polymères semi-cristallins ou amorphes rompent par craquelures.

Quand la quantité de copolymères à l'interface augmente et dépasse une concentration critique, la résistance de l'interface tend à diminuer, le copolymère formant des couches à l'interface. Par exemple, dans un système PMMA-PPO, si l'interface est renforcée par le copolymère PS-PMMA, elle contient des lamelles internes de PS. En raison du faible taux d'enchevêtrement du PS, ces lamelles tendent à rompre sous une faible contrainte, affaiblissant ainsi l'interface [BRO 00].

IV.2 Bibliographie sur la compatibilisation organique de mélanges ABS / PC

IV.2.1 Bibliographie sur la compatibilisation de mélanges ABS $_{neuf}$ / PC $_{neuf}$

En raison des bonnes interactions thermodynamiques entre le PC et la matrice SAN de l'ABS, et dans la gamme des fortes proportions de PC, les mélanges commerciaux n'ont pas besoin de compatibilisants [MAJ 00]. Cependant, la morphologie de ces mélanges est instable, et les domaines d'ABS peuvent devenir grossiers lors de la mise en œuvre, amenant une détérioration des propriétés. L'emploi de compatibilisants permet une stabilisation de la morphologie [MAJ 00].

IV.2.1.1 Résistance au choc et stabilisants des mélanges ABS/PC

Les compatibilisants sont utilisés à des taux faibles pour améliorer la résistance au choc des mélanges ABS / PC [JIN 98 – CHI 96 – TJO 00]. Certaines propriétés mécaniques, comme le module d'élasticité, peuvent être légèrement diminuées par l'ajout de compatibilisants [TJO 00 – TAS 04].

Différents compatibilisants ou copolymères ont été utilisés :

- un homopolymère : PMMA (polyméthyle-méthacrylate) [RYB 08 – LIU 99]
- un copolymère *core-shell* : MBS (méthyle-méthacrylate-butadiène-styrène) [CHI 96 – LIU 99]
- un copolymère : SBS (styrène-butadiène-styrène) [TAS 04]
- des copolymères greffés : SAN-amine [WIL 99], ABS-g-MA (anhydride maléique (MA) greffé à l'ABS) [BAL 98], PP-g-MA (MA greffé au polypropylène) greffé à l'ABS (ABS/MA-g-PP=95/5 en poids) [TJO 00]
- un oligomère réactif : résine époxy solide [TJO 00]

Le choix des compatibilisants se fait en fonction de son affinité avec l'ABS et/ou le PC, ou bien en fonction d'une réaction chimique possible lors du mélange. Ainsi, parmi les compatibilisants cités, le polyméthylméthacrylate est compatible avec le PC et totalement miscible avec le SAN pour des teneurs en acrylonitrile comprises entre 9 et 33% [CHE 92 – CRU 00 – MER 00 – UTR 89]. L'acrylonitrile et l'anhydride maléïque (MA) ont une bonne affinité. De plus, une réaction chimique entre le groupe anhydride du MA et le groupement OH du polycarbonate peut avoir lieu [MER 00 – TJO 00].

IV.2.1.1.1 Compatibilisant polyméthylméthacrylate

Jin et al. [JIN 98] ont utilisé du PMMA pour compatibiliser des mélanges ABS / PC (70/30). Ils les ont réalisé dans une extrudeuse bivis corotatives, avec une rampe de température de 240-270°C à 300 tr/min. L'injection des éprouvettes de choc a été faite à une température similaire à celle de l'extrusion.

Ils ont observé une augmentation de la résilience d'éprouvettes entaillées avec l'ajout de PMMA tant que son pourcentage reste inférieur à 3 % (figure 137). Au-delà de 7% de PMMA, la résilience du mélange chute car le PMMA subit une séparation de phase et ne joue plus le rôle de compatibilisant. Rybnicek et al. [RYB 08] ont étudié le comportement à la rupture de mélanges ABS / PC (25/75) contenant du PMMA. Les éprouvettes des mélanges ayant 5% de PMMA rompent de façon ductile. La moitié de celles contenant 10% de PMMA a une rupture fragile, l'autre moitié une rupture ductile. Au-delà de 10% de PMMA, la rupture est toujours fragile. La transition ductile-fragile apparaît lorsqu'à partir d'une certaine quantité de PMMA, une phase riche en PMMA se sépare. Cette phase agit comme des hétérogénéités et fragilise le mélange.

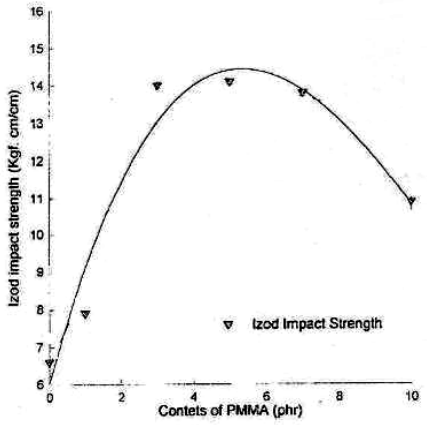


***Figure 137** : Résistance au choc Izod de mélanges ABS / PC (70/30) compatibilisés avec du PMMA [JIN 98]*

IV.2.1.1.2 Compatibilisants contenant du styrène

Cheng et al. [CHE 92] ont étudié l'effet du MBS sur différents mélanges contenant du PC, en particulier des mélanges PC / SAN / MBS (60/30/10), le SAN contenant différents taux d'acrylonitrile (14,7%, 25% et 34%). Ils ont remarqué que les propriétés en traction des mélanges sont légèrement affectées par la présence de MBS, mais que la résistance au choc du mélange est nettement améliorée par rapport aux mélanges binaires PC / SAN.

Il faut noter que, outre sa fonction de compatibilisant, le MBS est un renforçant au choc connu, au même titre que des particules d'élastomères. Il se présente sous forme de particules « core-shell » partiellement miscibles aux phases et capables de s'y disperser à une échelle submicronique. En général, le « cœur » est à base d'élastomère butadiène et est réticulé, alors que l'« écorce » est un ensemble de chaînes greffées qui interagissent avec la matrice [CRU 00 – MAJ 00].

La résilience du mélange ABS / PC (80/20) étudié par Liu et al. [LIU 99] est augmentée par l'ajout de 5% MBS. Elle passe de 6,42 kJ/m² (sans compatibilisant) à 11,6 kJ/m² (la résistance au choc de l'ABS seul étant de 11,3 kJ/m²). On observe une amélioration bien plus importante dans le cas où l'on ajoute à l'ABS un mélange ABS / PC et du MBS (on passe de 11,3 kJ/m² pour l'ABS à 17,5 kJ/m² pour le mélange ternaire final). D'un autre côté, Chiang et al. [CHI 96] ont étudié l'influence du MBS sur des

mélanges ABS / PC (20/80) contenant des retardateurs de flamme. L'ajout de MBS entre 1 et 5 % augmente la résilience du mélange de façon significative.

Tous les auteurs ont effectué leurs essais de résistance au choc (Charpy ou Izod) sur des éprouvettes entaillées. Afin d'obtenir leurs mélanges, Liu et al. [LIU 99] ont utilisé une extrudeuse bivis corotatives à 240°C et à 200 tr/min, Chiang et al. [CHI 96] une extrudeuse bivis à 240°C et à 110 tr/min, et Cheng et al. [CHE 92] une extrudeuse monovis à 270°C.

Le tableau 35 récapitule les différents résultats de résilience de mélanges compatibilisés avec du MBS.

Auteurs	Matériaux	Type Essais	Résilience
[LIU 99]	ABS	Choc Charpy Entaillé (kJ/m²)	11,3
	ABS/PC (80/20)		6,42
	ABS/PC (80/20) + 5% MBS		11,6
[CHI 96]	PC/ABS (80/20)	Choc Izod entaillé (J/m)	62,7
	PC/ABS (80/20) + 1% MBS		67,6
	PC/ABS (80/20) + 3% MBS		470,4
	PC/ABS (80/20) + 5% MBS		519,4
[CHE 92]	PC	Choc Izod entaillé (J/m)	940
	PC/MBS (70/30)		352
	PC/SAN14,7 (70/30)		59
	PC/SAN25 (70/30)		64
	PC/SAN34 (70/30)		48
	PC/SAN14,7/MBS (60/30/10)		390
	PC/SAN25/MBS (60/30/10)		464
	PC/SAN34/MBS (60/30/10)		368

***Tableau 35** : Résistances au choc de mélanges compatibilisés avec du MBS [LIU 99 - CHI 96 - CHE 92]*

Tasdemir [TAS 04] a étudié l'influence du SBS et a également remarqué une augmentation de la résilience qui passe de 11,50 kJ/m² à 18,23 kJ/m² avec l'ajout de 10% de SBS au mélange ABS / PC (70/30). La résilience et la ténacité de mélanges ABS / PC (30/70) sont améliorées avec l'ajout de 1% de SAN-greffé amine [WIL 99]. Ce compatibilisant est miscible avec le SAN de l'ABS et réagit avec le PC.

IV.2.1.1.3 Compatibilisants contenant de l'anhydride maléïque

Tjong et al. [TJO 00] ont utilisé du PP-g-MA et de la résine époxy réactive. Ils ont observé une amélioration de la résistance au choc avec l'ajout de PP-g-MA, et une augmentation plus prononcée lorsque le mélange ABS/PC/PP-g-MA (avec 70% de PC) contient jusqu'à 2% résine époxy (tableau 36).

Les mélanges sont préparés en plusieurs étapes, dont la première consiste à mélanger le PP-g-MA (5%) et l'ABS. La seconde consiste à introduire la résine époxy dans le mélange durant l'extrusion. La résine époxy peut réagir avec des groupes réactifs, notamment l'anhydride maléïque, du mélange durant la mise en œuvre.

Ning et al. [NIN 97] ont remarqué que l'ajout de 5 à 20% en masse de PP-g-MA améliore la résistance au choc du PC. L'introduction d'un groupe carboxyle par le greffage de MA augmente la polarité du PP, qui permet ainsi d'améliorer les interactions avec le PC.

Matériaux	Type Essais	Résilience (J/m)
ABS	Choc Izod Entaillé	130
PC		953
PC / ABS (70/30)		580
PC / (ABS / PP-g-MA) (70/30)		772
PC / (ABS / PP-g-MA) / EPOXY (70/30)/2		816

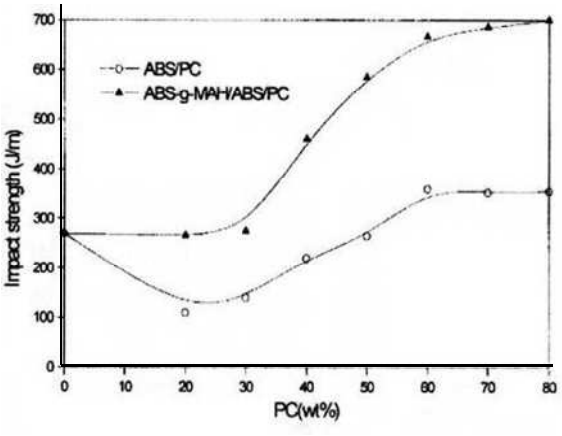
***Tableau 36** : Résilience de mélanges ABS / PC compatibilisés avec du PP-g-MA [TJO 00]*

Balakrisnan et al. [BAL 98] ont observé une augmentation progressive de la résistance au choc du mélange ABS/PC (la teneur de PC variant de 25 à 75%) avec l'ajout de 5% d'ABS-g-MA (tableau 37). Les mélanges ont été réalisés en extrudeuse monovis et les essais de résistance au choc Izod ont été effectués sur des éprouvettes entaillées.

Zhang et al. [ZHA 01] ont observé que l'ajout de 10% d'ABS-g-MA améliore la résistance au choc du mélange ABS / PC (70/30) (figure 138). Ils ont utilisé une extrudeuse bivis corotatives à 240°C pour préparer les mélanges. Ils ont observé une chute de la résilience lorsque la teneur en compatibilisant dépasse 20%. Ils ont expliqué que le composant DCP (peroxyde de dicumyle) utilisé pour le greffage du MA sur l'ABS pourrait dégrader l'ABS lorsque sa quantité est importante.

Matériaux	Type Essais	Résilience (kJ/m²)
ABS	Choc Izod entaillé	320
PC		126
PC / ABS (75/25)		86
PC / ABS-g-MA (75/25)		882

***Tableau 37** : Résilience de mélanges ABS / PC compatibilisés avec del'ABS-g-MA [BAL 98]*



98

***Figure 138** : Résilience Izod entaillé de mélanges ABS/PC et ABS/PC compatibilisé avec du MA [ZAH 01]*

En conclusion, il semble donc que plusieurs compatibilisants (PMMA, MBS, PP-g-MA et ABS-g-MA) soient susceptibles d'augmenter la résilience de mélanges ABS/PC dans une large gamme de pourcentages de PC. Cet effet, néanmoins, dépend de la composition du mélange et du mode de mise en œuvre. Il est démontré sur des mélanges neufs avec ou sans retardateurs de flamme. Il semble également qu'une quantité trop importante de compatibilisants dans les mélanges ABS/PC soit néfaste à la résistance au choc (dégradation de l'ABS ou séparation de phases et formation d'inclusion par le compatibilisant).

IV.2.1.2 Morphologie des mélanges ABS/PC compatibilisés

Les mélanges ABS/PC non compatibilisés ont en général des morphologies instables et grossières. L'utilisation de compatibilisants permet d'améliorer le lien entre les phases et de stabiliser la morphologie.

Des auteurs [JIN 98 – CHI 96 – WIL 99 – LIU 99 – SUA 84 – BAL 98 – TJO 00 – TAS 04] ont observé des changements de morphologie lors de l'ajout de compatibilisants. Les interactions interfaciales étant plus fortes que dans les mélanges non compatibilisés, les interfaces entre les phases ABS et PC sont moins nettes avec l'emploi d'un compatibilisant sur des clichés MEB (figure 139).

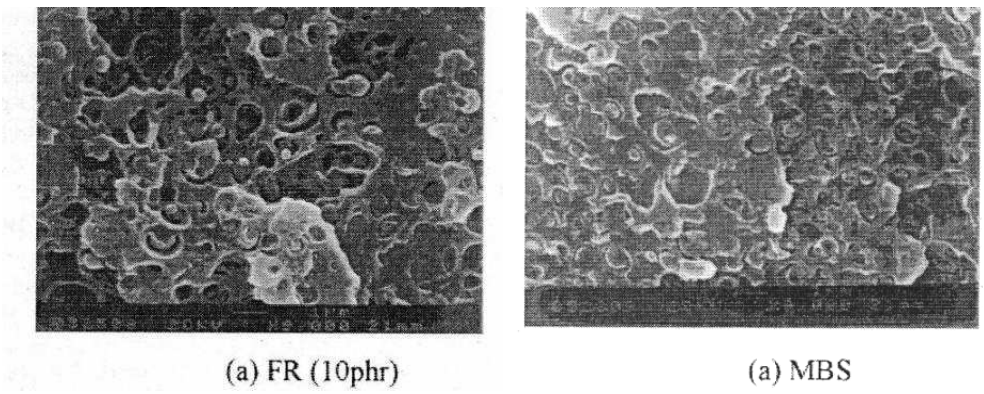


***Figure 139** : Micrographies de mélanges ABS / PC (20/80) (a) sans compatibilisants et (b) compatibilisés avec 3% de MBS – Echelle : ▬ 1 µm [CHI 96]*

L'anhydride maléïque greffé à l'ABS donne, quelle que soit la composition du mélange, des nodules plus fins (figure 140) [BAL 98]. Un autre exemple de diminution de la taille des domaines est donné par Tjong et al. [TJO 00]. Le mélange non compatibilisé ABS/PC (30/70) présente des domaines dispersés d'ABS d'environ 5µm ; ils deviennent inférieurs à 0,3µm après la compatibilisation par du PP-g-MA.

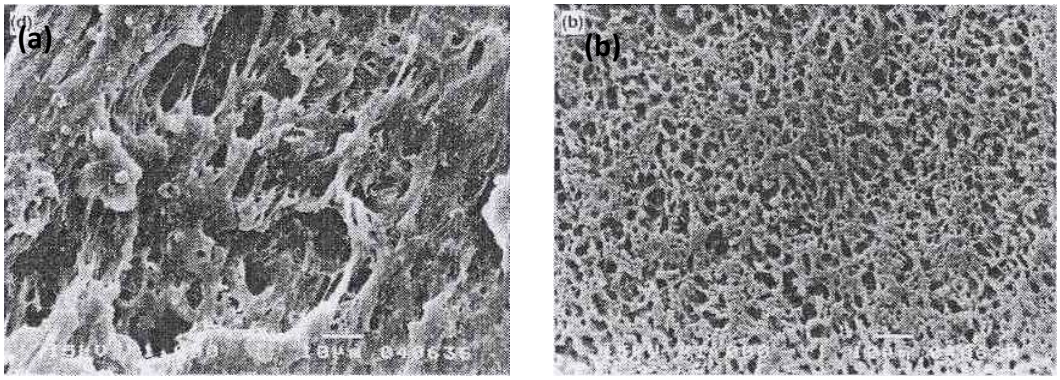


***Figure 140** : Micrographies MEB de mélanges ABS / PC compatibilisés avec ABS-g-MA (a) 65/35, (b) 35/65 [BAL 98] – Echelle : ___ 10 µm*

IV.2.2 Bibliographie sur la compatibilisation de mélanges recyclés ABS $_{recyclé}$ / PC $_{recyclé}$

IV.2.2.1 Mélanges recyclés majoritaires en ABS

Sur des mélanges recyclés, la plupart des auteurs obtiennent une amélioration des propriétés mécaniques au choc des mélanges recyclés ABS/PC dans la gamme des forts taux de PC. Toutefois, d'autres auteurs [LAR 95 – LIU 99] ont montré que la combinaison de faibles quantité de PC $_{recyclé}$, de MBS et d'ABS semble un bon compromis performances mécaniques/prix. Un ajout de MBS permet d'augmenter la ténacité des mélanges ABS / PC où l'ABS $_{recyclé}$ est en majorité (tableau 38). La résilience du mélange ABS $_{recyclé}$ / PC $_{recyclé}$ étudié par Liu et al. [LIU 99] est augmentée par l'ajout de 5% de MBS. De plus, l'ajout de 5% de MBS et de 10% de PMMA améliore les propriétés mécaniques du mélange ABS $_{recyclé}$ / PC $_{recyclé}$ (65/35). Si on ajoute au mélange ABS vieilli/PC pur (80/20) environ 10% de MBS, la résilience est améliorée d'environ 60% [LAR 95].

Auteurs	Matériaux	Type Essais	Résilience (kJ/m²)
[LIU 99]	ABS $_{recyclé}$	Essai Charpy entaillé	7,4
	ABS $_{recyclé}$ / PC $_{recyclé}$ (65/35) + 5% MBS		9,8
[LAR 95]	ABS $_{vieilli}$		7,1
	ABS $_{vieilli}$ / PC (80/20)		6
	ABS $_{vieilli}$ / PC (80/20) + 5% MBS		7,9
	ABS $_{vieilli}$ / PC (80/20) + 10% MBS		9,7

***Tableau 38** : Résistance au choc de mélanges recyclés ABS / PC compatibilisés avec du MBS*

IV.2.2.2 Mélanges recyclés majoritaires en PC

Liu et al. [LIU 99] ont compatibilisé un mélange (ABS / PC) $_{recyclé}$ (30/70) avec 5% de MBS. Comme précédemment, la résistance au choc est augmentée. Tasdemir et al. [TAS 06] ont étudié l'effet du compatibilisant styrène-isoprène-styrène (SIS) sur des mélanges ABS / PC recyclés. Les mélanges contiennent une majorité de PC et 30% d'ABS. Ils ont testé les mélanges avec 5, 10 et 20% de SIS. Les résultats montrent que les propriétés en traction, sauf l'allongement, sont affectées, et que la résistance au choc est améliorée.

Elmaghor et al. [ELM 04] se sont intéressés au polycarbonate seul, sensible à l'entaille. Différentes expériences ont été faites afin de déterminer le rôle du MA greffé sur de l'ABS et le lien entre greffage, morphologie et résistance à l'impact. Les auteurs ont donc préparé un mélange de PC $_{recyclé}$ avec de l'ABS greffé par de l'anhydride maléique (ABS-g-MA) comme solution au problème de sensibilité à l'entaille. Ils ont montré que le MA agit sur la morphologie interne des domaines dispersés de l'ABS en compatibilisant les segments styrène/butadiène et styrène/acrylonitrile de l'ABS. Puis, il élimine partiellement les répulsions entre les segments polaires (styrène/acrylonitrile) et ceux non polaires du PC. Le passage des domaines dispersés d'ABS à un réseau de domaines interconnectés s'expliquerait par le fait que le greffage de MA introduise des liaisons hydrogènes dans le mélange. Ainsi, à une valeur du rapport massique de PC / ABS-g-MA (57/43), les domaines d'ABS commencent à former un réseau et la résistance aux chocs est maximale (Tableau 39).

Auteurs	Matériaux	Type Essais	Résilience (kJ/m²)
[ELM 04]	PC $_{recyclé}$	Essai Charpy entaillé	15,8
	PC $_{recyclé}$ / ABS (80/20)		5,4
	PC $_{recyclé}$ / MA-g-ABS (80/20)		28,6
	PC $_{recyclé}$ / MA-g-ABS (66/34)		43
	PC $_{recyclé}$ / MA-g-ABS (57/43)		46,3
	PC $_{recyclé}$ / MA-g-ABS (50/50)		40,6
[LIU 99]	(ABS / PC) $_{recyclé}$ (30/70)		6,5
	(ABS / PC) $_{recyclé}$ (30/70) + 5% MBS		12,4

***Tableau 39** : Résistances au choc de mélanges recyclé ABS / PC*

IV.2.3 Conclusion sur la bibliographie de mélanges ABS / PC compatibilisés

L'ajout de compatibilisants en faible quantité dans les mélanges ABS/PC neuf a un effet bénéfique sur la résilience des mélanges grâce à la combinaison de plusieurs paramètres :

- d'une part, les compatibilisants affinent la morphologie en augmentant l'affinité entre l'ABS et le PC. D'autre part, ils peuvent stabiliser les morphologies ;
- les compatibilisants les plus efficaces sont le MBS et le MA greffé au PP ou à l'ABS. Le PMMA présente aussi un grand intérêt, toutefois son efficacité est plus évidente lorsqu'il est associé à d'autres compatibilisants (MBS) ;
- l'efficacité de ces compatibilisants peut être inversée si leur pourcentage dépasse un certain seuil, ce qui conduit à une séparation de phases.

L'efficacité de ces compatibilisants est moins nette sur des mélanges recyclés, surtout en présence de différents systèmes retardateurs de flamme. Il semble donc difficile de sélectionner un compatibilisant pour les mélanges recyclés

IV.3 Résultats expérimentaux sur la réalisation de mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf}$ compatibilisés

IV.3.1 Choix des matériaux et conditions de mise en œuvre

IV.3.1.1 Choix des compatibilisants

En se basant sur la bibliographie, trois compatibilisants ont été choisis pour être ajoutés aux mélanges ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité\ (MF)}$ (70/30) :

- 5% de MBS Clearstrenght® E920,
- 3% de PMMA Altuglas® V825T,
- 5% de PP-g-MA Orevac® CA100.

IV.3.1.2 Conditions de mise en œuvre des mélanges recyclés compatibilisés

Les mélanges étudiés dans cette partie ont été réalisés dans les mêmes conditions que les mélanges non compatibilisés :

- étuvage à 85°C pour l'ABS et les compatibilisants sous vide, et à 110°C pour le PC,
- extrusion à 225°C et avec une vitesse de rotation de vis de 60 tr/min,
- étuvage du mélange à 85°C sous vide,
- injection à 210°C.

IV.3.2 Influence du type de compatibilisant sur les mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ MF}$

IV.3.2.1 Caractérisation de l'effet compatibilisant

Afin de vérifier l'effet compatibilisant des polymères ajoutés à nos mélanges ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30), une analyse enthalpique différentielle (DSC) a été effectuée (annexe 5). La température de transition vitreuse de l'ABS recyclé FR, $T_{g\ ABS}$, est de 102°C et celle du PC est de 145°C, la différence entre ces deux températures (ΔT_g) est donc de 43°C. L'analyse du mélange ABS / PC (70/30) permet de révéler la présence de deux transitions thermiques, l'une correspondant à la matrice ABS ($T_{g\ ABS}$= 102°C) et l'autre à la phase minoritaire PC ($T_{g\ PC}$ = 125°C). Nous observons donc un décalage de $T_{g\ PC}$ vers les températures inférieures, et donc une diminution de ΔT_g (tableau 40). Ceci montre l'existence d'une miscibilité partielle entre l'ABS $_{recyclé\ FR}$ et le PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$. L'ajout de MBS dans le mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) n'a pas d'effet sur les transitions thermiques du matériau, agit peu sur l'intermiscibilité de l'ABS et du PC. Le MBS est une particule *core-shell* dont la miscibilité est quasi nulle dans les ABS et PC, et qui est simplement dispersée à une échelle individuelle. L'effet renforçant vient surtout de l'effet « élastomère » et pas d'un effet compatibilisant.

Par contre, l'ajout de PMMA ou de PP-g-MA abaisse le ΔT_g du mélange, donc ces polymères améliorent la miscibilité de l'ABS et du PC.

Compatibilisant	Mélange	$T_{g\ ABS}$ (°C)	$T_{g\ PC}$ (°C)	ΔT_g
--	ABS $_{recyclé\ FR}$	102		
--	PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$		145	
--	ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30)	102	125	23
MBS	ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) + 5% MBS	103	125	22
PMMA	ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) + 3% PMMA	104	114	10
PP-g-MA	ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) + 5% PP-MA	104	116	12

***Tableau 40** : Températures de transition vitreuse de mélanges ABS / PC (70/30) compatibilisés ou non*

IV.3.2.2 Résistance au choc de mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ MF}$ compatibilisés

On observe qu'alors que le MBS et le PMMA ont un effet renforçant très faible sur la résistance au choc des mélanges, le PP-g-MA a une forte influence (figure 141) en augmentant sa résilience. L'ajout de ce compatibilisant à un mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) permet d'atteindre la résistance au choc sur éprouvettes non entaillées de certains ABS $_{neufs}$ à 5% de tensio-actifs. Le PP-g-MA a, outre un effet de tensio-actif, probablement aussi un effet de « particules renforçantes », comparable aux nodules de polybutadiène.

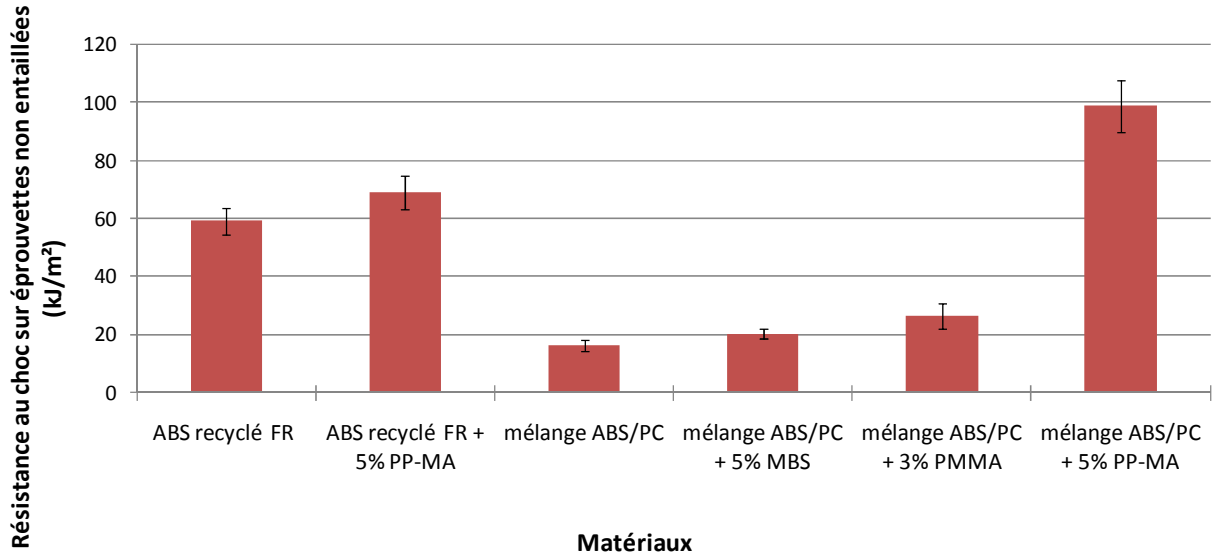


***Figure 141** : Influence des compatibilisants sur la résilience de l'ABS $_{recyclé\ FR}$ et de mélanges recyclés ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30)*

IV.3.2.3 Morphologie des mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ MF}$ compatibilisés

Le mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) non compatibilisé et les mélanges compatibilisés présentent une morphologie fibrillaire (tableau 41).

IV.3.2.4 Interprétation des résultats sur l'influence des compatibilisants

Nos résultats obtenus avec le MBS et le PMMA sont différents des résultats obtenus dans la littérature. Le MBS, qui a une structure de *core-shell*, est connu pour être un modificateur d'impact. La coquille du MBS à base de méthyle-méthacrylate et de styrène est miscible avec le SAN de l'ABS, et compatible avec le PC. Il en est de même pour le PMMA. Dans la littérature, ces deux polymères permettent jusqu'à 50% d'augmentation de la résilience des mélanges (tableaux 35, 38 et 39), alors que nos résultats montrent une amélioration moins prononcée des résiliences des mélanges compatibilisés avec le MBS et le PMMA. La plupart des auteurs ont utilisé une extrudeuse bivis pour réaliser leurs mélanges. Or, pour nos mélanges, nous avons utilisé une extrudeuse monovis, ce qui implique une distribution des particules moins homogène qu'avec une extrudeuse bivis.

Dans le cas des mélanges avec du PP-g-MA, des auteurs [NIN 97 - ELM 04] ont écrit qu'une réaction est possible entre le groupe anhydride de l'anhydride maléïque et le groupe OH du PC, et que le MA sert de compatibilisant entre les liaisons styrène-butadiène et styrène-acrylonitrile. Ainsi, l'interface est renforcée par rapport aux deux cas précédents et donc la résilience est nettement améliorée.

De plus, les compatibilisants permettent de stabiliser des fibrilles créées sous cisaillement lors de la mise en œuvre, qui sinon, évoluent en nodules. On sait d'autre part que les fibrilles apportent toujours une augmentation de la résilience par rapport au mélange nodulaire.

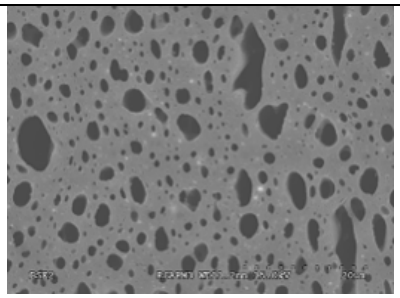
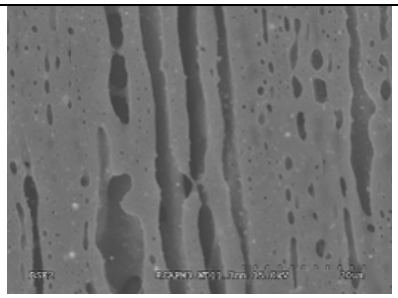
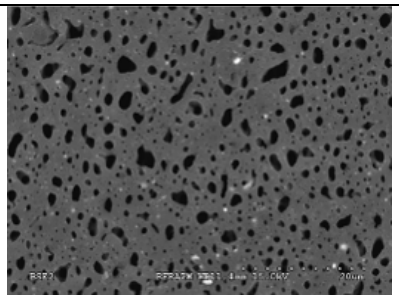
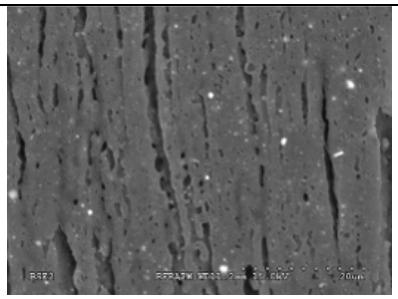
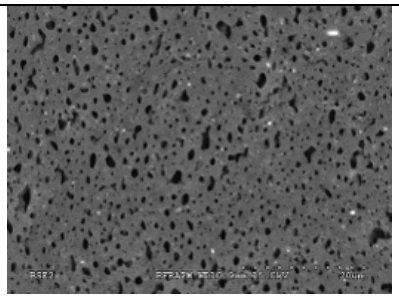
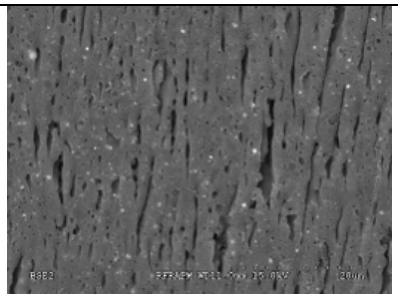
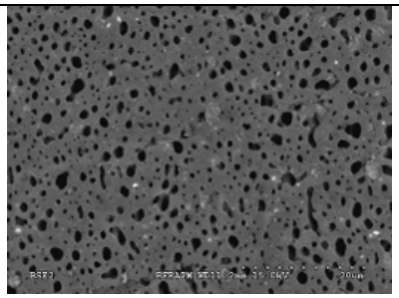
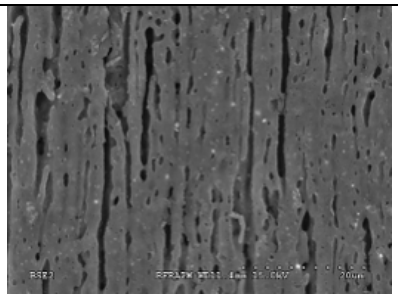
ABS $_{\text{recyclé FR}}$ / PC $_{\text{neuf MF}}$ (70/30)	Coupe transversale	Coupe Longitudinale Axe
Sans compatibilisant (16kJ /m²)		
+ 5% MBS (20 kJ/m²)		
+3% PMMA (27 kJ/m²)		
+5% PP-g-MA (91 kJ/m²)		

***Tableau 41** : Micrographies de mélanges ABS $_{\text{recyclé FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ non compatibilisé et compatibilisés : ——— 20µm*

IV.3.3 Influence du temps de séjour sur les mélanges ABS $_{\text{recyclé}}$ / PC $_{\text{neuf MF}}$ compatibilisés

IV.3.3.1 Influence du temps de séjour sur la résilience des mélanges ABS $_{\text{recyclé}}$ / PC $_{\text{neuf MF}}$ compatibilisés

Sachant que le cisaillement a une grande influence sur la morphologie finale et donc sur les propriétés finales du mélange, l'influence du temps de séjour dans la presse à injecter sur la résilience de mélanges ABS $_{\text{recyclé FR}}$ / PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ a été étudiée. Les manipulations ont été faites en quatre étapes afin d'accentuer l'effet du temps de séjour en température dans la presse à injecter : (1) injection d'une quinzaine d'éprouvettes, (2) maintien pendant 1 minute à température de la matière dans la presse à injecter et injection d'une dizaine d'éprouvettes, (3) maintien de la matière pendant 5 minutes et injection d'une dizaine d'éprouvettes, et (4) maintien pendant 10

minutes de la matière à température et injection. Les résultats sont présentés sur la figure 142, où chaque point correspond à une éprouvette. Cependant, on constate que les résiliences des quatre mélanges diminuent dès les premières minutes dans la presse à injecter. Ainsi, jusqu'à 10 minutes dans la presse à injecter, le mélange contenant du PP-g-MA est plus résilient que les autres mélanges. A partir de 10 minutes, toutes les résiliences atteignent un palier aux environs de 8kJ/m². Notre hypothèse est qu'à température élevée, la fragilisation des matériaux est prédominante sur l'effet renforçant des compatibilisants.

La décroissance de la résilience est systématiquement observée pour quatre mélanges différents : ABS $_{\text{recyclé FR}}$/PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$ (70/30) non compatibilisé et compatibilisé avec du MBS, du PMMA ou du PP-g-MA. Mais, la chute est beaucoup plus marquée pour les mélanges les mieux compatibilisés.

Nous pouvons émettre trois hypothèses quant à l'origine de cette fragilisation :

- une dégradation chimique du polybutadiène,
- un changement de la morphologie,
- une migration du compatibilisant hors de l'interface ABS/PC.

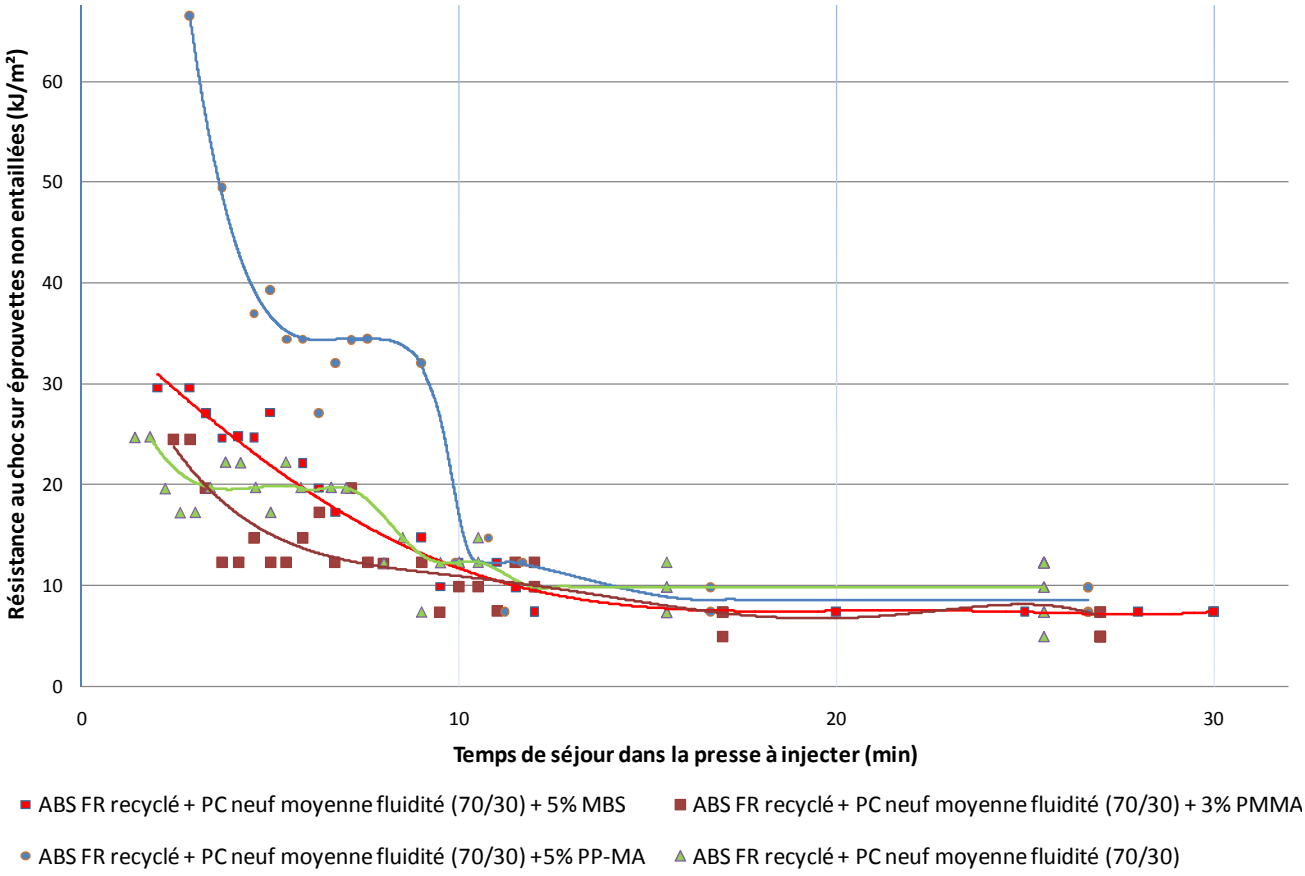


***Figure 142** : Influence du temps de séjour dans la presse à injecter sur la résilience de mélanges ABS $_{\text{recyclé FR}}$/PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$*

Une analyse en spectrométrie infrarouge (ATR) a permis de montrer une légère tendance à la baisse de la teneur en polybutadiène (liaison C=C) dans tous les mélanges ABS $_{\text{recyclé FR}}$ / PC $_{\text{neuf MF}}$, et en particulier une diminution importante dans le mélange ABS $_{\text{recyclé FR}}$ /PC $_{\text{neuf moyenne fluidité}}$/MBS.

La résilience atteinte à des temps longs est identique pour tous les mélanges. Si une diminution du taux de C=C a été mise en évidence (ATR) sur les mélanges ABS $_{recyclé\ FR}$/PC $_{neuf\ MF}$, en particulier si on ajoute du MBS, cette diminution reste difficile à évaluer (absence d'étalons référence et méconnaissance des ABS initiaux et de leur composition en butadiène). Nous pensons que la migration des compatibilisants et surtout l'évolution des morphologies sont la cause majeure de la chute de la résilience.

IV.3.3.2 Influence du temps de séjour sur la morphologie de mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ MF}$ compatibilisés

Afin de comprendre les phénomènes en jeu lors de l'injection, des analyses morphologiques ont été observées après différents temps de séjour dans la presse à injecter (tableaux 42 à 45).

Le mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) présente une morphologie fibrillaire qui semble être moins prononcée après un temps de séjour de 25 minutes; un temps de séjour élevé semble produire un changement de la morphologie avec la rupture des fibrilles pour produire des nodules.

La morphologie du mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) + 5% MBS semble instable dans le temps. La morphologie évolue d'une orientation privilégiée de la phase PC dans la matrice ABS vers une morphologie nodulaire, en passant par un état fibrillaire.

La morphologie du mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) + 3% PMMA semble plus stable dans le temps, toutefois à 27 minutes, la morphologie fibrillaire est moins prononcée et commence à disparaître.

La morphologie du mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) + 5% PP-g-MA est stable dans le temps. Nous pouvons donc supposer que le PP-g-MA agit le plus efficacement sur l'interface ABS / PC.

Dans tous les cas, la morphologie évolue et les fibrilles ont tendance à disparaître au profit de nodules, cette tendance est minimisée par le PP-g-MA.

En situation industrielle, les temps longs sont probablement peu réalistes. Aux temps courts, situation d'injection classique, les deux compatibilisants PP-g-MA et MBS renforcent assez nettement les mélanges recyclés à 30% de PC (par rapport au même mélanges non compatibilisés) avec une grande sensibilité à la température.

Au bout d'un temps de séjour long, la morphologie évolue et les fibrilles ont tendance à disparaître au profit de nodules. Cette tendance est relativement empêchée par le tensio-actif PP-g-MA où des phases allongées de PC restent présentes, ce qui montre la meilleure efficacité de ce compatibilisant.

Dans les autres cas, le compatibilisant subit certainement une migration hors des interfaces.

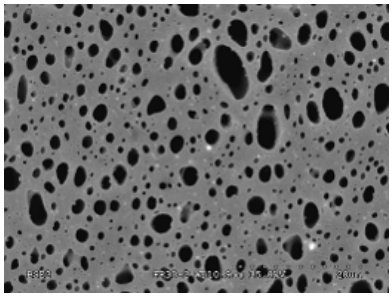
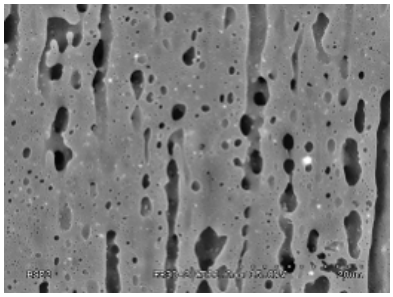
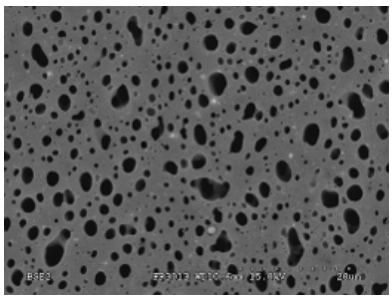
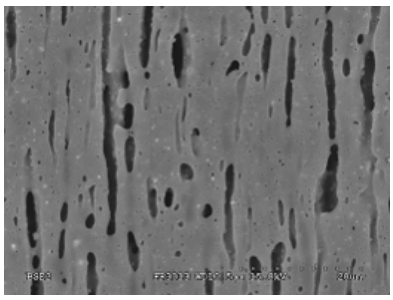
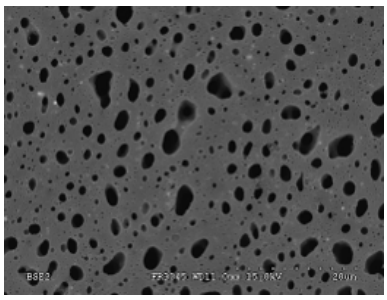
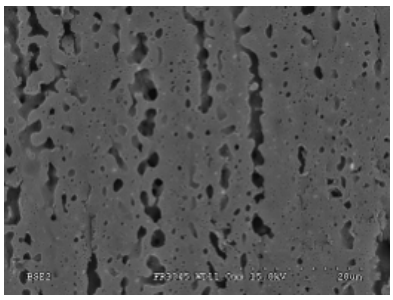
Temps de séjour	Coupe transversale	Coupe longitudinale Axe
1min30sec		
6min		
25min30sec		

***Tableau 42** : Micrographies de mélanges non compatibilisés ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) à différents temps de séjour - Echelle : ——— 20µm*

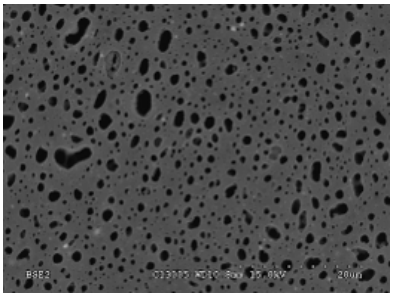
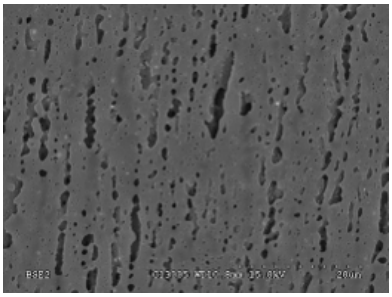
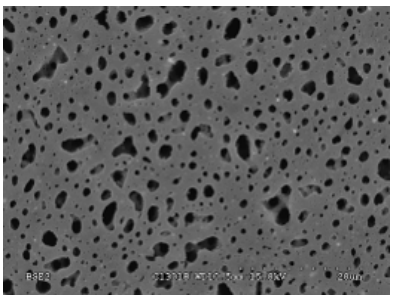
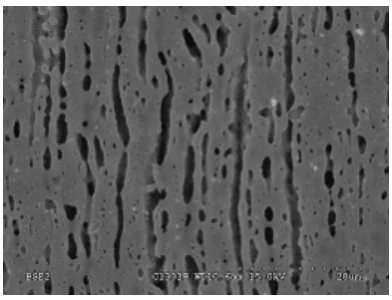
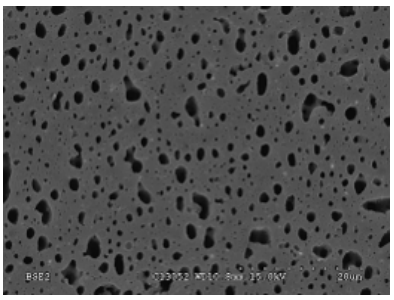
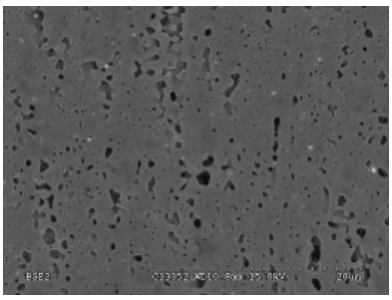
Temps de séjour	Coupe transversale	Coupe longitudinale Axe
4min		
10min		
30min		

***Tableau 43** : Micrographies de mélanges compatibilisés ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) + 5%MBS à différents temps de séjour - Echelle : ——— 20µm*

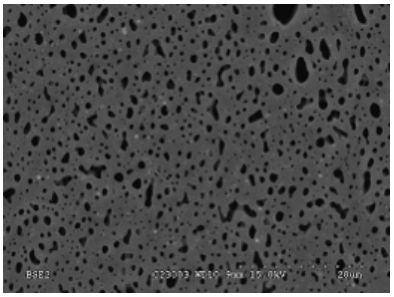
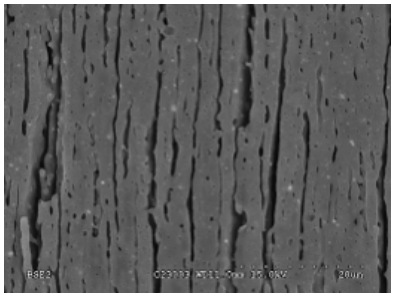
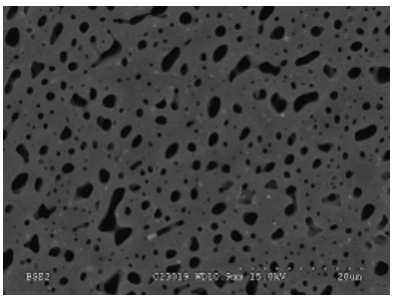
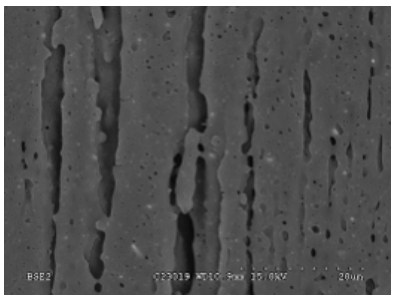
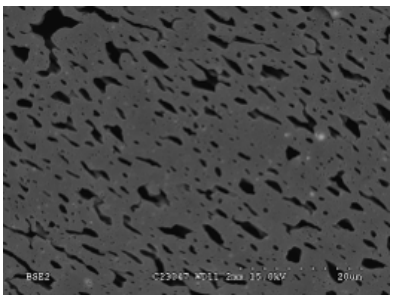
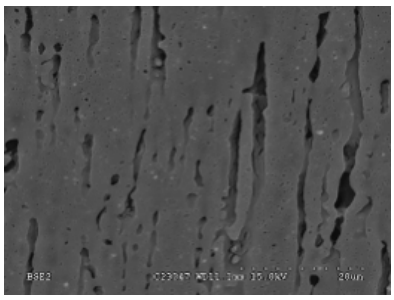
Temps de séjour	Coupe transversale	Coupe longitudinale Axe
3min		
10min30sec		
27min		

***Tableau 44** : Micrographies de mélanges ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) + 3% PMMA à différents temps de séjour - Echelle : ——— 20µm*

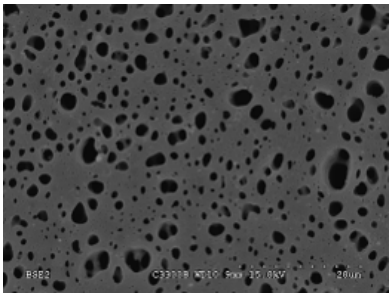
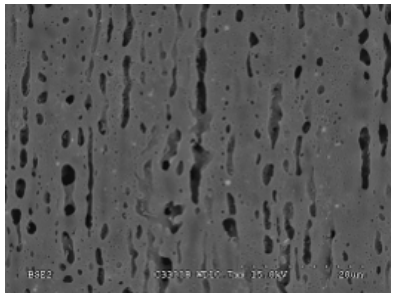
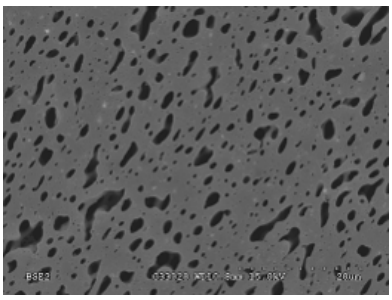
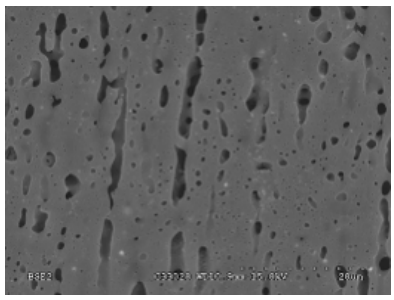
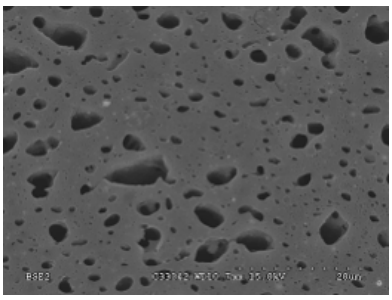
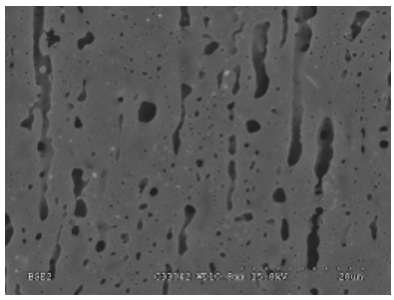
Temps de séjour	Coupe transversale	Coupe longitudinale Axe
5min		
11min		
27min		

***Tableau 45** : Micrographies de mélanges compatibilisés ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) + 5% PP-g-MA à différents temps de séjour - Echelle : ——— 20µm*

IV.3.3.3 Interprétation des résultats sur l'influence du temps de séjour

L'étude portant sur l'influence du temps de séjour sur la résilience de mélanges ABS / PC (70/30) en présence de compatibilisants a permis de montrer qu'une fragilisation importante du matériau a lieu dès le début de la mise en température. Afin de comprendre les phénomènes qui se produisent lors de l'injection, une étude morphologique est venue compléter l'étude des propriétés au choc.

Le mélange non compatibilisé présente une évolution de la morphologie avec le temps de séjour à température (210°C). Il en est de même avec les mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) + 3% PMMA et ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) + 5% MBS. Le changement de morphologie est beaucoup plus prononcé au bout d'un temps de séjour élevé.

La morphologie du mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) + 5% PP-g-MA est stable dans le temps. La baisse de la résilience peut s'expliquer partiellement par une dégradation du butadiène de l'ABS (et du MBS s'il est ajouté).

Le PP-g-MA agit le plus efficacement sur l'adhésion ABS/PC puisqu'il permet une stabilisation de la morphologie. Par la suite, nous étudierons des mélanges compatibilisés avec du PP-g-MA.

Afin de compléter cette étude, nous allons comparer les résiliences de mélanges ABS/PC (70/30) à base d'ABS **neufs** ou **recyclés** et de PC neuf (figures 143, 144 et 145). Dans ces figures, chaque point correspond à une éprouvette. Certains de ces mélanges sont compatibilisés.

Les résiliences des mélanges ABS $_{\textbf{neuf}}$/PC $_{\text{neuf}}$ sont constantes tout au long de l'injection. Les mêmes mélanges compatibilisés (figure 143) présentent le même comportement que les mélanges non compatibilisés, sauf pour le mélange compatibilisé à base d'ABS $_{\textbf{neuf FR}}$ qui subit une baisse de la résistance au choc au début de l'injection, mais dont la résilience reste stable par la suite.

La résilience du mélange non compatibilisé à base d'ABS $_{\textbf{recyclé HB}}$ est stable dans le temps, mais présente une dispersion importante. Les mélanges ABS $_{\textbf{recyclé FR}}$ / PC $_{\text{neuf}}$ (70/30) présentent une baisse de la résilience dès le début de l'injection (figure 144). La résilience continue à baisser jusqu'à environ 10 kJ/m².

Le mélange ABS $_{\textbf{recyclé FR}}$ / PC $_{\text{neuf}}$ (70/30) compatibilisé à 5% de PP-g-MA subit une chute encore plus importante que le même mélange non compatibilisé pour atteindre la même valeur de résilience de 10 kJ/m² (figure 145). La résilience du mélange compatibilisé à base d'ABS $_{\textbf{recyclé HB}}$ ne diminue pas, mais montre une dispersion importante comme le mélange non compatibilisé.

Ainsi, l'emploi d'ABS $_{\textbf{recyclé FR}}$ rend la chute de la résilience au début de l'injection plus importante que pour les mélanges à base d'ABS $_{\textbf{neuf FR}}$. Les retardateurs de flamme jouent également un rôle dans la baisse de la résilience. En effet, le compatibilisant doit se trouver à l'interface des phases ABS et PC, la présence des FR doit rendre difficile la migration du PP-g-MA à l'interface, ce qui peut expliquer en partie la non efficacité du compatibilisant.

En comparant les figures 143, 144 et 145, on montre que les additifs (FR) des ABS neufs ou recyclés sont sources de baisse de résilience sur des mélanges ABS/PC compatibilisés. La baisse de la résilience est minimale pour les temps de séjour courts qui doivent être privilégiés lors de la mise en œuvre.

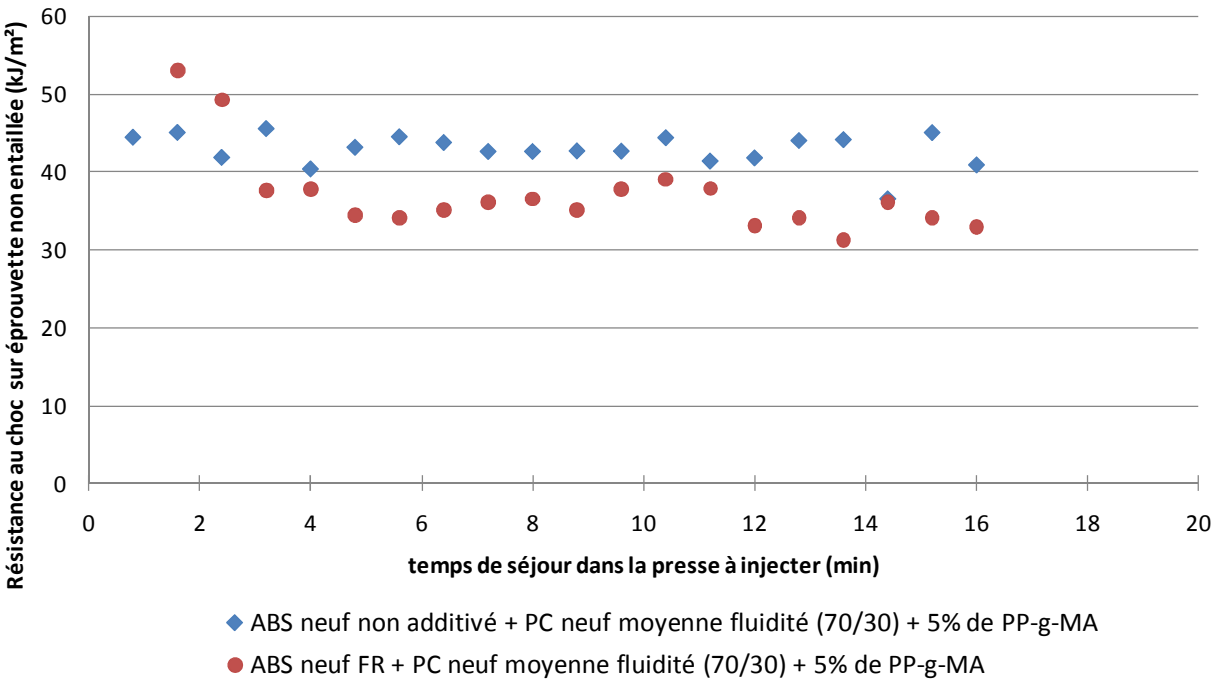


Figure 143 *: Evolution de la résistance au choc de mélanges ABS* ***neuf*** */ PC neuf (70/30)* ***compatibilisés*** *avec et sans FR en fonction du numéro des éprouvettes par ordre d'injection*

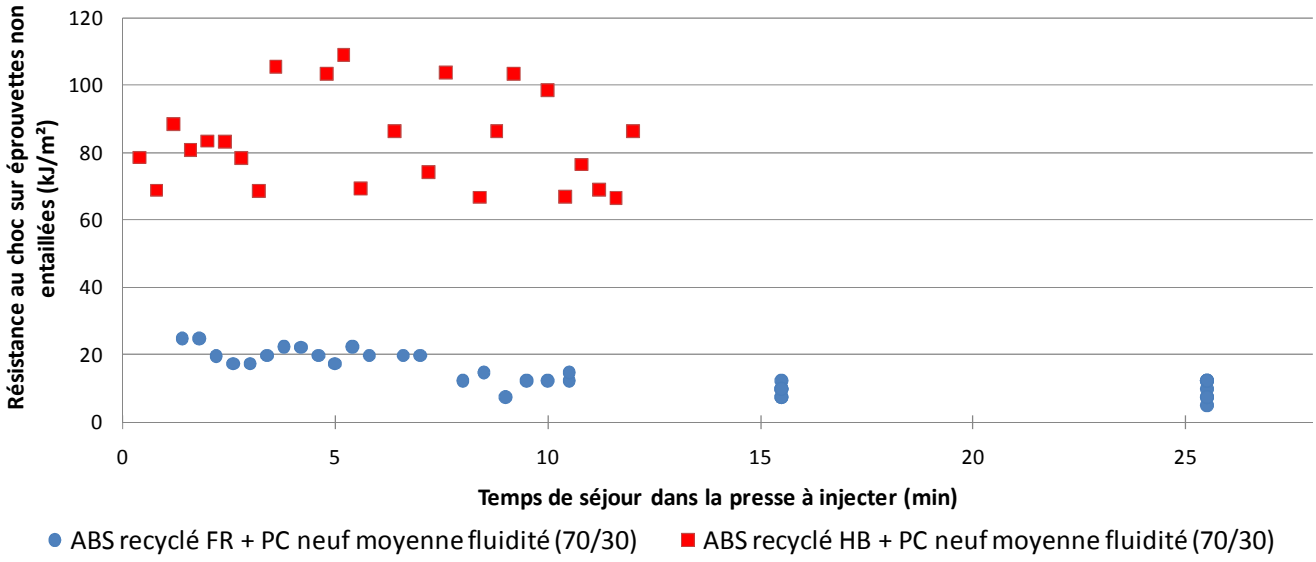


Figure 144 *: Evolution de la résistance au choc de mélanges ABS* ***recyclé*** */ PC neuf (70/30)* ***non compatibilisés*** *en fonction du numéro des éprouvettes par ordre d'injection*

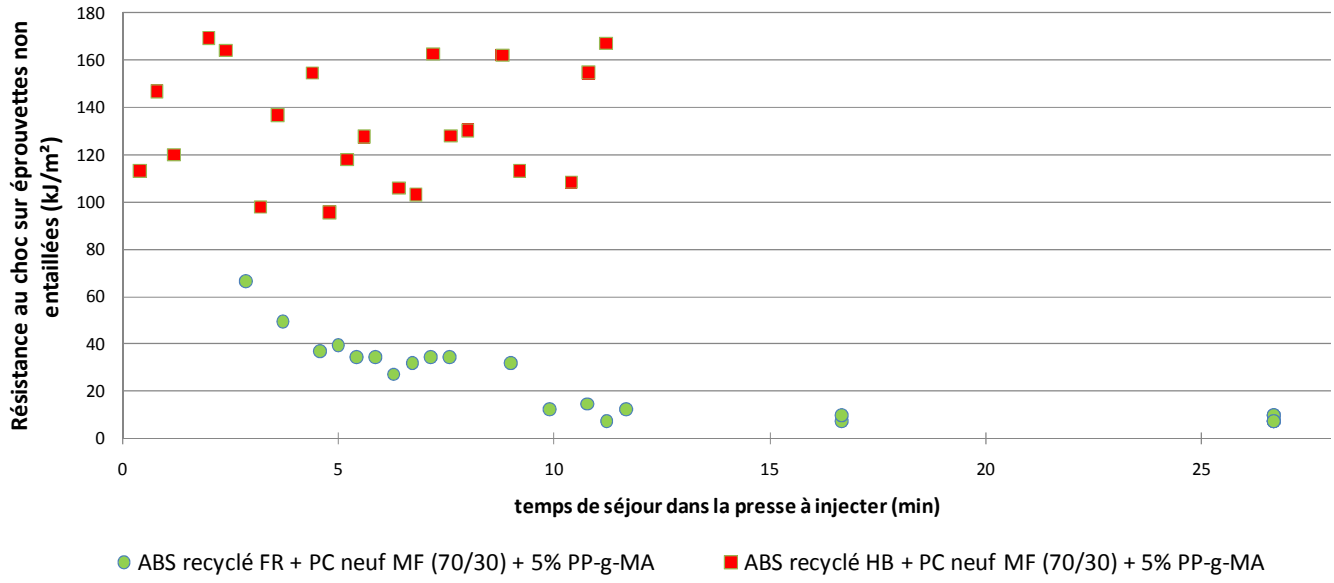


***Figure 145** : Evolution de la résistance au choc de mélanges ABS $_{recyclé}$/PC $_{neuf}$ (70/30) **compatibilisés** en fonction du numéro des éprouvettes par ordre d'injection*

IV.3.4 Influence du pourcentage de PP-g-MA sur les mélanges ABS $_{recyclé}$/PC $_{neuf}$ (70/30)

Nous avons étudié l'influence du taux de PP-g-MA sur les propriétés mécaniques (choc, traction) de mélanges ABS / PC (70/30).

IV.3.4.1 Résistance au choc de mélanges ABS $_{recyclé}$/PC $_{neuf}$ (70/30)/PP-g-MA

Les mélanges étudiés dans cette partie sont les mélanges ABS$_{recyclé\ HB}$ / PC$_{neuf\ MF}$ (70/30) et ABS$_{recyclé\ FR}$ / PC$_{neuf\ MF}$ (70/30) avec 2%, 5% et 8% de PP-g-MA (figure 146). Les résistances au choc des mélanges contenant 2% et 5% de PP-g-MA sont largement supérieures aux mélanges non compatibilisés correspondants (figure 146). La résilience des mélanges compatibilisés avec 8% de PP-g-MA est inférieure à celle des mélanges compatibilisés avec 5% de PP-g-MA. Ce résultat est classique et a déjà été décrit avec les résultats publiés [CHI 96 – JIN 98 – ZHA 01] qui montrent que l'emploi de compatibilisants au-delà d'un certain seuil est néfaste pour les propriétés au choc.

IV.3.4.2 Morphologie de mélanges ABS $_{recyclé}$/PC $_{neuf}$ (70/30)/PP-g-MA

Deux types d'ABS recyclés sont utilisés : ABS$_{recyclé\ HB}$ et ABS$_{recyclé\ FR}$, déjà décrits dans le chapitre 2. Ces ABS induisent des morphologies des mélanges différentes. En effet, les mélanges à base d'ABS$_{FR}$ présentent une morphologie fibrillaire, alors que les mélanges à base d'ABS$_{HB}$ ont une morphologie nodulaire avec une dispersion des nodules de PC dans la matrice ABS (tableaux 46 et 47). On ajoute à ces mélanges des taux croissants du compatibilisant le plus efficace (PP-g-MA) introduit avec des temps de cycle d'injection courts. Pour le mélange ABS$_{recyclé\ FR}$ / PC$_{neuf}$ / PP-g-MA (5%), on optimise à la fois la morphologie fibrillaire fine qui est de plus stable, et un taux de compatibilisant qui se localise probablement uniquement aux interfaces sans séparation de phases (celle-ci apparaît à partir de 8%) (tableau 46).

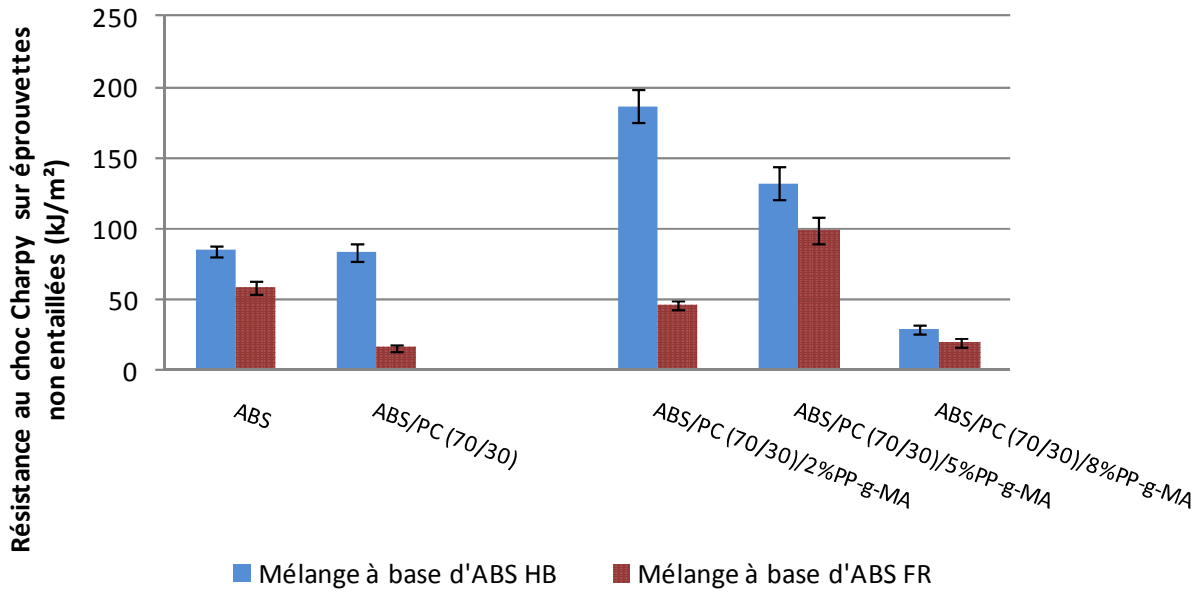


***Figure 146** : Influence du taux de compatibilisant PP-g-MA sur la résilience de mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30)*

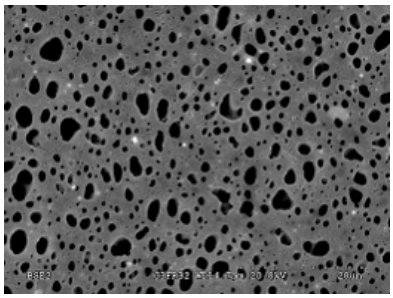
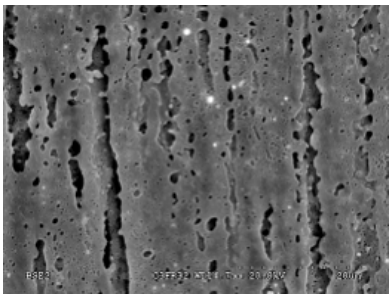
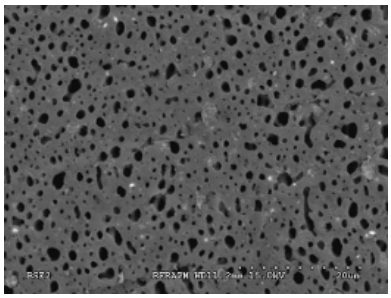
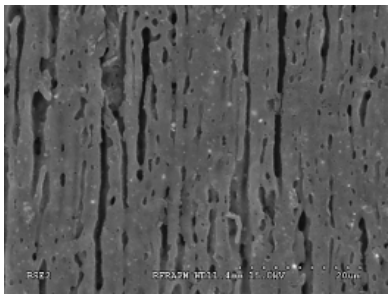
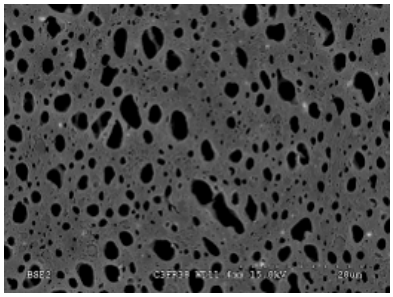
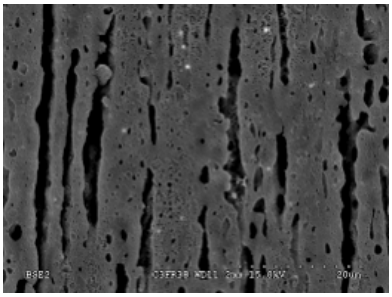
ABS **recyclé FR** / PC neuf MF (70/30)	Coupe transversale	Coupe longitudinale Axe
+ 2% PP-g-MA		
+ 5% PP-g-MA		
+ 8% PP-g-MA		

***Tableau 46** : Micrographies de ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ MF}$ (70/30) compatibilisés avec du PP-g-MA*
Echelle : ——— 20µm

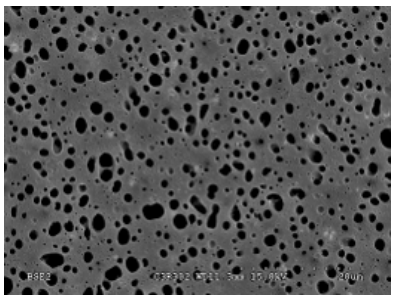
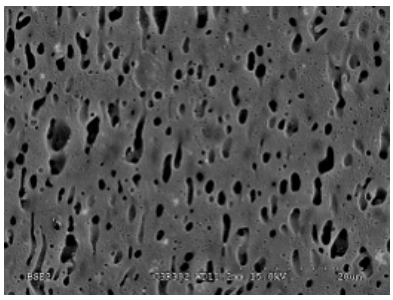
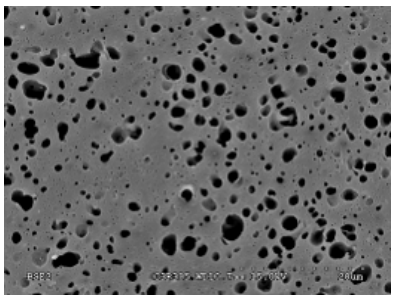
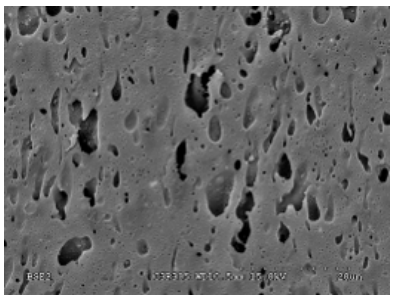
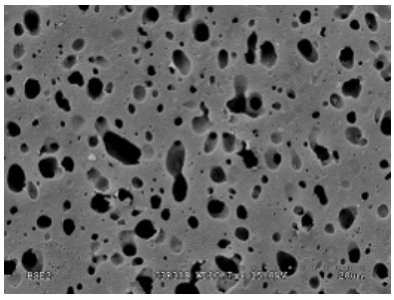
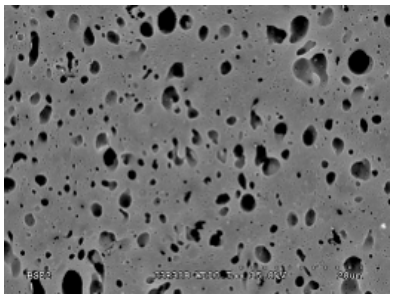
ABS $_{\textbf{recyclé HB}}$ / PC $_{\text{neuf MF}}$ (70/30)	Coupe transversale	Coupe longitudinale Axe
+ 2% PP-g-MA		
+ 5% PP-g-MA		
+ 8% PP-g-MA		

***Tableau 47** : Micrographies de mélanges ABS $_{\textbf{recyclé HB}}$ / PC $_{\text{neuf MF}}$ (70/30) compatibilisés avec du PP-g-MA*
Echelle : ——— 20µm

IV.3.4.3 Propriétés mécaniques en traction de mélanges ABS $_{\text{recyclé}}$ /PC $_{\text{neuf}}$ (70/30)/PP-g-MA

L'influence du pourcentage de compatibilisant PP-g-MA sur les propriétés mécaniques en traction de mélanges ABS / PC (70/30) a été étudiée. Les essais ont été réalisés sur une machine de traction type MTS Alliance RF/100. Chaque matériau subit deux vitesses de traction : une vitesse égale à 50 mm/min pour déterminer l'allongement à la rupture et la contrainte au seuil d'écoulement et une vitesse de 1 mm/min pour évaluer le module d'Young, d'après la Norme ISO 527.

Les résultats montrent que l'ajout de compatibilisant PP-g-MA jusqu'à 5% a peu d'influence sur les propriétés mécaniques en traction des mélanges (figures 147, 148 et 149) car au-delà de 5%, le PP-g-MA subit une séparation de phase qui fait chuter le module.

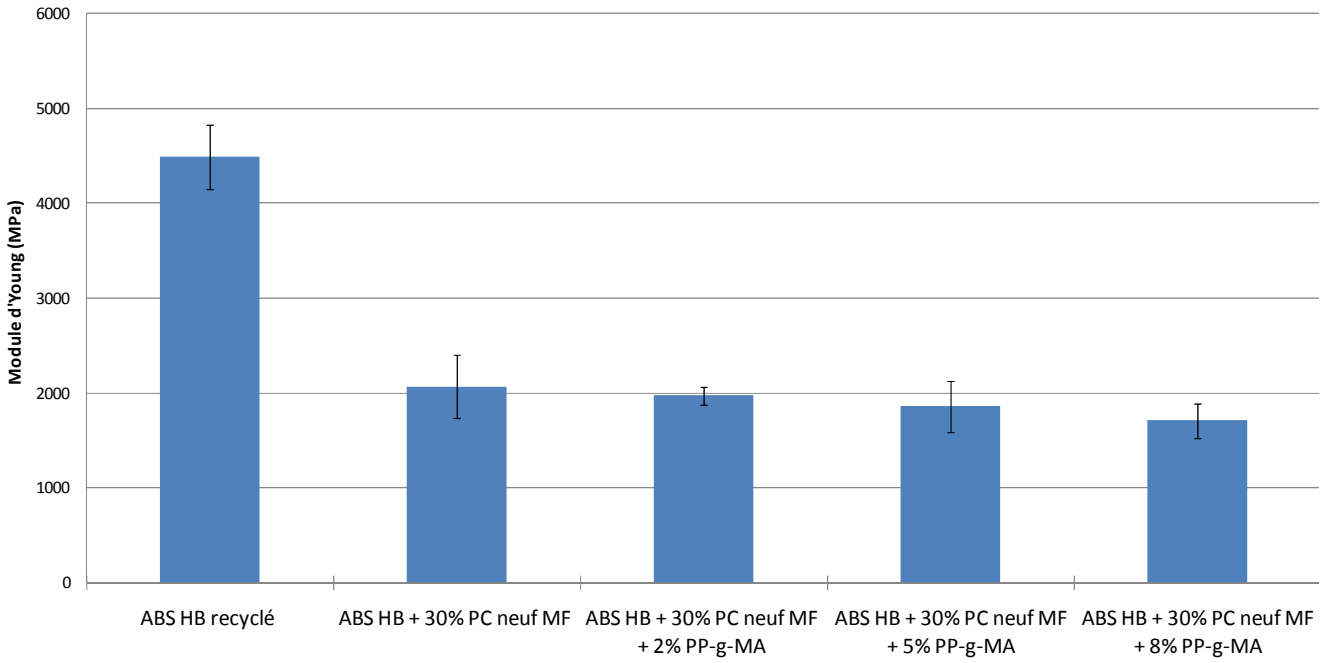


***Figure 147** : Module d'Young de mélanges ABS recyclé HB / PC neuf moyenne fluidité (70/30) compatibilisés*

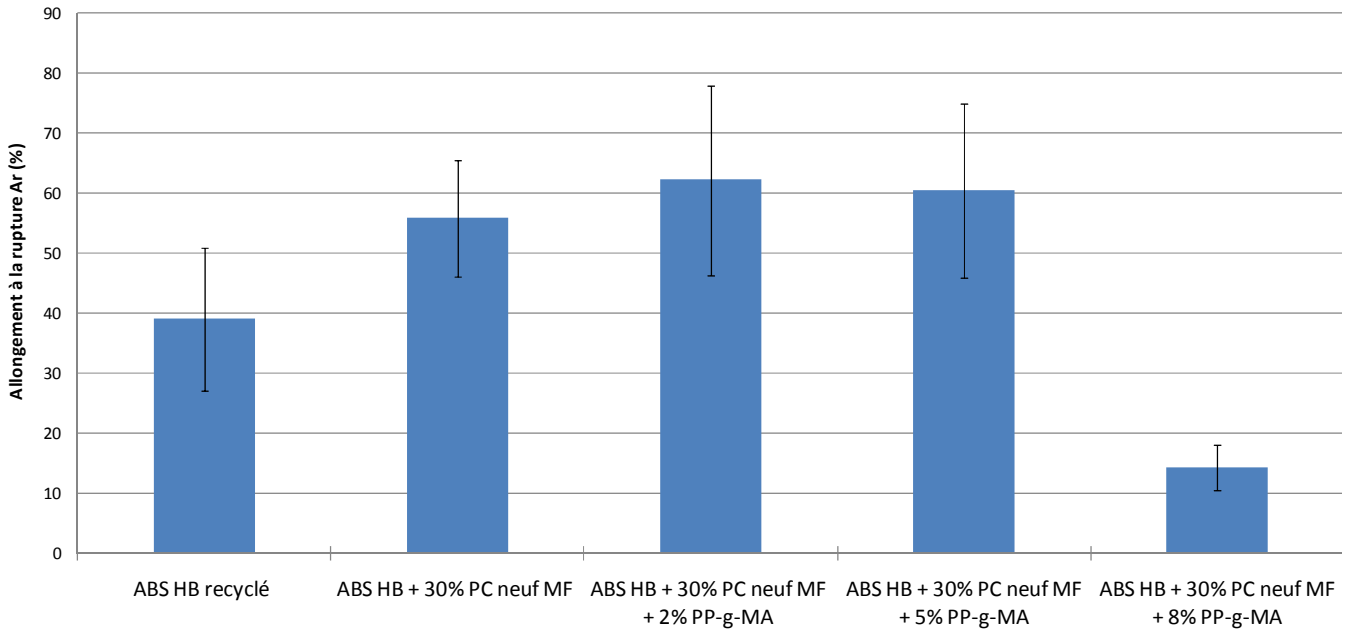


***Figure 148** : Allongement à la rupture de mélanges ABS recyclé HB / PC neuf moyenne fluidité (70/30) compatibilisés*

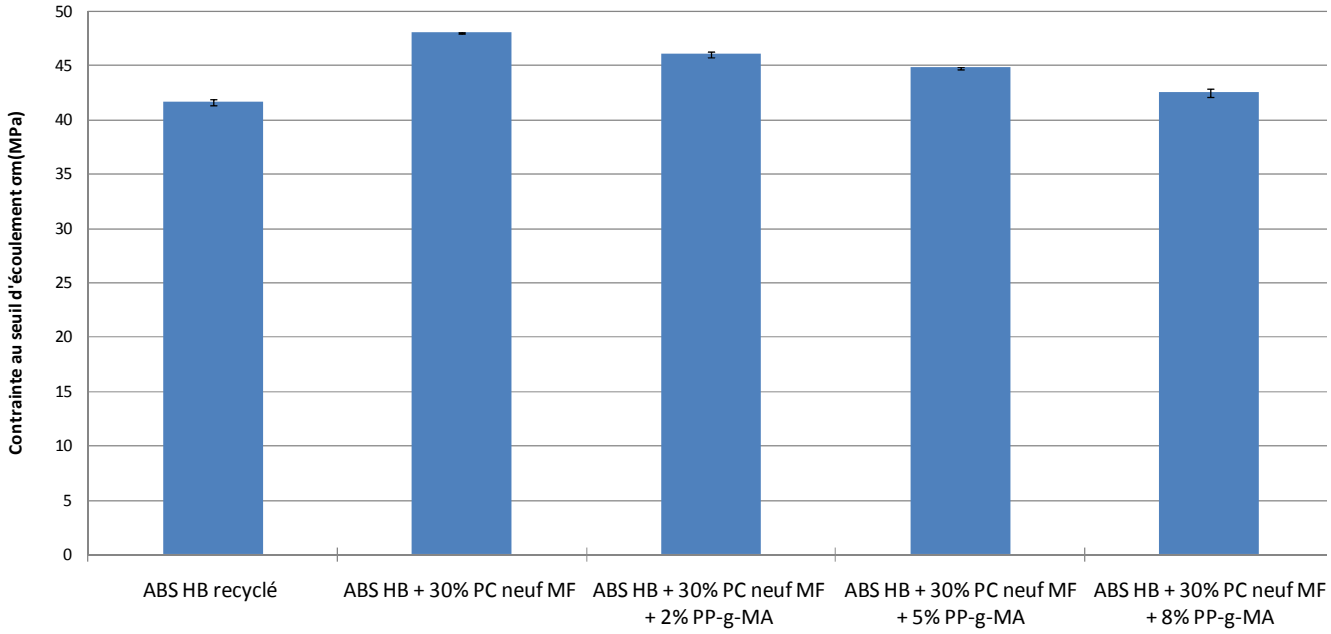


***Figure 149** : Contrainte au seuil d'écoulement de mélanges ABS $_{recyclé\ HB}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) compatibilisés*

IV.3.4.4 Interprétation sur les résultats portant sur le taux de PP-g-MA dans les mélanges ABS/PC

Le taux de compatibilisant PP-g-MA a une influence nette sur les propriétés au choc de mélanges ABS $_{\textbf{recyclé}}$ / PC $_{neuf\ \ moyenne\ \ fluidité}$. En effet, les résistances au choc des mélanges ABS / PC (70/30) contenant 2% et 5% de PP-g-MA sont respectivement de 186 kJ/m² et 132 kJ/m² pour les mélanges à base d'ABS $_{HB}$, et de 46 kJ/m² et 98 kJ/m² pour les mélanges à base d'ABS $_{FR}$. Parallèlement, les propriétés mécaniques en traction de ces mélanges ne sont que très faiblement influencés par l'ajout de PP-g-MA.

Au-delà de 5% de PP-g-MA, les mélanges ABS / PC (70/30) + PP-g-MA deviennent fragiles, la résilience et l'allongement à la rupture de ce matériau baissent fortement et sont inférieurs aux propriétés mécaniques de l'ABS correspondant.

Dans la partie bibliographique, Zhang et al. [ZHA 01] ont évoqué que la baisse de la résilience des mélanges ABS/PC compatibilisés pourrait être due à la dégradation de l'ABS par le DCP, composé utilisé pour le greffage du MA sur l'ABS. Or, ce composé est également utilisé pour le greffage du MA sur le PP. on peut supposer aussi que ce composé (DCP) est présent dans nos copolymères PP-g-MA. Ces auteurs ont estimé la valeur seuil à environ 20% de compatibilisant ABS-g-MA. Dans notre étude, la valeur seuil est est égale à 5% de PP-g-MA. Il est important de préciser que Zhang et al. [ZHA 01] ont travaillé avec des ABS neufs et que les ABS utilisés pour nos mélanges sont recyclés, ce qui modifie sans aucun doute les phénomènes en présence.

IV.3.5 Conclusion sur la compatibilisation organique de mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf}$

Les résultats obtenus ont permis de confirmer certains points de la littérature, à savoir que l'efficacité des compatibilisants organiques sur la résilience de mélanges ABS/PC dépend notamment de la quantité utilisée. L'ajout de compatibilisants en faible quantité dans un mélange ABS / PC a, en général, un effet bénéfique sur la résilience de ces mélanges. Au-delà d'un certain seuil, le compatibilisant fragilise le mélange ABS / PC, notamment au-delà de 8% pour le PP-g-MA.

L'étude portant sur l'influence du temps de séjour sur la résilience de mélanges ABS / PC (70/30) en présence de compatibilisants a permis de montrer qu'une fragilisation importante du matériau a lieu dès le début de la mise en température.

Les compatibilisants permettent de stabiliser des fibrilles créées sous cisaillement lors de la mise en œuvre, qui sinon, évoluent en nodules. Cette tendance est relativement empêchée par le tensio-actif PP-g-MA où des phases allongées de PC restent présentes, ce qui montre la meilleure efficacité de ce compatibilisant. On sait d'autre part que les fibrilles apportent toujours une augmentation de la résilience par rapport au mélange nodulaire. Dans les autres cas (PMMA et MBS), au bout d'un temps de séjour long, les fibrilles évoluent vers la formation de nodules. Les compatibilisants subissent certainement une migration hors des interfaces.

En situation industrielle, les temps longs sont probablement peu réalistes. Aux temps courts, situation d'injection classique, les deux compatibilisants PP-g-MA et MBS renforcent assez nettement les mélanges recyclés à 30% de PC même si on n'atteint pas la valeur de la résilience de l'ABS neuf.

Le PP-g-MA agit le plus efficacement sur l'adhésion ABS/PC puisqu'il permet une stabilisation de la morphologie, de part la réaction possible entre le groupe anhydride de l'anhydride maléïque et le groupe OH du PC, et son rôle de compatibilisant entre les liaisons styrène-butadiène et styrène-acrylonitrile [NIN 97 - ELM 04].

Les résiliences des mélanges à base d'ABS non additivité (neuf ou recyclé HB) compatibilisés ou non sont stables dans le temps, avec une dispersion importante pour ceux à base d'ABS recyclé HB.

L'emploi du compatibilisant PP-g-MA dans les mélanges à base d'ABS $_{recyclé\ FR}$ rend la chute de la résilience au début de l'injection plus importante que pour les mélanges à base d'ABS $_{neuf\ FR}$. Les retardateurs de flamme des ABS neufs ou recyclés sont sources de baisse de résilience sur des mélanges ABS/PC compatibilisés. En effet, le compatibilisant doit se trouver à l'interface des phases ABS et PC, la présence des FR peut rendre difficile la migration du PP-g-MA à l'interface, ce qui peut expliquer en partie la non efficacité du compatibilisant.

Une étude plus approfondie sur l'influence du temps de séjour sur la résilience de mélanges majoritaires en ABS $_{recyclé}$ serait intéressante à réaliser pour garder le bénéfice qu'apporte le PP-g-MA.

IV.4 Bibliographie sur les nanocharges minérales

IV.4.1 Généralités sur les nanocharges minérales

Les nanoargiles sont des nanoparticules de haut facteur de forme (rapport longueur/épaisseur très élevé) de silicates minéraux constitués de feuillets lamellaires. En fonction de la composition chimique et de la morphologie des nanoparticules, les nanoargiles sont de plusieurs natures telles que la montmorillonite, la bentonite, la kaolinite, l'hectorite et l'halloysite. A l'état vierge, les nanoargiles sont hydrophiles et sont alors complètement incompatibles avec la plupart des polymères. Cet inconvénient est surmonté par une modification chimique qui fait que les nanoargiles et le polymère organique sont compatibilisés. Les nanoargiles modifiées organiquement sont une classe attractive de nanomatériaux hybrides organique-inorganiques avec un potentiel utilisé dans les nanocomposites polymères, comme modificateurs rhéologiques, absorbants gazeux…

Les nanocomposites polymères sont des polymères dans lesquels sont dispersés des particules dont les dimensions sont de l'ordre de quelques nanomètres pour l'épaisseur et plusieurs micromètres pour la longueur et la largeur. C'est l'effet *nano*. Les propriétés comme le module d'Young, la tenue au feu, la perméabilité peuvent être améliorées de plusieurs ordres de grandeurs grâce à des taux de charges faibles (<10% en poids). La montmorillonite est la nanoargile la plus utilisée dans des applications matériaux [NAN-SIG].

IV.4.2 Présentation d'une montmorillonite (MMT)

IV.4.2.1 Structure des montmorillonites (MMT)

La montmorillonite (MMT) se compose de couches d'aluminosilicate d'environ 1 nanomètre d'épaisseur, substituées à la surface avec des cations métalliques et empilée dans des piles multicouches d'épaisseur totale 10 micromètres (figure 150). Les dimensions de la surface sont généralement comprises entre 300 nm et plusieurs microns [HUS 06]. Chimiquement, ces lamelles en couches sont faites d'un arrangement bien structuré d'atomes de silicium et d'hydroxyde de magnésium ou d'aluminium. La montmorillonite est constituée de 3 couches : T-O-T (tétraédrique - octaédrique - tétraédrique) [HER 07].

La stœchiométrie chimique d'une montmorillonite est : M^{+}_{y} $(Al_{2-y}$ $Mg_{y})(Si_{4})$ $O_{10}(OH)_{2}$* $nH_{2}O$. Cette formule exacte ne se voit jamais dans la nature car les ions métalliques (Al^{3+} et Si^{4+}) centraux à l'intérieur du réseau cristallin ont été substitués par des ions d'une valence plus faible, tels que le magnésium, le fer, le manganèse et occasionnellement le lithium. La substitution crée un déséquilibre de charge sur la surface de chaque plaque. Le déséquilibre de charge négative est neutralisé par l'adsorption de cations tels que le sodium.

Le degré de substitution potentielle est exprimé comme la capacité d'échange de cations, mesuré en milliéquivalents de substitution par 100 grammes de minéral [NAN – SIG].

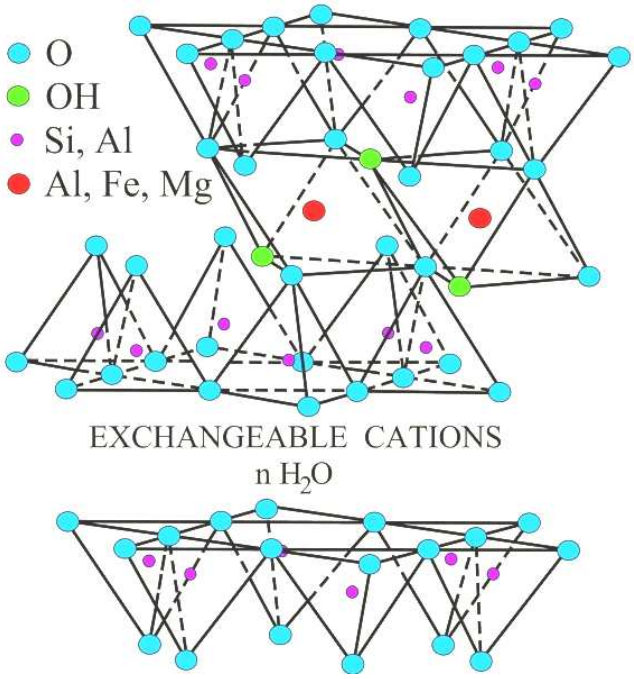


***Figure 150** : Schéma de couches d'aluminosilicate d'argile montmorillonite*

IV.4.2.2 Modifications chimiques des montmorillonites

La montmorillonite naturelle est hydrophile. La plupart des polymères sont généralement plutôt organophiles. La nanoargile non modifiée se disperse alors dans les polymères avec une grande difficulté. A travers la modification de la surface de l'argile, la montmorillonite peut devenir organophile et, donc compatible avec les polymères organiques conventionnels. Chaque particule peut alors se disperser à l'échelle nanométrique.

Afin de rendre les argiles compatibles avec des polymères hydrophobes, leurs surfaces sont modifiées avec échange de cations alkylammoniums. Les propriétés de ces nanocomposites sont très dépendantes de la nature chimique des cations organiques et des chaînes polymères, et de la méthode utilisée pour disperser l'argile à l'état individuel des feuillets et former un nanocomposite.

En fonction de la modification surfacique des couches d'argile, les feuillets peuvent être dispersés dans une matrice polymère pour former un nanocomposite polymère-argile (figure 151). A l'intérieur du nanocomposite, les couches nanométriques d'argile sont entièrement séparées pour former des nanoparticules à structure lamellaire.

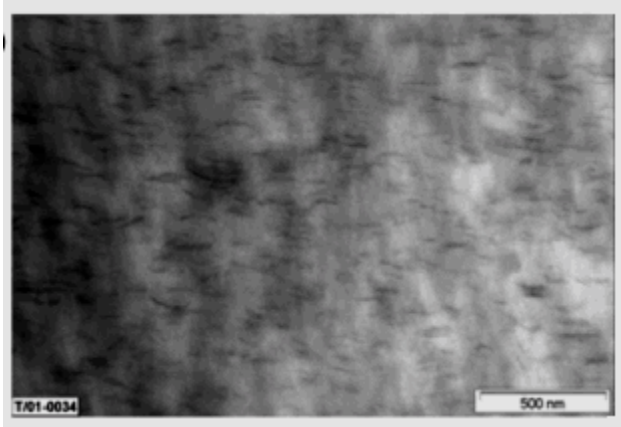


***Figure 151** : Micrographie TEM d'un nanocomposite nylon-argile, montrant les couches de la montmorillonite entièrement dispersées dans la matrice*

Comme le montre la figure 152, les particules de montmorillonite sont dans un premier temps agglomérées. Le traitement de surface réduit l'attraction particule-particule, entraînant ainsi une expansion de la distance entre feuillets. A cette distance, les particules peuvent être séparées soit par l'adsorption d'un monomère dans la galerie avant polymérisation ou bien dans le cas d'un polymère à masse plus élevée en employant les forces de cisaillement utilisées dans les mélangeages par extrusion.



***Figure 152** : Expansion de la distance des galeries de la montmorillonite après un traitement de surface*

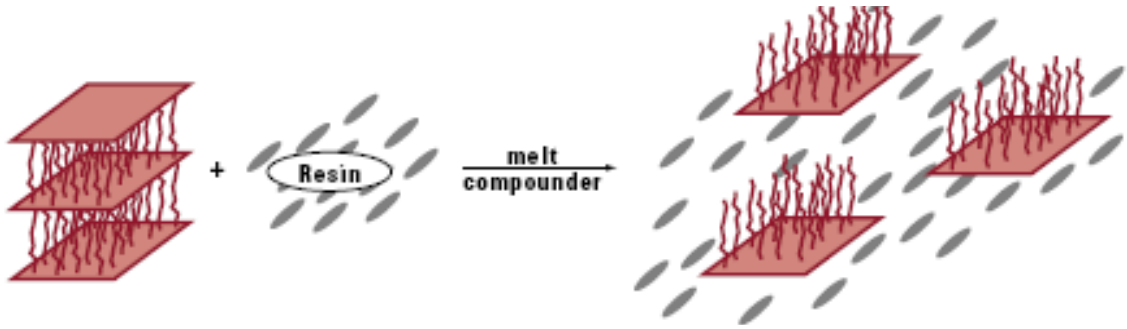


***Figure 153** : Dispersion de la montmorillonite durant le mélangeage*

La figure 153 décrit le cas où la dispersion a lieu durant l'étape de mélangeage. Une dispersion complète est appelée *exfoliation*. Quand les nanoargiles sont exfoliées dans la matrice polymère, le résultat est un nanocomposite.

Dans la forme exfoliée, les particules de nanoargiles ont une structure de feuillets qui a la particularité d'avoir une taille très faible, en particulier l'épaisseur d'un feuillet (de l'ordre de 1 nanomètre), alors que la longueur et la largeur des particules s'étendent de 1,5 µm jusqu'à quelques dixièmes de micromètres [NAN – SIG] (figure 154 c).

Quand le polymère est incapable de s'intercaler entre deux feuillets de nanoargile, une séparation de phase a lieu pour former un microcomposite (figure 154 a). La dispersion intercalée (figure 154 b) se manifeste par une morphologie « multicouches » avec alternance de couches organiques et inorganiques. Quand les couches minérales sont complètement dispersées et uniformément, on parle de dispersion exfoliée (figure 154 c) [HER 07 – HUS 06].

Dans chaque cas, les propriétés physiques du composite sont très différentes.

Pour évaluer la dispersion des nanoargiles dans la matrice polymère, diverses techniques peuvent être utilisées : microscopie électronique à balayage (MEB), microscopie électronique à transmission (MET), diffraction des rayons X aux grands angles (WAXD), diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [HUS 06 – NGU 06].

Par exemple, l'exfoliation est caractérisée par l'absence de pics d'intensité en WAXD dans l'intervalle 1,5°<θ<10°, qui correspond à une distance interparticulaire d'au moins 6nm (figure 155).

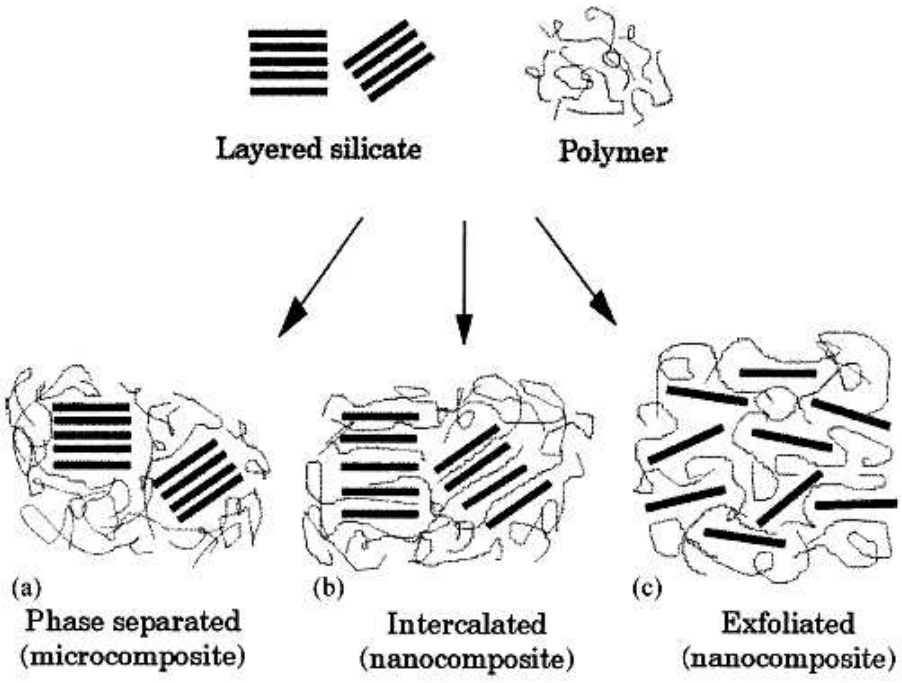


***Figure 154** : Dispersion de montmorillonites dans un polymère (a) tactoïde (b) intercalation (c) exfoliation [ALE 00 – HUS 06]*

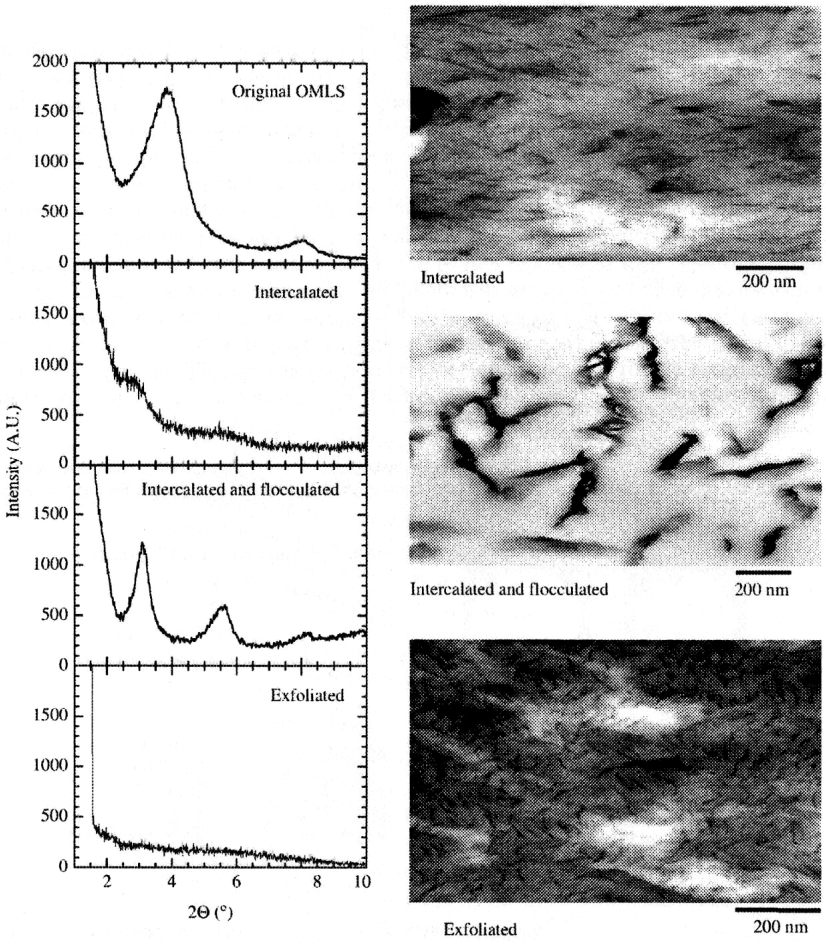


***Figure 155** : Diffractogrames (WAXD) et micrographies (TEM) de trois nanocomposites [HUS 06]*

IV.4.2.3 Caractéristiques physiques du nanocomposite

Grâce aux particules nanométriques approchant la taille des molécules de la matrice, les deux phases peuvent se rapprocher facilement quand la surface de l'argile est correctement modifiée. L'interaction particule-molécule crée une région de contraintes à la surface de la particule, qui immobilise une portion de la matrice polymère. Du fait de leur taille, les nanoargiles sont d'excellents candidats pour le renforcement mécanique des polymères. Un taux de 5% en poids peut doubler le module de flexion avec une perte minimale en ténacité. Dans certains systèmes, la température de transition vitreuse peut être augmentée de 10 à 20°C. De plus, les nanoargiles sont intéressantes pour d'autres propriétés telles que celle de retardateur de flammes [HUS 06 – NAN – SIG].

Les particules d'argile exfoliées sont non seulement extrêmement petites mais aussi flexibles. Elles s'orientent dans la direction de l'extrusion. Les films restent transparents car la longueur d'onde de la lumière visible est supérieure à l'épaisseur des particules d'argile. La perméabilité aux gaz peut être réduite de 50% en utilisant peu de nanoargile (environ 3% en poids) [HUS 06 – NAN – SIG].

Les montmorillonites sont utilisées à des taux variant de 1 à 15% en fonction du degré de liaisons hydrogène avec le polymère hôte et les besoins des applications.

Dans les mélanges où les feuillets de montmorillonites ne sont pas bien dispersés et forment des « tactoides » [HUS 06], il y a peu d'interaction entre les composants organiques et inorganiques, ce qui amène à des propriétés mécaniques et thermiques faibles. Inversement, la dispersion de chaque feuillet de MMT dans la matrice polymère crée une large surface de contact. De plus, une dispersion uniforme permet des interactions entre chaque feuillet minéral et le polymère facilitant ainsi le transfert des contraintes, en renforçant la matrice [HUS 06]. Ainsi, les nanoargiles peuvent jouer le rôle de compatibilisant (lorsque ces nanoargiles sont correctement modifiées en surface) avec des avantages supplémentaires de retardant au feu, de renfort au module...

Il existe plusieurs méthodes pour introduire des MMT dans un polymère [HUS 06 – NGU 06] :

- par polymérisation *in situ* dans laquelle le monomère et la MMT sont introduits ensemble. Le monomère s'introduit entre les feuillets de MMT, puis par polymérisation, les chaînes de polymères sont intercalées ou exfoliées ;
- par intercalation du polymère à l'aide d'une solution. Cette méthode requiert une solution capable de solubiliser le polymère et de « gonfler » la MMT ;
- par intercalation à l'état fondu sous cisaillement, comme dans notre cas.

IV.4.2.3.1 Propriétés au feu

L'introduction d'une faible quantité de nanoargiles organiquement modifiées dans une matrice polymère crée une couche protectrice pendant la combustion contre des produits (issus de la dégradation du matériau) volatiles, la diffusion de la chaleur et d'oxygène dans le matériau. Cette barrière est due à la migration des nanocouches d'argile vers la surface du matériau. A cela, s'ajoutent la formation de résidus carbonés en surface et une augmentation de la viscosité des nanocomposites exfoliés. Ces mécanismes modifient les propriétés au feu des nanocomposites à matrice polymère, parfois en les améliorant, ou plus rarement dans d'autres cas en les dégradant, ces résultats étant fonction du type d'essai. Par exemple, dans des essais avec un cône calorimètre, l'incorporation de nanoargiles retarde et fait décroître le pic de dégagement de chaleur, mais ne réduit pas la chaleur totale impliquée. L'augmentation de la viscosité à l'état fondu des nanocomposites exfoliés empêche la formation de gouttes et favorise la formation de résidus carbonés. Cependant, ces résidus se situant à la surface d'échantillons en flamme dans les essais UL94 et LOI, ils ne sont pas efficaces pour stopper la flamme et l'échantillon continue de brûler doucement, affichant finalement de mauvaises performances de retardateurs de flammes [LAO 09].

Il est en général admis que la dispersion (exfoliée ou intercalée) des feuillets de nanoargiles donne de bonnes propriétés au feu [LAO 09].

IV.4.2.3.2 Propriétés mécaniques

La figure 156 montre une augmentation constante du module d'Young d'un mélange Nylon/MMT jusqu'à 10% de nanoargiles ; au-dessus de ce taux, le module semble se stabiliser, ce qui correspond au passage d'une morphologie totalement exfoliée à une morphologie partiellement exfoliée et intercalée [ALE 00]. L'augmentation du module est beaucoup plus limitée dans le cas par exemple de mélanges PMMA/MMT où le module passe de 1,21 GPa à 1,30 GPa avec l'incorparation de 11,3% de MMT intercalées dans le PMMA. Dans ce cas, il n'y a pas d'exfoliation.

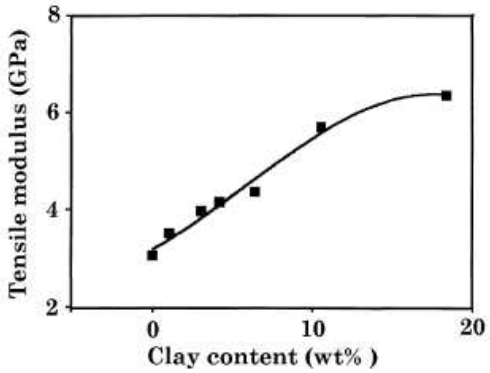


***Figure 156** : Effet de la teneur en nanoargile sur le module d'Young, à température ambiante d'un nanocomposite Nylon/MMT [ALE 00]*

Alexandre et al. [ALE 00] ont également conclu que la présence de polymère polaire et la présence d'interactions entre le polymère et les couches de silicates améliorent par exemple la contrainte à la rupture. Ils ont pris l'exemple du PMMA polaire, ou bien un mélange Nylon/MMT qui présente une structure exfoliée et des interactions nylon – couches de silicates [ALE 00].

Des mélanges qui présentent une morphologie intercalée connaissent une baisse de l'allongement à la rupture [ALE 00]. Ceci peut être illustré par la figure 157, dans le cas d'un mélange poly(imide)/MMT. La résistance à la traction et l'allongement à la rupture augmentent jusqu'à un taux de 5% de MMT dans le mélange et ensuite décroissent. Ce comportement est expliqué par le fait qu'au-dessus d'un certain taux, les nanocharges forment des agrégats non exfoliés, qui fragilisent le mélange.

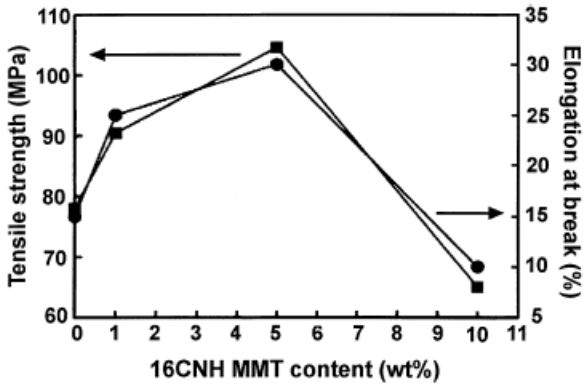


***Figure 157** : Résistance à la traction et allongement à la rupture en fonction du taux de nanocharges dans un mélange poly(imide)/MMT [ALE 00]*

IV.4.3 Mélanges ABS et/ou PC – montmorillonite (MMT)

IV.4.3.1 SAN/MMT – ABS/MMT

L'ABS est un matériau multiphasique. C'est pour cela que l'étude de Stretz et al. [STR 05 a et b] s'est d'abord portée sur les mélanges SAN/MMT comme modèle pour le mélange ABS/MMT. Ces auteurs ont étudié l'effet de la nature de la montmorillonite (MMT) sur le SAN.

Les auteurs ont étudié l'effet de l'ion ammonium, agent de surface intercalé dans la MMT, sur la morphologie et les propriétés mécaniques du mélange SAN/MMT.

Plus le taux de MMT augmente plus la résistance à la rupture décroît, et plus le module d'Young augmente, phénomène plus marqué pour la MMT qui présente un agent de surface de masse molaire la plus basse. Tous les mélanges rompent de manière fragile (la matrice SAN étant fragile elle-même) (figures 158 et 159). Des auteurs ont suggéré que l'intercalation du polymère dans les galeries de nanoargiles est la première étape menant à l'exfoliation des plaquettes dans le mélange. Les mélanges ont été faits à l'aide d'une extrudeuse bivis. Il est en général accepté qu'une extrudeuse bivis soit nécessaire à une exfoliation des plaquettes d'argiles. L'exfoliation des plaquettes d'argiles est certainement une clé pour l'amélioration des propriétés.

Stretz et al. [STR 05b] ont aussi étudié la dispersion de particules d'argiles dans des nanocomposites ABS/MMT et SAN/MMT. Ils ont montré que dans les nanocomposites ABS/MMT, la MMT réside dans la matrice SAN avec quelques accumulations à la surface des particules d'élastomères. L'amélioration du module d'Young a été reliée au fait que la MMT est exfoliée. Cependant, le niveau de renforcement dans l'ABS est moins important que dans le SAN, à cause de l'accumulation de feuillets de nanoargiles à la surface des particules d'élastomères (figure 160).

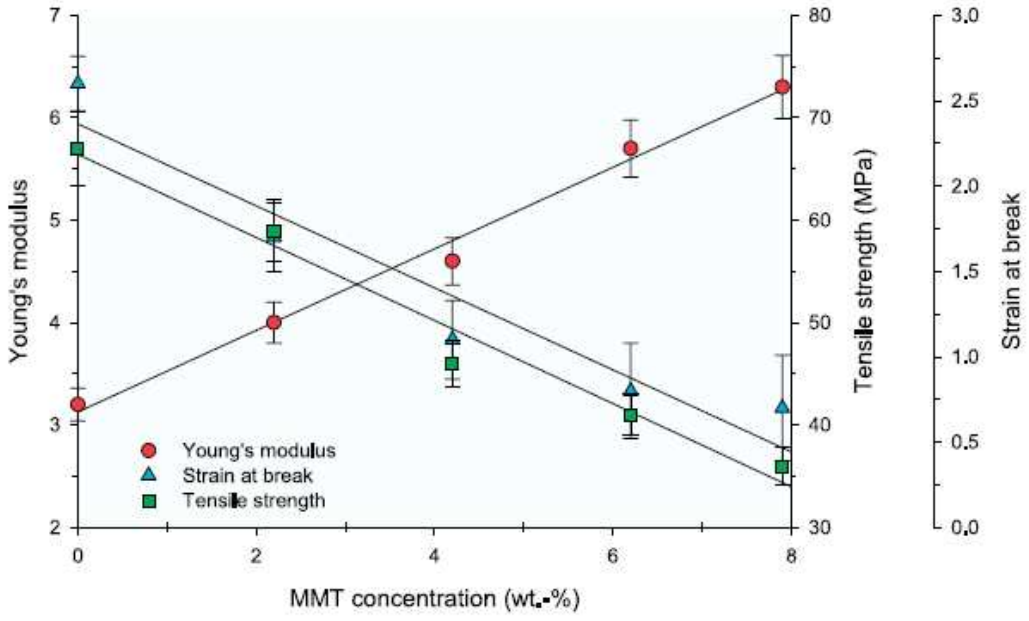


***Figure 158** : Module d'Young, résistance à la traction et allongement à la rupture de mélanges SAN/MMT [BOU 04]*

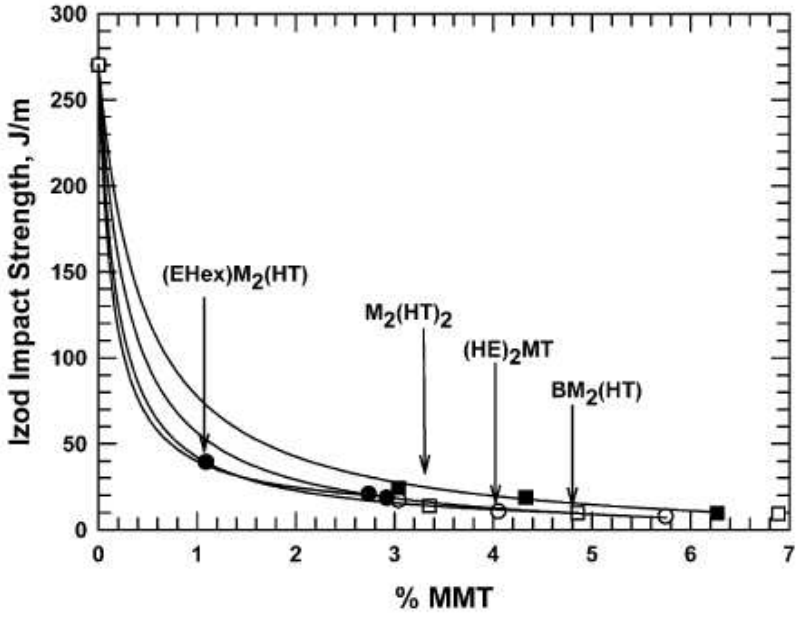


Figure 159 *: Résistance au choc (Izod) sur éprouvettes entaillées de mélanges ABS/MMT [STR 05b]*

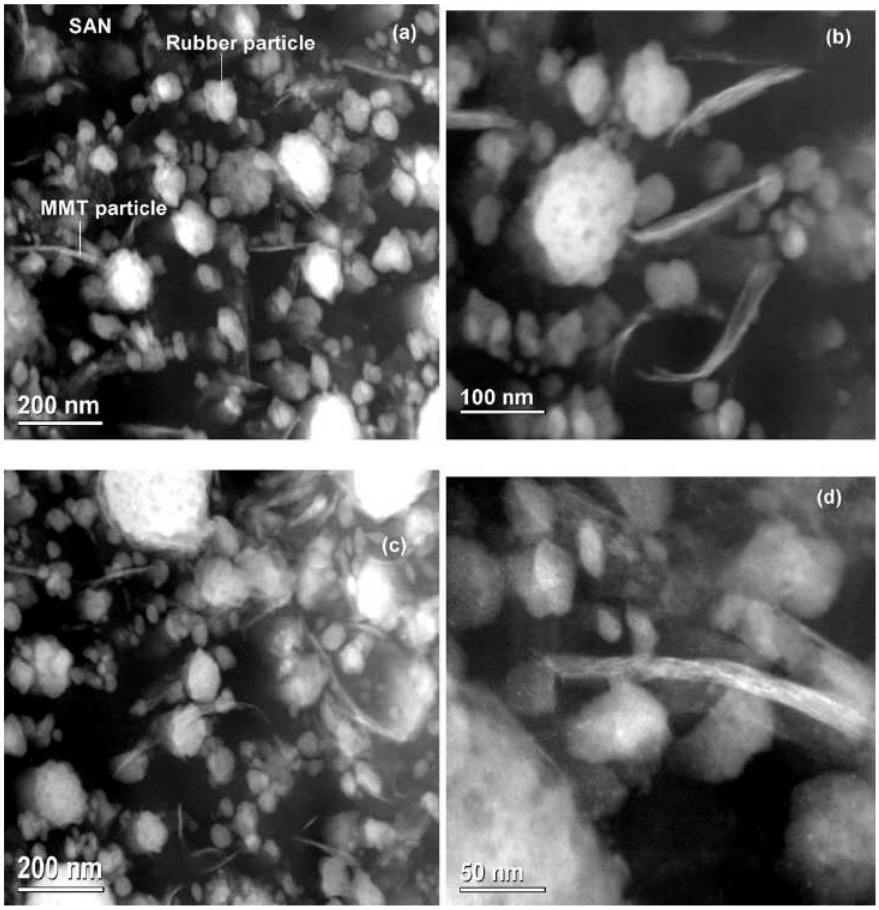


Figure 160 *: Micrographies (MET) de mélanges ABS/MMT à 3% de nanocharges [STR 05b]*

IV.4.3.2 PC/MMT

Yoon et al. [YOO 03a et b] ont utilisé une extrudeuse bivis pour réaliser leurs mélanges. Ils ont ainsi remarqué qu'un temps de séjour plus long et/ou une distribution de temps de séjour plus large semble plus efficace pour disperser les nanoargiles. Ils ont également étudié l'effet de la masse molaire de la matrice sur la dispersion. L'effet de la structure chimique de l'agent de surface de la MMT sur la morphologie et sur les propriétés physiques a été exploré. L'amélioration du module d'Young est plus importante pour les nanocomposites formés à partir du PC de haute masse molaire. Ils ont montré que les agents de surface ayant des bouts de chaînes polyoxyéthylène et alkyle octadecyle révèlent une amélioration plus importante du module d'Young et amènent à une exfoliation des plaquettes. Cette exfoliation est attribuée à la miscibilité entre l'oxyde de polyéthylène et le PC. Ils ont observé une chute de la résilience avec l'ajout de MMT.

Lee et al. [LEE 03] ont étudié des nanocomposites PC/MMT naturelle et PC/MMT modifiée. La MMT modifiée contient un groupe hydroxyle à la fin de la chaîne aliphatique. Des liaisons hydrogènes se forment lors de la mise en œuvre entre le groupe carbonyle du PC et les groupes hydroxyles de la MMT. Ainsi, il y a une compatibilité entre le PC et la MMT. Le PC pénètre dans les couches de MMT et disperse ainsi la MMT efficacement. Les propriétés mécaniques en traction sont en conséquence nettement améliorées.

Par contre, Hsieh et al. [HSI 04] ont montré que l'incorporation de nanocharges dans du polycarbonate pouvait affecter des propriétés mécaniques du PC. L'augmentation du taux de nanocharges entraîne une diminution de la température de transition vitreuse et de la masse molaire du PC. Cette baisse révèle la présence d'une dégradation thermique du PC durant la mise en œuvre.

IV.4.3.3 ABS/PC/MMT

Ibeh et al. [IBE 05] ont réalisé des mélanges ABS/PC (50/50) auxquels ils ont ajouté des nanoargiles. Leurs résultats ont montré que le taux optimal de nanocharges pour obtenir une amélioration des propriétés mécaniques (choc, résistance à la traction) est de 3%. A ce pourcentage, une dispersion et une exfoliation des nanoparticules sont obtenues. La présence de nanoargiles améliore également les propriétés au feu du mélange. Wang et al. [WAN 03] et Zong et al. [ZON 04] ont étudié différents mélanges ABS/PC/MMT. Ils ont remarqué que ce sont principalement les molécules d'ABS qui sont intercalées dans les couches d'argiles. L'ajout de MMT dans les mélanges ABS/PC améliore leur stabilité thermique et abaisse l'inflammabilité.

IV.4.4 Conclusion sur la bibliographie des mélanges ABS/PC/MMT

L'influence des nanocharges sur la résilience de mélanges ABS/PC dépend de plusieurs paramètres : la quantité de nanocharges, la nature de l'agent de surface de la montmorillonite (donc la modification de surface de la MMT), la dispersion et l'exfoliation des nanocharges dans la matrice polymère.

L'un des avantages des nanocomposites à matrice polymère est que l'emploi d'un faible taux de nanoargiles (en général 3%) suffit à apporter une amélioration des propriétés mécaniques en traction et des propriétés au feu. Cette optimisation est notamment due à leur facteur de forme élevé et leur surface spécifique.

Cette amélioration des propriétés s'explique par la dispersion potentielle d'un grand nombre de feuillets sous forme unitaire. Cette dispersion est difficile à réaliser, car les caractéristiques initiales de la MMT comme sa structure hydrophile, doivent être modifiées. Pour cela, il faut créer et maîtriser les interactions à la surface du feuillet. De plus, les conditions de mise en œuvre doivent permettre cette dispersion, en amenant par le cisaillement l'énergie nécessaire à l'exfoliation et en permettant l'insertion du polymère entre les feuillets.

Une montmorillonite (Nanomer I30E) utilisée dans un mélange ABS/PC (50/50) a permis d'observer une amélioration de la résistance au choc [IBE 05].

Il semble donc intéressant, mais délicat pour ce qui est du choix, d'introduire des MMT modifiées dans des mélanges ABS/PC recyclés pour combiner un effet renforçant, compatibilisant et retardateur de flamme. Cette dernière partie de notre étude est, par manque de temps, incomplète. Le plus important est le choix de la modification organique de la MMT avant dispersion dans un polymère.

IV.5 Résultats expérimentaux sur la réalisation de mélanges $ABS_{recyclé}/PC_{neuf}$/MMT

IV.5.1 Choix des matériaux et mise en œuvre

IV.5.1.1 Choix des nanocharges

En se basant sur la bibliographie, trois montmorillonites ont été choisies pour être ajoutées aux mélanges $ABS_{recyclé}$ / $PC_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) avec des taux de 3%. Les caractéristiques de ces nanocharges sont présentées dans le tableau 48.

Référence	Cloisite 30 B	EXM 948	Nanomer I30E
Fournisseur	Southern Clay Products	Zud Chemie	Sigma-Aldrich
Agent modifiant ou modificateur de surface	CH_3-N^+-$(CH_2CH_2OH)_2$ | T	$(CH_3)_2$-N^+-T_2	$C_{18}H_{39}N^+$
Masse Volumique (g/cm^3)	1.98	1.8	1.71
Humidité	<2%	<2%	<3%
Taille moyenne des particules (µm)	13	36	8-10

***Tableau 48** : Données des fournisseurs sur les montmorillonites choisies*

La fiche technique de la cloisite 30B précise en plus une distance entre feuillets (d001) de 18.5 Å et une capacité d'échange cationique de 90 meq/100g d'argile.

IV.5.1.2 Conditions de mise en œuvre des mélanges ABS/PC/MMT

Les mélanges étudiés dans cette partie ont été réalisés dans les mêmes conditions que les mélanges non compatibilisés (chapitre 3). Les conditions sont résumées dans le tableau 49.

Extrusion (4 zones de T°)	Température (°C) : 165-185-215-225	Vitesse de rotation de vis : 60 tr/min
Injection (4 zones de T°)	Température (°C) : 170-185-195-210	Température du moule (°C) : 50

***Tableau 49** : Conditions de mise en œuvre de nos mélanges*

IV.5.2 Résistance au choc des mélanges ABS/PC/MMT

Les mélanges $ABS_{\textbf{recyclé HB ou FR}}$ / $PC_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) sont réalisés avec 3% de nanocharges.

Les résistances au choc de ces mélanges contenant des nanocharges sont inférieures à celles des mélanges non compatibilisés correspondants (figure 161). Les montmorillonites employées ne participent donc pas à l'amélioration de la résilience dans les conditions choisies (taux de MMT, type de MMT) .

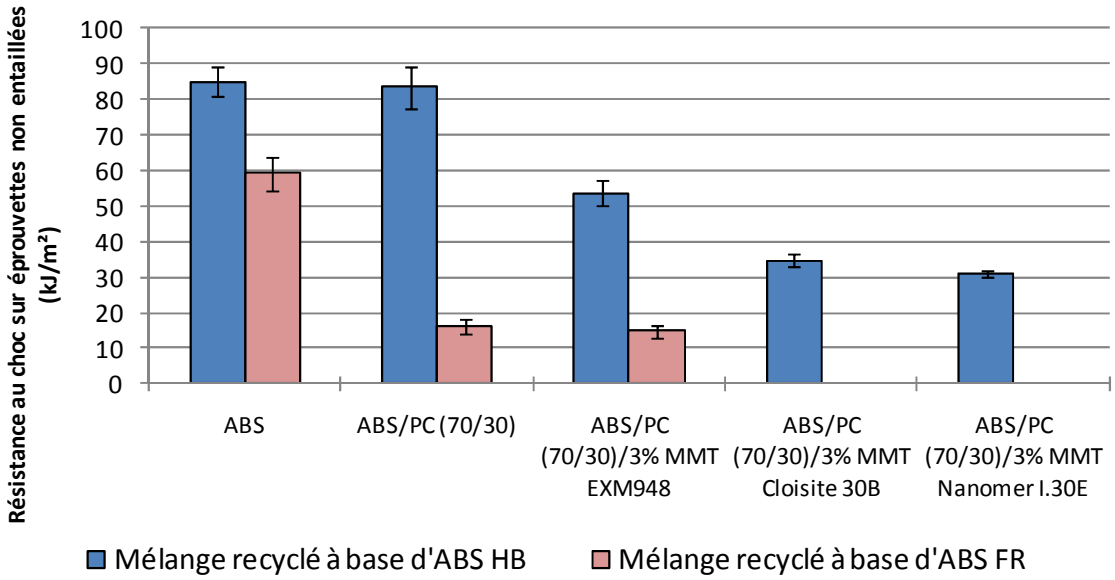


***Figure 161** : Influence des nanoargiles sur la résilience de mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30)*

IV.5.3 Propriétés mécaniques en traction des mélanges ABS/PC/MMT

L'influence de la montmorillonite sur les propriétés mécaniques en traction de mélanges ABS / PC (70/30) a été étudiée (figures 162, 163 et 164).

L'ajout de nanocharges a une forte influence sur le module d'élasticité et sur l'allongement à la rupture. En effet, quelque soit le type de montmorillonite, le module d'Young est fortement augmenté alors que l'allongement à la rupture est très diminué. Cependant, ces nanocharges ont très peu d'influence sur la contrainte maximale.

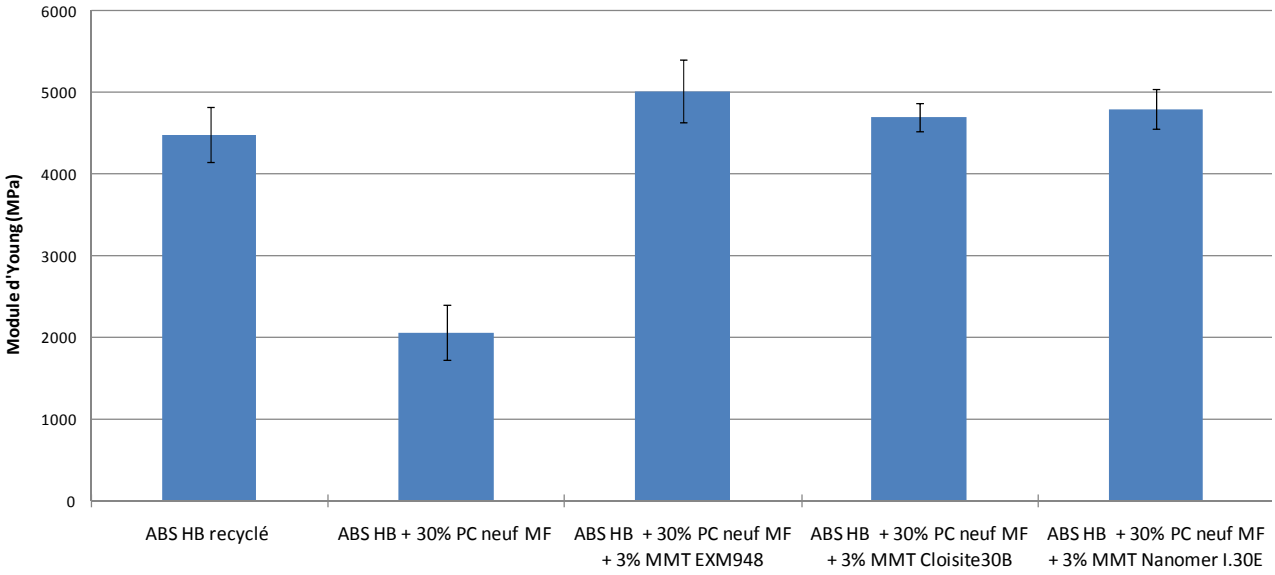


***Figure 162** : Module d'Young de mélanges ABS $_{recyclé\ HB}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) / MMT*

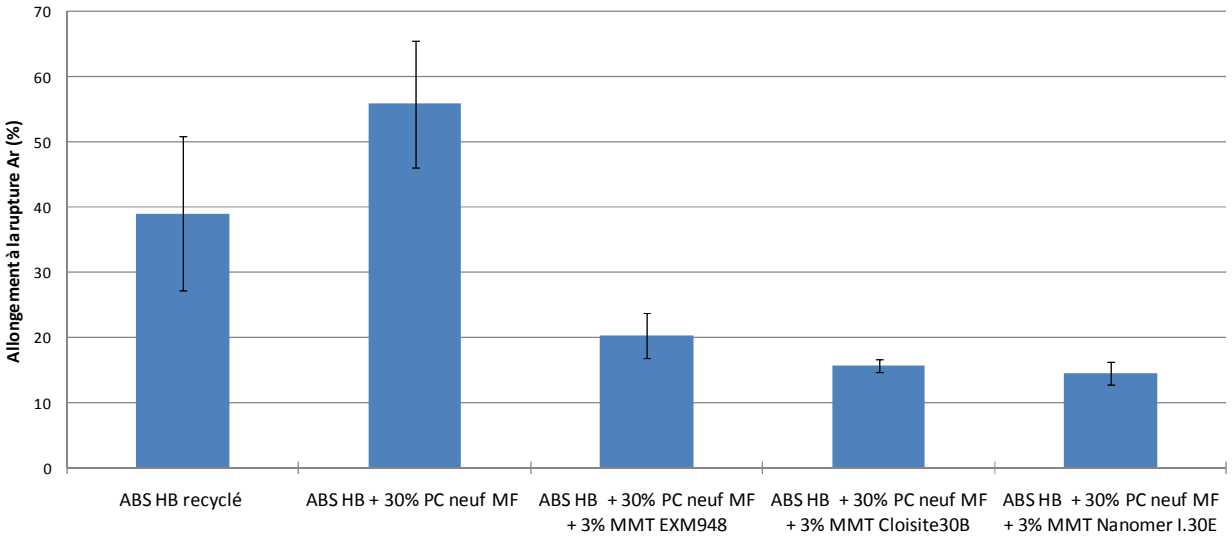


***Figure 163** : Allongement à la rupture de mélanges ABS **recyclé HB** / PC neuf moyenne fluidité (70/30) / MMT*

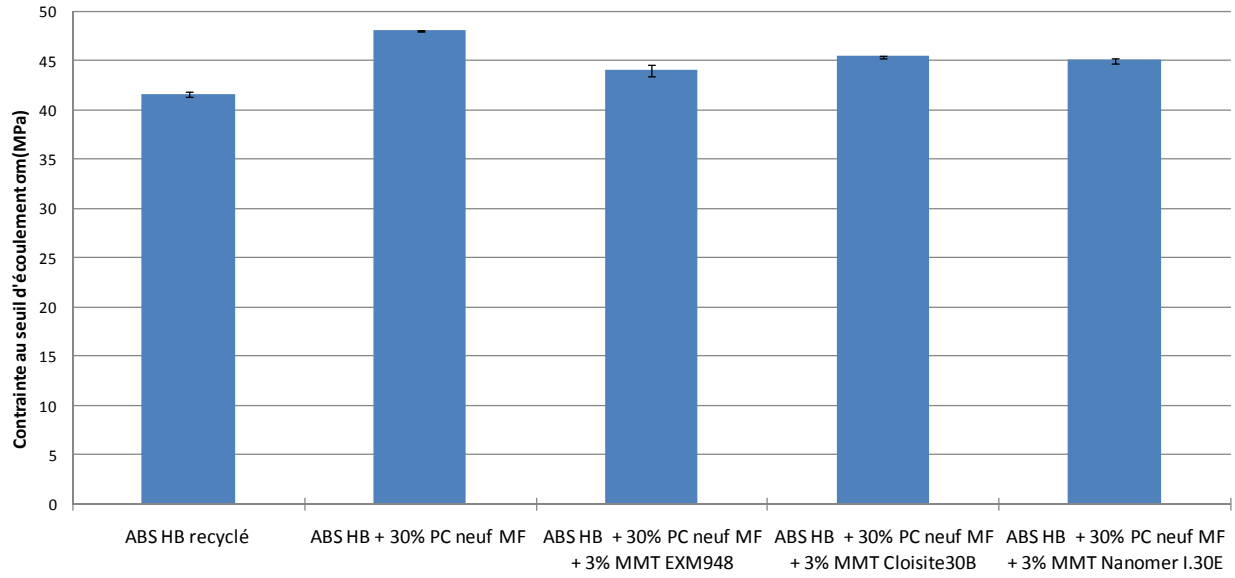


***Figure 164** : Contrainte au seuil d'écoulement de mélanges ABS **recyclé HB** / PC neuf moyenne fluidité (70/30) / MMT*

IV.5.4 Propriétés au feu des mélanges ABS / PC / MMT

Des essais d'indice d'oxygène ont été effectués selon la norme ISO 4589. Le principe est décrit en annexe 1.

Nous pouvons constater que l'emploi de MMT dans les mélanges ABS recyclé/PC neuf MF (70/30) n'a pas d'influence sur cette propriété au feu (tableau 50). Nous pouvons faire l'hypothèse que dans notre cas, les MMT ne jouent pas leur rôle de retardateurs de flamme à cause de leur mauvaise dispersion. Comme il a été dit dans le paragraphe IV.4.2.3.1, les essais LOI peuvent révéler de mauvaises performances de propriétés au feu du matériau [LAO 09]. De plus, ces mêmes auteurs précisent que les résultats obtenus dépendent du type d'essai. Ainsi, des essais complémentaires sont nécessaires pour approfondir cette étude.

Mélanges	Indice d'oxygène
$ABS_{neuf\ FR}$	28,6%
$PC_{neuf\ moyenne\ fluidité}$	24,9%
$ABS_{recyclé\ FR}$	25,8%
$ABS_{recyclé\ HB}$	18,8%
$ABS_{recyclé\ HB}/PC_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30)	19,1%
$ABS_{recyclé\ HB}/PC_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) / MMT EXM 948	18,8%
$ABS_{recyclé\ HB}/PC_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) / MMT Cloisite 30B	19,7%
$ABS_{recyclé\ HB}/PC_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) / MMT Cloisite 30B	19,3%
$ABS_{recyclé\ FR}/PC_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30)	25,3%
$ABS_{recyclé\ FR}/PC_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) / MMT EXM 948	24,6%

***Tableau 50** : indices d'oxygène de mélanges ABS/PC (70/30)*

IV.5.5 Conclusion sur l'étude de l'influence de nanocharges sur les mélanges $ABS_{recyclé}$/ PC_{neuf}

Ces résultats préliminaires de l'étude portant sur l'influence des nanocharges minérales sur les propriétés mécaniques de mélanges ABS / PC / MMT confirment ceux évoqués dans la bibliographie, malgré une seule publication énonçant le renforcement au choc par des MMT : la résistance au choc et l'allongement de mélanges ABS / PC diminuent avec l'ajout de montmorillonites, contrairement au module d'Young qui augmente. Ainsi, ces nanocharges fragilisent et rigidifient les mélanges ABS / PC, en empêchant toute déformation plastique.

Les résultats d'indice d'oxygène ne montrent pas d'amélioration avec l'ajout de MMT aux mélanges $ABS_{recyclé}/PC_{neuf\ MF}$.

Nous pouvons émettre l'hypothèse que ces résultats sont la conséquence d'une mauvaise dispersion des feuillets de montmorillonites dans nos mélanges, et peut-être d'une modification de la surface des feuillets des MMT non adaptée à nos mélanges ABS/PC.

Afin de compléter cette étude, il sera nécessaire de réaliser des manipulations en diffraction aux rayons X et des observations au MET afin de visualiser l'état d'exfoliation de la MMT utilisée. Il sera également important de choisir une montmorillonite différente avec un modificateur de surface spécifique aux mélanges ABS/PC et pouvant jouer le rôle de compatibilisant.

IV.6 Conclusion du chapitre 4

Nous avons réalisé des mélanges ABS $_{recyclé}$ / PC$_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) riche en ABS ayant une résilience supérieure à celle de l'ABS de départ grâce à l'ajout de compatibilisants. Notre choix a été de proposer des compatibilisants simples, non toxiques, non réactifs, qui sont incorporables en extrusion monovis. Il s'est porté sur deux types de molécules : molécules organiques et molécules inorganiques.

Les mélanges ABS/PC neufs étudiés dans la littérature (à base de polymères vierges) peuvent, selon la composition du mélange, être renforcés au choc par divers compatibilisants connus (copolymères, particules core-shell,...) tels que le PMMA, le MBS, le PP-g-MA, le SBS...
Ces molécules ou particules augmentent la résistance au choc par des mécanismes connus de bandes de cisaillement et de microfissuration.

Tous ont été étudiés et ont montré une efficacité dépendante de leur taux, de leur mode de mise en œuvre, de la composition du mélange et d'une éventuelle compatibilisation réactive (cas du PP-g-MA). Ils se comportent comme des émulsifiants, des tensio-actifs, c'est-à-dire qu'au-delà d'un certain seuil, la résilience atteint un plateau puis chute. A cause de la séparation de phases, le compatibilisant agit alors comme une hétérogénéité non localisée à l'interface.

Le taux seuil est variable selon le compatibilisant. Les mélanges ABS/PC avec ou sans retardateurs de flamme ont été renforcés au choc.

Les résultats de la bibliographie publiés sur les mélanges recyclés ABS/PC renforcés par les mêmes compatibilisants montrent que leur efficacité semble dans tous les cas moins grande : le gain de résilience par ajout d'un compatibilisant est souvent faible par rapport aux mélanges neufs.

A cause des origines diverses des ABS et des PC, il est difficile de sélectionner a priori un compatibilisant. De plus, la présence de FR rend plus difficile la compatibilisation des mélanges recyclés.

C'est pourquoi notre choix de compatibilisants a été assez large (MBS, PMMA et PP-g-MA) et conserve les mêmes taux que ceux observés dans la littérature.

Le PP-g-MA a montré la meilleure efficacité au renforcement des mélanges recyclés. Pour le mélange ABS/PC, il amène la résilience au-delà de celle de l'ABS recyclé seul (100kJ/m² pour 60kJ/m² pour l'ABS seul). Ce mélange compatibilisé donne un niveau de résilience voisin de celui de l'ABS neuf « choc ».

Par contre, le temps de séjour dans la presse à injecter semble influencer grandement le renforcement et la morphologie. Des temps longs cassent les fibrilles et font chuter la résilience.

Pour les trois compatibilisants, le temps de séjour est primordial avec une moindre sensibilité dans le cas du PP-g-MA, qui confirme sa meilleure performance (la résilience chute moins vite, les fibrilles sont maintenues). Cependant, on observe une annulation de l'effet compatibilisant pour les temps de séjour très importants, qui conduit à une fragilisation du matériau.

Les retardateurs de flamme (FR) sont, dans les mélanges ABS/PC, un frein à la compatibilisation. Et ces mélanges sont les plus difficiles à compatibiliser. Cette tendance est beaucoup plus marquée pour les mélanges recyclés que pour les mélanges neufs. Ceci démontre que c'est le mélange de systèmes retardateurs de flamme différents qui interagit avec le mélange ABS/PC et introduit des phénomènes parasites complexes.

Dans un second temps, l'influence de nanocharges minérales (MMT) sur la résilience de mélanges ABS/PC a été étudiée de façon préliminaire. Nous avons montré que l'ajout de MMT en faible quantité aux mélanges ABS/PC recyclés entraîne un comportement plus fragile et un module d'élasticité plus élevé, en comparaison des mélanges ABS/PC sans nanocharges minérales. Les indices d'oxygène sont identiques pour tous les mélanges $ABS_{recyclé}/PC_{neuf\ MF}$ avec ou sans MMT.

Afin de compléter cette première étude, d'autres analyses doivent être réalisées afin d'estimer la dispersion des nanocharges dans la matrice polymère (MET et DRX). Des essais au feu plus complets permettront d'approfondir le comportement au feu des mélanges.

Une étude plus approfondie sera nécessaire pour sélectionner une montmorillonite modifiée organiquement s'adaptant aux mélanges ABS/PC, et pouvant servir alors de compatibilisant.

Conclusion

Générale

Conclusion générale

Une des originalités de cette thèse a été de se baser sur des matériaux provenant d'un gisement réel (en particulier l'ABS et le PC).

Un des objectifs était de proposer un nouveau matériau qui après recyclage mécanique aurait des performances au moins équivalentes à celle d'un ABS neuf. Pour cela, nous avons caractérisé les polymères majoritaires présents dans les carters d'ordinateurs, en particulier l'ABS et le mélange ABS/PC, dans le but de valoriser un maximum des matériaux présents dans le gisement des DEEE, la directive européenne fixant un taux de valorisation pour le matériel informatique de 65%.

Nous nous sommes d'abord intéressés à l'ABS seul. Les ABS provenant des carters d'ordinateurs sont naturellement vieillis et sont donc dégradés. En particulier, la résilience de l'ABS chute, alors que les autres propriétés mécaniques (module, contrainte maximale) ne sont que peu influencées.

Nous avons fait alors le choix de nous focaliser principalement sur le comportement au choc de ces polymères car cette propriété est très sensible au vieillissement et à de nouvelles mises en œuvre par extrusion.

Nous avons alors étudié le procédé de recyclage, à savoir les conditions de mise en œuvre en extrusion, afin de l'optimiser et limiter la fragilisation de l'ABS. Pour cela, nous avons utilisé de l'ABS non additivé (ABS claie).

L'ABS est un terpolymère formé d'une matrice styrène-acrylonitrile dans laquelle sont dispersés des nodules d'élastomères, le polybutadiène. Ce dernier confère à l'ABS sa bonne résistance au choc. De ce fait, la fragilisation de l'ABS est due à la dégradation de la phase polybutadiène (baisse de la teneur en double liaison C=C). Lorsque ce polymère est soumis à une température et un cisaillement élevés, il subit des réactions de thermo-oxydation.

Cependant, par une étude préliminaire sur des ABS non additivés et vieillis, l'ABS montre une bonne aptitude au recyclage (régénération mécanique par homogénéisation en extrusion des ABS issus de claies de séchage de fruits).

Il convient de rappeler que pour obtenir la meilleure résilience possible pour l'ABS recyclé par extrusion, il faut :

- travailler à une température d'extrusion la plus basse possible ;
- limiter le séjour de l'ABS à haute température ;
- avoir un cisaillement minimal lors du convoyage de la matière.

Néanmoins, un compromis entre le temps de séjour et le cisaillement doit être fait. La résilience de la matière recyclée est plus affectée par le temps passé à haute température que par le cisaillement. Pour obtenir une qualité optimale de l'ABS recyclé, il sera donc nécessaire de travailler à grand débit.

Nous avons montré que les additifs FR ont un rôle aggravant sur la chute de la résistance au choc de l'ABS. Il est donc important de trier au préalable les ABS contenant des retardateurs de flamme des ABS non ignifugés, lorsque cela est possible.

Toutefois, nous avons constaté que la résilience d'un ABS neuf sera difficile à atteindre par un recyclage *monomatière*.

Nous avons alors proposé le recyclage par voie mélanges de l'ABS recyclé avec du PC, pour réaliser un mélange ayant une résistance au choc proche de celle de l'ABS neuf. L'ABS et le PC sont partiellement miscibles.

Nos résultats sont centrés sur une étude morphologique et sur une caractérisation du comportement au choc. Des études rhéologiques ont permis de montrer que les ABS recyclés (peu additivé ou FR) et les ABS neufs (respectivement non additivé ou FR) ont des comportements similaires. Nous avons ainsi appliqué la mise en œuvre des mélanges ABS $_{\mathbf{neuf}}$/PC $_{\mathbf{neuf}}$ aux mélanges ABS $_{\mathbf{recyclé}}$/PC $_{\mathbf{neuf\ ou\ recyclé}}$.

Notre étude s'est tout d'abord focalisée sur les mélanges ABS $_{neuf}$/PC $_{neuf}$ afin de déterminer les paramètres optimaux de mise en œuvre et les compositions idéales pour obtenir une résilience supérieure à celle de l'ABS neuf. Les résultats ont permis de faire ressortir que la température d'extrusion doit être ajustée pour ne pas dégrader l'ABS et pour permettre la mise en œuvre du PC. Une température de 240°C semblait optimale pour les mélanges ABS $_{neuf}$/ PC $_{neuf}$ majoritaire en ABS $_{neuf\ non\ additivé}$, mais afin de ne pas dégrader davantage les mélanges à base d'ABS $_{recyclés}$ la température d'extrusion a été limitée à 225°C.

Nous avons pu extraire de tous nos mélanges (neufs et recyclés) non compatibilisés des tendances communes à savoir que :

- l'évolution de la résilience du mélange ABS/PC en fonction de la composition (taux de PC) passe par un minimum, ce minimum dépendant de différents paramètres tels que les types de matériaux (neuf ou recyclé) ou la présence d'additifs ;

- la résistance au choc a tendance à diminuer lorsque peu de PC est mélangé à l'ABS ;

- la résilience de mélanges ABS/PC est toujours supérieure à celle de l'ABS lorsque le PC est en quantité importante (≥ 50%) ;

- la formation de fibrilles ou d'une morphologie co-continue est favorable à une résistance au choc supérieure à celle de l'ABS ;

- une dispersion trop fine et trop importante des nodules de PC dans la matrice ABS conduit à une résilience faible.

Nous avons obtenu des résistances au choc supérieures à celle de l'ABS pour les mélanges ABS $_{\textbf{neuf FR}}$ / PC $_{\text{neuf}}$ majoritaires en ABS (70% d'ABS). Or, pour les mêmes proportions des mélanges majoritaires en ABS **recyclés**, les résiliences deviennent inférieures à celle de l'ABS recyclé. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'ABS recyclé est plus sensible à la température que l'ABS neuf [ELL 00], le recyclage le soumettant alors à un nouveau cycle de température. De plus, les ABS recyclés utilisés ici sont des mélanges de différents grades d'ABS, pouvant donc contenir des systèmes de retardateurs de flamme en nature et en teneur différentes de celles des ABS neufs.

Le polycarbonate en faible quantité ne suffisant pas à lui seul à renforcer l'ABS, la compatibilisation des mélanges recyclés est rendue nécessaire. La compatibilisation de ces polymères recyclés est apparue complexe car les polymères de départ sont plus ou moins dégradés et contiennent des additifs et/ou des impuretés pouvant rendre les compatibilisants inefficaces.

En s'appuyant sur les résultats bibliographiques, notre choix s'est porté sur deux types de molécules : molécules organiques (PMMA, le MBS, PP-g-MA) et molécules inorganiques (nanoargiles). Pour cela, nous avons réalisé des mélanges ABS $_{\textbf{recyclé}}$/PC $_{\textbf{neuf}}$ riche en ABS (70% d'ABS).

Les compatibilisants organiques cités contribuent tous au renforcement des mélanges ABS/PC par des mécanismes connus de bandes de cisaillement et de microfissuration.

Le compatibilisant PP-g-MA a montré de meilleurs résultats au choc par rapport aux autres compatibilisants employés (MBS et PMMA). Nous avons pu obtenir un mélange recyclé ABS/PC majoritaire en ABS plus résilient que l'ABS seul.

Par contre, un temps de séjour élevé dans la presse à injecter provoque une chute de cette résistance au choc et fait évoluer les morphologies fibrillaires initialement obtenues vers une morphologie nodulaire. Ce phénomène est tout de même moins marqué avec l'emploi du PP-g-MA.

Nous mettons en évidence que les systèmes ignifugeants présents dans les mélanges recyclés perturbent l'action des compatibilisants.

Nous avons ensuite étudié l'influence de nanocharges minérales lamellaires (montmorillonites, MMT) sur les propriétés des mélanges recyclés ABS/PC. En faible quantité, ces charges fragilisent et rigidifient les mélanges. Les indices d'oxygène sont identiques pour tous les mélanges. Cette étude, par manque de temps, est incomplète. Nous pouvons supposer que les résultats obtenus sont la conséquence d'une mauvaise dispersion des feuillets de montmorillonite dans la matrice polymère. En effet, une bonne exfoliation amène en général une amélioration des propriétés mécaniques et des propriétés au feu des mélanges.

Afin de compléter ces travaux de recherche, quelques études complémentaires seraient à envisager :

- tous les mélanges ABS/PC ont présenté un minimum de résilience localisé à un pourcentage de PC variable selon la nature de l'ABS et la présence d'additifs. Il serait intéressant d'approfondir nos études sur la position de ce minimum, en particulier en présence de compatibilisants ;
- une étude plus approfondie sur l'influence du temps de séjour sur la résilience de mélanges majoritaires en ABS $_{recyclé}$ tout en gardant le bénéfice qu'apporte le PP-g-MA ;
- la réalisation de mélanges avec une montmorillonite modifiée spécifiquement pour les mélanges ABS/PC, alors susceptible de compatibiliser ces mélanges de polymères et parallèlement de jouer le rôle d'ignifugeant non polluant et d'améliorer la résilience. Ceci est une voie originale de compatibilisation ;
- des analyses plus complètes (MET, DRX) pour estimer l'état de dispersion de nanocharges minérales ;
- des essais au feu plus complets pour les mélanges contenant de la MMT.

A plus long terme, on pourrait envisager d'étudier d'une manière plus détaillée des mélanges ABS $_{recyclé}$/PC $_{recyclé}$ qui permettraient de valoriser l'ensemble des ABS et PC contenus dans le gisement des DEEE. Nous pourrions également évaluer la fiabilité de l'industrialisation de ces mélanges en fonction de la stabilité de la composition des gisements, du coût et du tri.

Bibliographie

[ABB 80] ABBÅS K.B., Degradation of polycarbonate during recycling in a capillary rheometer, Polymer engineering and science, 20, 703-707, 1980.

[ADE 07] ADEME, Synthèse – Déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), Données 2007.

[ALE 00] ALEXANDRE M., DUBOIS P., Polymer-layered silicate nanocomposites : preparation, properties and uses of a new classes of materials, Materials Science and engineering, 28, 1-63, 2000.

[ALL 86] ALLIOT-LUGAZ M., Mélanges polyamide-élastomère à haute résistance au choc, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol.6, mélanges de polymères, GFP, 1e édition, 1986.

[BAL 98] BALAKRISHNAN S., NEELAKANTAN N.R., SAHEB D.N., JOG J.P., Rheological and morphological behaviour of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS, Polymer, 39, 5765-5771, 1998.

[BAL 05] BALART R., LOPEZ J., GARCIA D., SALVADOR M.D., Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends, European Polymers Journal, 41, 2150-2160, 2005.

[BAL 06] BALART R., LOPEZ J., SANCHEZ L., JIMENEZ A., Kinetic analysis of thermal degradation of recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiène-styrene mixtures from waste electric and electronic equipment, Polymer Degradation Stability, 91, 527-534, 2006.

[BAR 08] BARBA-GUTIERREZ Y., ADENSO-DIAZ B., HOPP M., An analysis of some environmental consequences of European electrical and electronical waste regulation, Resources Conservation & Recycling, 52, 481-495, 2008.

[BEN 00] BENDLER J.T., SHLESINGER M.F., Quantum molecular orbital calculations, Levy-stable distributions, and molecular relaxation in Polycarbonate, Handbook of polycarbonate science and technology, Eds. LEGRAND D.G., BENDLER J.T., 27-42, 2000.

[BEN 09] BENICEK L., The interrelations between supermolecular structure, properties and degradability of isotactic poly(1-butene), Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand, 2009.

[BIT 03] BITSCH B., Amélioration des thermoplastiques - Rôle du compounder, Plastiques et Composites, Techniques de l'ingénieur AM3 238, 2003.

[BLO 06] BLOM H., YEH R., WOJNAROWSKI R., LING M., Detection of degradation of ABS materials via DSC, Thermochimica acta, 442, 64-66, 2006.

[BOL 03] BOLDIZAR A., MÖLLER K., Degradation of ABS during repeated processing and accelerated ageing, Polymer Degradation and Stability, 81, 359-366, 2003.

[BOU 04] BOURBIGOT S., VANDERHART D.L., GILMAN J.W., BELLAYER S., STRETZ H., PAUL D.R., Solid state NMR characterisation and flammability of styrene-acrylonitrile copolymer montmorillonite nanocomposite, Polymer, 45, 7627-7638, 2004.

[BRA 96] BRANDRUP J., BITTNER M., MICHAELI W., MENGES G., Recycling and recovery of plastics, Eds. BRANDRUP, HANSER, GARDNER, 1996.

[BRE 02] BRENNAN L.B., ISAAC D.H., ARNOLD J.C., Recycling of acrylonitrile-butadiene-styrene and high-impact polystyrene from Waste Computer Equipment, Journal of Applied Polymer Science, 86, 572-578, 2002.

[BREb 02] BREBU M., UDDIN M.A., MUTO A., SAKATA Y., VASILE C., The role of temperature program oand catalytic system on the quality of acrylonitrile-butadiene-styrene degradation oil, Journal of analytical and applied pyrolysis, 63, 43-57, 2002.

[BRO 00] BROWN H.R., Strengthening polymer-polymer interfaces, Polymers blends – Volume 2: Performance, Eds. PAUL D.R., BUCKNALL C.B., 2000.

[BUC 00] BUCKNALL C.B., Deformation mechanisms in rubber toughened polymers, Polymer Blends – Volume 2 : Performance, Eds. PAUL D.R., BUCKNALL C.B., 2000.

[CAR 99] CARROT C., GUILLET J., Viscoélasticité linéaire des polymères fondus, Techniques de l'ingénieur, AM 3 620, 1999.

[CAR 00] CARREGA M., AGASSANT J.F, BIRON M., CLOZZA C., DUVAL C., HAUDIN J.M., HOUDRET C., MACHON J.P., QUESLEL J.P., SEGUELA B., VILLOUTREIX G., WIRTH R., Matériaux industriels - Matériaux polymères, Ed. DUNOD, 2000.

[CHA 97] CHANG M.C.O., DAVID B., RAY-CHAUDHURY T., SUN L.L., WONG R.P., Acrylonitrile-Butadiene-Sty-rene (ABS) polymers, Handbook of thermoplastics, Ed. OLABISI O., 135-153, 1997.

[CHA 98] CHAUDRY B.I., HAGE E., PESSAN L.A., Effects of processing conditions on the phase morphology of PC/ABS polymer blends, Journal of Applied Polymer Science, 67, 1605-1613, 1998.

[CHE 92] CHENG T.W., KESKKULA H., PAUL D.R., Properties and morphology relationships for ternary blends of polycarbonate, brittle polymers and an impact modifier, Polymer, 33, 1606-1619, 1992.

[CHI 96] CHIANG W.Y., TZENG G.L., Effect of the compatibilizers on flame retardant PC/ABS alloys, Journal of Applied Polymer Science, 65, 795-805, 1996.

[CHO 00] CHOI H.J., PARK S.H., KIM J.K., JUN J.I., Effects of acrylonitrile content on PC/ABS alloy systems with flame retardant, Journal of applied polymer science, 75, 417-423, 2000.

[CLA 04] CLAUDE B., GONON L., DUCHET J., VERNEY V., GARDETTE J.L., Surface cross-linking of polycarbonate under irradiation at long wavelengths, Polymer degradation and stability, 83, 237-240, 2004.

[COO 00] COOPER T., WEEE, WEEE, WEEE, WEEE, all the way home ? An evaluation of proposed electrical and electronical *waste legislation*, European Environment, 10, 121-130, 2000.

[COR 06] CORTE L., Renforcement des polymères cristallins, Thèse de doctorat, ESPCI, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 2006.

[CRU 00] CRUZ-RAMOS C.A., Core-shell impact modifiers, Polymers blends – Volume 2: Performance, Eds. PAUL D.R., BUCKNALL C.B., 2000.

[CUI 03] CUI J., FORSSBERG E., Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment : a review, Journal of Hazardous Materials, B99, 243-263, 2003.

[DEL 05] DELAVELLE C., MARTIN S., CHARTON P., 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, Etude réalisée par AJI-Europe pour le compte de l'ADEME, Marché ADEME n° 03 02 C 008, 2005.

[DUM 07] DUMONT J.M., Polycarbonates*,* Plastiques et Composites, Techniques de l'ingénieur AM3 381, 2007.

[ECOl 08] ECOLOGIC, Rapport d'activités, 2008.

[ECOs 08] ECO-SYSTEMES, Rapport annuel, 2008.

[ELE 97] ELEMANS P.H.M., VAN WUNNIK J.M., VAN DAM R.A., Development of morphology in blends of immiscible polymers, AIChE Journal, 43, 1649-1651, 1997.

[ELL 00] ELLIS T.S, Recycling of polymer blends and mixture, Polymers blends – Volume 2: Performance, Eds. PAUL D.R., BUCKNALL C.B., 2000.

[ELM 04] ELMAGHOR F., ZHANG L., FAN R., LI H., Recycling of polycarbonate by blending with maléic anhydride grafted ABS, Polymer, 45, 6719-6724, 2004.

[ERP 08] ERP France, Rapport Annuel d'Activité, 2008.

[FAC 00] FACTOR A., Degradation of Bisphenol A polycarbonate by light and γ-ray irradiation, Handbook of polycarbonate science and technology, Eds. LEGRAND D.G., BENDLER J.T., 267-292, 2000.

[FAV 00] FAVIS B.D., Factors influencing the morphology of immiscible polymer blends in melt processing, Polymers blends – Volume 1: Formulation, Eds. PAUL D.R., BUCKNALL C.B., 2000.

[FRA 05 a] FRAÏSSE F., Etude du recyclage de mélanges PET/PC en vue de définir un procédé respectueux de l'environnement pour l'utilisation de profilés dans le bâtiment, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand, 2005.

[FRA 05 b] FRAÏSSE F., VERNEY V., COMMEREUX S., OBADAL M., Recycling of poly(ethylene terephtalate)/polycarbonate blends, Polymer degradation and stability, 90, 250-255, 2005.

[GAL 97] GALE M., Compounding with single-screw extruders, Advanced in Polymer Technology, 16, 251-262, 1997.

[GAR 00] GARBAUSKAS M.F., Polycarbonate cristallinity, Handbook of polycarbonate science and technology, Eds. LEGRAND D.G., BENDLER J.T., 293-302, 2000.

[GAY 00] GAYMANS R.J., Toughening of semicrystalline thermoplastics, Polymers blends – Volume 2: Performance , Eds. PAUL D.R., BUCKNALL C.B., 2000.

[GIE 09 a] GIE G., HAEUSLER L., KIBONGUI MOUGANI A., ROCHETEAU V., Bilan du recyclage 1998 – 2007, synthèse générale, Direction Déchets et Sols - Département Organisation des Filières et Recyclage, Etude réalisée par la société In Numeri pour le compte de l'ADEME, Marché ADEME n° 07 02 C 0004, 2009.

[GIE 09 b] GIE G., HAEUSLER L., KIBONGUI MOUGANI A., ROCHETEAU V., Bilan du recyclage 1998 – 2007, Annexe 2, produits en fin de vie et recyclage, données détaillées par filière, Direction Déchets et Sols - Département Organisation des Filières et Recyclage, Etude réalisée par la société In Numeri pour le compte de l'ADEME, Marché ADEME n° 07 02 C 0004, 2009.

[GOT 06] GOTTBERG A., MORRIS J., POLLARD S., MARK-HERBERT C., COOK M., Producer responsibility, waste minimization and the WEEE directive : Case studies in eco-design from the European lighting sector, Science of the Total Environment, 359, 38-56, 2006.

[GRE 94] GRECO R., ASTARITA M.F., DONG L., SORRENTINO A., Polycarbonate/ ABS blends : processability, thermal properties, and mechanical and impact behaviour, Advances in Polymer Technology, 13(4), 259-74, 1994.

[HAE 07] HAEUSLER L., SEMAIN O., Enquête sur le recyclage des plastiques en 2005, Rapport final, Direction Déchets et Sols - Département Organisation des Filières et recyclage, Etude réalisée par la société In Numeri pour le compte de l'ADEME, Marché ADEME n° 05 02 C 0066, 2007.

[HER 07] HERNANDEZ AVILA M., Etude de mélanges ternaires époxyde/PMMA/Montmorillonite. Elaboration, contrôle de la morphologie et des propriétés, Thèse de doctorat, INSA Lyon – Lyon, 2007.

[HOR 96] HORACEK H., GRABNER R., Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds, Polymer Degradation and Stability, 54, 205-215, 1996.

[HSI 04] HSIEH A.J., MOY A., BEYER F.L., MADISON P., NAPADENSKY E., Mechanical response and rheological properties of polycarbonate layered-silicate nanocomposites, Polymer engineering and science, 44, 825-837, 2004.

[HUS 06] HUSSAIN F., HOJJATI M., OKAMOTO M., GORGA R.E., Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview , Journal of composite materials, 40, 1511-1575, 2006.

[IBE 05] IBEH C.C., BAKER N., LAMM D., WANG S., WEBER D., OPLOTNIK J., Mechanical and flammability resistance properties of extrusion enhanced ABS/PC nanocomposites, Annual Technical Conference - Society of Plastics Engineers, 63rd, 1893-1897, 2005.

[IMA 03] IMAI T., HAMM S., ROTHENBACHER K.P., Comparison of the recyclability of flame-retarded plastics, Environment Science technology, 37, 652-656, 2003.

[INB 02 a] INBERG J.P.F., GAYMANS R.J., Co-continuous polycarbonate/ABS blends, Polymer, 43, 2425-2434, 2002.

[INB 02 b] INBERG J.P.F., GAYMANS R.J., Polycarbonate and co-continuous polycarbonate/ABS blends: influence of specimen thickness, Polymer, 43, 3767-3777, 2002.

[INB 02 c] INBERG J.P.F., GAYMANS R.J., Polycarbonate and co-continuous polycarbonate/ABS blends: influence of notch radius, Polymer, 43, 4197-4205, 2002.

[JIN 98] JIN D.W., SHON K.H., JEONG H.M., KIM B.K., Compatibility enhancement of ABS/Polycarbonate blends, Journal of Applied Polymer Science, 69, 533-542,1998.

[JOR 00] JORDAN T.C., RICHARDS W.D., Polycarbonate Melt Rheology, Handbook of polycarbonate science and technology, Eds. LEGRAND D.G., BENDLER J.T., 179-224, 2000.

[KEI 84] KEITZ J.D., BARLOW J.W., PAUL D.R., Polycarbonate blends with styrene/acrylonitrile copolymers, Journal of Applied Polymer Science, 29, 3131-3145, 1984.

[KHA 05] KHAN M.M.K., LIANG R.F., GUPTA R.K., AGARWAL S., Rheological and mechanical properties of ABS/PC blends, Korea-Australia Rheology Journal, 17, 1-7, 2005.

[KHA 07] KHAN M.M.K., HILADO C.J., AGARWAL S., GUPTA R.K., Flammability properties of virgin and recycled polycarbonate (PC) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) recovered from end-of-life electronics, Journal of polymer environnement, 15, 188-194, 2007.

[KIM 90] KIM W.N., BURNS C.M., Phase behavior of blends of Polycarbonate with partially miscible polymers, Journal of applied polymer Science, 41, 1575-1593, 1990.

[KIM 95] KIM J.K., KANG C.K., Basic Studies on Recycling of ABS Resin, Polymer-Plastics Technology Engineering, 34, 875-890, 1995.

[KIN 00] KING J.A., Synthesis of polycarbonate, Handbook of polycarbonate science and technology – Eds. LEGRAND D.G., BENDLER J.T., 7-26, 2000.

[KOL 93] KOLARIK J., LEDNICKY F., PEGORARO M., Blends of polycarbonate with poly(styrene-co-acrylonitrile): miscibility, interfacial adhesion, tensile properties, and phase structure, Polymer Networks Blends, 3, 147-154, 1993.

[KOL 97] KOLARIK J., LOCATI G., FAMBRI L., PENATI A., Effect of partial miscibility on the modulus of Polycarbonate/Poly(styrene-co-acrylonitrile) blends, Polymer Networks Blends, 7, 103-110, 1997.

[KOS 03] KOSSENTINI KALLEL T., Etude de mélanges PE/PS – contribution au recyclage, Thèse de doctorat, INSA Lyon, Lyon, 179 p, 2003.

[KRA 99] KRAWCZAK P., Essais mécaniques des plastiques – Caractéristiques instantanées, Techniques de l'ingénieur, AM 3 510, 1999.

[LAH 06] LAHLALI D., Elaboration et caractérisation de morphologies poreuses dans les polymères thermodurcissables époxy, Thèse de doctorat, INSA – Lyon, Lyon, 2006.

[LAO 09] LAOUTID F., BONNAUD L., ALEXANDRE M., LOPEZ-CUESTA J.M., DUBOIS P., News prospects in flamme retardant polymer materials : from fundamental to nanocomposites, Materials Science and Engineering R, 63, 100-125, 2009.

[LAR 95] LARSSON H., BERTILSSON H., Upgrading of recycled ABS: blends with polycarbonate, Polymer Recycling, 1, 243-248, 1995.

[LEE 03] LEE K.M., HAN C.D., Effect of Hydrogen bonding on the rheology of polycarbonate/organoclay nanocomposites, Polymer, 44, 4573-4588, 2003.

[LEG 00] LEGRAND D.G., Mechanical properties of polycarbonates, Handbook of polycarbonate science and technology, EDs. LEGRAND D.G., BENDLER J.T., 107-121, 2000.

[LEH 03] LEHTO H., TOHKA A., SAEED L., ZEVENHOVEN R., HEISKANEN K., Minimising environmental impact and improving synergism between mechanical and thermal processing of waste from electrical and electronic equipment, International symposium on Materials and Energy Recovery, Skellefteå, Suède ,2003.

[LEV 06] LEVCHIK S.V., WEIL E.D., Flame retardants in commercial use or in advanced development in polycarbonates and polycarbonate blends, Journal of Fire Sciences, 24, 137-151, 2006.

[LGM 07] LGM²B (MANTAUX O.), LPMM (VERNEY V.), COOPER MENVIER (SCHEER J.L.), Recyclage de déchets ABS et PC soit purs soit en mélange pour des applications d'éclairage et de signalisation de sécurité, Appel à projets Recherche et Développement Valorisation des DEEE, Convention ADEME N° 05 02 C 00 42, 2005-2007.

[LIU 99] LIU X., BERTILSSON H., Recycling of ABS and ABS/PC blends, Journal of Applied Polymer Science, 74, 510-515, 1999.

[LIU 02a] LIU X., LA MANTIA F., SCAFFARO R., Oxazoline-containing compatibilizers for polyamide/SAN and polyamide/ABS blends, Journal of Applied Polymer Science, 86, 449-455, 2002.

[LIU 02b] LIU X., BOLDIZAR A., RIGDHAL M., BERTILSSON H., Mechanical properties and fracture behaviour of blends acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer and crystalline engineering plastics, Journal of Applied Polymer Science, 86, 2435-2448, 2002.

[LOR 96] LORRIOT T., Procédure d'exploitation d'un essai de choc – Application à l'étude de la rupture dynamique d'un matériau 2D-C/C, Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, Bordeaux, 1996.

[LUZ 06] LUZURIAGA S., KOVAROVA J., FORTELNÝ I., Degradation of pre-aged polymers exposed to simulated recycling: properties and thermal stability, Polymer degradation and stability, 91, 1226-1232, 2006.

[MAJ 00] MAJUNDAR B., PAUL D.R., Reactive compatibilisation, Polymers blends – Volume 1: Formulation, Eds. PAUL D.R., BUCKNALL C.B., 2000.

[MAM 00] MAMAT A., Comportement à la rupture de mélanges incompatibles de PA6 et d'ABS : analyse des transitions ductile-fragile, Thèse de doctorat, Sherbrooke (Québec), Canada , 2000.

[MAN 04] MANTAUX O., LORRIOT T., CHIBALON L., AURREKOETXEA J., PUERTO A., AROSTEGI A., Recycling study of end of life products made of ABS resins, Journal of Material Sciences Technology, 20, 125-128, 2004.

[MAN 07] MANTAUX O., BARTHES M.L., DUMON M., VERNEY V., LACOSTE E., Régénération d'ABS et d'ABS/PC issus de DEEE – Résilience et mise en œuvre, Matériaux et techniques, 95, 111-120, 2007.

[MAR 81] MARTIN J.R., GARDNER R.J., Effect of long term humid aging on plastics , Polymer Engineering and Science, 21, 557-565, 1981.

[MAS 07] MASANET E., HORVATH A., Assessing the benefits of design for recycling for plastics in electronics : a case study of computer enclosures, Materials & Design, 28, 1801-1811, 2007.

[MAU 01] MAUL J., FRUSHOUR B.G., KONTOFF J.R., EICHENAUER H., OTT K.H., Polystyrene and styrene copolymers, Industrial Polymers Handbook – Products, Processes, Applications, Ed. WILKS E.S., 789-864, 2001.

[MBA 08] MBAREK S., Valorisation par recyclage de poly (éthylène térephtalate) en fin de vie : mélanges avec du polyéthylène ou du polycarbonate, Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, Saint-Etienne, 185 p, 2008.

[MER 00] MERFELD G.D., PAUL D.R., Polymer-polymer interactions based on mean field approximations, blends – Volume 1: Formulation, Eds. PAUL D.R., BUCKNALL C.B., 2000.

[MEY 03] MEYNIE L., Evolution et contrôle de la morphologie d'un mélange thermoplastique/thermodurcissable polymérisé sous cisaillement, Thèse de doctorat, INSA – Lyon, Lyon, 2003.

[MOT 01] MOTYAKIN M.V., SCHLICK S., Spectral profiling by 1D and 2D electron spin resonance imaging : nitroxide radicals in UV and thermal degradation of poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) containing a hindered amine stabilizer, Macromolecules, 34, 2854-2864, 2001.

[MUR 99] MURASHKO E.A., LEVCHIK G.F., LEVCHIK S.V., BRIGHT D.A., DASHEVSKY S., Fire retardant action of Resorcinol Bis(diphenyl phosphate) in PC-ABS Blend II – Reactions in the condensed phase, Journal of Applied Polymer Science, 71, 1863-1872, 1998.

[NAM 99] NAMHATA S., GUEST M.J., AERTS L.M., Blend morphology development during melt flow: correlation of a model concept based on dynamic phase volume with practical observations, Journal of applied polymer science, 71, 311-318, 1999.

[NAN] www.nanocor.com

[NGU 06] NGUYEN Q.T., BAIRD D.G., Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties, Advances in polymer technology, 25, 270-285, 2006.

[NIG 05] NIGAM I., NIGAM D., MATHUR G.N., Effect of rubber content of ABS on properties of PC/ABS blends. Rheological, mechanical and thermal properties, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 44, 815-832, 2005.

[NIN 97] NING P., KO T.M., Influence of miscibility on the morphology and properties of polycarbonate/ (maleic anhydride)-grafted-polypropylene blend, Polymer Engineering and Science, 37, 1226-1237, 1997.

[OCH 08] O-CHAROEN N., LEONG Y.W., HAMADA H., Determination of different morphological structures in PC/ABS open spiral injection moldings, Polymer engineering and science, 48, 786-794, 2008.

[PAR 07] PARRES F., SANCHEZ L., BALART R., LOPEZ J., Determination of the photo-degradation level of high impact polystyrene (HIPS) using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry, Journal of analytical and applied pyrolysis, 78, 250-256, 2007.

[PAS 06a] PASQUIER J.L., DUPUY J.P., Bilan du recyclage 1996 – 2005, Partie 1, synthèse générale et analyse par filière, Direction Déchets et Sols - Département Prévention, Recyclage et Organisation des Filières, Etude réalisée par la société In Numeri pour le compte de l'ADEME, Marché ADEME n° 03 02 C 0014, 2006.

[PAS 06b] PASQUIER J.L., DUPUY J.P., Bilan du recyclage 1996 – 2005, Partie 2, données détaillées par filière, Direction Déchets et Sols - Département Prévention, Recyclage et Organisation des Filières, Etude réalisée par la société In Numeri pour le compte de l'ADEME, Marché ADEME n° 03 02 C 0014, 2006.

[PHA 97] PHAM H.T., MUNJAL S., BOSNYAK C.P., Polycarbonates, Handbook of thermoplastics, Ed. OLABISI O., 609-631, 1997.

[PHA 00] PHAM H.T., WECKLE C.L., CERASO J.M., Rheology enhancement in PC/ABS blends, Advanced materials, 23, 1881-1885, 2000.

[PLA 08] PLASTICSEUROPE, EUPC, EPRO, EUPR, The compelling facts about plastics 2007, 2008.

[PRA 98] PRASAD A.V., SINGH R.P., Photooxidative degradation of styrenic polymers: 13C-NMR and morphological changes upon irradiation, Journal of applied polymer science, 70, 637-645, 1998.

[REC 08] RECYLUM, Rapport d'activité, 2008.

[RIE 86] RIESS G., Le rôle des copolymères séquencés et greffés dans les mélanges de polymères, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol.6, mélanges de polymères, GFP, 1e édition, 1986.

[ROZ 86] ROZKUSZKA P., Modification de la résistance au choc du polychlorure de vinyle : relations entre la résistance au choc, la température de mise en œuvre et le type de modifiant « choc », Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol.6, mélanges de polymères, GFP, 1e édition, 1986.

[RUS 07] RUSU D., ZIEGLER V., PEUVREL-DISDIER E., WOLF B.A., Etude rhéo-optique de la morphologie de mélanges de polymers immiscibles sous cisaillement simple, 35e journées d'Etudes des Polymères, 2007.

[RYB 08] RYBNICEK J., LACH R., LAPCIKOVA M., STEIDL J., KRULIS Z., GRELLMANN W., SLOUF M., Increasing recyclability of PC, ABS and PMMA: morphology and fracture behaviour of binary and ternary blends, Journal of applied polymer science, 109, 3210-3223, 2008.

[SAI 05] SAINRAT A., CHESNE L., Essais normalizes de reaction au feu, Techniques de l'ingénieur, AM 3 540, 2005.

[SAN 98] SANTANA O.O., MASPOCH M.L., MARTINEZ A.B., Polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends: miscibility and interfacial adhesion, polymer bulletin, 41, 721-728, 1998.

[SAP 96] SAPIN D., DASNOY-SUMELL J., Terpolymères ABS, Plastiques et composites, Techniques de l'ingénieur, A3 345, 1996.

[SCH 98] SCHEIRS J., Polymer Recycling – Science, Technology and Applications, Eds. WILEY J.and sons, 1998.

[SCH 05] SCHLUMMER M., BRANDL F., MÄURER A., ELDIK R.V., Analysis of flame retardant additives in polymer fractions of waste of electric and electronic equipment (WEEE) by means of HPLC-UV/MS and GPC-HPLC-UV, Journal of chromatography A, 1064, 39-51, 2005.

[SCH 06] SCHLUMMER M., MÄURER A., LEITNER T., SPRUZINA W., Report: recycling of flame-retarded plastics from waste electric and electronic equipment, Waste management and research, 24, 573-583, 2006.

[SCH 07] SCHLUMMER M., GRUBER L., MÄURER A., WOLZ G., ELDIK R.V., Characterisation of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) and implications for waste management, Chemosphere, 67, 1866-1876, 2007.

[SHU 00] SHU A.R., PVT, Specific Heat, and thermal transitions, Handbook of polycarbonate science and technology, Eds. LEGRAND D.G., BENDLER J.T., 149.-177, 2000.

[SIG] www.sigmaaldrich.com

[SIN 02] SINGH R.P., PRASAD A.V., SOLANKY S.S., The oxidative degradation of styrenic copolymers: a comparison of photoproducts formation under natural and accelerated conditions, Journal of applied polymer science , 85, 1676-1682, 2002.

[SOH 03] SOHN J.I., LIM S.T., PARK S.H., CHOI H.J., JHON M.S., Effect of a reactive-type flame retardant on rheological and mechanical properties of PC/ABS blends, Journal of materials science, 38, 1485-1491, 2003.

[STR 05a] STRETZ H.A., PAUL D.R., LI R., KESKULLA H., CASSIDY P.E., Intercalation and exfoliation relationship in melt-processed poly(styrene-co-acrylonitrile)/montmorillonite nanocomposites, Polymer, 46, 2621-2637, 2005.

[STR 05b] STRETZ H.A., PAUL D.R., CASSIDY P.E., Poly(styrene-co-acrylonitrile)/montmorillonite organoclay mixtures: a model system ABS nanocomposites, Polymer, 46, 3818-3830, 2005.

[SUA 84] SUAREZ H., BARLOW J.W., PAUL D.R., Mechanical properties of ABS/Polycarbonate blends, Journal of Applied Polymer Science, 29, 3253-3259, 1984.

[SWO 07] SWOBODA B., Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés, Thèse de doctorat, Université des sciences techniques du Languedoc, Montpellier, 270 p, 2008.

[TAN 05] TANGE L., DROHMANN D., Waste electrical and electronic equipment plastics with brominated flame retardants – from legislation to separate treatment – thermal process, Polymer Degradation and Stability, 88, 35-40, 2005.

[TAN 06] TAN Z.Y., XU X.F., SUN S.L., ZHOU C., AO Y.H., ZHANG H.X., HAN Y., Influence of rubber content in ABS in wide range on the mechanical properties and morphology of PC/ABS blends with different composition, Polymer Engineering Science, 46, 1476-1484, 2006.

[TAS 04] TASDEMIR M., Properties of Acrylonitrile-butadiene-styrene/polycarbonate blends with styrene-butadiene-styrene block copolymer, Journal of Applied Polymer Science, 93, 2521-2527, 2004.

[TAS 06] TASDEMIR M., KARATOP S., Effect of Styrene-Isoprene-Styrene addition on the recycled polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene polymer blends, Journal of Applied Polymer Science, 101, 559-566, 2006.

[TIG 02] TIGANIS B.E., BURN L.S., DAVIS P., HILL A.J., Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends, Polymer Degradation and Stability, 76, 425-434, 2002.

[TJO 00] TJONG S.C., MENG Y.Z ., Effect of reactive compatibilizers on the mechanical properties of polycarbonate/poly(acrylnitrile-butadiene-styrene) blends, European Polymer Journal, 36, 123-129, 2000.

[TOH 05] TOHKA A., LEHTO H., Mechanical and thermal recycling of waste from electric and electrical equipment, Energy Engineering and Environmental Protections Publications, Helsinki, 2005.

[TRU 06] TRUTTMANN N., RECHBERGER H., Contribution to resource conservation by reuse of electrical and electronc household appliances, Resources Conservation & Recycling, 48, 249-262, 2006.

[UTR 89] UTRACKI L.A., Polymer Alloys and Blends- Thermodynamics and rheology, Ed. Hanser Publishers, 1989.

[VIL 06] VILAPLANA F., RIBES-GREUS A., KARLSSON S., Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxydation, Polymer Degradation and stability, 91, 2163-2170, 2006.

[VIL 07] VILAPLANA F., KARLSSON S., RIBES-GREUS A., Changes in the microstructure and morphology of high impact polystyrene subjected to multiple processing and thermo-oxidative degradation, European polymer journal, 43, 4371-4381, 2007.

[WAN 03] WANG S., HU Y., WANG Z., YONG T., CHEN Z., FAN W., Synthesis and characterization of polycarbonate/ABS/montmorillonite nanocomposites, Polymer Degradation and stability, 80, 157-161, 2003.

[WAT 03] WATANABE I., SAKAI S.I., Environmental release and behavior of brominated flame retardants, Environmental International, 29, 665-682, 2003.

[WID 05] WIDMER R., OSWALD-KRAPF H., SINHA-KHETRIWAL D., SCHNELLMANN M., BÖNI H., Global perspectives on e-waste, Environmental Impact Assessment Review, 25, 436-458, 2005.

[WIL 99] WILDES G., KESKKULA H., PAUL D.R., Fracture characterization of PC/ABS blends: effect of reactive compatibilization, ABS type and rubber concentration, Polymer, 40, 7089-7107, 1999.

[WIP 86] WIPPLER C., Propriétés mécaniques des mélanges de polymères, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol.6, mélanges de polymères, GFP, 1e édition, 1986.

[WIT 86] WIRTH R., Polystyrène-choc et mélange PS-PPO, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires, Vol.6, mélanges de polymères, GFP, 1e édition, 1986.

[YOO 03a] YOON P.J., HUNTER D.L., PAUL D.R., Polycarbonate nanocomposites, Part 1. Effect of organoclay structure on morphology and properties, Polymer, 44, 5323-5339, 2003.

[YOO 03b] YOON P.J., HUNTER D.L., PAUL D.R., Polycarbonate nanocomposites, Part 2. Degradation and color formation, Polymer, 44, 5341-5354, 2003.

[ZHA 00] ZHANG S., FORSSBERG E., HOUWELINGEN J.V., REM P., WEI L.Y., End-of-life electric and electronic equipment management towards the 21st century, Waste management and research, 18, 73-85, 2000.

[ZHA 01] ZHANG X., CHEN Y., ZHANG Y., PENG Z., ZHANG Y., ZHOU W., Effects of ABS-g-MAH on mechanical properties and compatibility of ABS/PC alloy, Journal of Applied Polymer Science, 81, 831-836, 2001.

[ZON 04] ZONG R., HU Y., WANG S., SONG L., Thermogravimetric evaluation of polycarbonate/ABS/montmorillonite nanocomposites, Polymer Degradation and stability, 83, 423-428, 2004.

DIRECTIVES

CONSEIL EUROPEEN. Directive n°75/442/CEE du 15 juillet 1975, relative aux déchets. Journal officiel, JO L 194 du 25 juillet 1975, p 39-41. Disponible sur : http://eur-lex.europa.eu.

PARLEMENT EUROPEEN ET CONSEIL. Directive 2002/96/CE du 27 janvier 2003, relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) - Déclaration conjointe du Parlement européen, du Conseil et de la Commission relative à l'Article 9. Journal officiel, JO L 37 du 13 février 2003, p 24-39. Disponible sur : http://eur-lex.europa.eu.

PARLEMENT EUROPEEN ET CONSEIL. Directive 2002/95/CE du 27 janvier 2003, relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. Journal officiel, JO L 37 du 13 février 2003, p 19-23.Disponible sur : http://eur-lex.europa.eu.

MINISTERE DE L'ECOLOGIE ET DU DEVELOPPEMENT DURABLE. Décret n°2005-829 du 20 juillet 2005, relatif à la composition des équipements électriques et électroniques et à l'élimination des déchets issus de ces équipements. Journal officiel, JORF n°169 du 22 juillet 2005, texte n°39. Disponible sur : http://www.legifrance.gouv.fr.

PARLEMENT EUROPEEN ET CONSEIL. Directive 2008/98/CE du 19 novembre 2008, relative aux déchets et abrogeant certaines directives (Texte présente de l'intérêt pour l'EEE). Journal officiel, JO L 313 du 22 novembre 2008, p 3-30. Disponible sur : http://eur-lex.europa.eu.

NORMES

ISO. Plastiques : Détermination des propriétés en traction. NF EN ISO 527-1, 1996, 10p.

ISO. Plastiques : Détermination de la résistance au choc Charpy. NF EN ISO 179, 1997, 12 p.

ISO. Plastiques : Détermination du comportement au feu au moyen de l'indice d'oxygène. NF EN ISO 4589-2, 1999, 15 p.

Annexes

Annexe 1

Essais de réaction au feu

Il existe plusieurs essais normalisés de réaction au feu dont le test d'inflammabilité UL 94 et la mesure de l'indice d'oxygène.

Le test d'inflammabilité UL 94 a été mis en place par les *Underwritters Laboratories* aux Etats-Unis. La norme NF EN 60695-11 régit ce test. Il permet d'évaluer les matériaux devant être utilisés dans la construction d'éléments du bâtiment et de matériel informatique [LAO 99 – SAI 05].

L'essai est composé de deux parties [SAI 05] :

- la première consiste à placer l'éprouvette horizontalement et à la soumettre à l'action d'un bec Bunsen ; les matières ne brûlant pas dans cette position doivent être soumises à la deuxième partie de l'essai (figure 165 a) ;
- Lors de la seconde étape, l'éprouvette est placée verticalement (figure 165 b). De la ouate de cellulose est placée sous l'éprouvette à une distance de 300 mm. La flamme est appliquée deux fois pendant 10 secondes.

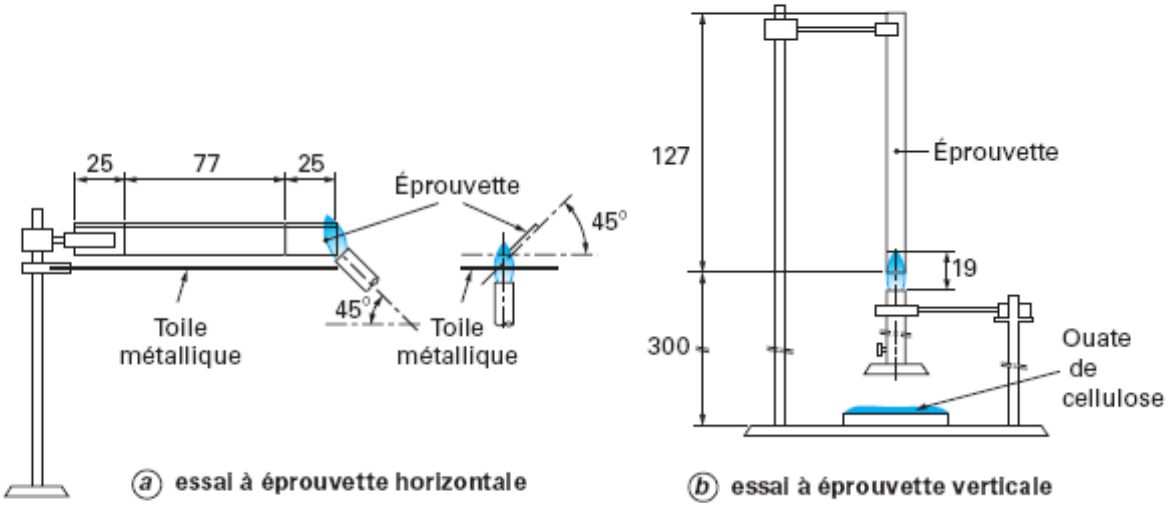


***Figure 165** : Essai d'inflammabilité UL 94 – les cotes sont en mm (a) position horizontale, (b) position verticale [SAI 05]*

Plusieurs valeurs peuvent être appliquées en fonction du taux de combustion, du temps nécessaire à l'extinction de la flamme, de la formation ou non de gouttes. La valeur UL doit toujours être donnée avec l'épaisseur de l'échantillon testé. Le classement au test UL 94 est résumé dans le tableau 51.

Catégories	commentaires
HB	L'échantillon est en position horizontale. Le brûleur est incliné à 45°, sa flamme est appliquée à l'extrémité libre de l'éprouvette. Le temps mis par les flammes pour parcourir la distance de 75 mm entre deux repères est noté et la vitesse calculée. On distingue : - HB 40 : la vitesse est inférieure à 40 mm/min ; - HB 75 : la vitesse est inférieure à 75 mm/min.
V-0	La combustion cesse au bout de 10 secondes sur un échantillon vertical. Il n'y a pas de gouttes et d'inflammation de la ouate.
V-1	La combustion cesse au bout de 30 secondes sur un échantillon vertical. Il n'y a pas de gouttes et d'inflammation de la ouate.
V-2	La combustion cesse au bout de 30 secondes sur un échantillon vertical. Il a des gouttes et inflammation de la ouate.
5V	La combustion doit cesser au maximum au bout de 60 secondes après cinq applications d'une flamme de 127 mm. Chaque application dure 5 secondes. Aucune goutte enflammée susceptible d'enflammer le coton placé sous les échantillons n'est autorisée. Pour ce test, deux types d'éprouvettes sont évalués : - une éprouvette standard d'inflammabilité est installée verticalement. La procédure complète est répétée avec cinq éprouvettes ; - une plaque de la même épaisseur que celle des éprouvettes est testée en position horizontale. La procédure complète est répétée avec trois plaques. Deux classifications résultent de ce test horizontal : 5VB et 5VA (5VB : les plaques peuvent être percées par la brûlure, 5VA : les plaques ne le peuvent pas). UL94-5VA est le plus strict de tous les tests UL, réservé aux protections anti-feu sur de grosses machines de bureau.

***Tableau 51** : Classification selon l'essai UL 94*

L'objectif du test d'**indice limite d'oxygène** est de rendre compte du comportement en combustion des matières en les faisant brûler dans un environnement contrôlé. La valeur de l'indice limite d'oxygène ou LOI (relation 10) est définie comme la concentration minimale en oxygène dans un mélange oxygène-azote qui permet de maintenir la combustion d'une matière pendant 3 min ou de consommer une longueur de 50 mm de l'éprouvette. Cette même éprouvette (80 x 10 x 4 mm^3) est placée en position verticale (figure 166). Après la purge de la colonne pendant 30 s avec le mélange oxygène-azote, l'échantillon est enflammé par une flamme pilote qui est ensuite retirée. Ce test est soumis à la norme ISO 4589 [LAO 99 – SAI 05].

Deux cas sont à considérer [SAI 05] :

- l'échantillon brûle pendant au moins 3 min, ou sur une distance supérieure à 50 mm : la concentration d'O_2 est trop élevée et doit être réduite ;
- l'échantillon brûle moins de 3 min, ou sur moins de 50 mm : la concentration est trop faible et doit être augmentée.

Il faut recommencer l'opération jusqu'à ce que les conditions de combustion soient remplies. L'essai est ensuite répété sur 10 éprouvettes et l'indice est la moyenne des résultats obtenus.

Comme l'air contient 21% d'oxygène, les matériaux avec un indice au-dessous de 21% sont considérés comme combustibles, et ceux avec un LOI supérieur à 21% sont auto-extinguibles, car leur combustion ne peut pas être maintenue à l'air ambiant sans un apport externe d'énergie.

$$LOI = 100*[O_2] / ([O_2] + [N_2]) \qquad \textbf{(10)}$$

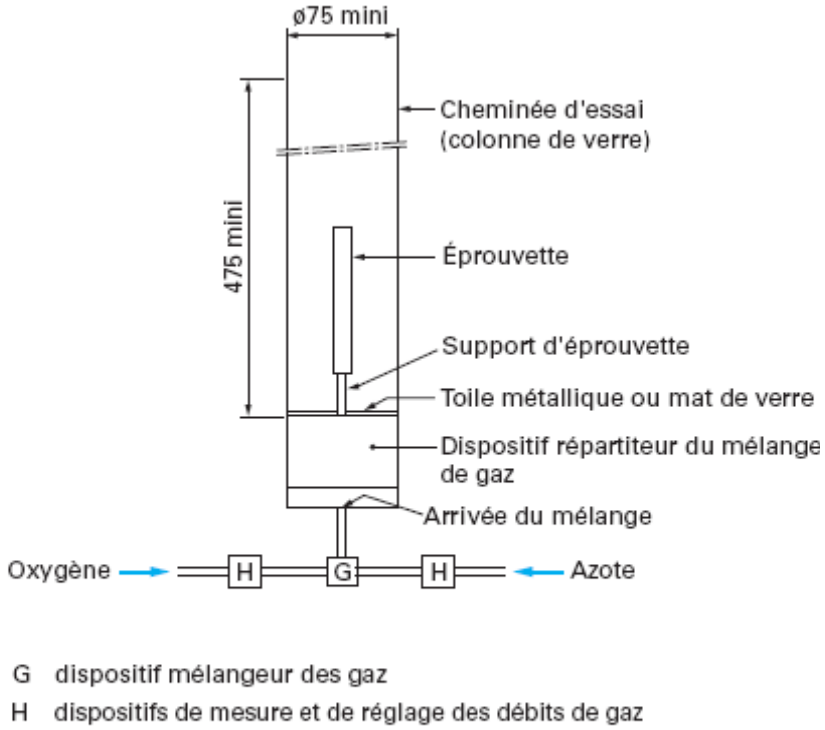


***Figure 166** : Essai de l'indice d'oxygène – les cotes sont en mm – position verticale [SAI 05]*

Annexe 2

Résultats obtenus en Analyse X

Les spectres d'analyse X (EDS) (figures 167, 168, 169, 170 et 171) présentent selon l'ABS (additivé ou non) les composants suivants :

- l'or (Au) qui provient de la métallisation de l'échantillon ;
- le titane (Ti) qui fait partie de la composition du colorant blanc introduit dans l'ABS lors du compoundage ;
- le brome (BR), le chlore (Cl) et l'antimoine (Sb) qui sont les constituants principaux de retardateurs de flamme halogénés (FR).

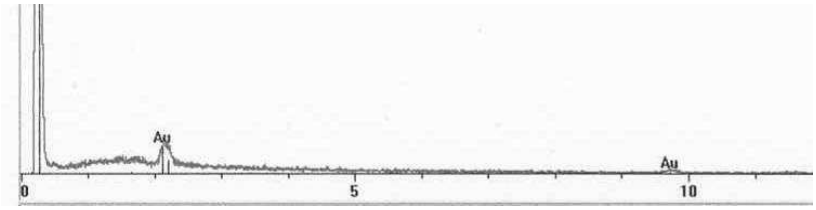


***Figure 167** : Spectre d'analyse X de l'ABS neuf non additivé (ABS Novodur)*

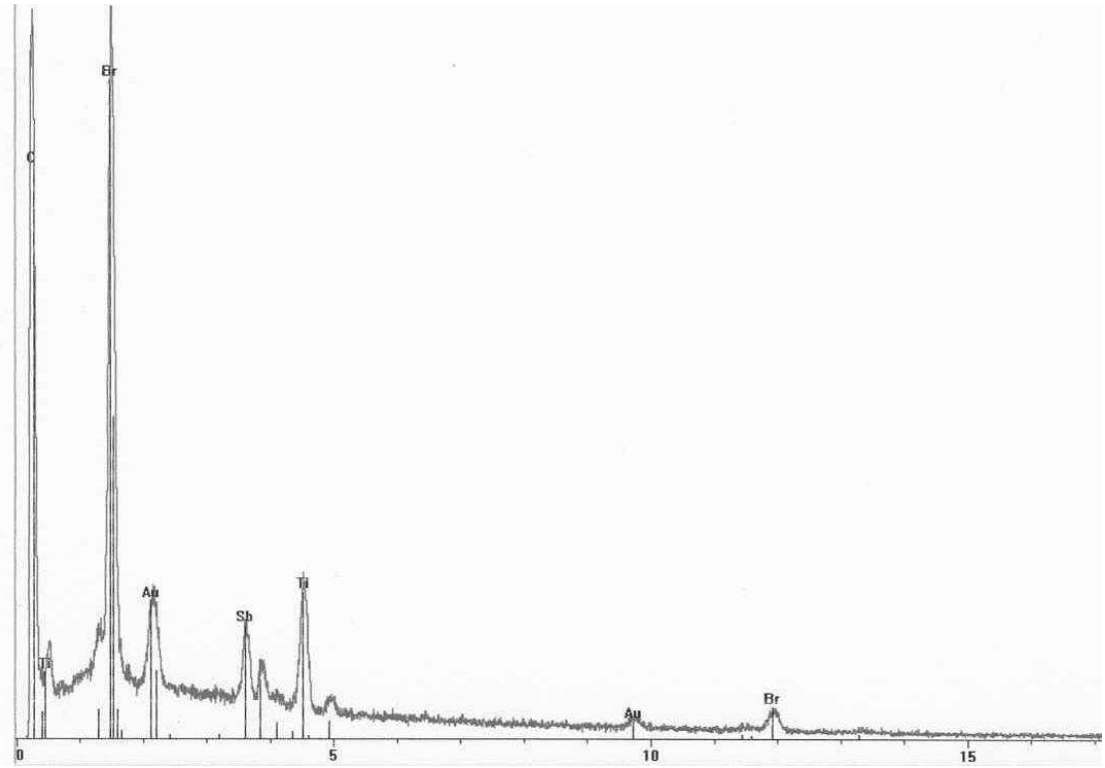


***Figure 168** : Spectre d'analyse X de l'ABS neuf FR (ABS Cycolac S157)*

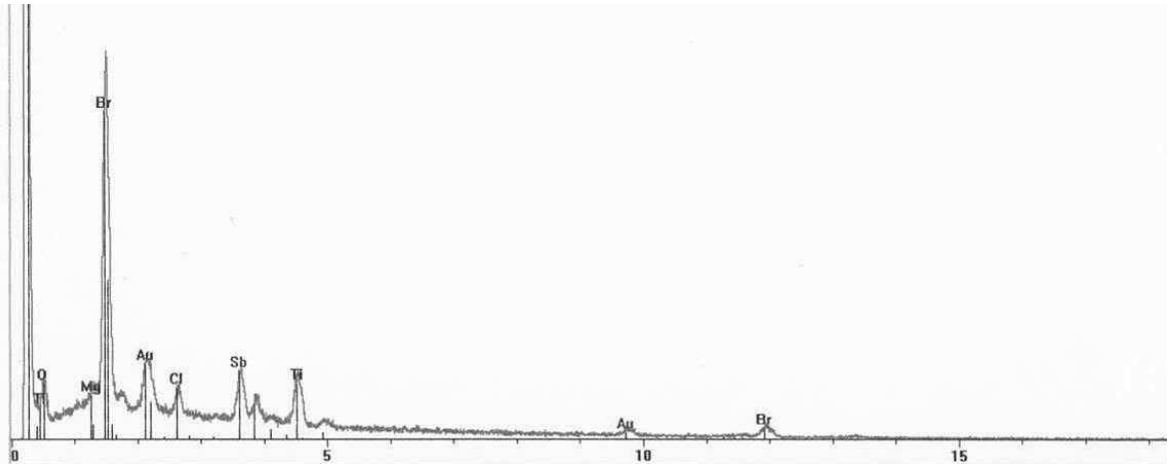


Figure 169 *: Spectre d'analyse X de l'ABS recyclé*

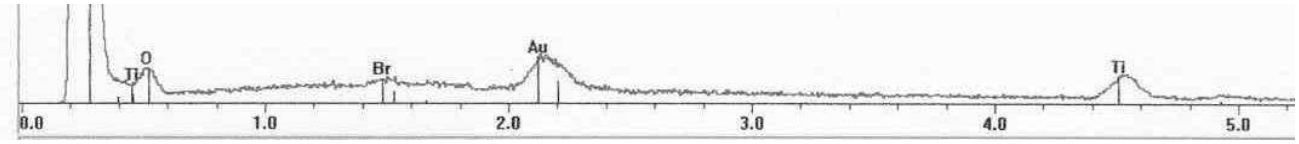


Figure 170 *: Spectre d'analyse X de l'ABS recyclé HB*

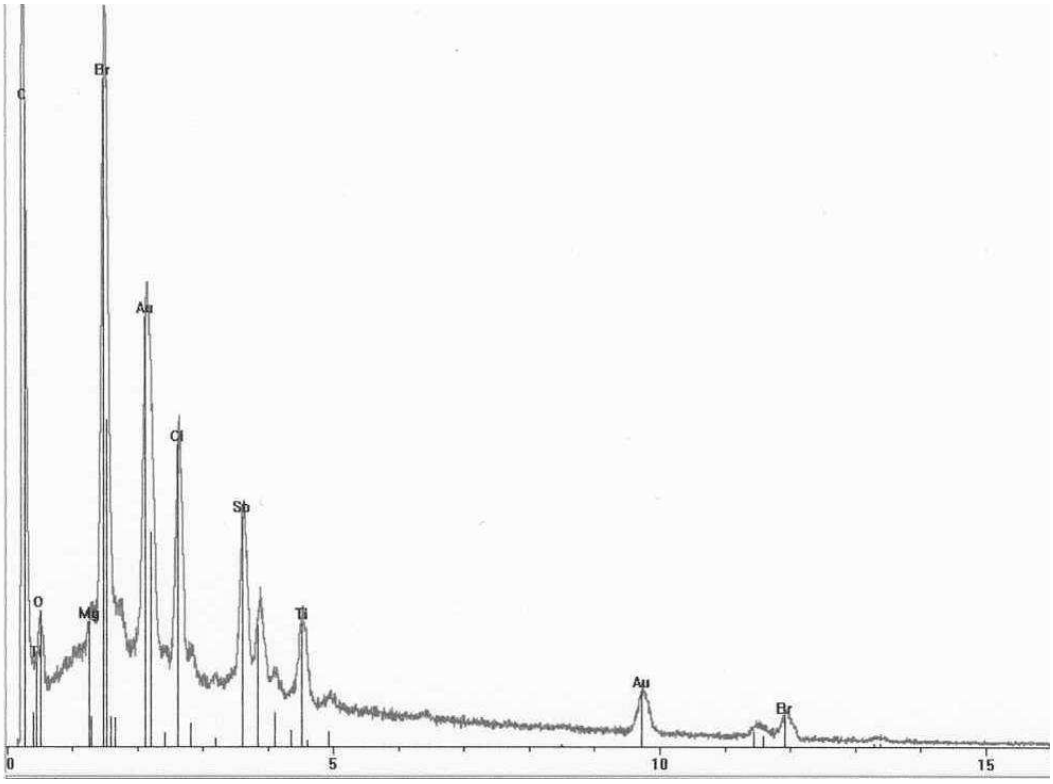


Figure 171 *: Spectre d'analyse X de l'ABS recyclé FR*

Annexe 3

Résistance au choc

L'étude de la résistance au choc permet de caractériser le comportement à la rupture d'un matériau soumis à certaines conditions (géométrie d'éprouvettes, présence d'entaille, température d'essai). Les essais de choc consistent à appliquer une sollicitation mécanique par percussion (pendule ou chute de masse) à grande vitesse et à énergie élevée. Ils permettent de définir la zone de transition ductile-fragile [KRA 99].

L'énergie de rupture d'un matériau va dépendre de divers paramètres tels que la vitesse de sollicitation, la géométrie de l'éprouvette, les défauts de surface (entailles) ou de volume (porosités), la température, l'hygrométrie, les conditions de fixation (appuis simples, encastrements...), le type de sollicitation axiale ou biaxiale (traction, flexion...). Pour ces raisons, de nombreuses méthodes ont été normalisées et diffèrent selon les paramètres. Selon la méthode utilisée, un même matériau peut avoir des caractéristiques différentes. Ainsi, en maintenant les paramètres et les conditions d'essai constants, une méthode peut être utilisée dans un but comparatif [KRA 99].

Les deux principaux types d'essais pratiqués en milieu industriel, qui se différencient par les appareillages et les modes de sollicitation, sont développés ci-après :

- les méthodes pendulaires pour sollicitations uniaxiales ;
- les méthodes par chutes de masses pour sollicitations multiaxiales.

Les **méthodes pendulaires** sont basées sur le principe suivant : l'échantillon se présentant sous forme d'un barreau entaillé ou non est percuté par un marteau pendulaire dont on connaît l'énergie cinétique. Les dimensions de l'éprouvette sont normalisées : 80*10*4 mm^3. L'appareil utilisé porte le nom de mouton-pendule ; il est constitué d'un bâti rigide et massif, d'un support d'éprouvette, d'une masse oscillante comportant un percuteur et d'un dispositif de repérage de l'énergie absorbée (figure 172). Chaque appareil peut disposer de plusieurs pendules interchangeables. Nous disposons au LGM²B de trois pendules : 7,5 J, 15 J et 50 J. Afin de limiter l'influence de la vitesse du percuteur au moment de l'impact, il est recommandé de travailler à hauteur de chute constante. La vitesse au point d'impact est de 3 à 4 m/s [KRA 99 – LOR 96].

On caractérise alors la valeur de la résistance au choc a_c, qui est l'énergie absorbée au cours de la rupture d'un barreau lisse ou entaillé, en kilojoules par mètre carré (kJ/m²) par la relation 11.

$$a_c = \frac{W}{h(b-c)} \times 10^3 \qquad \textbf{(11)}$$

où W est l'énergie absorbée par la rupture de l'éprouvette lors de l'impact, h et b, l'épaisseur et la

largeur du barreau, et c la profondeur initiale de l'entaille (s'il y a entaille !).

Plusieurs méthodes existent, dont les essais au choc Charpy et Izod.

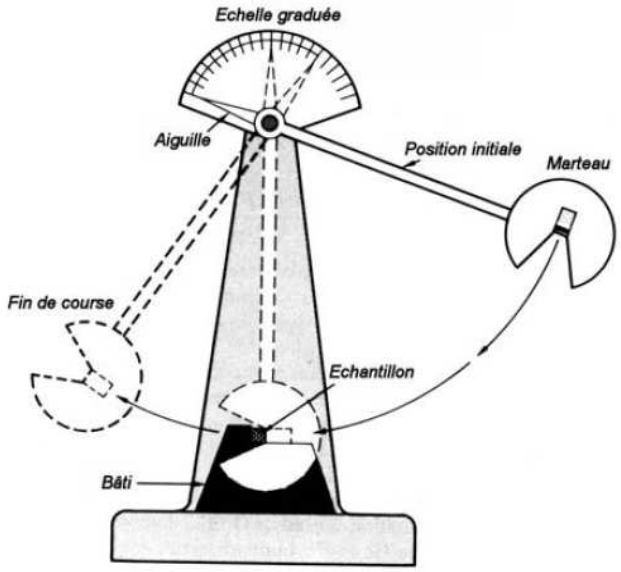
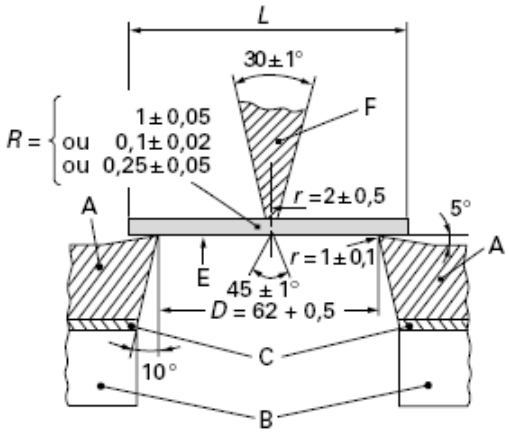


***Figure 172** : Dispositif du mouton-pendule*

Méthode par flexion trois points (Charpy)

Dans le cas des essais au choc Charpy, l'éprouvette est sollicitée en flexion trois points [LOR 96]. Elle repose horizontalement sur deux appuis et le marteau vient frapper le barreau en son centre (figure 173). Lorsque le barreau est entaillé, l'entaille est placée du côté opposé au point d'impact. Trois types d'entailles en V sont possibles, en général usinées. Elles différent par leur rayon en fond d'entaille : 0,25 mm, 1 mm ou 0,1 mm. Cet essai fait l'objet des normes NF EN ISO 179, ISO 179-1 et -2, ASTM D 5942 et D 6110. La méthode Charpy en version non instrumentée est très utilisée pour la plupart des matériaux polymères.

Des essais au choc Charpy instrumentés (ISO 179-2) permettent de déterminer le comportement au choc des matières plastiques plus en détail en étudiant les différentes phases du choc que sont l'amorçage et la propagation de la fissure. Le percuteur est alors équipé de capteurs de force permettant de mesurer les efforts résultant du choc, et ainsi de mieux apprécier la loi de comportement sous forme de courbes contrainte-temps et déformation-temps avec les difficultés expérimentales liées à la brièveté du phénomène (quelques millisecondes) [KRA 99 – LOR 96].



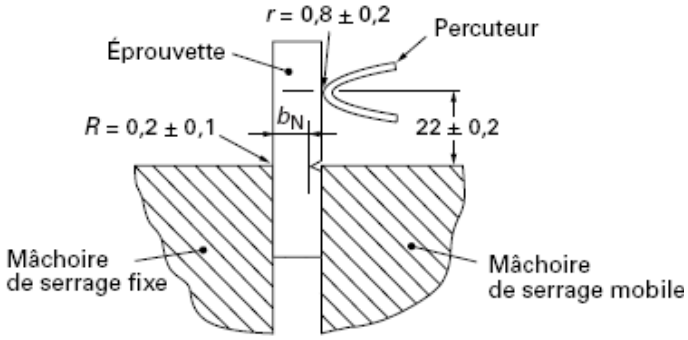
A appuis
B bâti
C cale d'épaisseur pour le réglage
E éprouvette
F percuteur
D distance entre appuis
R rayon de fond d'entaille
r rayon du percuteur

Les cotes sont en millimètres et les angles en degrés.

***Figure 173** : Disposition de l'éprouvette de choc Charpy entre deux appuis [KRA 99]*

Méthode par flexion à simple encastrement (Izod)

Dans le cas de l'essai Izod, l'éprouvette (entaillée ou lisse) est encastrée verticalement à une extrémité tandis que l'extrémité libre est sollicitée en flexion par le pendule (figure 174). Les éprouvettes entaillées ont seulement deux rayons de fond d'entaille possibles (0,25 et 1 mm). Cette méthode est soumise à plusieurs normes NF EN ISO 180, ASTM D 256 et D 5941. Elle est très utilisée aux États-Unis [KRA 99 – LOR 96].



R rayon de la mâchoire
r rayon du percuteur
b_N largeur sous entaille

Les cotes indiquées sont en millimètres

***Figure 174** : Dispositif d'essai de choc Izod [KRA 99]*

Nous avons pour nos essais au choc Charpy conditionné nos éprouvettes à 23°C pendant au moins 16 h. Nous avons sollicité au moins 15 éprouvettes par matériau au choc. L'appareil utilisé est un Testwell PW5K-E.

Annexe 4

Résultats obtenus en GPC

Les analyses en chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC) réalisées chez RESCOLL SR ont permis d'évaluer les masses molaires moyennes en nombre M_n et en poids M_w de chaque polymère. Les résultats sont présentés dans les tableaux 52 et 53, et les figures 175 à 183.

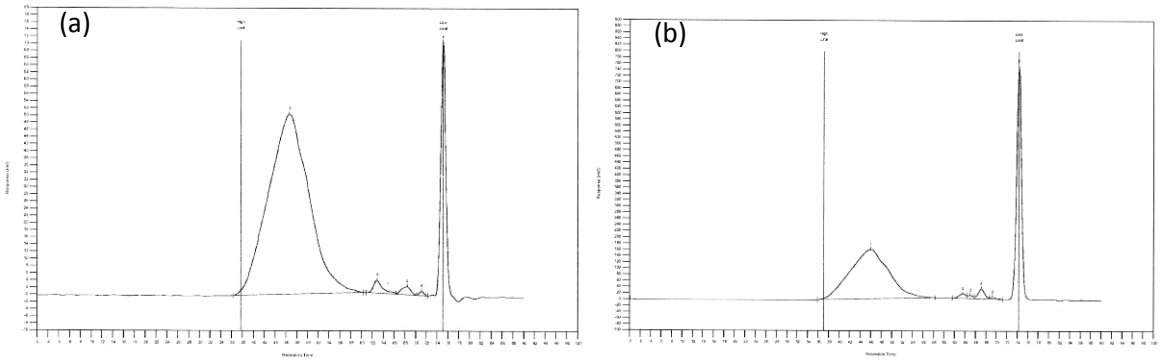


***Figure 175** : Courbes obtenues pour l'ABS neuf non additivé en (a) RI, (b) UV*

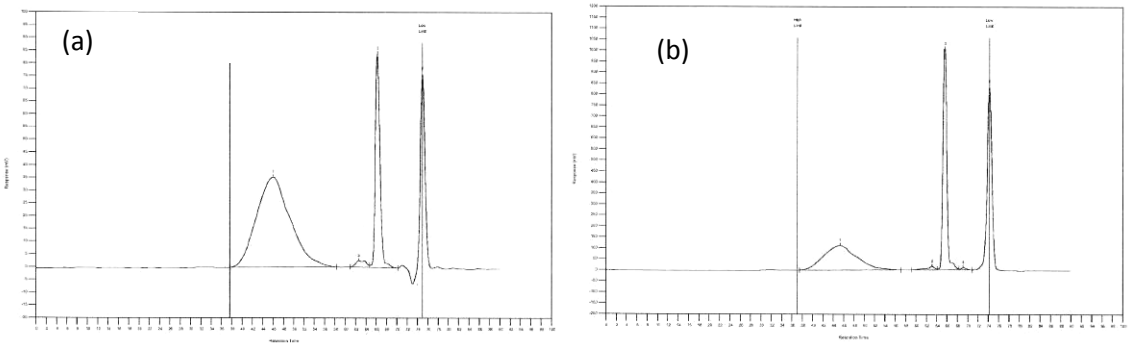


***Figure 176** : Courbes obtenues pour l'ABS neuf FR en (a) RI, (b) UV*

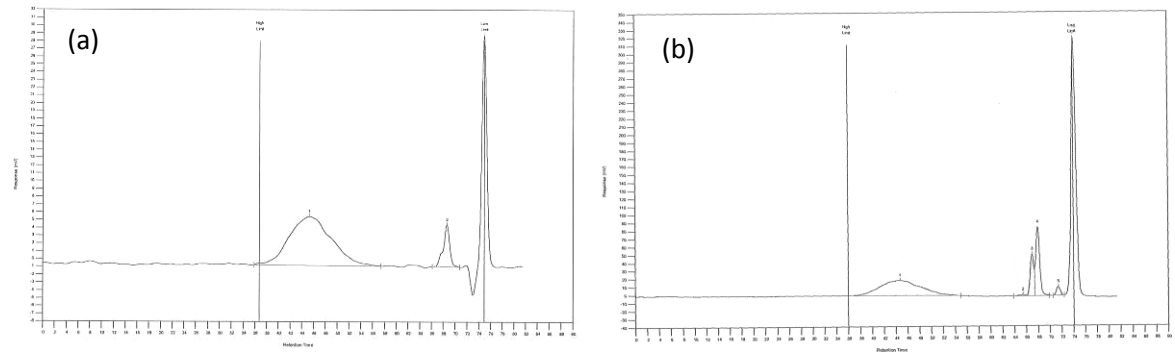


***Figure 177** : Courbes obtenues pour l'ABS recyclé en (a) RI, (b) UV*

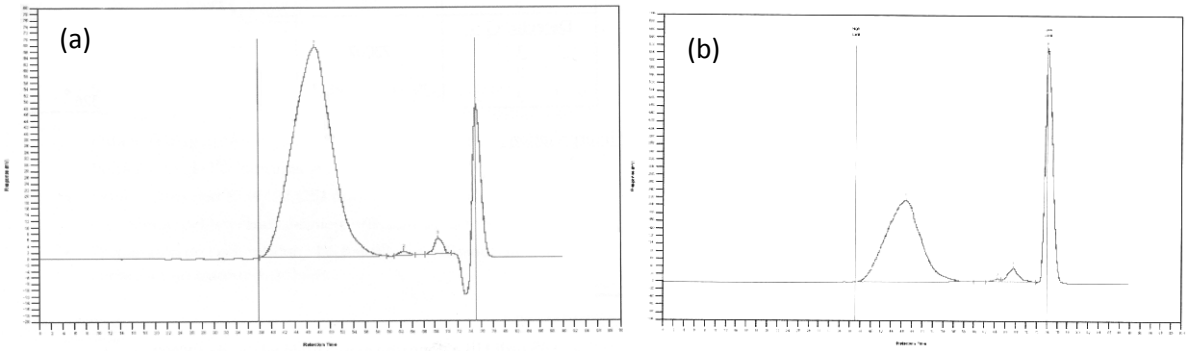


Figure 178 *: Courbes obtenues pour l'ABS recyclé HB en (a) RI, (b) UV*

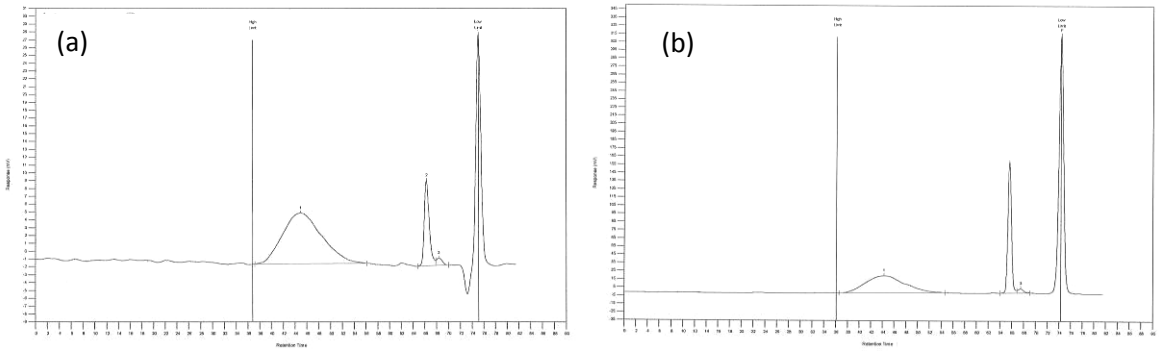


Figure 179 *: Courbes obtenues pour l'ABS recyclé FR en (a) RI, (b) UV*

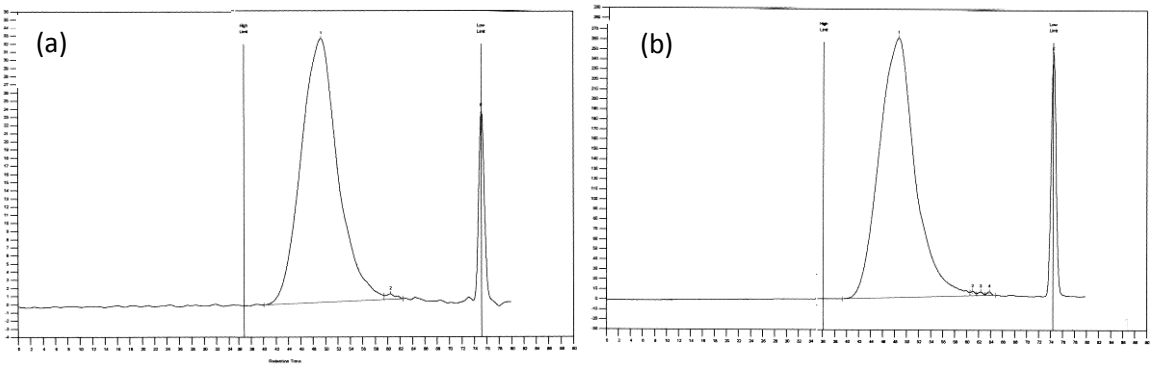


Figure 180 *: Courbes obtenues pour le PC neuf moyenne fluidité en (a) RI, (b) UV*

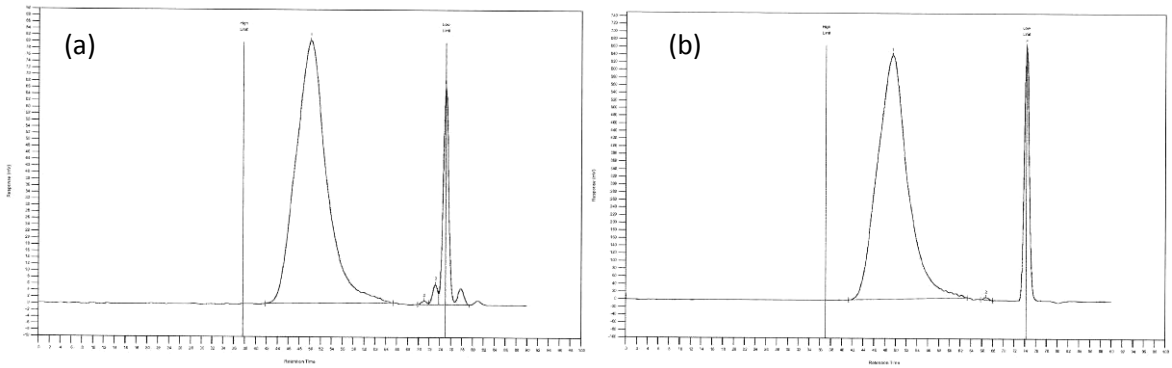


Figure 181 *: Courbes obtenues pour le PC neuf haute fluidité en (a) RI, (b) UV*

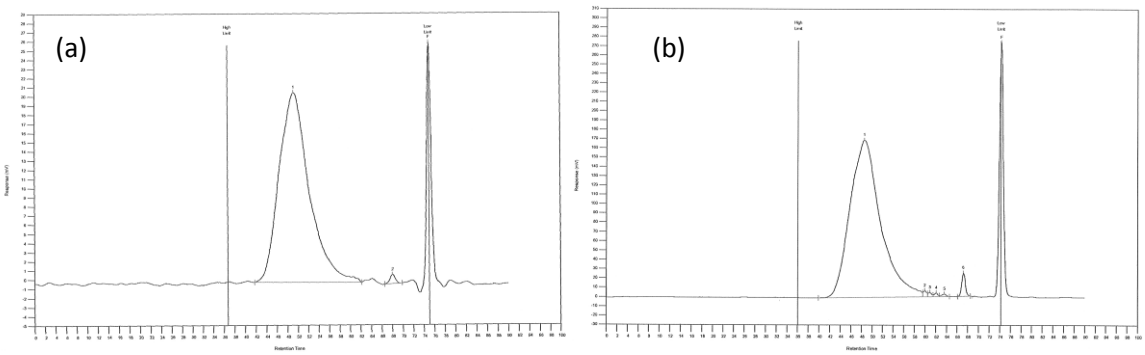


Figure 182 *: Courbes obtenues pour le PC recyclé noir en (a) RI, (b) UV*

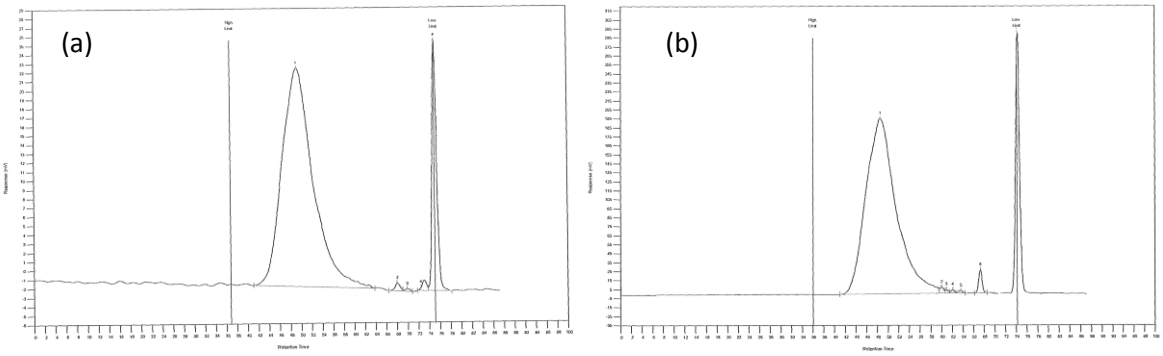


Figure 183 *: Courbes obtenues pour le PC recyclé blanc en (a) RI, (b) UV*

Polymère	Détection	N° du pic	M_n (g/mole)	M_w (g/mole)
ABS neuf non additivé (ABS Novodur)	RI	1	49261	145420
		2	918	979
		3	298	305
		4	166	166
	UV	1	56987	154650
		2	808	808
		3	576	545
		4	363	364
		5	225	222
ABS neuf FR (ABS Cycolac S157)	RI	1	60445	136189
		2	967	1000
		3	446	452
	UV	1	66308	143919
		2	983	1036
		3	491	495
		4	237	235
ABS recyclé	RI	1	58172	141128
		2	230	235
	UV	1	61343	135024
		2	440	437
		3	294	282
		4	225	221
		5	114	114
ABS recyclé HB	RI	1	49083	114466
		2	1108	1143
		3	273	280
	UV	1	51066	120862
		2	657	654
		3	308	326
ABS recyclé FR	RI	1	33273	138863
		2	405	409
		3	242	237
	UV	1	70302	145631
		2	416	418
		3	259	254

***Tableau 52** : résultats obtenus en GPC pour les ABS*

Polymère	Détection	N° du pic	M_n (g/mole)	M_w (g/mole)
PC neuf moyenne fluidité (PC Lexan 161R)	RI	1	25496	46646
		2	1929	1958
	UV	1	23462	47152
		2	1462	1374
		3	1038	1007
		4	703	698
PC neuf haute fluidité (PC Lexan HF1110R)	RI	1	16786	39035
		2	166	164
		3	119	116
	UV	1	19780	43376
		2	385	387
PC recyclé noir (PC GMP Noir)	RI	1	20303	39180
		2	265	268
	UV	1	20570	39949
		2	1877	1724
		3	1454	1354
		4	1070	1023
		5	729	721
		6	274	276
PC recyclé blanc (PC GMP Blanc)	RI	1	19079	39201
		2	268	269
		3	177	174
		4	103	102
	UV	1	20701	39517
		2	1850	1716
		3	1453	1338
		4	1076	1030
		5	740	732
		6	274	275

***Tableau 53** : résultats obtenus en GPC pour les PC*

Annexe 5

Résultats obtenus en DSC

Les mesures en analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC) ont permis d'évaluer les températures de transition vitreuse des polymères. Les résultats sont présentés dans les figures 184 à 196, thermogrammes sur lesquels il a été possible d'agrandir la courbe pour mesurer la T_g au « mid-point ». Deux montées en température ont été faites de 30°C à 200°C à 10°C/min.

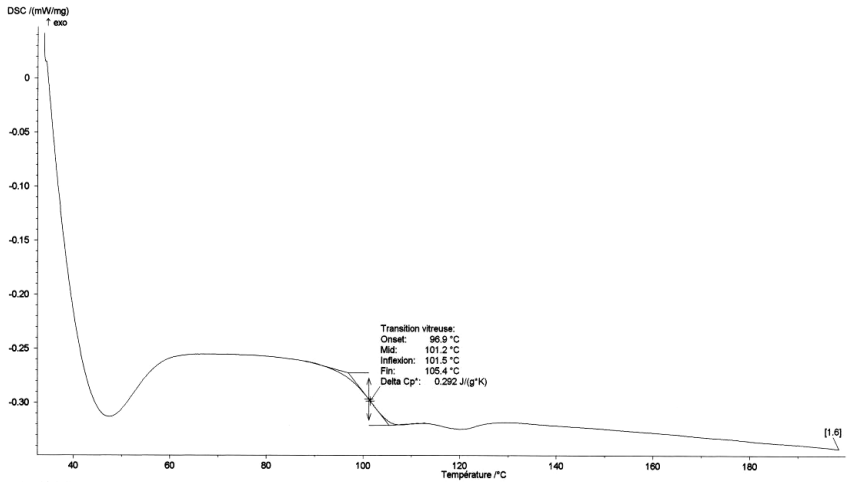


***Figure 184** : Thermogramme de l'ABS recyclé*

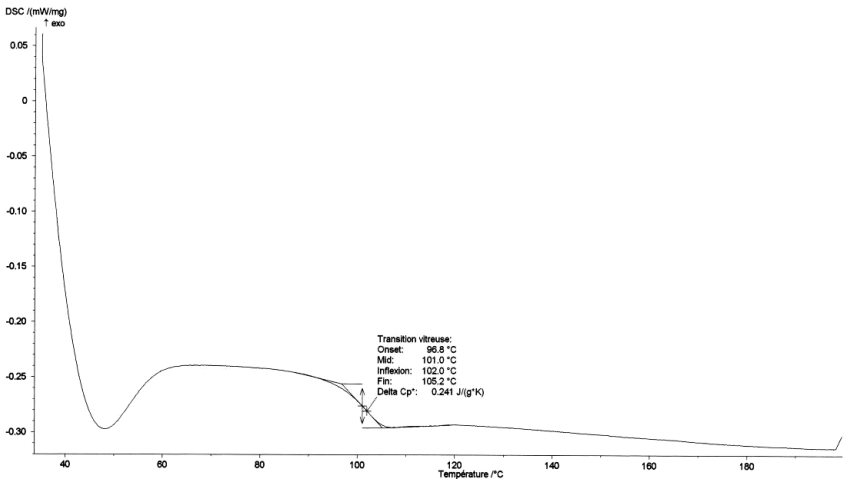


***Figure 185** : Thermogramme de l'ABS recyclé FR*

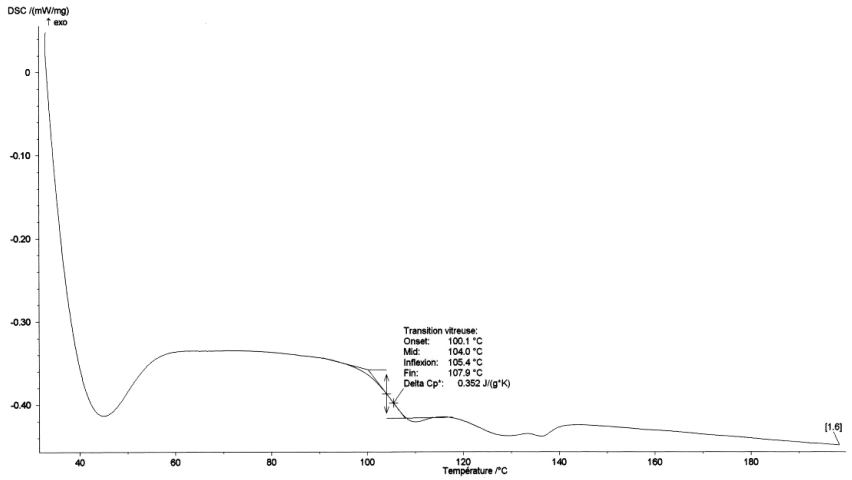


Figure 186 *: Thermogramme de l'ABS recyclé HB*

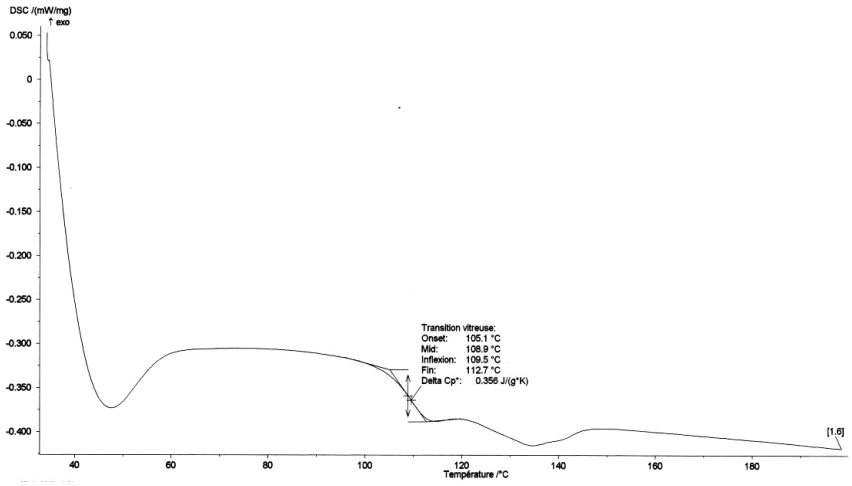


Figure 187 *: Thermogramme de l'ABS neuf non additivé*

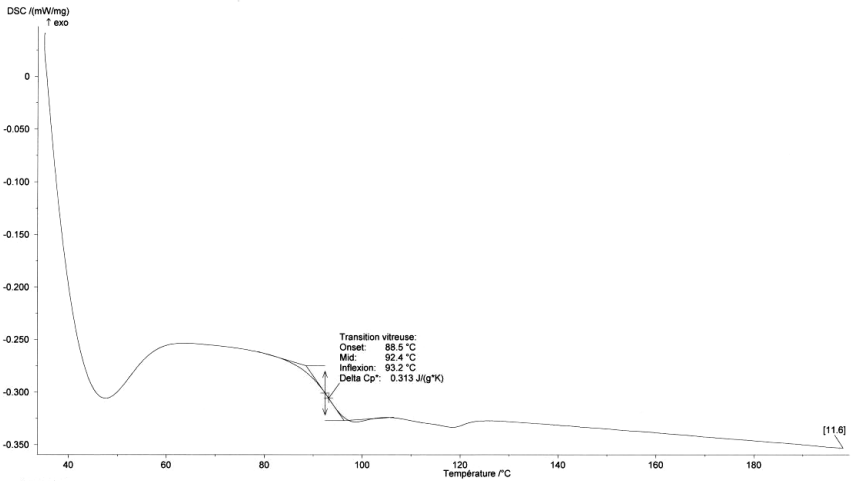


Figure 188 *: Thermogramme de l'ABS neuf FR*

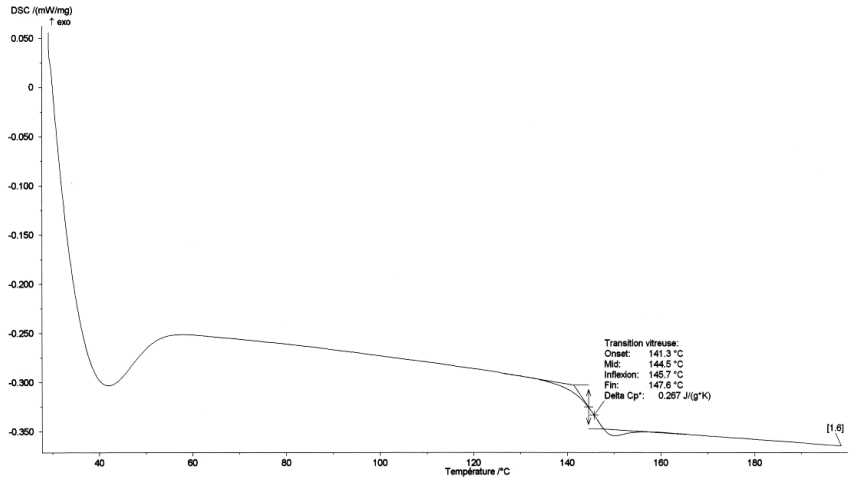


Figure 189 *: Thermogramme du PC neuf moyenne fluidité*

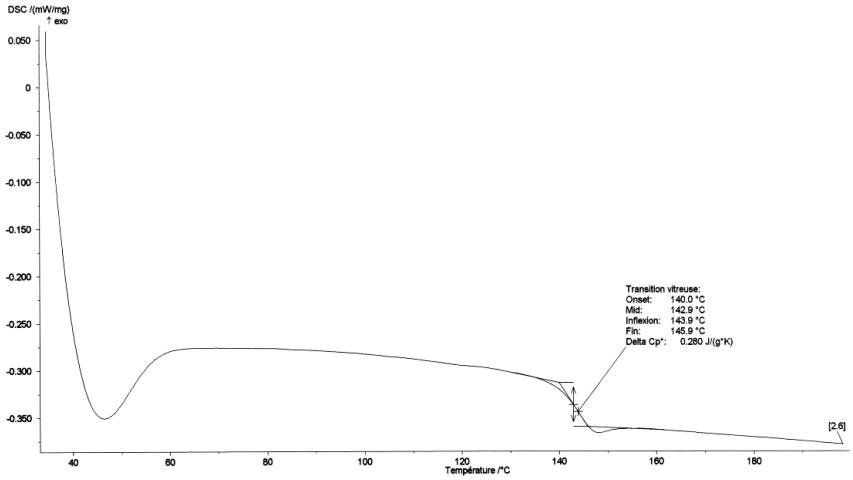


Figure 190 *: Thermogramme du PC neuf haute fluidité*

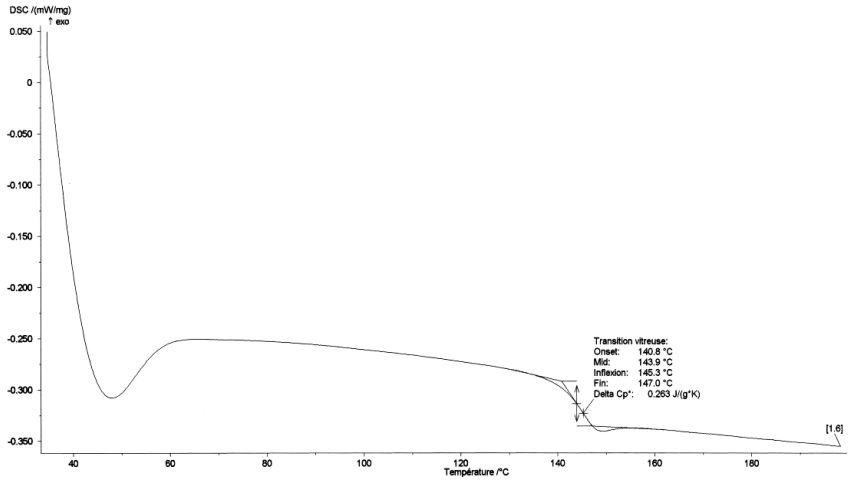


Figure 191 *: Thermogramme du PC recyclé noir*

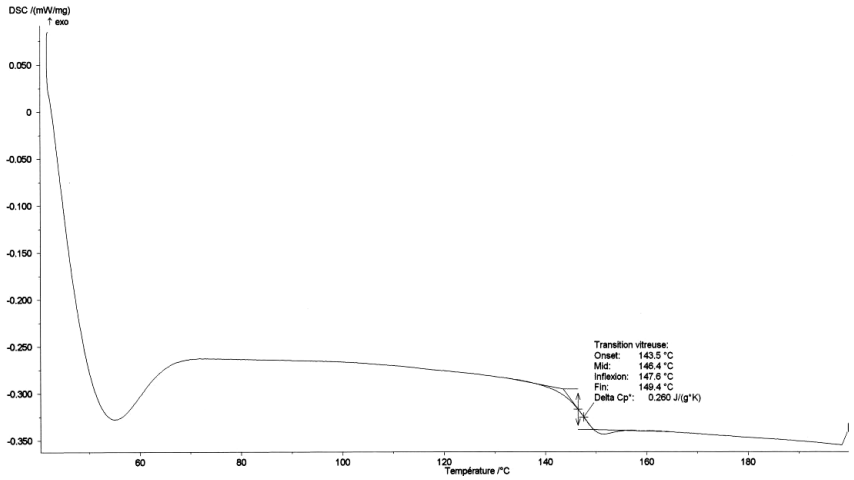


Figure 192 *: Thermogramme du PC recyclé blanc*

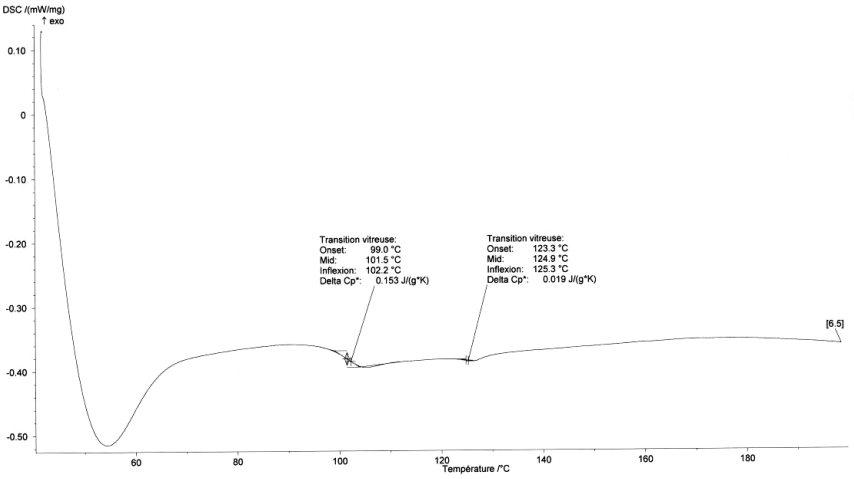


Figure 193 *: Thermogramme du mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30)*

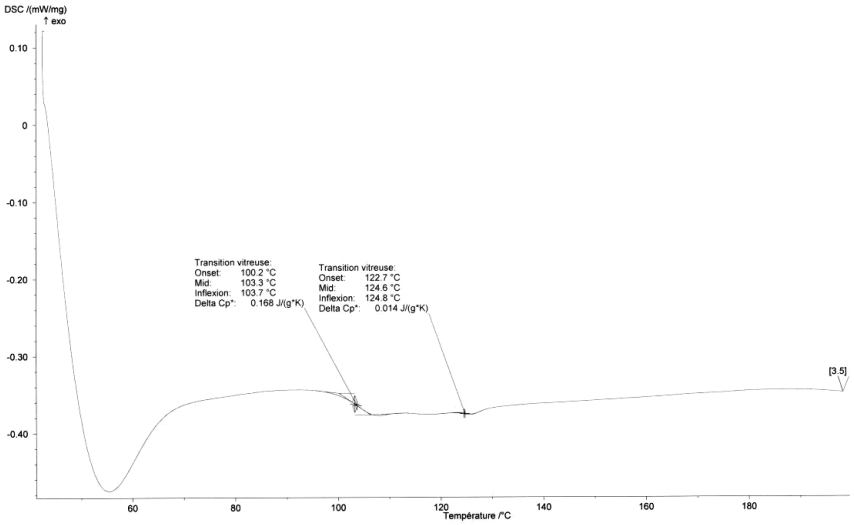


Figure 194 *: Thermogramme du mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) + 5% MBS*

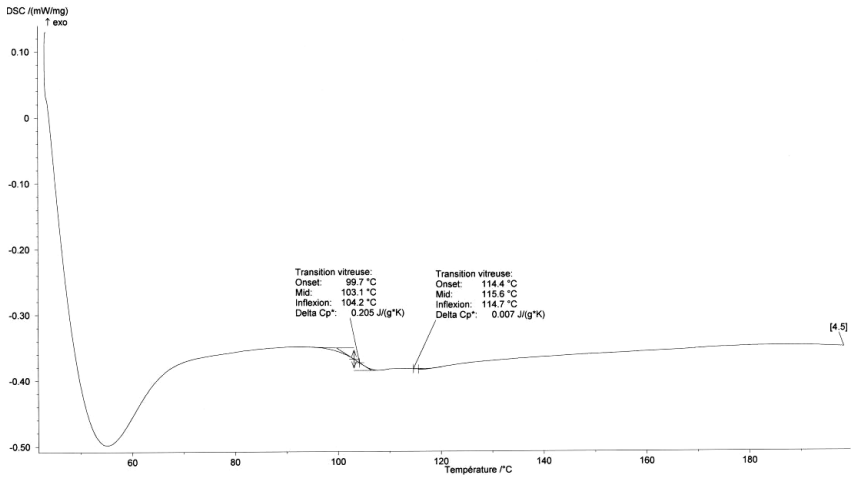


***Figure 195** : Thermogramme du mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) + 3% PMMA*

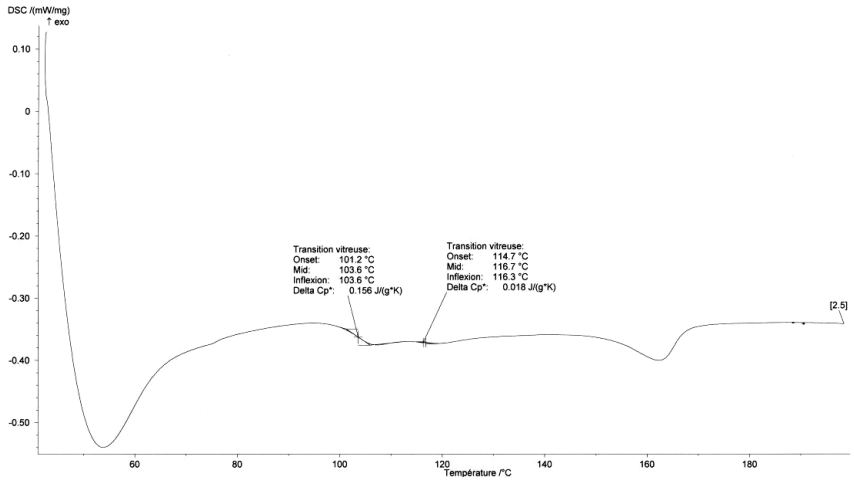


***Figure 196** : Thermogramme du mélange ABS $_{recyclé\ FR}$ / PC $_{neuf\ moyenne\ fluidité}$ (70/30) + 5% PP-MA*