

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire de fin de cycle

Pour l'obtention du diplôme de Master

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des polymères

Thème

**Modification d'un polyamide par un recyclé
de polystyrène choc (HIPS) issus des
équipements électriques et électroniques
obsolètes**

Réalisé par :

M^{lle} KACI Hassina

M^{lle} HOUD Amina

Soutenu le 04/07/2022 devant un jury composé de :

Pr. REZGUI Farouk

Président

Dr. KERROUCHE Djamila

Examinatrice

Dr. BAOUZ Touffik

Encadrant

Année Universitaire 2021/2022

SOMMAIRE

Remerciements	i
Dédicace	ii
Liste des abréviations	iv
Liste des figures	v
Liste des tableaux	vi
Introduction	01
Références bibliographiques.....	03
Chapitre I: Valorisation des déchets plastiques	
I.1 : Les déchets plastiques.....	04
I.2 : Les secteurs d'utilisation des plastiques	04
I.3 : Impacts sanitaires et environnementaux des plastiques et la gestion de leurs déchets.....	06
I.3.1 : Impacts sanitaires.....	06
I.3.2: Impacts sur le cadre de vie.....	06
I.3.3: Impacts sur l'élevage	06
I.3.4: Impacts sur l'agriculture	07
I.3.5: Impacts sur les ressources en eau	07
I.3.6: Impacts sur la vie marine.....	07
I.4 : Valorisation des déchets de matières plastiques	09
I.4.1: Valorisation énergétique	09
I.4.2: Valorisation mécanique	09
I.4.3: Valorisation chimique.....	10
Références bibliographiques.....	12
Chapitre II: Recyclage des déchets des équipements électriques et électroniques	
Introduction	13
II.1: Définition des DEEE	13
II.2: Catégories des DEEE	13
II.3: Répartition des DEEE par type de polymères	15
II.4: L'impact des DEEE.....	15
II.5: Pourquoi gérer les DEEE ?.....	15
II.6: Procédure de recyclage des DEEE	16
II.6.1: Collecte.....	17
II.6.2: Démantèlement.....	17
II.6.3: Broyage	17

II.6.4: Séparation	17
Références bibliographiques.....	19

Chapitre III: Les mélanges polymériques, les polymères styréniques et les polyamides

III.1: Les mélanges polymériques	20
III.1.1: Types des mélanges polymériques.....	20
III.1.1.1: Mélanges miscibles	20
III.1.1.2: Mélanges non-miscibles.....	20
III.1.2: Mélanges des polymères compatibles.....	21
III.1.2.1: Compatibilisation des mélanges polymériques hétérogènes.....	21
III.1.2.2: Objectif de la compatibilisation	21
III.2.1: Les polymères styréniques	22
III.2.2: Le polystyrène choc (HIPS).....	22
III.2.3: Mise en œuvre du HIPS	23
III.2.3.1: Injection	23
III.2.3.2: Extrusion	23
III.2.3.3: Thermoformage.....	23
III.2.4: Propriétés du HIPS.....	24
III.2.5: Utilisation du HIPS	25
III.3: Les polyamides.....	25
III.3.1: Présentation des polyamides	25
III.3.2: Propriétés des polyamides.....	26
III.3.2.1: Propriété physiques	26
III.3.2.2: Propriétés mécaniques	37
III.3.2.3: Propriétés chimiques	28
III.3.3 : Avantages et inconvénients des polyamides	29
III.3.3.1: Les avantages	29
III.3.3.2: Les inconvénients.....	29
III.3.4: Les principales applications des polyamides	30

Références bibliographiques.....	31
----------------------------------	----

Chapitre IV: Etat de l'art sur les mélanges polyamides/polymères styréniques.....

Références bibliographiques.....	41
----------------------------------	----

Chapitre V : Procédures expérimentales, résultats et discussions

V.1: Partie expérimentale

V.1.1: Matériaux	42
------------------------	----

Remerciements

Nous remercions avant tout DIEU Allah tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné afin de réaliser ce modeste travail. À notre encadreur docteur BAOUZ Toufik, qu'il soit remercié d'abord pour avoir accepté de diriger ce travail, ensuite pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer tout au long de la réalisation de ce travail. Nos remerciements vont également à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail. Qu'ils trouvent tous ici nos sincères remerciements et reconnaissances. Enfin on remercie les membres du Jury pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce modeste travail.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Mes parents la lumière de ma vie, pour tous leurs conseils et prières qui m'ont guidés et protégés depuis mon premier jour en ce monde, à mes frères et sœurs qui m'ont supporté depuis toujours, à mes chères tantes et oncles, sans oublier mes amies que je partage tous mon temps avec, et qui était présent dans le meilleur et le pire (Liza, Sara, Mouzou, Yabadas, Youva, Yasmine et Hassina)

Dieu merci.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Ma mère, qui a œuvrée pour ma réussite, son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privation pour m'aider à avancer dans la vie, à ma sœur Salma et mon frère Loucif, à mes amies Soraya, Nacira, Amina et toutes les personnes pour lesquelles j'ai une place dans leurs cœurs.

V.1.2: Maléation du HIPS	42
V.1.3: Préparation du mélange.....	43
V1.4: Analyse spectroscopique	43
V.1.5: Observations morphologiques	43
V.1.6 : Mesure des propriétés extraction	43
V.2: Résultats et discussions	
V.2.1:Caractérisation du HIPS-g-AM.....	44
V.2.2: Morphologie	45
V.2.3: Propriétés mécaniques extraction.....	50
Références bibliographiques.....	53
Conclusions	54

Liste des abréviations

ABS : Acrylonitrile butadiène styrène.

AM : Anhydride Maléique.

DCP : Peroxyde de dicumyle.

DEEE : Déchets d'équipements électriques et électroniques.

DG : Degré de greffage.

EEE : Équipements électriques et électroniques.

HIPS : Polystyrène choc.

HIPS-g-AM : Polystyrène choc greffé à l'anhydride maléique.

IRTF : Infrarouge a transformé de Fourier.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MET : Microscopie électronique à transmission.

OsO₄ : Tétroxyde d'osmium.

PA6 : Polyamide 6.

PC : Polycarbonate.

PBT : Polybutylène téréphtalate.

PS : Polystyrène.

PB : Polybutadiène.

PVC : Polychlorure de vinyle.

PE : Polyéthylène.

PP : Polypropylène.

SEBS : Styrène éthylène butylène styrène.

T_c : Température de cristallisation.

T_g : Température de transition vitreuse.

XPS : Spectrométrie de photoélectrons.

Liste des figures

Figure I.1: Procédé de recyclage d'un matériau en produits finis	10
Figure II.1: Exemples de déchets des équipements électriques et électroniques	13
Figure II.2: Répartition des DEEE par types de polymères.....	15
Figure II.3: Schéma du cycle de vie d'un EEE	16
Figure III.1: Exemple d'un mélange non-miscible sous forme de couches lamellaires	20
Figure III.2: Morphologie du polystyrène choc.....	21
Figure III.3: Micrographies au microscope électronique à transmission (MET) du HIPS	22
Figure III.4: Représentation de la structure chimique du polystyrène choc.....	23
Figure III.5 : Structure chimique d'un type polyamide.....	25
Figure III.6 : Variation du module d'élasticité en fonction de la température d'un polyamide amorphe et semi cristalline	28
Figure V.1: Specters IRTF du (a)HIPS et (b)HIPS-g-AM.....	44
Figure V.2: Specters XPS du (a)HIPS et (b)HIPS-g-AM.....	45
Figure V.3: Photomicrographies MEB des mélanges PA6/HIPS/HIPS-g-AM : (A) 75/25/0, (B) 75/22/3 et (C) 75/16/9.....	46
Figure V.4: Photomicrographies MET du HIPS. L'échantillon teinté avec du O_5O_4	47
Figure V.5: Photomicrographies MET pour les mélanges contenant 75% de PA6 (A) 0% (B) 3% (C) 9% HIPS-g-AM. (échantillons teinté avec du O_5O_4).....	49
Figure V.6: Photomicrographies MEB des surfaces de rupture par traction d'échantillons PA6/HIPS contenant (A) 0% (B) 3% (C) 9 % HIPS-g-AM.....	52

Liste des tableaux

Tableau III.1: Caractéristiques du HIPS	24
Tableau V.I: Propriétés en traction des mélanges ternaires PA6/HIPS/HIPS-g-AM	50

Introduction

Introduction

Les plastiques multiphasiques offrent une voie vers des combinaisons de propriétés généralement non disponibles dans un seul matériau polymère. Cependant, les mélanges de polymères non-miscibles présentent généralement de mauvaises propriétés mécaniques qui découlent des interactions défavorables entre leurs segments moléculaires. Cela se manifeste par une morphologie de phase grossière et instable qui se développe pendant le traitement à l'état fondu et des interfaces faibles entre les phases à l'état solide [1]. Il convient de souligner que les mélanges de polymères avec des propriétés mécaniques supérieures dans un système polymère à deux composants ne peuvent pas être fabriqués si les composants sont complètement immiscibles. Des interfaces généralement pointues et une mauvaise adhérence entre les composants entraînent une coupure facile des matériaux. La plupart des systèmes actuellement importants sont miscibles dans la mesure où un léger degré de mélange a lieu, ou une liaison interfaciale est développée directement, comme dans les copolymères greffés ou blocs. Afin de fabriquer des alliages polymères à hautes performances à partir d'un mélange polymère non-miscible [2].

Le polyamide 6 (PA6) et le polystyrène choc (HIPS) sont des polymères de base qui possèdent des propriétés uniques. Le PA6 a été classé comme thermoplastique technique avec d'excellentes propriétés telles que la résistance aux solvants, la facilité de mise en œuvre et de bonnes caractéristiques mécaniques. Le HIPS est un thermoplastique économique avec une résistance aux solvants relativement faible. La combinaison du PA6 et du HIPS serait une paire idéale pour produire un produit à mélange équilibré. En pratique, cependant, il est difficile d'obtenir de bonnes performances car le PA6 et le HIPS ne sont pas miscibles. Bien que de nombreuses études sur la compatibilité des mélanges non-miscibles aient été rapportées, comme le système de PA6/PS [3], PBT/HIPS [4], PA1010/HIPS [5], PA6/ABS [6], PA6/PP [7], les études sur la préparation de HIPS fonctionnalisés via le greffage en fusion de AM sur le HIPS et ses effets sur la compatibilité des mélanges PA6/HIPS n'ont pas été rapportées jusqu'à présent.

Dans ce travail, le greffage du AM sur le HIPS obtenu par un procédé réactif, l'effet compatibilisant du HIPS-g-AM sur la morphologie, et les propriétés mécaniques du mélange de polymères non-miscibles PA6/HIPS ont été examinés. Notez que le groupement anhydride dans le HIPS-g-AM réagit facilement avec le groupement amine au niveau de la chaîne du PA6, et que le HIPS-g-AM a une bonne compatibilité avec HIPS en raison de la présence d'unités HIPS structurellement similaires dans le squelette du polymère. De sorte que les interactions physiques et chimiques à travers les limites de phase contrôleront la performance globale du mélange de ces polymères. Une série de mélanges de PA6/HIPS avec de bonnes performances peut être réalisée en utilisant le compatibilisant.

Introduction

Vu le manque de matériaux d'équipements de transformation et d'équipements d'analyse et de caractérisation, on n'a pas pu faire notre expérience. Alors on a adopté un travail déjà existant dans la littérature.

Ce travail comporte principalement cinq chapitres qui se présentent comme suit :

Le premier chapitre : présente des généralités sur les applications des plastiques et les déchets qu'ils engendrent.

Le deuxième chapitre : est dédié à un rappel bibliographique sur les déchets des équipements électriques et électroniques.

Le troisième chapitre : est consacré à l'étude des mélanges polymériques et expose quelques notions sur la compatibilité des mélanges polymériques.

Le quatrième chapitre : Présente une étude bibliographique récente des études des mélanges PA/polymères styréniques.

Le cinquième chapitre : ce chapitre est divisé en deux parties : la première partie décrit la méthodologie expérimentale ainsi que les techniques de mise en œuvre pour la caractérisation des matériaux étudiés à savoir (Les essais mécaniques (traction), morphologiques (IRTF, MEB et MET) et la deuxième partie est consacrée aux résultats trouvés et leurs interprétations.

En conclusion, nous évoquerons les principaux résultats de notre étude expérimentale.

Références bibliographiques

- [1]: D. R. Paul et al. « Polymer Blends ». Academic Press Eds, New York, (1978).
- [2]: J. A. Manson et al. « Polymer Blends and Composites ». Plenum Press, New York, (1976).
- [3]: H. J. Won et al. Polymer , pp.1709 (1996).
- [4]: D. Y. Chang et al. Polymer Networks Blends 4, pp.157 (1994).
- [5]: G. X. Chen et al. Applied Polymer Science, pp.2017 (1999).
- [6]: B. Majumadar et al. Polymer, pp. 3164 (1994).
- [7]: S. Sather et al. Polymer Engineering and science, pp .2443 (1996).

CHAPITRE I: Généralités sur les applications des plastiques et leurs déchets qu'ils engendrent

I.1 : Les déchets plastiques

Dans le passé, des matériaux de base durable, comme la pierre, le bronze et le fer, ont déterminé la culture humaine mais également des matières plus éphémères telles que le bois, le cuir, le lin ou la laine, ont joué un rôle important dans notre société. Pour répondre à la demande croissante de certains de ces matériaux et améliorer par la même occasion leurs précieuses propriétés, la science et l'industrie ont développé de nouveaux produits dont les matières plastiques qui présentent de nombreuses propriétés uniques, parfois inégalables. Elles sont légères mais robustes, ne rouillent pas, se brisent moins vite que d'autres matériaux et n'ont pas besoin d'être peintes. Elles sont résistantes aux intempéries et faciles à travailler, peuvent prendre n'importe quelle forme, faite sur mesure, et assurent une bonne isolation. L'industrie de la construction et de l'automobile, l'industrie alimentaire et le monde médical sont parmi les plus grands consommateurs de ces nouveaux matériaux. Les matières plastiques ont remplacé avantageusement la quantité de 'produits naturels' dans diverses applications, ce qui représente souvent un avantage pour l'environnement. [01]

Au cours de la dernière décennie, les déchets plastiques sont devenus un problème majeur tant sur terre que dans la mer. En un siècle, les plastiques sont devenus nocifs pour l'environnement car ils ont été accueillis comme une merveille scientifique. Leur consommation a été multipliée par 20 dans le monde dans les cinquante dernières années. Aujourd'hui 6% de la production du pétrole au niveau mondial est utilisée pour produire du plastique. On estime que ce chiffre sera de 20% en 2050. La tendance actuelle des investissements en matière d'installations de production de plastique révèle une logique absurde, où la production de plastique n'est plus justifiée par un besoin réel mais par la disponibilité de matières fossiles à bas prix. Et pour éviter la diminution de ressources mondiales en matière première, la valorisation de ces déchets était une solution. Certaines mesures réglementaires sont actuellement prises pour encourager le recyclage en vue de conserver les ressources naturelles pour les générations futures dans des perspectives de développement durable. D'où la nécessité de trouver des techniques non polluantes de recyclage de ces matériaux polymères. [02]

I.2 : Les secteurs d'utilisation des plastiques

Au cours de dernières décennies, le plastique est entrain de prendre de plus en plus d'importance dans un vaste éventail de secteurs. C'est un matériau économique qui permet de réduire les coûts de fabrication, il a une vie utile plus longue, il n'est pas oxydé comme le fer, par exemple. Il est recyclable... etc. Les avantages des plastiques font de ces matériaux des matières premières incontournables dans presque tous les domaines. [03]

CHAPITRE I: Généralités sur les applications des plastiques et leurs déchets qu'ils engendrent

➤ Emballage:

Ce terme désigne des contenants et des emballages employés pour le transport de produits emballés, des liquides (des jus, des bouteilles d'eau...), etc. L'utilisation de ce type de plastique, est dû à son poids léger, il ne transmet pas d'odeur, dégoût, de la saveur... aux produits contenants, sa vie utile est très longue..., etc. Grâce à ce type d'emballages, les aliments arrivent dans des conditions adéquates pour leur consommation.

➤ Construction:

Dans la construction, le plastique le plus utilisé est le PVC. Que vous habitiez dans un appartement ou dans une maison, que vous travaillez dans un hôpital ou dans une quincaillerie que vous soyez dans un centre commercial, certaines parties du bâtiment, sûrement, emploient du PVC. La raison en est simple, il est un matériel résistant, avec un haut pouvoir isolant qui permet de réduire des coûts de production. Parmi d'autres exemples, le changement des anciens tuyaux en fer par de nouveaux en PEHD (polyéthylène de haute densité) ou certaines centrales nucléaires des États-Unis changeant ses anciennes canalisations d'eau par des tuyaux en PEHD, indiquent aujourd'hui que le plastique est l'un des matériaux les plus utiles et sûrs.

➤ Le transport:

Le plastique est compris parmi les matériaux de construction de tous les moyens de transport connus. Tous comportent du plastique dans plusieurs de ses composants, soit des avions, des trains, des voitures..., etc. À cause de la grande quantité de moyens de transport existants actuellement et par le besoin de réduire les pollutions atmosphériques, les plastiques telles que le propylène (PP) ou l'ABS sont des matériaux idéals pour leur construction. Par exemple, en Espagne, près de 1700 à 5000 pièces sont fabriquées en plastique en PP.

➤ La médecine :

Dans ce secteur, le plastique a contribué à l'amélioration de la qualité de vie de tout le monde. Plusieurs produits médicaux tels que des seringues, des capsules, des prothèses, des gants et des poches de sérum sont faits en plastique. De même, les pacemakers, qui élargissent la vie de plusieurs personnes, sont faits en plastique ou l'isolement des hôpitaux est fait en PVC.

D'après un calcul approximatif, l'Espagne consomme environ 38.000 tonnes de plastique seulement dans le secteur hospitalier.

➤ L'électronique:

Dans ce secteur, le plastique contribue beaucoup à la protection des agents externes grâce à sa capacité isolante. Cela fait que les communications s'améliorent de manière sensible. L'ère de la technologie est accompagnée des plastiques. Des câbles, des ordinateurs, des téléphones fixes et portables, ... etc. tous sont fabriqués en plastique tel que le PVC.

CHAPITRE I: Généralités sur les applications des plastiques et leurs déchets qu'ils engendrent

➤ L'agriculture:

Actuellement, l'agriculture produit plus de produits qu'auparavant et cela est causé, en grande partie par l'apparition du plastique. Il a été utile pour couvrir les cultures agricoles et les protéger des polluants externes. Les usages les plus habituels du plastique dans le domaine de l'agriculture sont: des serres, des tuyaux pour les canalisations d'eau, des tunnels de culture, etc. Sa grande utilisation dans ce secteur est le résultat de nombreux bénéfices du plastique tels que le PVC, il disperse la lumière, mais il n'affecte pas la radiation solaire, il est résistant aux coups et aux déchirures, ... etc.

I.3 : Impacts sanitaires et environnementaux des plastiques et la gestion de leurs déchets

On distingue:

I.3.1 : Impacts sanitaires:

Le contact des produits plastiques avec les aliments cause souvent des impacts sanitaires liés à la présence d'additifs dans la composition chimique du produit plastique. Les déchets comme les sachets contiennent déjà de la matière recyclée et ne devraient donc pas être utilisés comme emballages alimentaires surtout avec des aliments chauds qui font fondre la matière plastique et la mélangent à l'aliment. Il peut se produire alors une intoxication alimentaire. Dans d'autres mesures, la pratique de l'incinération des déchets plastiques observée au niveau des décharges et des concessions est source d'émissions toxiques comme la dioxine provoquant ainsi des maladies cardiovasculaires, respiratoires et des cancers. Du fait de la bioaccumulation, c'est toute la chaîne qui se retrouve touchée et au final l'être humain par voie directe ou indirecte. Les substances émises par l'incinération des ordures contenant le plastique sont souvent: l'acide chlorhydrique (HCl), l'ammoniac, le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de soufre, l'oxyde d'azote, les sulfures d'hydrogène et les dioxines [04].

I.3.2 : Impacts sur le cadre de vie:

Les déchets plastiques dégradent l'esthétique du cadre de vie des unités urbaines avec la prolifération des sachets plastiques généralement noir et blanc dans la nature. Ce qui peut contribuer à donner une mauvaise image de la salubrité du pays aux yeux des étrangers. Ils peuvent aussi engendrer l'obstruction des caniveaux facilitant la prolifération des moustiques et des odeurs et provoquant des inondations dans les grandes villes. Les sachets plastiques disséminés en milieu rural et urbain peuvent facilement s'envoler et être projetés sur les pare-brises des véhicules réduisant ainsi la visibilité des conducteurs ou conduire les automobilistes à une perte de contrôle [04].

I.3.3 : Impacts sur l'élevage:

Les animaux les plus exposés aux plastiques sont surtout des animaux domestiques qui sont

CHAPITRE I: Généralités sur les applications des plastiques et leurs déchets qu'ils engendrent

généralement en divagation et rencontrent des plastiques de tout genre (sachets, mèches, ...etc.). Ces animaux sont attirés par des débris d'aliments contenus dans les sachets et jetés dans les poubelles. Ils les rencontrent généralement dans les dépôts de transit, les rues, les marchés, ...etc. Les sachets plastiques sont spécifiquement dangereux pour les ruminants, une fois avalé, le plastique reste dans l'animal, bouchant la digestion. L'animal maigrit et devient anémié et présente un ventre gonflé signe de constipation. Cet état provoque chez les ruminants une diminution de la production de lait et de viande entraînant une baisse de sa valeur marchande. Selon les Docteurs TRAORE et DOUMBIA de la Clinique Vétérinaire de Bamako¹³, les causes principales d'une intervention chirurgicale chez les animaux (vaches, moutons, chèvres, ânes, ...etc.) sont dues aux plastiques avalés par ces animaux sur les tas d'ordures[04].

I.3.4 : Impacts sur l'agriculture:

La prolifération des déchets plastiques dans les espaces agricoles présente des impacts remarquables tels que [04].

- La pollution visuelle des sols.
- La diminution des espaces agricoles et du coefficient d'infiltration du sol.
- La baisse de rendement agricole: la production de Polluants Organiques Persistants (dioxines et furanes) lors d'un brûlage rapproché des espaces cultivables ;
- L'inhibition possible de la photosynthèse qui est essentielle pour la production de matières organiques utiles pour tous les êtres vivants dans les tas d'ordures.

I.3.5 : Impacts sur les ressources en eau:

En l'absence d'un système de collecte efficace, les déchets plastiques, notamment les sachets plastiques, jonchent le sol où ils s'enfouissent progressivement d'autant moins rapidement que le terrain est dur. Cela nuit à l'image du pays tant en milieu rural qu'en milieu urbain où il existe de nombreuses rues goudronnées. L'utilisation des déchets mélangés aux sachets plastiques comme remblais dans les sols cultivés contribue à la réduction du taux d'infiltration et une augmentation du ruissellement et donc des inondations [04].

I.3.6 : Impacts sur la vie marine :

- **Piégeage des animaux marins**

Le premier effet de cette pollution, le plus direct, est l'emprisonnement des animaux dans les filets dérivants ou les gros débris. C'est une cause de mortalité importante de mammifères marins, de tortues et d'oiseaux [04].

- **Ingestion par les organismes marins**

CHAPITRE I: Généralités sur les applications des plastiques et leurs déchets qu'ils engendrent

Un second effet direct est l'ingestion. On admet maintenant que cela concerne toute la chaîne alimentaire de l'écosystème marin. Il existe un continuum de tailles de débris de plastique, de plusieurs centimètres jusqu'à un micron (millième de millimètre), voire jusqu'à un nanomètre (millionième de millimètre). À chaque taille d'organisme marin de la chaîne alimentaire correspond une taille de débris qui risque d'être ingéré. Après ingestion, le plastique s'accumule dans le système digestif des animaux, qui alors se nourrissent moins et finissent par mourir [05].

L'ingestion de grandes pièces en plastique (macro-plastiques) par les organismes marins, peut avoir plusieurs effets néfastes : un étouffement, des blessures internes ou externes, des plaies ulcéreuses, un blocage de la digestion, un faux sentiment de satiété, la famine, l'affaiblissement ou carrément la mort [06].

- **Transport des espèces invasives**

Un grand nombre d'organismes, dont certaines espèces peuvent être invasives, s'agglutinent sur les plastiques et sont transportés avec eux au gré des courants, sur des milliers de kilomètres et pendant plusieurs décennies. C'est un véritable danger pour l'équilibre des écosystèmes [05].

- **Bioaccumulation**

Le transfert des microplastiques dans la chaîne alimentaire se fait lors de l'ingestion par des prédateurs, de proies ayant consommé ces petites particules. Ils peuvent être vecteurs de polluants hydrophobes, les transporter et contribuer à leur entrée dans la chaîne trophique, et peuvent ainsi voyager jusqu'à nos assiettes [07].

- **Toxicité**

Une autre problématique majeure concernant les plastiques dans l'environnement est liée à leurs caractéristiques chimiques. Leurs additifs peuvent être lessivés dans l'environnement ou lors de leur ingestion (même temporaire), constituant une source secondaire de polluants [08,09]. Il peut s'agir notamment de phtalates [10], de nonylphénol ou encore de bisphénol A [11].

D'autres polluants pouvant être adsorbés sont les pesticides, composés organochlorés ou des phosphates (OCP) comme la famille des dichlorophynyltrichloroéthane (DDT), les hydrocarbures aromatiques polycycliques ou PAH issus de la combustion du pétrole ou de la fabrication du polystyrène expansé [12].

- **Modification des habitats**

La présence de plastique sur les fonds marins a pour conséquence la modification de la nature des fonds et peut engendrer une hypoxie ; limitation des échanges gazeux et de lumière entre l'eau et les fonds [13].

- **Plastisphère**

En plus des polluants, les matières plastiques s'accumulent et sélectionnent elles-mêmes les

CHAPITRE I: Généralités sur les applications des plastiques et leurs déchets qu'ils engendrent

organismes, construisant de nouvelles communautés différentes de celles qui vivent dans l'eau, c'est la création d'un nouvel écosystème, la plastisphère. Différents types de plastiques accueillent différents habitants : il existe environ 1 000 types de microorganismes qui peuplent la plastisphère, y compris ceux qui provoquent des maladies chez les humains et les animaux, tels que les *Vibrio* [05].

I.4 : Valorisation des déchets de matières plastiques

La valorisation est un terme générique recouvrant l'ensemble des techniques qui permettent le réemploi, la réutilisation, le recyclage ou la régénération des déchets. La valorisation des déchets constitue désormais un choix stratégique pour faire face à l'accroissement de plus en plus important des quantités de déchets générés et de la demande de matières premières, mais également à l'épuisement alarmant des ressources naturelles. Il existe trois méthodes de valorisation : la valorisation énergétique, la valorisation mécanique et la valorisation chimique [14].

I.4.1 : Valorisation énergétique

Il s'agit du traitement des déchets plastiques par incinération (combustion totale), avec ou sans récupération d'énergie. Les déchets plastiques constituent un apport calorifique non négligeable qui peut être valorisé par récupération de la chaleur produite utilisable directement pour le chauffage ou sous forme d'énergie électrique.

Pratiquement tous les plastiques peuvent être incinérés. Cependant, la dégradation de certains matériaux peut dégager des composés toxiques (acide chlorhydrique dans le cas du polychlorure de vinyle, acide nitrique pour le polyamide, acide sulfurique pour certains caoutchoucs...) [01].

I.4.2 : Valorisation mécanique

La valorisation mécanique consiste à réutiliser les déchets plastiques avec un minimum de transformation de la matière. Cette technique est utilisée pour le traitement des déchets thermoplastiques. Elle repose avant tout sur une collecte sélective ou un tri des déchets plastiques à partir des ordures ménagères. Il est très souvent nécessaire d'avoir des déchets plastiques triés par type de résine plastique. Plus le tri est efficace, plus le produit en sortie de valorisation matière est de bonne qualité [15].

➤ La régénération

La régénération consiste à produire de la poudre, des granulés à partir de déchets plastiques, comparable aux déchets vierges (Il est similaire au matériau de départ), pour les réintroduire sur le marché international des résines plastiques. Elle s'opère en plusieurs étapes (tri, lavage, séchage, broyage, extrusion et granulation) afin de produire un sous-produit recyclé plus ou moins élaboré.

CHAPITRE I: Généralités sur les applications des plastiques et leurs déchets qu'ils engendrent

➤ La fabrication de nouveaux produits

En recyclage, les plasturgistes font aussi un mise en œuvre des matériaux en différents formes de produits finis : paillettes, chaises, élément de construction comme les briques, les pavés, ... etc.

Le procédé de recyclage est présenté ci-dessous (Figure I.1)

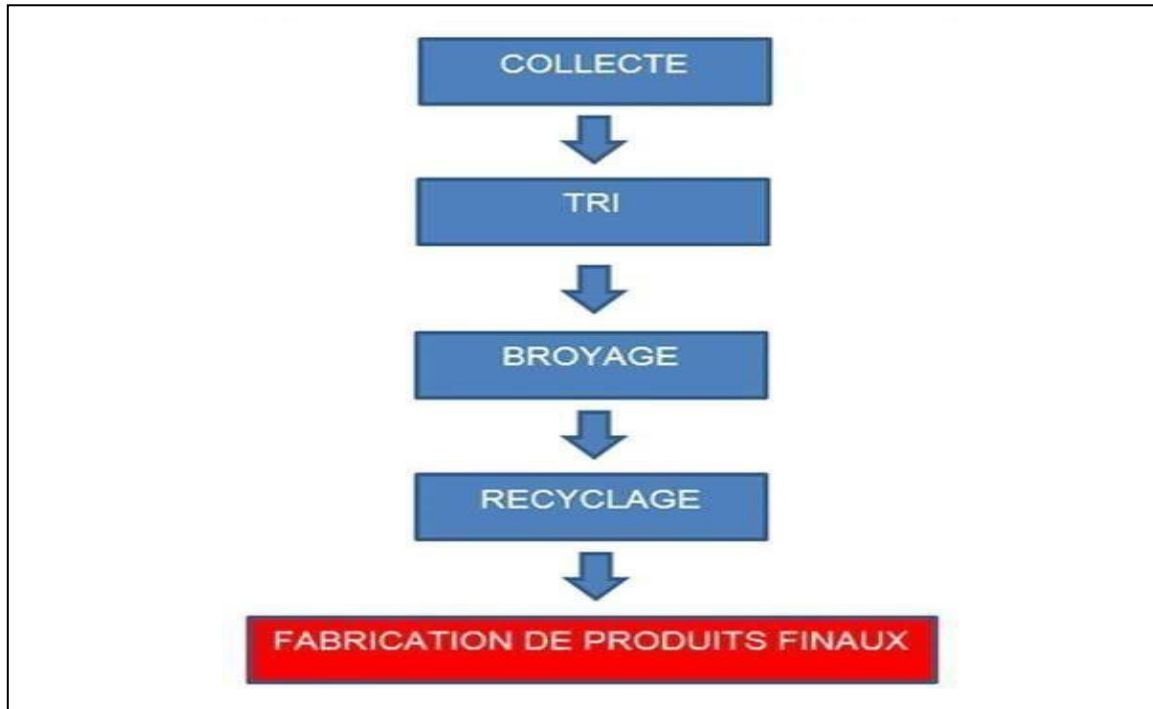


Figure I.1: Procédé de recyclage en produits finis [15].

I.4.3 : Valorisation chimique

Cette valorisation vise à décomposer les molécules constituant les déchets plastiques en matières premières (monomères, oligomères ou combustibles) réutilisables dans les raffineries, la pétrochimie et la chimie [15]. On distingue :

- ❖ **La pyrolyse** : C'est la décomposition des molécules par chauffage sous vide. Ce procédé conduit à des hydrocarbures liquides ou gazeux utilisables ultérieurement dans les raffineries.
- ❖ **L'hydrogénation** : C'est le traitement par l'hydrogène et la chaleur des macromolécules qui sont craquées en huiles hydrocarbonées utilisables dans les raffineries et les usines de produits chimiques.
- ❖ **La gazéification** : Les plastiques sont chauffés en présence d'air ou d'oxygène. Le gaz de synthèse résultant est constitué de monoxyde de carbone et d'hydrogène qui peut être utilisé dans la production de méthanol, d'ammoniac ou comme agent réducteur dans la production d'acier.
- ❖ **La décomposition chimique proprement dite** : On applique des procédés tels que

CHAPITRE I: Généralités sur les applications des plastiques et leurs déchets qu'ils engendrent

l'hydrolyse, l'alcoolyse, ...etc. Les applications de cette voie de recyclage, attrayante dans son principe, sont jusqu'à présent limitées, à des polymères comme le polyamide (PA), le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), du fait de problèmes pratiques et de rentabilité. Ce principe de recyclage n'en est encore qu'à un stade pilot.

CHAPITRE

I: Généralité sur les applications des plastiques et leurs déchets qu'ils engendrent

Références bibliographiques

- [01] : A. Mohammedi « Valorisation Par Recyclage de Déchets Polymériques issus Des Equipements Electriques et Electroniques », Mémoire de fin d'études. (2016).
- [02] : R. Geyer et al. « Production, use, and fate of all plastic ever made », Science Advances (19/7/2017).
- [03] : A. Bourenane et al. « Bieu Caractérisation Qualitative et Quantitative Des Déchets Plastiques de la Commune de M'Sila » mémoire, Université Mohamed Boudiaf-M'sila, (2018/2019).
- [04] : Union Economique et Monétaire Ouest Africain, Politique Commune d'Amélioration de l'Environnement « Etude sur la gestion des déchets plastiques dans l'espace UEMOA » (février 2013).
- [05] : Ahlam Benarous, « Pollution des plages de Mostaganem par les déchets plastiques (bouteilles et bouchons) » Mémoire, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Septembre (2019).
- [06] : S.C. Gall, et R.C. Thompson, « The impact of debris on marine life ». Marine Pollution Bulletin. Elsevier, Vol. 92. (2015).
- [07] : Oceaneye. « Lefléau plastique de la mer Méditerranée ». Le magazine nautique suisse. (2013).
- [08] : D.K. Barnes et al. « Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments ». Philosophical Transactions of the Royal Society. Biological Sciences, Vol. 364. (I.4.12009).
- [09] : D. Lithner et A. Larsson « Environmental and health hazard ranking and assessment of plastic polymers based on chemical composition ». Science of the Total Environment, Vol. 409. (2011).
- [10] : M.C Fossi et al. « The role of large marine vertebrates in the assessment of the quality of pelagic marine ecosystems. » Marine Environmental Research, Vol. 77. (2012).
- [11] : H. Hirai et al. « Organic micropollutants in marine plastics debris from the open ocean and remote and urban beaches ». Marine Pollution Bulletin, Vol. 62. (2011).
- [12] : C.M. Rochman et al. « Long-term field measure organic contaminants in five types of plastic pellets: implications for plastic marine debris ». Environmental Science and Technology, Vol. 47. (2013).
- [13] : M. Gregory « Environmental implications of plastic debris in marine settings : entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitch-hiking and alien invasion. Philosophical Transactions of the Royal Society ». Biological Sciences, Vol. 364. (2009).
- [14] : T.K. Kallel « Etude de Mélanges PE/PS Contribution au Recyclage » Thèse de doctorat, INSA Lyon, université de Sfax (2003).
- [15] : N. Dorban et al. « Valorisation des déchets plastiques, une opportunité pour le développement local durable ». Référence empirique à la wilaya de Tizi-Ouzou, Journal Of North African Economies, Vol 17 / N°(25) 2021 p33-50 (03/03/2021).

Introduction

La production d'équipements électriques et électroniques (EEE) est l'une des activités de fabrication qui connaît la croissance la plus rapide au monde. Ceci a conduit à une augmentation des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). La croissance économique rapide, combinée à l'urbanisation et à la demande croissante de biens de consommation, a augmenté à la fois la consommation des EEE et la production de DEEE, qui peuvent être une source de déchets dangereux qui posent un risque pour l'environnement et une croissance économique durable (Figure II.1). Pour remédier aux problèmes environnementaux potentiels qui pourraient résulter d'une mauvaise gestion des DEEE, de nombreux pays et organisations ont élaboré une législation nationale pour améliorer la réutilisation, le recyclage et d'autres formes de récupération des DEEE afin de réduire la quantité et les types de matériaux éliminés dans les décharges. Le recyclage des équipements électriques et électroniques est important non seulement pour réduire la quantité des déchets à traiter, mais également pour promouvoir la récupération de matériaux précieux. [01]

II.1 : Définition de DEEE

Un DEEE est un déchet d'équipement électrique et électronique, c'est-à-dire un équipement ou une partie d'EEE arrivé en fin de vie ou ayant perdu son usage initial. Les appareils fonctionnant grâce à un courant électrique ou à un champ électromagnétique, ou encore les appareils de mesure de ces courants et champs, conçus pour être utilisés à une tension ne dépassant pas 1000 volts en courant alternatif et 1500 volts en courant continu. Ces déchets issus de produits nécessaires à notre vie professionnelle ou personnelle sont en augmentation constante depuis plusieurs décennies. [2]



Figure II.1: Exemple des déchets des équipements électriques et électroniques [03]

II.2 : Les catégories des DEEE

Les 10 catégories actuelles des EEE sont les suivantes:

- Catégorie 1: Gros appareils ménagers froids et hors froids (GEM);

CHAPITRE II: Les déchets d'équipements électriques et électroniques

- Catégorie 2: Petits appareils ménagers (PAM);
- Catégorie 3: Équipements Informatiques et de télécommunications (Dans le cadre français, sont ajoutées les catégories 3A : Écrans, moniteurs et équipements comprenant des écrans d'une surface supérieure à 100 cm² , 4B : autres équipements informatiques et de télécommunications) ;
- Catégorie 4 : Matériel grand public (Dans le cadre français, sont ajoutées les catégories 4A : Écrans, moniteurs et équipements comprenant des écrans d'une surface supérieure à 100 cm², 4B : autres matériels grand public) ;
- Catégorie 5: Matériel d'éclairage;
- Catégorie 6: Outils électriques et électronique;
- Catégorie 7 : Jouets, équipements de loisir et de sports ;
- Catégorie 8: Dispositifs médicaux;
- Catégorie 9: Instruments de surveillance et de contrôle;
- Catégorie 10: Distributeurs automatiques;
- Catégorie 11: Panneaux photovoltaïques (ajoutée en 2014) [04] .Sont exclus de ces catégories :
- Les équipements électriques et électroniques liés à la protection des intérêts essentiels de sécurité de l'État, les armes et les munitions et autres matériels de guerre, s'ils sont liés à des fins exclusivement militaires.
- Les équipements électriques et électroniques faisant partie d'un autre type d'équipement qui n'est pas lui-même un équipement électrique ou électronique au sens des différentes catégories citées ci-dessus

Suite à la révision de la directive, en 2018 les EEE se décomposeront selon les sept catégories d'équipements suivantes :

- Catégorie 1: Équipements d'échange thermique;
- Catégorie 2: Écrans, moniteurs et équipements comprenant des écrans;
- Catégorie 3: Lampes;
- Catégorie 4: Gros équipements ;
- Catégorie 5: Petits équipements;
- Catégorie 6: Petits équipements informatiques et de télécommunications;
- Catégorie 7: Panneaux photovoltaïques (décret français uniquement). [04].

II.3 : Répartition des DEEE par type de polymères

Les DEEE sont très hétérogènes et complexes en termes de type, taille et forme des composants et matériaux [05]. Les types de polymères issus des DEEE sont représentés dans la figure II.2

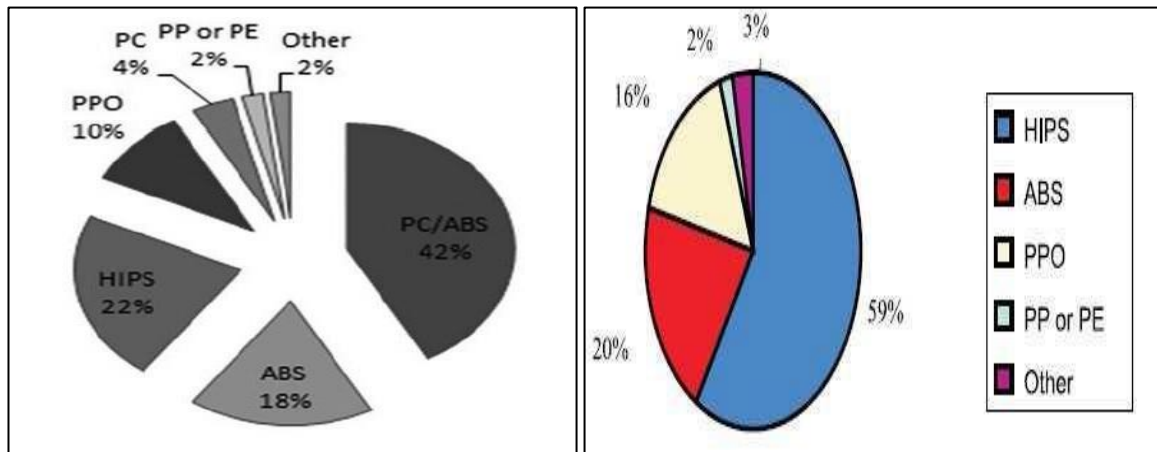


Figure II.2: Répartition des DEEE par types de polymères [06]

Il existe de nombreux matériaux plastiques utilisés dans les EEE, les principaux polymères principalement trouvés dans les DEEE sont les polymères à base du polystyrène. D'après la figure ci-dessus, les polymères majoritaires présents dans le gisement des DEEE sont l'ABS, le PS choc et le mélange PC/ABS. Les deux polymères majoritaires le polystyrène choc (HIPS) et (ABS), sont utilisés pour leur propriété de résistance aux chocs [06].

II.4 : L'impact des DEEE

L'équipement électrique et électronique peut contenir un grand nombre de substances dangereuses, y compris des métaux lourds (mercure, cadmium, plomb, etc.), des ignifugeants (pentabromophénol, polybromodiphényléthers (PBDE), tétrabromobisphénol-A (TBBPA), etc.) et d'autres substances. En raison de la présence de ces déchets électroniques sont généralement considérés comme des déchets dangereux qui, s'ils ne sont pas gérés correctement, peuvent présenter des risques importants pour la santé humaine et l'environnement [07].

II.5 : Pourquoi gérer les DEEE ?

Les DEEE contiennent des matériaux polluants et des matériaux valorisables. La collecte et le traitement des DEEE en filière à responsabilité élargie des producteurs (REP) permet d'une part de limiter le gaspillage des ressources naturelles nécessaires à leur conception et d'autre part, d'éviter la dissémination de certains polluants.

CHAPITRE II: Les déchets d'équipements électriques et électroniques

- Les polluants: les gaz chlorofluorocarbures (CFC), le plomb, le mercure...
- Les matériaux valorisables: Les métaux ferreux et non-ferreux, les plastiques, le verre, les terres rares...

Se préoccuper de ces DEEE, c'est donc une obligation réglementaire qui permet de réduire sensiblement son empreinte environnementale [08]. Figure II.3 montre le cycle de vie des EEE.

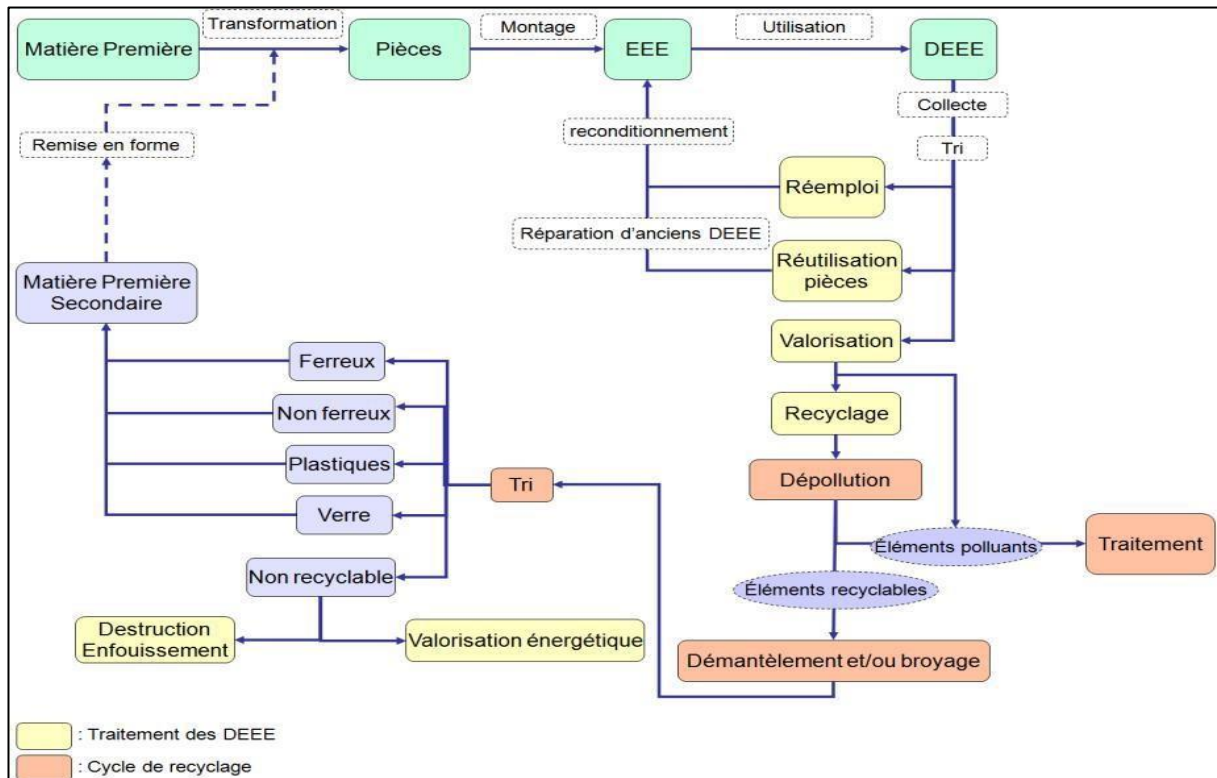


Figure II.3 : Schéma du cycle de vie d'un EEE. [09]

II.6 : La procédure de recyclage des DEEE

Le recyclage des DEEE a connu trois étapes de développement depuis les années 1970 :

- 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) [10].

CHAPITRE II: Les déchets d'équipements électriques et électroniques

Le traitement des déchets s'appuie sur une logistique et des équipements de collecte, de transport et de traitement. Du producteur au traitement, les déchets doivent être collectés puis être transportés jusqu'aux installations dédiées.

Le traitement est effectué essentiellement selon les étapes suivantes :

1. La collecte:

La collecte des déchets désigne l'ensemble des opérations qui consistent à regrouper les déchets depuis leurs sources de production, puis à les transporter jusqu'aux centres de traitement.

2. Le démantèlement:

Le démantèlement a pour objectif de retirer les composants contenant des substances dangereuses tels que les écrans cathodiques, les piles, les lampes à décharge, et d'obtenir des sous-ensembles ou des pièces aptes à être valorisés de façon optimale d'un point de vue matière.

Généralement on extrait:

- Les cartes électroniques pour leur contenu en métaux précieux
- Les tubes cathodiques et autres composants dangereux
- Les boîtiers plastiques destinés à être valorisés dans les filières plastiques
- Les pièces métalliques composées de fer, cuivre, aluminiums présents dans les câbles, les bobinages, les coffrets... [11].

3. Le broyage:

Le broyage est l'une des principales étapes de recyclage des DEEE, il consiste à diminuer la taille des déchets, le but du broyage est de réduire des matières solides d'une taille donnée à une taille plus petite, en les fragmentant.

4. La séparation:

C'est une étape très importante dans le processus de recyclage des DEEE, car elle permet la séparation et le tri de plusieurs métaux.

On utilise la séparation magnétique lorsqu'il faut séparer une quantité importante des substances métalliques à partir du flux de matières déjà broyées.

La séparation par courant de Foucault est utilisée pour la séparation des métaux non ferreux, comme son nom l'indique cette technique utilise le courant de Foucault pour repousser les matériaux non métalliques du convoyeur et alors ils seront séparés.

La flottaison est la technique utilisée pour la séparation des plastiques en se basant sur le principe de la différence de la masse volumique des déchets à séparer et la masse volumique du liquide dans lequel ces déchets sont plongés.

La réutilisation de matière recyclée pure pose problème dans la mesure où cette technique exige une matière recyclée très pure, donc des moyens de tri extrêmement coûteux. De plus, les faibles quantités

CHAPITRE II: Les déchets d'équipements électriques et électroniques

et l'irrégularité des gisements constituent un frein sérieux au recyclage de ces polymères issus des DEEE. Enfin, de nombreuses études montrent des détériorations sérieuses des propriétés mécaniques [06]. Dans notre étude on s'intéresse aux déchets styréniques issus de DEEE ; parmi ces déchets on trouve le polystyrène choc (HIPS), qu'on va le valoriser comme un agent modifiant dans les polyamides dans le chapitre 3.

Références bibliographiques

- [01] :B.R.etal.« ElectricalandElectronicwaste:aglobalenvironmentalproblem.Waste Mangement est amp, 25(4), p307-318(2007).
- [02] **Qu'est-ce qu'un DEEE, D3E ou déchet d'équipement électrique et électronique ?**(<http://www.e-dechet.com/deee/du-est-ce-qu-un-dechets-d-equipements-electriques-et-electroniques-deee-ou-d3e.html>).
- [03] :**Collecte et élimination des déchets médicaux DASRI - Service Action Santé 91** (<https://www.serviceactionsante.fr/details-dechets-d-equipementsselectriques-et-electronique-d-e-e-e-130.html>).
- [04] :B.Reygner«Eco3E».[Enligne].Available:(Accèsle21/12/2021).
- [05] :J.Cuietal.«Mechanicalrecyclingofwasteelectricandelectronicequipment:àreview, Journal of Hazardous Materials, **99**(3), p. 243-263, (2003)
- [06] :A.Alkhuder«StructurationdesMélangesABS/PCenvueduRecyclagedesDEEE»,p38 (2015)
- [07] : O.TsydenovaetM.Bengtsson,«Chemicalhazardsassociatedwithtreatmentofwaste electrical and electronic equipment » Waste Management 31. p45-580 (2010)
- [08] :DEEE-définition-EcoorganismeEcologic(e-dechet.com).
- [09] : J. Hopewell et al. «Plastics recycling : Challenges and opportunities». Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences, Vol.364, N° 1526, p. 2115-2126, (2009)
- [10] : M. Barthes, Régénération d'ABS et de PC issus de DEEE sous forme d'alliages de polymères techniques ou de nanocomposites, l'université Bordeaux1,(2010).
- [11] : L. Ouladkaddour et H. Zaine « Récupération & traitement des déchetsd'Equipements Electriques &Electroniques », Université Aboubakr Belkaid – Tlemcen, p21, (2018).

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styriniques et les polyamides.

III.1 : Les mélanges polymériques

Un mélange de polymères est défini comme une combinaison de deux ou plusieurs polymères résultant d'étapes de traitement communes. Ce qui est recherché c'est l'addition des propriétés favorables des composants en gommant les défauts individuels. Dans d'autres cas l'addition d'un polymère moins onéreux abaisse le prix sans trop perdre les propriétés techniques recherchées. [01] Ces mélanges s'offrent plusieurs avantages économiques, il est évident qu'élaborer un matériau nouveau à partir de polymères déjà connu est moins coûteux et plus rapide que d'en synthétiser un, à partir d'un monomère, dont les propriétés ne sont pas connues. [02]. Le mélange de polymères, peut être mis à l'échelle pour la production commerciale avec des machines de transformation, telles que les extrudeuses à double vis, qui sont considérées comme des équipements industriels standard. [03]

III.1.1 : Types de mélanges polymériques

III.1.1.1 : Mélange miscible:

C'est un mélange de polymère qui se comporte comme un système monophasé à l'échelle moléculaire. Son comportement est celui d'un homopolymère. Ses propriétés varient avec la composition suivant une loi de mélange simple. La miscibilité dépend de la nature des chaînes, de leurs longueurs, de leurs concentrations ainsi que de la température de fusion de chacune. [04]

III.1.1.2 : Mélange non miscible:

Un mélange mécanique de deux polymères non miscibles, est un mélange dont les propriétés dépendent de la technique et des paramètres de transformation. Le contrôle de la morphologie est alors délicat et conditionne les propriétés. On cite à titre d'exemple :

- Polyéthylène téréphtalate/alcool polyvinylique (Figure III.1)

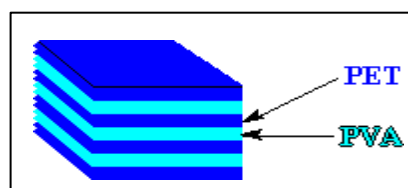
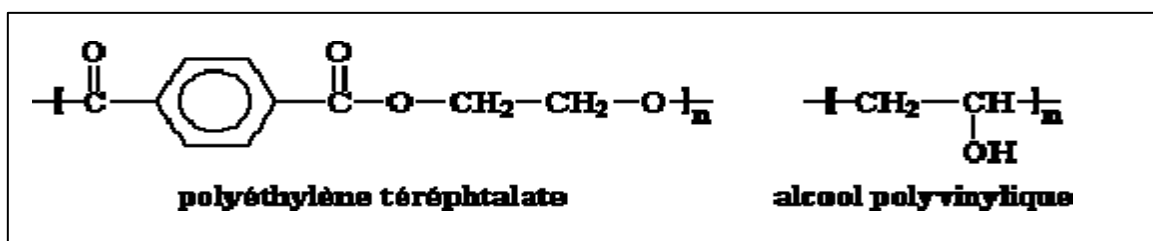


Figure III.1 : Exemple de mélange non miscible sous forme de couches lamellaires. [05]

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styriniques et les polyamides.

➤ Polystyrène/polybutadiène (polystyrène choc). (Figure III.2)

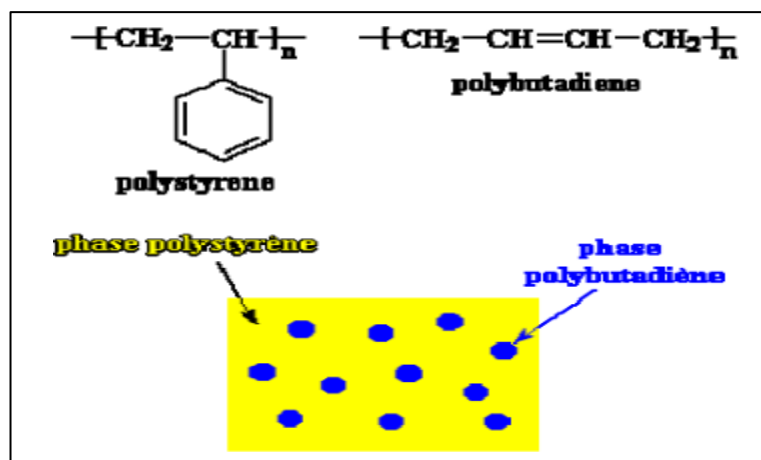


Figure III.2: Morphologie de polystyrène choc. [05]

III.1.2 : Mélanges des polymères compatibles:

Il s'agit d'un groupe de mélanges de polymères mutuellement non miscibles mais compatibles de telle sorte qu'un malaxage convenable permet de former des structures, dont la taille des domaines de phases miscibles est inférieure aux domaines de phases des polymères incompatibles. Les propriétés mécaniques, surtout la résistance aux chocs, sont améliorées grâce aux forces d'adhésion interfaciales [06].

III.1.2.1 : Compatibilisation des mélanges polymériques hétérogènes:

Les méthodes d'amélioration de l'adhésion entre phases impliquent l'ajout d'un tiers corps qui assure le contrôle et la stabilisation de la morphologie par réaction ou co-interaction entre des sites sur chacune des phases en présence. Ce produit à différente appellation : agent de couplage, promoteur d'adhésion, agent compatibilisant ou agent interfacial. Dans tous les cas, cet agent induit une diminution de la tension interfaciale. [06]

III.1.2.2 : Objectif de la compatibilisation:

Par la compatibilisation d'un mélange, les principaux effets recherchés sont:

- Diminution de la tension interfaciale pour faciliter la dispersion.
- Stabilisation de la morphologie afin d'éviter son évolution au cours des étapes de transformations et de mise en œuvre.
- Amélioration de l'adhésion interfaciale entre phases pour favoriser notamment le transfert de contrainte entre les phases et donc améliorer les propriétés mécaniques. [06]

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styréniques et les polyamides.

III.2.1 : Les polymères styréniques

Le styrène ($C_6H_5CH=CH_2$) est le monomère principal des polymères styréniques. Il est préparé à partir de l'éthylène et du benzène qui se combinent en éthylbenzène lequel est déshydrogéné ou soumis à un cracking pour obtenir le styrène. La compatibilité du styrène avec de nombreux monomères et polymères a permis le développement d'une famille variée de polymères avec des propriétés différentes allant du transparent à l'opaque, du cassant au résistant aux chocs, du rigide à l'élastomérique. [07]

Dans ce chapitre on va s'intéresser à la présentation du polystyrène choc (HIPS).

III.2.2 : Le polystyrène choc (HIPS)

C'est un polymère amorphe constitué de deux phases distinctes : l'une continue (matrice) constituée de polystyrène (PS), et l'autre discontinue comprenant des nodules de polybutadiène dispersés dans la matrice et dont la taille varie en général de 1 à 5 μm . Le PS choc ou HIPS en anglais est opaque, car les deux phases n'ont pas le même indice de réfraction. La résistance aux chocs est aussi une conséquence de cette structure à deux phases (Figure III.3). Lors d'un choc, chaque nodule d'élastomère est capable d'absorber une certaine quantité d'énergie et, de ce fait, de participer à l'arrêt de la propagation d'une fissure. Des propriétés particulières peuvent être obtenues en faisant varier la morphologie de la dispersion caoutchouteuse. [08]

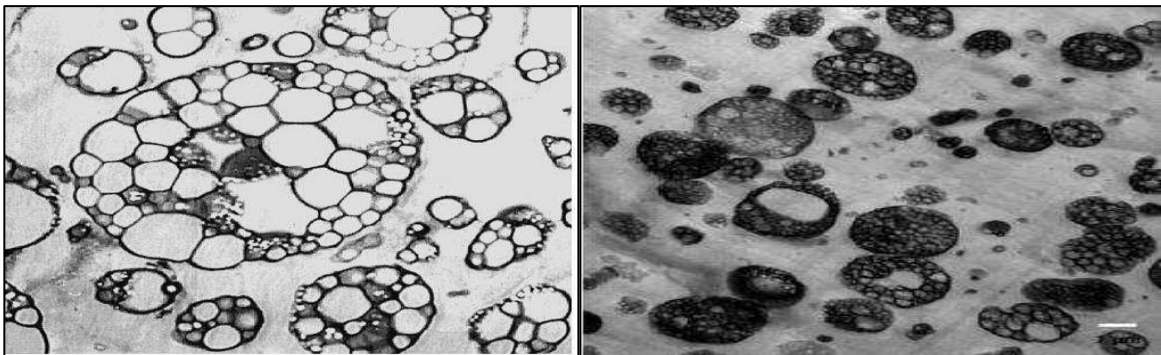


Figure III.3: Micrographies au microscope électronique à transmission (MET) du (HIPS) [08].

Le copolymère polybutadiène/styrène, appelé aussi HIPS (High Impact Polystyrene) résistant aux chocs mais opaque de structure syndiotactique. Comme le montre la figure III.4

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styriniques et les polyamides.

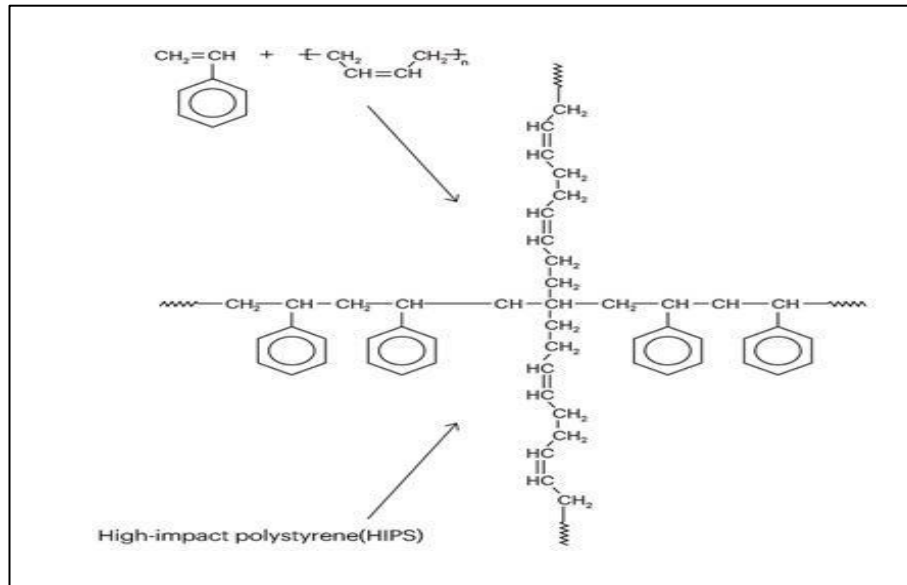


Figure III.4: Représentation du polystyrène choc. [09]

III.2.3 Mise en œuvre du HIPS

III.2.3.1 : Injection

Les polystyrènes chocs sont plus fluides que les polystyrènes standards et peuvent être injectés à des températures un peu plus basses, les caractéristiques optimales s'obtiennent en injectant dans un moule dont la température de refroidissement est comprise entre 70 et 90°C. [10]

III.2.3.2 : Extrusion

La diversité des types d'extrudeuses et de leurs caractéristiques font que les conditions optimales de travail varient assez sensiblement d'une machine à l'autre. L'extrusion étant très sensible à l'humidité contenue dans le HIPS, l'étuvage des granulés est obligatoire. D'ailleurs cette opération ne présente que des avantages, car elle procure un produit de texture plus uniforme et augmente souvent la vitesse d'extrusion. [10]

III.2.3.3 : Thermoformage

Les installations de thermoformage sont quelquefois montées après l'extrusion de la feuille ou intégrées chez les laitiers. Ce procédé concurrence le moulage par injection qui a des limites. Il est utilisé, d'une part pour les pièces de grandes surfaces, et d'autre part pour des petits objets de très grande série à cause du faible coût de fabrication. Il est beaucoup plus utilisé dans le domaine de l'emballage alimentaire et de la vaisselle jetable. [11]

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styriniques et les polyamides.

III.2.4 : Propriétés du HIPS

Tableau III.1: Caractéristiques de HIPS. [08]

Rhéologiques	
Indice de fluidité (200°C-5kg)(g/10min)	2 à 25
Thermiques	
Température Vicat (50N)(montée en température=50°C/h) (°C)	78 à 95
Température de fléchissement sous charge (1,8 MPa cuit) (°C)	76 à 94
Coefficient de dilatation linéaire (mm/°C)	$9/10^{-5}$
Conductivité thermique (W/mK)	0.17
Capacité thermique massique à 23°C (J/kg. °C)	Environ 1300
Mécaniques	
Choc Charpy entaillé (kJ/m ²)	4 à 15
Choc Izod barre entaillé (kJ/m ²)	4 à 15
Résistance à l'écoulement (MPa)	18 à 32
Contrainte à la rupture (traction) (MPa)	16 à 36
Allongement à la rupture (%)	20 à 60
Module d'élasticité en traction (MPa)	1600 à 2300
Module d'élasticité en flexion (MPa)	1600 à 2500
Électriques	
Rigidité diélectrique (kV/mm)	150
Résistivité superficielle (W)	$>10^{13}$

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styriniques et les polyamides.

III.2.5 : Utilisation

Le HIPS est utilisé dans la plupart des applications et des industries en raison de sa fabrication facile et son faible coût. Les principales industries et segments de marché comprennent l'emballage, les articles jetables, les appareils électroménagers, l'électronique grand public, les jouets, les loisirs, les produits de construction, et l'ameublement. [12]

III.3 : Les polyamides

III.3.1 : Présentation des polyamides

Les polyamides sont des polymères à longue chaîne qui contiennent des motifs amides. (N-H-C=O) (Figure III.5). Ces polymères s'obtiennent par polymérisation d'un acide avec une amine, par exemple, le polyamide 66 (PA 66) s'obtient par réaction entre l'acide adipique et l'hexaméthylène diamine. Les polyamides sont l'une des familles de polymères les plus couramment utilisées au sein des polymères techniques en raison de l'excellent équilibre qu'ils présentent entre performance et coût. [13]

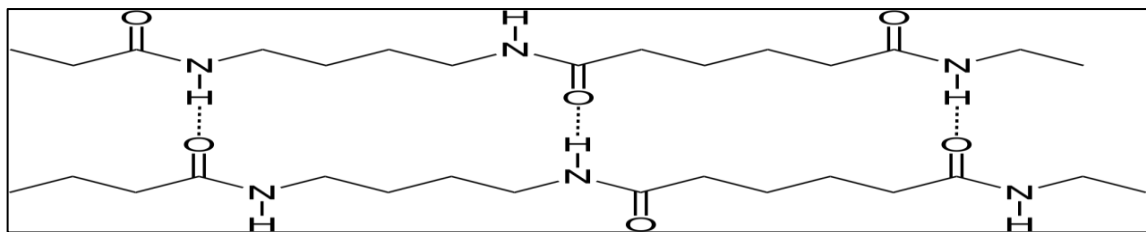


Figure III.5: Structure chimique type d'un polyamide. [13]

Les deux principaux types de polyamides sont les suivants :

- Polyamide 6 (PA 6)
- Polyamide 66 (PA 66)

Toutefois, la modification des structures chimiques (longueur des chaînes et organisation chimique) permet d'obtenir plusieurs autres familles de polyamides, notamment :

- Le polyamide 11 (PA 11) et le polyamide 12 (PA 12)
- Le polyamide 4.6
- Le polyamide 6.10, 6.12, 10.10

Le polyamide 11 (PA 11) est le seul polyamide haute performance produit à partir d'une source renouvelable; l'huile de ricin. Il s'utilise dans des applications extrêmement diverses, grâce à ses propriétés exceptionnelles, similaires à celles du polyamide 12 (PA 12) : excellente résistance chimique et thermique, haute stabilité dimensionnelle et faible masse volumique. Les polyamides (P A

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styriniques et les polyamides.

6, PA 66 et autres) s'utilisent couramment dans de nombreuses applications du fait qu'ils présentent une durabilité et une résistance extrêmement élevées. [13]

III.3.2 : Propriétés des polyamides

III.3.2.1 : Propriétés physiques.

➤ Masse volumique

La masse volumique croît avec la teneur en motifs amide. Pour les PA aromatiques et semi-aromatiques. Elle est également en fonction de la teneur en motifs aromatiques et croît avec le taux de cristallinité [14].

Elle est comprise entre:

1,01 et 1,14 pour les PA séquencés;

1,02 et 1,18 pour les PA aliphatiques;

1,05 et 1,23 pour les PA semi-aromatiques; 1,35 et

1,45 pour les PA aromatiques.

➤ Cristallinité

Les polyamides linéaires, symétriques, comportant des liaisons hydrogène, sont fortement cristallins et doivent leur excellent comportement mécanique à cet état. Les contraintes à l'écoulement et à la rupture en traction, les modules d'élasticité et de cisaillement, la dureté et la résistance à l'abrasion augmentent avec le taux de cristallinité, alors que l'absorption d'eau et la résistance au choc diminuent légèrement.

La cristallinité maximale qui peut être obtenue varie avec la nature du motif polyamide; un taux de cristallinité élevé de l'ordre de 40 à 50 % est atteint par exemple pour les PA 66, PA 6,10 et PA 6 dont la structure régulière permet un bon alignement des chaînes et un taux élevé de liaisons hydrogène dans le plan des chaînes. Les PA 11 et PA 12 présentent généralement un taux de cristallinité de l'ordre de 20 à 30%.

➤ Solubilité

Les polyamides aliphatiques sont en général solubles dans les phénols, l'acide formique, l'acide trichloracétique, les acides minéraux à température ambiante. Ils sont aussi solubles, en élevant la température, dans les mélanges d'alcool et d'hydrocarbure halogéné, dans les alcools insaturés et dans les mélanges de méthanol et de chlorure de calcium. Le PA 66 est également soluble dans le méthanol sous pression.

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styriniques et les polyamides.

III.3.2.2 : Propriétés mécaniques

La résistance mécanique des polyamides varie avec la teneur en humidité d'autant plus que celle-ci est importante, ainsi qu'avec la vitesse de sollicitation imposée. Alors que la vitesse d'impact doit être grande pour provoquer la rupture, le fluage se produit pour de faibles vitesses de déformation. Les essais classiques de traction, de compression, de flexion et de cisaillement sont généralement réalisés à vitesse moyenne, à l'état sec et à l'état humide. Les propriétés mécaniques finales dépendent aussi des conditions de transformation prises dans leur ensemble (compoundage, moulage ou extrusion et refroidissement).

➤ Rigidité

Mesuré à température ambiante, le module de traction varie dans de très larges proportions suivant la nature et la composition du polyamide: de 10MPa (PA séquencé non renforcé de dureté Shore 25D) à 24 GPa (PA semi-aromatique cristallin renforcé de 30% en masse de fibres de carbone).

➤ Relation contrainte-allongement

La contrainte au seuil d'écoulement est de l'ordre de 43 à 110 MPa selon le type de PA, alors qu'elle évolue de 8 à 24 MPa pour les PA séquencés de dureté Shore D comprise entre 42 et 69. L'allongement au seuil d'écoulement est de l'ordre de 2 à 15% pour les polyamides aliphatiques et semi-aromatiques; il est compris entre 18 et 25% pour les PA séquencés de dureté Shore D comprise entre 42 et 69. Les allongements à la rupture, déterminés sur éprouvettes sèches, s'échelonnent de 2 à 300% suivant la nature du polyamide et peuvent être compris entre 400 et 800% dans le cas des PA séquencés suivant leur constitution. Dans le cas des polyamides renforcés par des fibres de verre, on observe généralement des allongements très limités, de l'ordre de 2 à 6%, sauf pour les copolymères séquencés polyamide-polyéther (PEBA) qui, en raison de leur ductilité, présentent encore des allongements importants, supérieurs à 100% pour certains grades.

D'une façon générale, tous les polyamides ont une bonne résistance au fluage à température ambiante. L'accroissement de la température de transition vitreuse pour les grades non renforcés et l'augmentation de la température de fusion pour les grades renforcés favorisent la résistance au fluage à température plus élevée.

➤ Résistance au choc

Les essais de choc sur éprouvettes entaillées à température ambiante, selon la norme ISO 180, provoquent la rupture des éprouvettes à l'état sec pour une énergie comprise entre 50 J/m (PA66) et

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styriniques et les polyamides.

200J/m(PA11). Dans les mêmes conditions, les éprouvettes en PEBA ne se rompent pas.

À basse température, ce sont les matériaux absorbant le moins d'humidité et restant le plus flexibles qui supportent le mieux les chocs. Les canalisations de freinage à air comprimé équipant les camions sont ainsi réalisées en PA11 ou en PA12, notamment pour leur bonne résilience à basse température associée à d'autres particularités intrinsèques.

➤ Influence de la température:

La figure III.6 ci-dessous montre que les polyamides amorphes, ne peuvent pas être utilisés en sollicitation dynamique dans le domaine des températures supérieures à leur température de transition vitreuse (T_g). Ils se trouvent alors dans un état caoutchoutique pour atteindre, au-delà, l'état liquide aux températures inférieures à T_g , leur rigidité est élevée et les déformations sont fonction des efforts appliqués; aux environs de T_g , leur module d'élasticité décroît très rapidement pour tendre vers zéro pour les températures plus élevées.

Dans le cas des polyamides cristallins, au-delà de T_g , le module décroît plus lentement jusqu'à la température de fusion. En conséquence, le domaine d'utilisation en sollicitation dynamique des polyamides cristallins s'étend de leur température de transition vitreuse, au-dessous de laquelle certains PA cristallins deviennent fragiles, jusqu'à leur température de fusion.

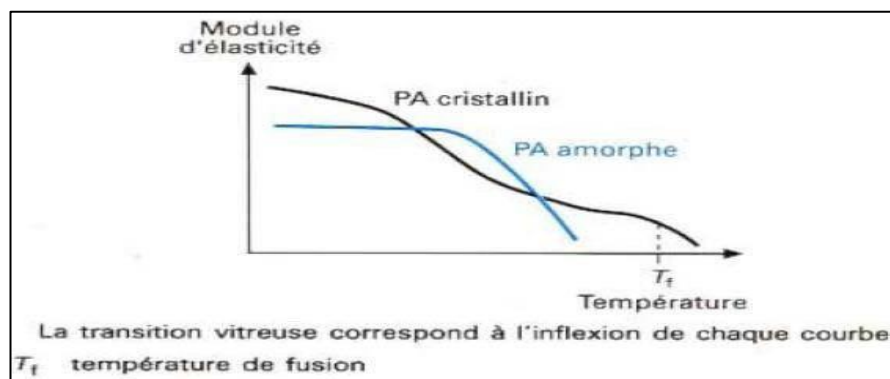


Figure III.6: Variation du module d'élasticité en fonction de la température des polyamides amorphe et semi-cristallin. [14]

III.3.2.3 : Propriétés chimiques.

➤ Résistance aux produits chimiques

Les PA ont une bonne résistance au contact d'un grand nombre de produits chimiques courants. Ainsi, par exemple:

- Ils sont insensibles aux carburants (essences ordinaires et super, avec ou sans plomb,

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styriniques et les polyamides.

gazole), à la plupart des huiles de lubrification des graisses, des fluides hydrauliques et de transmission, des peintures, des lacs, des produits cosmétiques ou alimentaires, aux aldéhydes, esters, cétones, éthers, ainsi qu'aux bases faibles et moyennement fortes ;

- Un certain gonflement peut se produire lorsqu'ils sont immergés dans les hydrocarbures aromatiques, dans les hydrocarbures fluorés et dans les alcools, bien qu'il ne se produise pas d'attaque chimique ;
- Ils résistent assez bien à l'eau bouillante désaérée ou chlorée, mais leur durée de vie est limitée en présence d'eau bouillante brassée fortement oxygénée et, dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser des grades spécialement stabilisés (antioxydants).

En revanche, les polyamides se dissolvent dans les acides minéraux concentrés, les phénols et les solvants chlorés, notamment à chaud, qui sont donc utilisés pour mesurer leur viscosité en solution.

➤ **Résistance aux intempéries**

Comme l'ensemble des matériaux organiques, les PA sont lentement dégradés sous l'action combinée du rayonnement ultraviolet, de la chaleur et de l'oxygène de l'air. L'incorporation d'additifs associant des antioxydants primaires et secondaires, des absorbeurs ultra-violet (UV) et des additifs et/ou encore des particules de noir de carbone à une teneur comprise entre 2 et 3% permet de garantir des durées de vie de plusieurs années d'exposition dans les conditions climatiques les plus difficiles.

III.3.3 : Avantages et inconvénients des polyamides

Les polyamides comptent parmi les matières les plus utilisées en raison de leurs disponibilités importantes, de la vaste gamme d'applications, de leurs facilités de production, de transformation et de recyclage, qui font d'eux des produits à la fois simples d'utilisation et économiquement viables. [15]

III.3.3.1 : Les avantages

- Tenue aux chocs, à la fatigue et à la fissuration sous charge.
- Résistance à l'abrasion, insensible au rayage.
- Faible coefficient de frottement.
- Bonne tenue aux hydrocarbures et aux solvants. [16]

III.3.3.2 : Les inconvénients

- Teneur en eau non négligeable (sauf PA 11 et 12).
- Perméabilité à la vapeur d'eau.
- Mauvaise tenue à la chaleur humide et en atmosphère desséchée. [17]

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styriniques et les polyamides.

III.3.4 : Les principales applications des polyamides

Automobile :

- Système de transformation de mouvement, sans bruit et sans lubrification, électroménagers, drones, jouets, robots ...).
- Carburant pour l'aviation: collecteurs d'admission d'air.
- Transmission: vitesses, embrayages, tendeurs de chaîne.
- Carters: carters moteurs.
- Gains d'air moulées par soufflage.
- Intérieur: boîtiers d'airbag.
- Extérieur: grilles, poignées de portières, jantes et rétroviseurs. [13]

Équipements électriques et électroniques :

- Distribution électrique: dispositifs de commutation basse tension.
- Connecteurs: connecteurs CEE industriels, borniers.
- Composants électriques: commutateurs. [13]

Secteurs industriels généraux :

- Outillage électrique: boîtiers et pièces internes.
- Sports: fixations de skis, patins à roues alignées.
- Ferroviaire: semelles de rail. [13]
- Roues pivotantes.
- Mobilier: applications diverses.
- Films d'emballage.

CHAPITRE III: Généralités sur les mélanges polymériques et les polymères styriniques et les polyamides.

Références bibliographiques

- [01] : E. Martuscelli et al. *Polymer Blends*, ch.1, p1-23 Plenum Press, New York, (1979).
- [02] : Chapitre 1, « notions fondamentales, généralités sur les mélanges de polymères » p13-14
- [03] : C. Koning et al. *Prog. Polym. Sci.* 23, p707, (1998).
- [04] : W.J. Work, et al. « Definition of terms related to polymer blends, composites and multiphase polymeric materials », *Pure Appl. chem.*, Vol. 76, N° 11, p1985-2007, (2004).
- [05] : M. Mohellebi, « Valorisation Par Recyclage de Déchets Polymériques issus Des Equipements Electriques et Electroniques », université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, (2016)
- [06] : O. Olabisi et al. « Polymer-Polymer miscibility », Academic Press, New York, (1979)
- [07] : Y. Lakhdar, thèse de doctorat, « Etude de la Stabilité et de la Dégradation de Polymères et Mélanges de Polymères à Base de Styrène », Université Mohamed Khider, Biskra, p36 (2015)
- [08] : H. Philippe et al. « Polystyrène et copolymères de styrène », *Techniques de l'Ingénieur* AM 3340, (1997).
- [09] : Polystyrene choc, disponible [en ligne] : <https://www.pslc.ws/french/styrene.htm>
- [10] : J. Bost, « Matières Plastiques », Chimie et application, tome 1, (1989).
- [11] : P.J. Flory. « Principal of polymer chemistry », Cepadue, Editions, (1953).
- [12] : J. Scheir et D. Priddy, « modern styrenic polymers; polystyrenes and styrenic copolymers », p275, (2003).
- [13] : I. Aidaoui « Effets de vieillissement naturel et artificiel sur les propriétés mécaniques de polyamide PA66 » mémoire de master, Université du 8 mai 1945 – Guelma, (2019).
- [14] : D. FRIHI, « Etude du comportement mécanique et rhéologique des polymères », Université Badji Mokhtar Annaba (2010)
- [15] : Commission Européenne, Document de références sur les meilleures techniques disponibles, Fabrication des polymères, p1-3-141-142-145, (Août 2007).
- [16] : Y. BRAHMIA, « Maximisation de la productivité et minimisation de la rugosité de surface lors de l'usinage du Polyamide PA6 », mémoire de master, Université 8 mai 1945, Guelma, (2020).
- [17] : M. Reyne, *Les plastiques: Polymère; transformation et applications*, Hermès, Paris p73-75, (1991).

CHAPITRE IV : État de l'art sur les mélanges Polyamide/Polymères styréniques

Ce chapitre présente une revue bibliographique des derniers travaux dans le domaine des mélanges de polyamides avec les polymères styréniques.

G. Chen et J. Liu [01], ont étudié les comportements de cristallisation, les propriétés mécaniques dynamiques, la traction et les caractéristiques morphologiques des mélanges de polyamide 1010 (PA1010) avec le (HIPS). Ils ont utilisé le HIPS non modifié et greffé à l'anhydride maléique (MA) (HIPS-g-MA). Il a été constaté que la taille du domaine de HIPS-g-MA était beaucoup plus petite que celle de HIPS aux mêmes compositions dans les mélanges.

Les performances mécaniques du PA1010/HIPS-g-MA ont été beaucoup plus améliorées que celles des mélanges PA1010/HIPS. La température de cristallisation (T_c) du PA1010 s'est déplacée vers une température plus élevée lorsque le HIPS-g-MA passe de 20 à 50% dans les mélanges. Pour les mélanges avec une phase PA dispersée (≤ 35 wt%), la T_c du PA1010 s'est déplacée vers une température plus basse, de 178 à 83°C. Une transition supplémentaire a été détectée à une température située entre la T_g du PA1010 et du PS. Il était associé au pic de relaxation interphase. Son intensité a augmenté avec l'augmentation de la teneur en PA1010, et le maximum a été atteint à la composition de PA1010/HIPS-g-MA de 80/20 par poids.

G. Chen et al [02], ont préparé avec un mélange fondu le copolymère HIPS-g-MA en présence d'un initiateur de radical libre. La réaction de greffage a été confirmée par des analyses infrarouges, et la quantité de MA greffée sur le HIPS a été évaluée par une méthode de titrage. 1 à 5 % de MA a été greffé sur le HIPS et le HIPS-g-MA était miscible avec le HIPS. Son groupe anhydride peut réagir avec le (PA1010) lors de la fusion des deux composants. La compatibilité du HIPS-g-MA dans les mélanges HIPS/PA1010 était évidente. La preuve de la réaction dans les mélanges a été confirmée par la morphologie et le comportement mécanique des mélanges. Une réduction significative de la taille du domaine a été observée en raison de la compatibilisation de HIPS-g-MA dans les mélanges de HIPS et PA1010. Les propriétés mécaniques en traction des mélanges préparés ont été étudiées, et les surfaces de rupture des mélanges ont été examinées au microscope électronique à balayage (MEB). L'adhérence a été améliorée dans un mélange de 15 % HIPS/75 % PA1010 avec 10 % de copolymère HIPS-g-MA. La morphologie des ligaments fibrillaires formés par le PA1010 reliant les particules HIPS a été observée par (MEB).

H. T. Chiu et Y. K. Hsiao [03], ont étudié l'effet de l'utilisation de l'élastomère polyéthylène-octène greffé par l'anhydride maléique (POE-g-MA) comme agent de compatibilité sur des mélanges de copolymères PA6/acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS). Avec le POE-g-MA, le PA6/ABS a un rapport de mélange de 80/20 montrant un résultat optimal de la résistance aux chocs. L'étude de la

CHAPITRE IV : État de l'art sur les mélanges Polyamide/Polymères styréniques

morphologie par le MEB a révélé que la taille des particules d'ABS dans la phase dispersée diminuait avec l'augmentation de la quantité de l'agent compatibilisant ajoutée (POE-g-MA). Le compatibilisant réduit la tension superficielle entre le PA6 et l'ABS, augmentant ainsi la compatibilité des deux phases. En outre, les études du comportement rhéologique du système ont montré que la viscosité au cisaillement des mélanges PA6/ABS augmentait également avec l'introduction du POE-g-MA. Enfin, les expériences d'analyse mécanique dynamique (DMA) ont montré que l'ajout du POE-g-MA améliorerait considérablement la résistance au choc des mélanges à température ambiante et à basse température.

A. P. Azevedo de Carvalho et A. da Silva Sirqueira [04], présentent les propriétés mécaniques, thermiques et rhéologiques de mélanges de polymères de (PA9) et de styrène-butylène-styrène (SEBS) en utilisant le SEBS-g-MA comme agent de couplage. L'augmentation de l'interaction interfaciale des mélanges PA/SEBS avec l'ajout du SEBS-g-MA a permis d'améliorer les propriétés mécaniques étudiées (excellent allongement à la rupture révélé par une augmentation de 500%). Ils ont obtenu des valeurs de dureté plus élevées et un plus haut degré de cristallinité pour les mélanges compatibilisés. En présence de l'agent compatibilisant SEBS-MA, les thermogrammes de balayage thermique obtenus par DSC ne montrent qu'un seul pic de fusion, ce qui confirme l'effet positif du compatibilisant. Les meilleures propriétés rhéologiques ont été observées pour les mélanges ternaires. La concentration la plus faible de SEBS-g-MA a favorisé le durcissement du PA, et l'ajout de 7,5 pcr de compatibilisant a augmenté le module de stockage (E') des mélanges ternaires par rapport à ceux des mélanges binaires. L'analyse thermomécanique dynamique (DMTA) a permis de caractériser le système comme étant partiellement miscible.

M. A. Peydro et al [05], ont étudié l'effet du retraitement de deux mélanges : le (HIPS) recyclé avec le polybutadiène (PB); et le HIPS avec (SEBS). Pour simuler le HIPS recyclé, ils ont retransformé le HIPS vierge à travers cinq cycles et les mélanges ont été caractérisés mécaniquement et rhéologiquement après les différents cycles de retraitement pour évaluer leurs propriétés correspondantes et les corréler avec le nombre de cycles subis. Pour élargir leur analyse de simulation par ingénierie assistée par ordinateur (CAE) de ces nouveaux matériaux avec additifs, il a été nécessaire de déterminer la viscosité à l'aide d'un modèle mathématique, en l'occurrence le Cross-williams-Landel-Ferry (Cross-WLF), afin de déterminer les paramètres pertinents. Leurs résultats montrent que la résistance à la traction augmente, tandis que l'allongement et la viscosité diminuent lorsque le nombre de cycles de transformation augmente. S'ils mélangent du PB ou du SEBS avec le HIPS dégradé, les propriétés mécaniques du matériau vierge sont retrouvées et le

CHAPITRE IV : État de l'art sur les mélanges Polyamide/Polymères styréniques

comportement rhéologique maintient les valeurs de viscosité pour le mélange avec PB mais celles-ci diminuent

CHAPITRE IV : État de l'art sur les mélanges Polyamide/Polymères styréniques

notablement pour le mélange avec le SEBS. Les résultats sur les propriétés mécaniques montrent que le mélange avec le SEBS se comporte mieux que le mélange avec le PB lorsque le nombre de cycles augmente. La viscosité du mélange avec le SEBS diminue plus que la viscosité du mélange avec le PB lorsque le nombre de cycles de transformation augmente.

Y. V. Vasquez et S. E. Barbosa [06], ont évalué la fenêtre de transformation de recyclage de l'ABS et du HIPS à partir des DEEE par le biais d'une étude de criblage final des propriétés structurales de leurs mélanges. La motivation principale est d'évaluer quelle quantité d'un plastique provenant des DEEE peut être incluse dans l'autre en conservant au moins leurs propriétés. Dans ce sens, une plus grande marge d'erreur pendant le tri pourrait être admise pour obtenir des matériaux de recyclage avec une application technologique similaire à celle de l'ABS et du HIPS recyclés seuls. Les résultats sont discutés en termes de structure du mélange final, en se concentrant sur l'interaction, au sein des mélanges, des phases copolymères et des charges présentes dans les DEEE. L'analyse comparative des performances mécaniques et de la morphologie des mélanges HIPS/ABS indique que l'ajout de 50 % en poids de HIPS à l'ABS améliore même de 50 % l'allongement à la rupture en maintenant la résistance.

A l'inverse, le HIPS conserve ses propriétés avec un ajout de 20 % en poids d'ABS. Cette étude a permis d'élargir la fenêtre de transformation du recyclage des DEEE plastiques pour des applications similaires. Cela pourrait être un moyen durable d'améliorer les avantages des déchets électroniques à faible coût et faciles à traiter. En conséquence, l'intérêt social pour le recyclage de ce type de déchets plastiques pourrait être encouragé d'un point de vue écologique ou économique.

D. Hirayama et C. Saron [07], les (DEEE) ont attiré l'attention en raison de leur potentiel polluant élevé et de leur volume croissant produit ces dernières années en fonction de la modernisation et du remplacement continu des équipements actuels qui deviennent rapidement obsolètes. Parmi les matériaux polymères qui composent les DEEE, les copolymères (ABS) et (HIPS) sont les plus importants. Cependant, il n'est pas toujours possible de séparer complètement l'ABS et le HIPS lors des processus de recyclage mécanique de ces polymères. Ainsi, la formation de mélanges ABS/HIPS est souvent inévitable. La relation entre la morphologie et les propriétés mécaniques/rhéologiques des mélanges ABS/HIPS produits à partir du recyclage des DEEE a été étudiée. Bien que les composants PS et PB soient présents dans la composition de l'ABS et du HIPS, les mélanges ABS/HIPS ne sont pas miscibles et présentent une morphologie complexe qui affecte directement le comportement mécanique et rhéologique du produit. D'un autre côté, la production de mélanges ABS/HIPS est une alternative intéressante pour le contrôle des propriétés des matériaux polymères recyclés issus des DEEE.

CHAPITRE IV : État de l'art sur les mélanges Polyamide/Polymères styréniques

M. Tasdemir et I. Miskioglu [08], ont mélangé différents copolymères séquencés de (HIPS) et decopolymèresséquencéspolystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène(SBS)(élastomèresthermoplastiques, Kraton D1184) avec des rapports HIPS/SBS variables. La structure des mélanges a été étudiée par le MEBet comparée aux propriétés mécaniques et tribologiques en fonction de la teneur en SBS. En outre, le module élastique, les résistances à la traction et à la déformation, le %d'allongement, la résistance aux chocs Izod, la dureté, le point de ramollissement Vicat, la température de déflexion thermique, la densité, l'indice de fluidité et le taux d'usure des mélanges de polymères pour tous les rapports HIPS/SBS ont été déterminés. L'ajout de SBS au HIPS a modifié le coefficient de friction et le taux d'usure des mélanges de manière significative. Les mélanges avec une teneur plus élevée en SBS ont montré un taux d'usure plus élevé que le HIPS pur sous glissement à sec.

H. Essabir et al [09], ont travaillé sur la compatibilité des mélanges de PA6 et ABS avec un copolymère (SEBS-g-MA). En particulier, les effets de l'ABS (0-100 % en poids) et de l'agent de compatibilisation (0, 8, 9 et 10 % en poids) ont été étudiés. Les mélanges ont d'abord été préparés par extrusion à double vis, et différents spécimens ont été préparés par moulage par injection. À partir des échantillons produits, les effets de la composition du mélange sur les propriétés morphologiques, mécaniques, rhéologiques et thermiques ont été étudiés. L'analyse structurelle a confirmé que le mélange original n'est pas miscible mais qu'il présente une certaine compatibilisation en présence de SEBS-g-MA. L'incorporation de l'agent compatibilisant et de l'ABS a montré un effet négligeable sur le comportement de fusion du PA6. Les mélanges compatibilisés ont montré une résistance à la traction supérieure à celle des mélanges non compatibilisés. Cependant, le module d'Young a diminué avec l'augmentation de la teneur en agent de compatibilisation. Les résultats mécaniques ont été confirmés par des mesures rhéologiques en termes d'interaction entre chaque composant du mélange.

C. B. Barreto Luna et al [10], ont déterminé l'influence de l'agent compatibilisant (SBS) dans des mélanges de PS avec un composé de caoutchouc styrène-butadiène recyclé. La teneur en SBS était de 5, 7.5 et 10 %. Le HIPS commercial a été utilisé à titre de comparaison. Les mélanges compatibilisés avec 5 et 7.5% ont eu le même niveau de résistance que le HIPS, tandis que celui avec 10% a donné un gain de 80% par rapport au HIPS. La résistance à la flexion, la dureté, la température de déflexion à la chaleur, et la température de ramollissement Vicat étaient similaires à celles du HIPS, attribuée à la présence de charges inorganiques, minimisant les pertes dans ces propriétés. Par microscopie à force atomique, deux phases distinctes ont été observées et dans la morphologie analysée par MEB, une caractéristique typique des mélanges non miscibles a été observée.

E. M. Araújo et al [11], dans leurs études ont utilisé le copolymère ABS comme

CHAPITRE IV : État de l'art sur les mélanges Polyamide/Polymères styréniques

modificateur d'impact pour le PA6. Le poly(méthacrylate de méthyle-co-maléique) (MMAMA) et le

CHAPITRE IV : État de l'art sur les mélanges Polyamide/Polymères styréniques

poly(méthacrylate de méthyle-co-méthacrylate de glycidyle) (MMA-GMA) ont été utilisés comme compatibilisants pour ce mélange. La morphologie et la résistance aux chocs des mélanges ont été évaluées en fonction de la composition du mélange et de la présence d'agents compatibilisants. Ces mélanges compatibilisés avec un copolymère malaté ont présenté une résistance aux chocs allant jusqu'à 800J/m et une morphologie avec des domaines ABS plus efficacement dispersés. Des quantités modérées de fonctionnalité MA dans l'agent de compatibilité (5%) semblent suffisantes pour améliorer les propriétés d'impact et la dispersion de l'ABS.

R. A. Kudva et al[12], ont étudié des mélanges de PA6 avec quatre matériaux ABS sur une gamme de compositions en utilisant un polymère acrylique imidisé (IA) comme agent de compatibilité. Le matériau IA est miscible avec la matrice styrène-acrylonitrile (SAN) et est capable de réagir avec les groupes terminaux amine du PA6 pendant le traitement par fusion. Ils ont étudié les effets du type d'ABS et de la composition du mélange sur le comportement morphologique, rhéologique et mécanique de ces mélanges à une teneur fixe (5 % en poids) en agent de compatibilité. En général, l'incorporation du polymère IA peut conduire à des mélanges super-résistants en utilisant une large gamme de matériaux ABS. Parmi ces matériaux utilisés, ceux présentant une population monodispersée de particules de caoutchouc butadiène et une faible viscosité à l'état fondu ont permis de générer des mélanges présentant une résistance supérieure à basse température par rapport à ceux présentant une large distribution de la taille des particules et une viscosité plus élevée. Dans plusieurs mélanges compatibilisés, l'augmentation du rapport PA6/ABS a amélioré le module et la limite d'élasticité et n'a pas affecté de manière significative la résistance aux chocs à température ambiante jusqu'à un certain niveau ; cependant, les températures de transition ductile-fragile de ces mélanges étaient très sensibles à la quantité de caoutchouc dans le mélange, et augmentaient régulièrement avec l'augmentation du rapport PA6/ABS. L'effet de la teneur en agent compatibilisant sur les propriétés du mélange a été déterminé à un rapport fixe entre le PA6 et l'ABS. Des matériaux super-résistants peuvent être générés en utilisant de très petites quantités (0,5 % en poids) de polymère IA. Des augmentations supplémentaires de la teneur en agent compatibilisant n'ont pas affecté de manière significative la résistance aux chocs à température ambiante, mais ont amélioré la ténacité à basse température. Lorsque les caractéristiques de transformations sont prises en compte, il n'est pas justifié d'utiliser plus d'environ 2 % en poids de compatibilisant.

Y. Aoki et M. Watanabe [13], ont préparé des mélanges à l'état fondu de PA6/ABS modifié à l'aide d'une extrudeuse à vis unique. Ils ont observé à l'aide d'un microscope électronique que les particules de caoutchouc sont aussi finement dispersées que dans l'ABS. Le point de fusion des cristallites de PA6 et les températures de transition vitreuse du poly(acrylonitrile-co-styrène) (AS) et

CHAPITRE IV : État de l'art sur les mélanges Polyamide/Polymères styréniques

de la phase caoutchouc dans l'ABS et de la phase amorphe dans le PA6 étaient presque indépendants de la composition. Une résistance au choc Izod très élevée a été obtenue dans une large gamme de composition. Ces faits suggèrent que le PA6 et l'ABS modifiés sont pas mélangés au niveau moléculaire bien qu'il doit y avoir une interaction suffisante entre eux. Les viscosités à l'état fondu ont augmenté avec l'augmentation du composant ABS. Dans la région où l'ABS est inférieur à 65%, les viscosités se rapprochent de la viscosité à cisaillement nul à des taux de cisaillement faibles. Au-dessus de 65% d'ABS, les courbes de viscosité ont été exprimées par une loi de puissance fluide. L'indice de puissance-loi diminue avec l'augmentation de la teneur en ABS. La courbe de l'énergie d'activation du flux en fonction de la composition indique un point discontinu entre 60% et 70% d'ABS. L'inversion de phase a lieu à environ 65% d'ABS, d'après les résultats rhéologiques.

B. Majumdar et al [14], ont étudié les propriétés mécaniques et la morphologie de phase des mélanges compatibilisés d'ABS avec une large gamme de matériaux PA ayant des caractéristiques physiques et chimiques différentes. Ils ont trouvé que la dispersion la plus efficace de la phase ABS et la meilleure combinaison de propriétés mécaniques se produisent dans une plage optimale du rapport de viscosité PA6/ABS. Il est beaucoup plus difficile de disperser l'ABS et de générer des mélanges durcis lorsque le matériau PA est difonctionnel, c'est-à-dire lorsqu'une fraction des chaînes possède deux groupes terminaux amine. L'augmentation de la ductilité inhérente du PA permet d'améliorer la ténacité de ces mélanges.

T. G. Pressly et al [15], ont utilisé des analyses du travail essentiel de la rupture et du taux de libération de l'énergie de la déformation critique pour étudier l'effet de la température (de 25 à -25°C) et de la longueur du ligament de l'échantillon sur l'énergie de rupture, obtenue lors d'un essai de tour de chute instrumenté, de deux mélanges compatibilisés PA6/ABS (40 et 25 % en poids d'ABS) et de l'ABS pur. Ils ont observé trois types de fracture: ductile, mode mixte et fragile. Les paramètres essentiels du travail de rupture ont été obtenus par une analyse des énergies de rupture pour les échantillons qui se sont rompus de manière ductile. La densité d'énergie dissipative diminue avec la température pour chacun des trois matériaux, tandis que l'énergie de rupture limite spécifique est presque invariable avec la température pour les deux mélanges, mais diminue avec la température pour l'ABS.

B. Majumdar et al [16], ont étudié les propriétés mécaniques et la morphologie des phases des mélanges de PA6 avec divers matériaux ABS et agents compatibilisants. L'accent a été mis sur les mélanges de PA6/ABS compatibilisés avec un polymère acrylique imidisé particulier qui est miscible avec la matrice SAN de l'ABS et qui présente une teneur presque optimale en groupements fonctionnels (anhydride et acide libre) pour la réaction avec le PA6 afin de former des copolymères

CHAPITRE IV : État de l'art sur les mélanges Polyamide/Polymères styréniques

greffés in situ aux interfaces polymère-polymère. Les effets de la teneur en agent compatibilisant, de la concentration en caoutchouc et du protocole de mélange sur les propriétés mécaniques de ces mélanges ont été étudiés en détail. En général, les domaines ABS les plus efficacement dispersés dans la matrice PA ont conduit aux températures de transition ductile-fragile les plus basses et au module en traction maximal pour les mélanges PA6/ABS super-résistants. Les effets de la variation des caractéristiques de fonctionnalité et de miscibilité des polymères acryliques imidés sur les propriétés mécaniques et la morphologie des mélanges PA6/ABS ont également été étudiés. D'autres types de polymères à forte teneur en anhydride ont également été testés comme agents de compatibilité pour ce système. Il apparaît que les compatibilisants ayant des niveaux élevés de fonctionnalité réactive ne sont pas très efficaces: il existe donc un niveau optimal de fonctionnalité.

D. V. Howe et M. D. Wolkowicz [17], ont caractérisé les structures et les propriétés physiques de quatre mélanges de matériaux constitués l'ABS et de PA6. Ils ont séparé les mélanges en composants par extraction sélective de solvant et ils ont constaté qu'ils contenaient des structures différentes. Le mélange A ne contenait pas de greffons PA6. Le mélange B contenait du PA6 greffé sur de l'ABS soluble et insoluble. Le mélange C contenait du PA6 greffé sur du SAN. Dans le mélange D, le PA6 était greffé à la fois sur l'ABS insoluble et sur le SAN, l'ABS insoluble et sur les phases SAN. La MET a montré différentes morphologies dans les mélanges. Le mélange A avait une structure co-continue, quelque peu laminaire, tandis que le mélange D consistait en une phase ABS dispersée dans une phase continue de PA6. Les mélanges B et C avaient des structures intermédiaires. Cependant, les quatre mélanges présentaient des propriétés rhéologiques et physiques très similaires malgré la variation de la structure.

Références bibliographiques

- [01] :G. Chen,J. Liu, « Blends of Polyamide1010 withUnmodifiedandMaleic-Anhydride-GraftedHigh-ImpactPolystyrene»,Journal ofApplied Polymer Science,Vol. 74, p85-865 (1999)
- [02] :G.Chenet al.«PreparationoftheHIPS/MAGraftCopolymerandItsCompatibilizationinHIPS/PA1010 Blends»,Journal ofApplied PolymerScience,Vol.71,p2017-2025(1999).
- [03] :H.T.Chiu etY.K.Hsiao,« StudiesonImpact-ModifiedNylon6/ABSBlends»,POLYMERENGINEERINGANDSCIENCE, Vol. 44, No. 12, p2340-2345,(2004)
- [04] : A. P. Azevedo de Carvalho, A. da Silva Sirqueira, « Effect of compatibilization in situ onPA/SEBS blends », Polímeros, 26(2), p123-128,(2016).
- [05] : M. A. Peydro´ et al.« Study of Rheological Behavior During the Recovery Process of HighImpact Polystyrene Using Cross-WLF Model », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 120, p2400-2410(2011).
- [06] : Y. V. Vazquez et Silvia E. Barbosa, « Process Window for Direct Recycling of Acrylonitrile-Butadiene-Styrene and High-Impact Polystyrene from Electrical and Electronic Equipment Waste »,WasteManagement (2016).
- [07] : D. Hirayama et S. Clodoaldo, « Morphologic and mechanical properties of blends from recycledacrylonitrile-butadiene-styreneandhigh-impactpolystyrene »,Polymer(2018).
- [08] : M. Tasdemir et I. Miskioglu, « Friction and Wear Behaviors of HIPS/SBS Polymer Blends »,InternationalJournalofMaterials,Mechanics andManufacturing,Vol.4,No. 2,p95-99,(May2016)
- [09] :H.Essabiretal.« CompatibilizationofPA6/ABSblendbySEBS-g-MA ;morphological,mechanical,thermal,andrheologicalproperties »,TheInternationalJournalofAdvancedManufacturingTechnology,(2020).
- [10] : C. B. Barreto Luna et al.« Incorporation of a recycled rubber compound from the shoe industry in polystyrene: Effect of SBS compatibilizer content », Journal of Elastomers& Plastics, Vol. 52(1) p3-28,(2020).
- [11] :E. M. Araujo et al.« Acrylonitrile–Butadiene–Styrene Toughened Nylon 6: The Influences ofCompatibilizer on Morphology and Impact Properties », Journal of Applied Polymer Science, Vol. 87,p842-847(2003).
- [12] :R.A.Kudvaetal.«Propertiesofcompatibilizednylon6/ABSblends,PartI.EffectofABStype», Polymer 41,p225-237, (2000).
- [13] :Y.AokietM.Watanabe,« Morphological,Thermal,andRheologicalPropertiesofNylon/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Alloys », polymer engineering and science, MID-JULY,Vol. 32, No. 13, p878-885, (1992)

CHAPITRE IV : État de l'art sur les mélanges Polyamide/Polymères styréniques

[14] : B. Majumdar, «Effect of the nature of the polyamide on the properties and morphology of compatibilized nylon/acrylonitrile-butadiene-styrene blends », polymer Volume 35, Issue 25, p5468-5477, (1994)

[15] : T. G. Pressly et al. « Temperature dependence of the fracture behavior of nylon 6/ABS blends », volume 42, issue 7, p3043-3055, (2001)

[16] : B. Majumdar et al. « Mechanical properties and morphology of nylon-6/acrylonitrile-butadiene-styrene blends compatibilized with imidized acrylic polymers », polymer Volume 35 Number 25, p5453-5467, (1994).

[17] : D. V. Howe et M. D. Wolkowicz, « Structure-Property Relationships in Polyamide/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) Blends », polymer engineering and science, No. 20, p1582-1590, (1987).

CHAPITRE V: Procédures expérimentales, résultats et discussions

Due au manque des machines de transformation des polymères et d'équipements de caractérisation, notre travail a été réalisé théoriquement en adoptant, un travail proche a notre objectif existant dans la littérature.

Cette partie porte alors sur le travail de **Mr. G. Chen et al [01]**, sur la préparation du copolymère greffé HIPS/MA et son rôle de compatibilisation dans les mélanges PA6/HIPS.

V.1 :Partie expérimentale

V.1.1 : Matériaux

Le HIPS utilisé dans cette étude est un produit commercial(492J)fabriqué par Yanshan Petrochemical Co, Pékin, Chine, avec :

- Indicedefluidité=3,1g/10 min.
- Lateneur enpolybutadiènedansleHIPS=7%

LePA6avecMn =19600aétéfournipar«eighteenthplasticplant»,Shanghai,Chine.Leperoxydede dicumyle (DCP), obtenu auprès de l'usine chimique de Xizhong, Pékin, Chine, a été utilisé comme initiateur de peroxyde organique. Sa demi-vie est d'environ 15 s à 190°C.

V.1.2 :Maléation du HIPS

La réaction dugreffageHIPS à MA est réalisée à l'étatfondu à l'aide d'un mélangeur Brabender_régler à 50 tr/min pendant 5 min à 180 ° C.

- Placer le HIPS dans la chambre de mélange.
- Ajout simultané le MA et le DCP.
- La dissolution du produit obtenu dans le toluène.
- Précipiter la solution dans du méthanol pour séparer le MA et le DCP n'ayant pas réagi.
- Recueillirleprécipité etlesécher sousvidependant 24heuresà60°C.
- Redissoudrele produitdans letoluène.
- Ajouterla solutionquantitative deKOHéthanolique.
- Bienagiterlasolutionpourhydrolysercomplètementlegroupeanhydride.
- La teneur en MA a été déterminée par titrage avec une solution alcoolique isopropylique et d' HCl en utilisant la phénolphtaléine comme indicateur.

Ledegrédegreffage(GD)du MA est calculéàpartir del'équation suivante :

$$GD = \frac{[V_{KOH}C_{KOH} - V_{HCl}C_{HCl}] \times M_{MA}}{2 \times W_s}$$

Où V , C , M et W_s sont respectivement le volume, la concentration, le poids moléculaire et le poids de l'échantillon.

V.1.3 : Préparation du mélange

Le PA6 est séché pendant 12 heures à 90°C avant le mélange à l'état fondu. À l'aide d'une extrudeuse à double vis Brabender fonctionnant à une vitesse de rotation de 20 tr/min et une plage de température de 225 à 235°C, les polymères sont mélangés à l'état fondu. Le rapport pondéral du PA6 au HIPS dans le mélange est fixé à 75/25.

La quantité du HIPS-g-MA dans le mélange avec un GD de 4,7 % a été choisie pour être de 0, 3 et 9 % en poids du poids total du mélange, respectivement.

V.1.4 : Analyse spectroscopique

La présence du MA griffé sur le HIPS a été évaluée à l'aide d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier FTS7 (IRTF, Bio Rad co.) et d'un spectromètre d'électrons ESCA CAB MKII (VG Co.). Les films minces, fabriqués à partir d'un processus de moulage en solution, ont été utilisés pour les mesures IR.

V.1.5 : Observation morphologique

La morphologie du mélange a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB, JXA840) à une tension d'accélération de 25 kV. Les échantillons du mélange ont été fracturés à la température de l'azote liquide, et la surface fracturée était recouverte d'or.

V.1.6 : Mesure des propriétés en traction

Des éprouvettes pour les propriétés mécaniques ont été préparées à l'aide d'une machine injection JSWF17SA à une température de 225-235°C. Les mesures des propriétés en traction des éprouvettes ont été effectuées sur une machine Instron 1121 à température ambiante avec une vitesse de traverse de 5 mm/min. Cinq spécimens de chaque mélange ont été testés et les valeurs moyennes ont été prises comme données expérimentales.

V.2 : Résultats et discussion

V.2.1 : Caractérisation du HIPS-g-MA

Les spectres IRTF du HIPS et du HIPS-g-MA sont illustrés dans la Figure V.1. Dans le spectre du HIPS-g-MA (Figure V.1b), les nouvelles bandes d'absorption sont apparues à 1218, 1780 et 1857 cm^{-1} . Cependant, ces bandes n'ont pas été observées dans le spectre du HIPS (Figure V.1a). Ces bandes caractéristiques sont attribuées à une simple liaison C-O (1218 cm^{-1}) et à une double liaison C=O (1789 et 1857 cm^{-1}) à l'étirement dans les unités MA qui sont introduites sur les chaînes moléculaires du HIPS via le processus d'extrusion réactive, car le MA qui n'a pas réagi a été éliminé de l'échantillon. La preuve la plus fiable de la réaction de greffage entre le HIPS et le MA a été réalisée par la mesure de titrage. Le degré de greffage du MA sur le HIPS est de 4,7 % en poids. Cela signifie que la teneur en MA en oxygène dans le copolymère greffé de HIPS est de 2,3%. Le greffage a également été confirmé en utilisant les spectres XPS. La Figure V.2 montre les spectres XPS du HIPS et du HIPS-g-MA. L'énergie de liaison d' O_{1s} est d'environ 532,8 eV. L'intensité du pic d'oxygène du HIPS-g-MA est significativement plus grande que celle du HIPS. Le rapport de l'intensité entre le HIPS-g-MA et le HIPS est d'environ 2,2:1. Ceci peut être provisoirement expliqué comme suit. Le faible pic d' O_{1s} du HIPS est très difficile à identifier et il provient de l'oxygène absorbé de l'air à la surface de l'échantillon du HIPS. D'autre part, le plus grand pic de O_{1s} lié à l'atome d'oxygène du copolymère greffé HIPS-g-MA a été observé de manière évidente sur le spectre XPS.

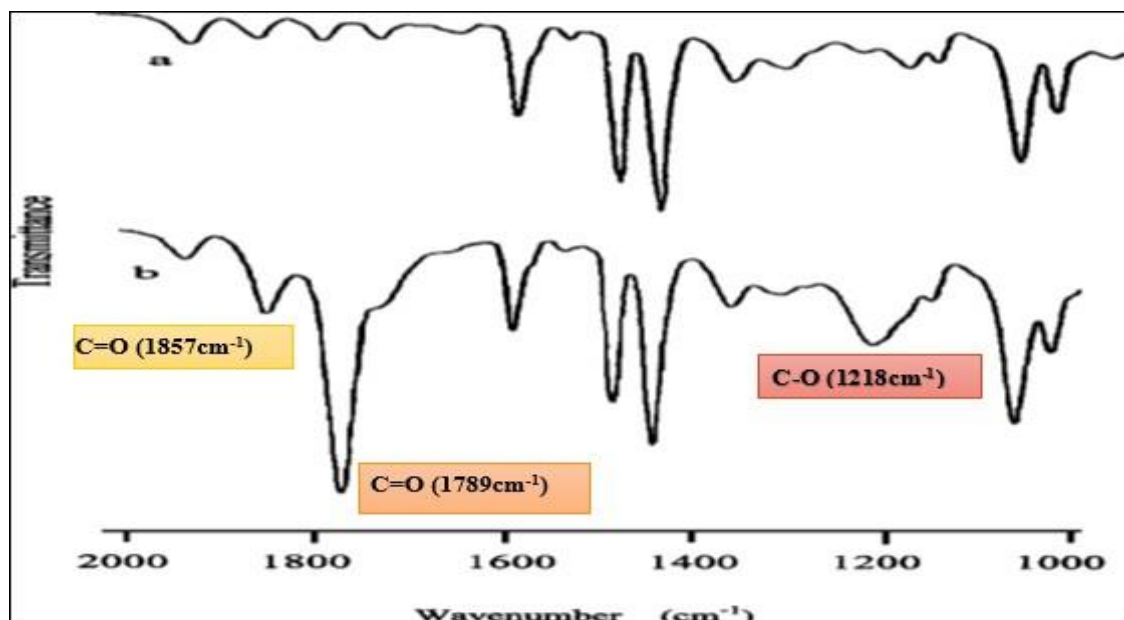


Figure V.1: Spectres IRTF de (a) HIPS et (b) HIPS-g-MA.

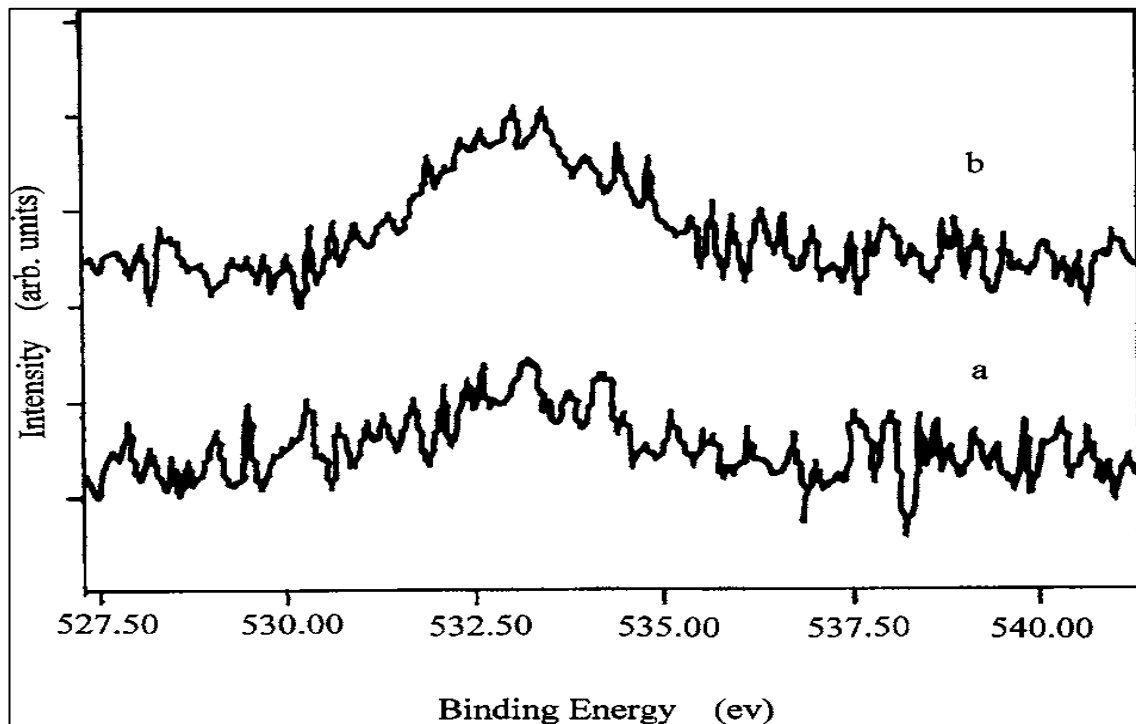
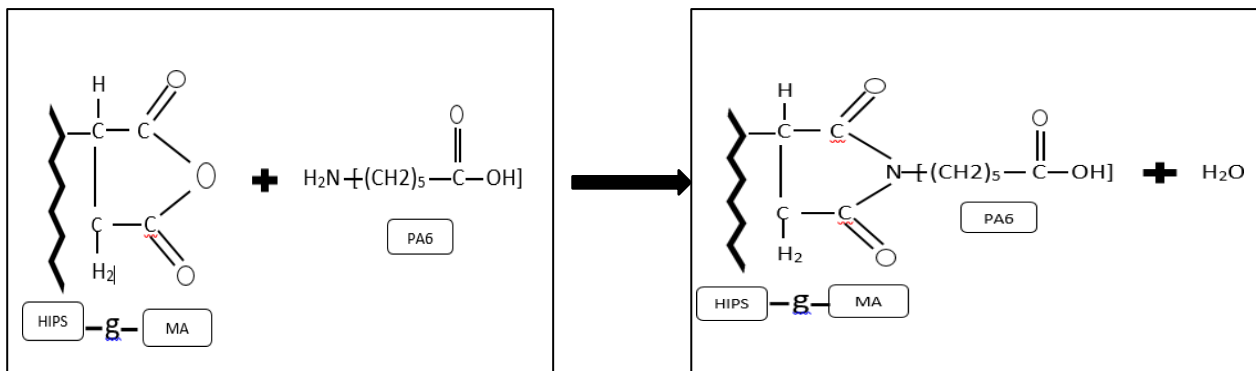


Figure V.2: Spectres XPS de (a) HIPS et (b) HIPS-g-MA.

❖ Réaction de compatibilisation entre le PA6 et le HIPS-g-MA



V.2.2 : Morphologie

Les photomicrographies électroniques de la surface de fracture des mélanges sont illustrées sur la Figure V.3. La photomicrographie MEB est l'approche la plus pratique pour différencier les morphologies entre un mélange compatibilisé et son homologue non compatibilisé. Un mélange non miscible et incompatible se traduit généralement par une morphologie plus grossière que celui compatibilisé et les domaines de phase plus fins sont l'indication d'une meilleure compatibilisation du mélange. La présence d'un compatibilisant, généralement distribué à l'interface, est capable de réduire la tension interfaciale et de briser la structure de phase plus facilement dans un processus de mélange à l'état fondu, et les phases séparées résultantes sont donc plus stables et ont une moindre tendance à se recombiner. Dans les photomicrographies MEB des mélanges 75PA6/25HIPS, les trous noirs sont la phase HIPS qui a été séparée de la matrice PA6. Les domaines du HIPS, dont le diamètre variait entre

CHAPITRE V: Procédures expérimentales, résultats et discussions

0,8 et 10 μm , ont une forme sphérique bien définie et une distribution de taille très large. La grande taille des particules sans preuve d'adhérence entre la matrice et la phase dispersée a confirmé l'immiscibilité des deux composants du mélange. De plus, les surfaces des domaines semblent être très lisses. Il s'agit d'une morphologie typique d'un mélange non miscible. Certaines caractéristiques différentes sont observées pour les mélanges ternaires de PA6/HIPS/HIPS-g-MA. La présence du HIPS-g-MA a réduit la taille du domaine de la phase dispersée et a réduit sa distribution de manière significative. L'adhérence interfaciale semble être améliorée avec la formation in situ de compatibilisant pendant le mélange à l'état fondu. Les surfaces de rupture rugueuses dans les mélanges compatibilisés ont été observés parce que les particules du HIPS avaient adhéré au matériau de la matrice.

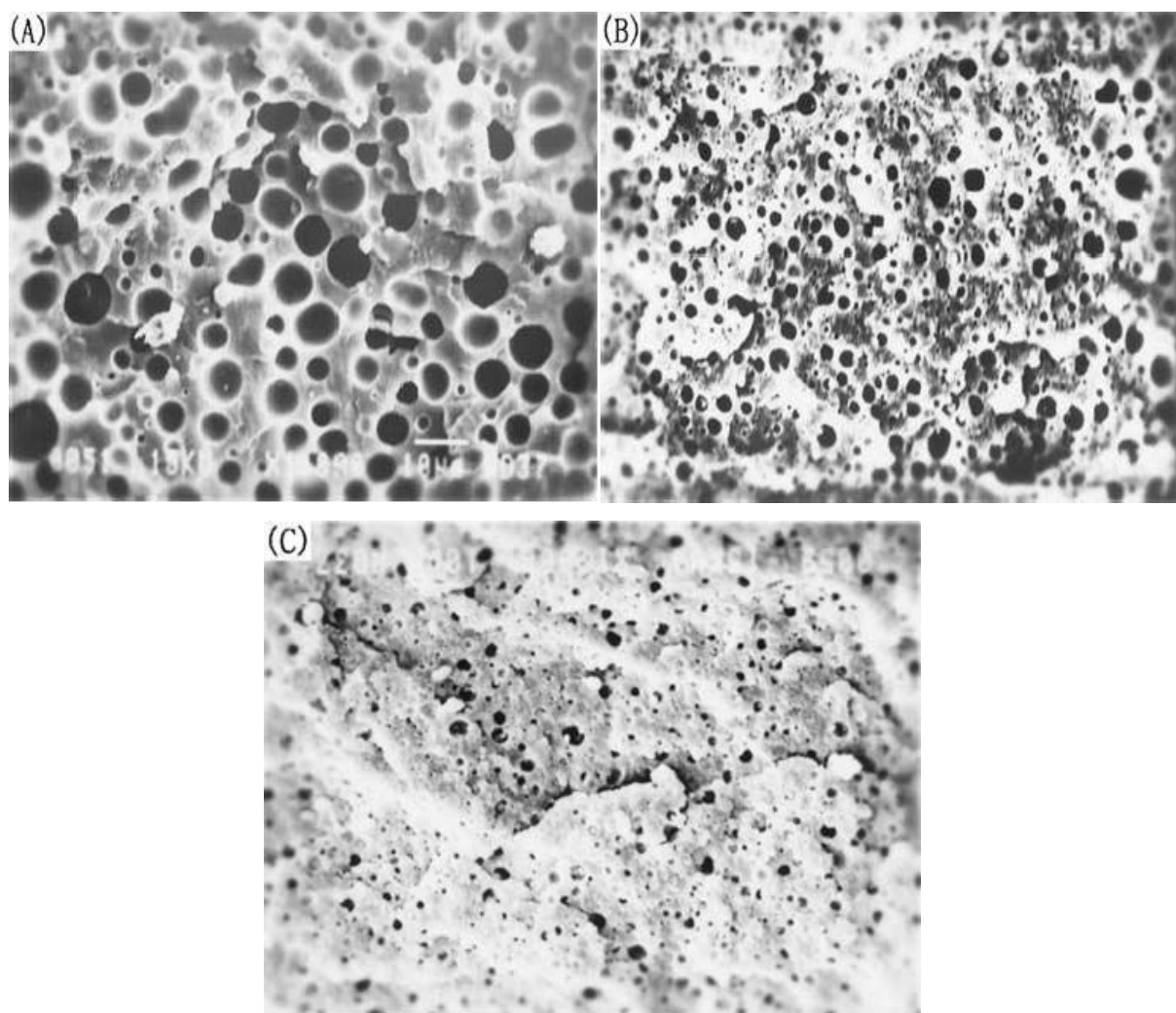


Figure V.3: Photomicrographies MEB des mélanges PA6/HIPS/HIPS-g-MA :

(A) 75/25/0, (B) 75/22/3 et (C) 75/16/9.

CHAPITRE V: Procédures expérimentales, résultats et discussions

La tension interfaciale, le taux de cisaillement du mélange et le rapport de viscosité des composants du mélange sont des paramètres clés régissant le degré de dispersion.[02] Lorsque le taux de cisaillement du mélange et le rapport de viscosité des polymères mélangés sont constants, la tension interfaciale du mélange joue un rôle important dans la réduction de la taille du domaine. Par conséquent, une meilleure dispersion et l'amélioration de l'adhérence interfaciale doivent être attribuées à la formation du copolymère greffé à l'interface entre le PA6 et le HIPS via la réaction du MA dans le HIPS-g-MA avec les groupes amine terminaux du PA6 lors de l'extrusion à l'état fondu. Cependant, la technique MEB ne permet pas de distinguer les caractéristiques morphologiques plus fines, en particulier, le caractère de dispersion du HIPS dans les mélanges avec 3 et 9% en poids du copolymère greffé, HIPS-g-MA. *Majumdar et al*, ont examiné les morphologies du mélange PA6/ABS compatibilisé avec du SMA25 par MET en utilisant plusieurs techniques de coloration différentes. [03]

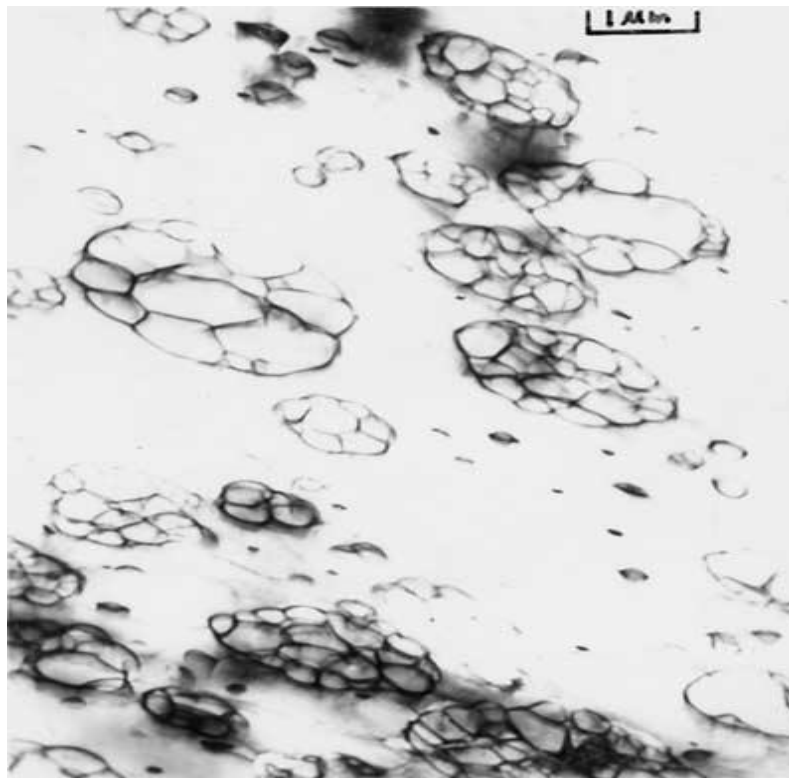


Figure V.4: Photomicrographies MET du matériau HIPS. Echantillon teinté avec du OsO4.

Afin d'examiner les caractéristiques morphologiques des mélanges PA6/HIPS compatibilisés, les sections ultrafines des mélanges ont été étudiées en utilisant le MET. La Figure V.4 montre la photomicrographie MET pour l'échantillon HIPS, utilisé dans ce travail. La structure cellulaire complexe a été observée. La taille du domaine a une large distribution. Les morphologies des mélanges PA6/HIPS compatibilisés avec le HIPS-g-MA sont examinées par MET. La Figure V.5

CHAPITRE V: Procédures expérimentales, résultats et discussions

montres des photomicrographies de la série des mélanges contenant 75% de PA6 avec des quantités variables de HIPS-g-MA. Pour les mélanges sans aucun compatibilisant HIPS-g-MA, des particules de caoutchouc dans la structure cellulaire du HIPS existent dans certaines régions dans lesquelles le plus grand diamètre est d'environ $10\mu\text{M}$. En comparant avec la photomicrographie MEB, nous pouvons confirmer que les régions sont des phases HIPS. Les particules de caoutchouc dans la structure cellulaire du HIPS sont totalement absentes dans les autres régions qui doivent être principalement constituées de PA6 (Figure V.5a). Pour les mélanges non compatibilisés, des limites nettes et des espaces clairs entre la phase dispersée HIPS et la matrice PA6 ont été observés. La plus grande taille de domaine est d'environ $10\mu\text{m}$ de diamètre. Dans ces domaines, la phase continue est constituée de polystyrène tandis que la structure cellulaire du HIPS a été observée dans le mélange 75PA6/25HIPS en tant que phase dispersée secondaire. La taille du domaine et sa distribution sont similaires à celles du HIPS. Ces résultats montrent que les caractéristiques de structure cellulaire et la caractéristique morphologique dans le HIPS ne sont pas rompues et qu'elles sont totalement conservées dans les mélanges PA6/HIPS.

La mauvaise miscibilité entre le PA6 et le HIPS peut être tirée de ces observations. Les techniques de coloration OsO_4 révèlent les caractéristiques et la distribution des chaînes de polybutadiène dans les domaines. Comme on le sait, le polybutadiène forme la matrice dans la structure. Il y a une morphologie de trois phases dans les mélanges PA6/HIPS. Pour les mélanges compatibilisés, les morphologies illustrées aux Figure V.5 (b et c) révèlent que les limites nettes et les espaces clairs entre la phase dispersée et la matrice ont disparu. En raison de la réaction interfaciale entre le PA6 et le HIPS-g-MA, la situation interfaciale entre le PA6 et le HIPS est absolument modifiée. À savoir, l'interface entre le PA6 et le HIPS est diffusée et aucune couche claire de PS n'est observable, comme on pourrait le voir dans le mélange de PA6/HIPS. Le site réactif sur le HIPS est le segment polybutadiène ; par conséquent, les chaînes PB devraient faire face à la matrice PA6 à travers la réaction. Cela signifie que l'architecture moléculaire va affecter la morphologie des mélanges et que le compatibilisant situé à l'interface élargit la région interfaciale et que les chaînes moléculaires du copolymère HIPS-MA-PA6 ont pénétré dans les phases adjacentes du PA6 et du HIPS. En effet, la phase dispersée secondaire identifiée clairement dans le mélange PA6/HIPS non-compatibilisé est difficilement observable dans les mélanges compatibilisés. Cependant, les fonctionnalités de la troisième phase sont toujours conservées. Après avoir examiné attentivement les caractéristiques morphologiques de la troisième phase dispersée, les différentes caractéristiques parmi les échantillons compatibilisés et non-compatibilisés ont été confirmées. Premièrement, la structure cellulaire sphérique régulière observée dans les mélanges non-compatibilisés n'a pas été développée dans les

CHAPITRE V: Procédures expérimentales, résultats et discussions

mélanges compatibilisés. Deuxièmement, les domaines à structure cellulaire ont été répartis dans l'ensemble des images MET pour les mélanges compatibilisés.

De manière bien connue, le copolymère greffé de PS et de PB formé lors de la polymérisation du HIPS situé de préférence sur les interfaces entre la matrice PS et les domaines à structures cellulaires est un compatibilisant efficace du PS et du polybutadiène dans le HIPS. Cependant, les doubles liaisons sur les chaînes moléculaires du PS-g-PB vont réagir de préférence avec l'anhydride maléique pour former les copolymères HIPS-g-MA puisque les liaisons solubles ont une réactivité plus élevée lors de la copolymérisation par greffage initiée par les radicaux libres, puis elles se transforment en de nouveaux copolymères de greffage, HIPS-g-PA6 maléaté qui vont migrer dans les interfaces entre le HIPS et le PA6 depuis les interfaces entre le PS et les domaines cellulaires pour accompagner la réaction de greffage entre le HIPS-g-MA et le PA6. Par conséquent, les domaines sphériques réguliers ont été montrés dans le mélange non compatibilisé de HIPS et de PA6 tandis que les domaines irréguliers ont été créés dans les mélanges compatibilisés de PA6/HIPS-g-MA. D'autre part, la réactivité des doubles liaisons du PB dans le HIPS à l'intérieur des domaines avec la structure cellulaire a été réduite car les légères liaisons croisées de leurs chaînes moléculaires limiteront la réaction de greffage entre le PB et le MA.

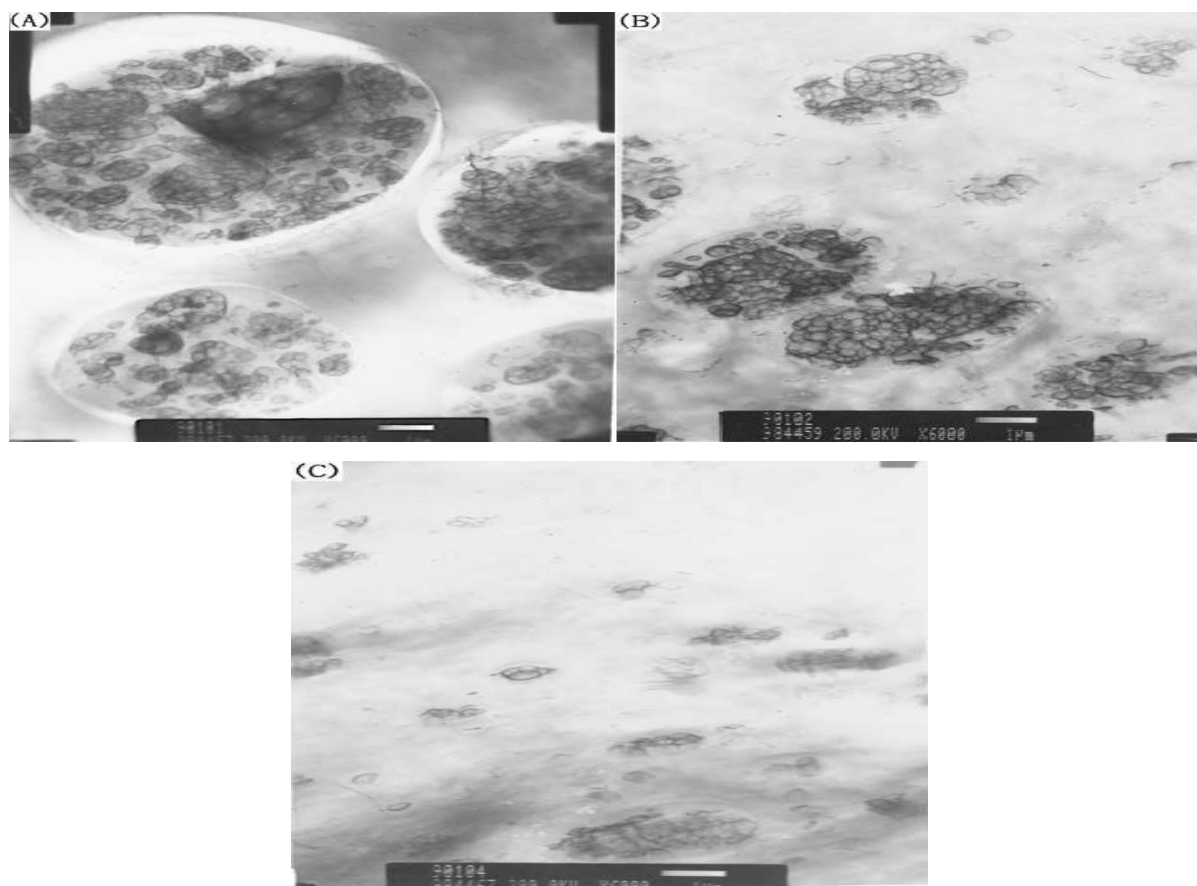


Figure V.5: Photomicrographies MET pour les mélanges contenant 75% de PA6 (A) 0% (B) 3% (C) 9% HIPS-g-MA. Echantillons teintés avec du OsO₄.

V.2.3 :Propriétés mécaniques en traction

L'adhérence interfaciale est un paramètre important pour contrôler les propriétés mécaniques des systèmes multiphasiques. Une bonne adhérence entre la matrice et la phase dispersée peut être essentielle pour un bon transfert de contraintes sans décollement interfacial. À partir de l'observation morphologique, ils ont réalisé que le copolymère PA6-g-HIPS, qui se forme lors du mélange à l'état fondu, agit comme un agent compatibilisant des mélanges PA6/HIPS. Les propriétés mécaniques des mélanges binaires et ternaires sont résumées dans le tableau V.1, une augmentation des propriétés de traction est observée lorsque le HIPS-g-MA est introduit dans les mélanges de PA6/HIPS. Les faibles propriétés de résistance à la traction du mélange PA6/HIPS peuvent être liées essentiellement à la plus grande taille des domaines HIPS avec une mauvaise adhérence à la matrice. Ces domaines agissent comme des défauts sur les matériels, provoquant une rupture prématurée de l'échantillon peu après le début de la déformation. D'autre part, dans les mélanges PA6/HIPS/HIPS-g-MA, la réduction de la taille des particules et l'amélioration de l'adhésion interfaciale, causée par la formation d'uncopolymère PA6-g-HIPS à l'interface entre PA6 et HIPS semblent conduire à l'amélioration des propriétés mécaniques.

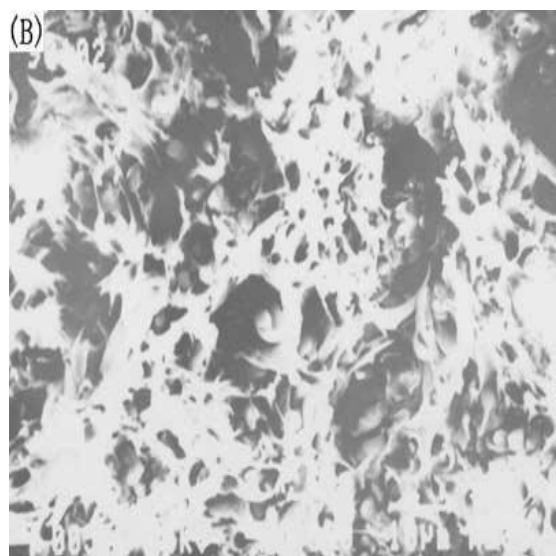
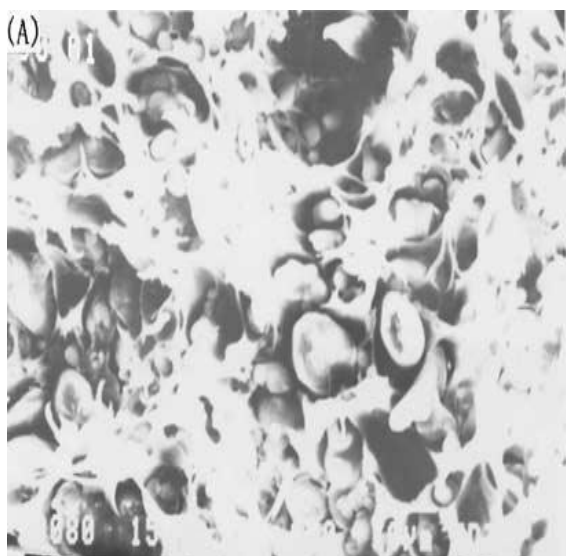
Tableau V.1: Propriétés en traction des mélanges ternaires PA6/HIPS/HIPS-g-MA.

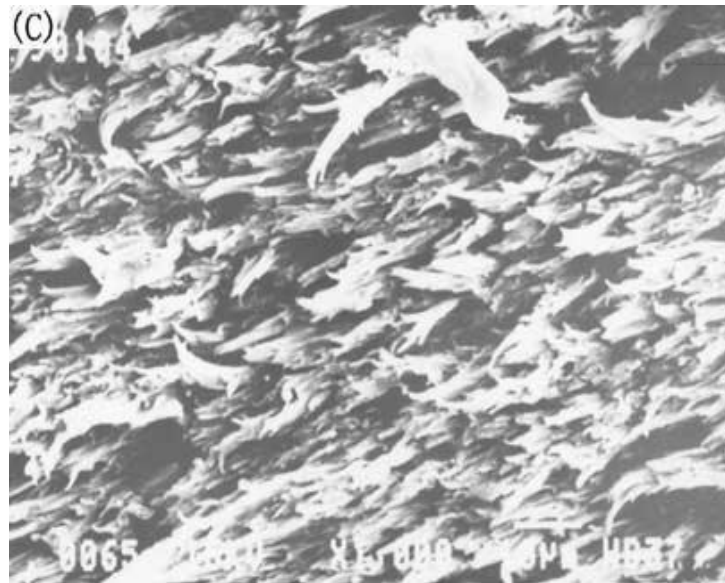
PA6/HIPS/HIPS-g-MA	Force(MPa)	Énergie(J)	Élongation(%)	Module(MPA)
75/25/0	41	1.3	30	1229
75/22/3	44	2.4	52	1246
75/16/9	62	20	207	1260

Étant donné que la limite d'élasticité en traction du matériau HIPS est inférieure à celle de la matrice PA6, une indication de la résistance interfaciale est dérivée de l'ampleur de la déformation des particules de HIPS lorsque le mélange se fracture. Les images MEB de la surface de fracture sont données dans la Figure V.6 pour les mélanges compatibilisés et non-compatibilisés de PA6/HIPS. Les domaines séparés en phase distincts ayant une taille de 1 à 10 μ m sont clairement visibles pour les mélanges non-compatibilisés, alors qu'il n'y a guère de preuves d'une morphologie séparée par phase dans les mélanges compatibilisés de PA6/HIPS/HIPS-g-PA6 après un test de traction. Certains autres changements dans les surfaces de fracture ont été observés sur les photomicrographies MEB à mesure que les quantités de compatibilisant augmentent. Sur la fracture des mélanges PA6/HIPS, des particules HIPS non-déformées avec des surfaces lisses se sont détachées du PA environnant. Cela indique que l'adhérence interfaciale est très faible entre le PA6 et le HIPS. Cependant, dans les mélanges PA6/HIPS/HIPS-g-MA, de nombreux ligaments fins relient les particules de HIPS à la

CHAPITRE V: Procédures expérimentales, résultats et discussions

matrice déformée et incorporent les particules dans la zone fibreuse de PA6. Cela prouve que l'adhérence entre le HIPS et le PA6 était suffisamment bonne pour empêcher le décollement pendant l'étirage de la matrice et que la résistance interfaciale était supérieure à la résistance à la rupture de la matrice. Les traits en forme de ruban sur les ligaments étirés étaient le résultat d'un recul après leur fracture. La meilleure adhérence fournie par 9% en poids de HIPS-g-MA se manifestait principalement dans l'allongement ultime. L'énergie de traction et l'allongement à la rupture des mélanges PA6/HIPS/HIPS-g-MA ont été améliorés plus de 10 fois avec l'ajout de HIPS-g-MA de 0 à 9 % en poids. Il a été présumé que la résistance interfaciale dans les mélanges était déterminée principalement par l'interaction de l'agent compatibilisant avec le PA, puisque l'adhérence au HIPS était assurée par des liaisons chimiques. L'interaction du HIPS-g-MA avec le PA6 était suffisamment forte pour maintenir l'adhérence particule-matrice lorsque le compatibilisant était étiré avec le PA. Les agents d'interface générés in situ au cours du processus de mélange à l'état fondu par réaction entre les fonctionnalités chimiques disponibles sur les chaînes polymères ont été rapportés dans la littérature. Les observations expérimentales et la prédiction théorique indiquent une réduction de la taille du domaine de la phase dispersée. De plus, la présence du compatibilisant à l'interface élargit la région interfaciale par pénétration des chaînes du copolymère dans la phase adjacente.[04] Ces facteurs mentionnés ci-dessus se sont traduits à l'échelle macroscopique par un allongement à la rupture plus élevé pour les mélanges.





FigureV.6:Photomicrographies MEB des surfaces de rupture de traction contenant(A)0 %(B)3% (C) 9%HIPS-g-MA.

Références bibliographiques

[01] :G.CHENetal.«PreparationoftheHIPS/MAgraftcopolymeranditscompatibilizationin PA6/HIPS blends », Journal of materials science **37**, p1215-1221, (2002)

[02] :S.WU,idem. 27 p335,(1987).

[03] :B.Majumdaret al.Polymère**35**,p3164 (1994)

[04] :B.Majumdaret al.Polymère**38**,p1787, (1997)

Conclusions générales

Conclusions

Un polystyrène choc a été greffé avec de l'anhydride maléique dans un mélangeur. Les résultats de IRTF et XPS ont confirmé que les unités d'anhydride maléique sont incorporées dans le HIPS. L'introduction d'unités MA dans le HIPS a été très efficace pour contrôler la morphologie des mélanges de PA6/HIPS/HIPS-g-MA. La taille du domaine de la phase dispersée des mélanges ternaires a diminué avec l'augmentation de la teneur en HIPS-g-MA dans les mélanges, tandis que les mélanges binaires PA6/HIPS ont montré une morphologie typique d'un mélange incompatible.

Les effets de la concentration de HIPS-g-MA sur les propriétés de traction des mélanges ont été examinés. Les propriétés mécaniques améliorées doivent être attribuées à l'interaction entre HIPS-g-MA et PA6. Pour la rupture en traction des mélanges compatibilisés, aucune particule HIPS n'est visible sur la surface de rupture. Ce comportement indique que les particules HIPS sont fermement attachées à la matrice PA6, sinon, les particules HIPS auraient été délogées de la matrice lors de la rupture en traction. Avec l'augmentation de la teneur en HIPS-g-MA de 0 à 9% en poids, le mode de déformation à l'échelle microscopique est passé du décollement à l'étirage des particules et à la fracture des fibrilles. L'adhérence interfaciale a été postulée pour augmenter avec l'augmentation de la teneur en HIPS-g-MA dans le mélange.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du HIPS recyclé sur le comportement mécanique et morphologique des mélanges PA6/HIPS dans le cadre de la valorisation des déchets des équipements électriques et électroniques qui pourrait être utilisé dans diverses applications.

L'étude a été orientée sur l'analyse de l'effet du compatibilisant (HIPS-g-AM) sur les propriétés morphologique et mécaniques de ce mélange. Cependant, due au manque de machines de transformation et d'équipement de caractérisation, notre travail a été réalisé théoriquement en adoptant la partie expérimentale initialement définie dans notre plan d'action un travail proche à notre objectif existant dans la littérature.

Mots clés : mélanges polymériques, PA6, HIPS, mélanges PA6.

Abstract

The objective of this work is to study the effect of recycled HIPS on the mechanical and morphological behavior of PA6/HIPS mixtures for the waste recovery of electrical and electronic equipment that could be used in various application.

The study was focused on the analysis of the compatibilizer effect (HIPS-g-MA) on the morphological and mechanical properties of this mixture .However , due to the lack of processing machines and characterization equipment , our work was theoretically carried out by adopting the experimental part initially defined in our action plans, a work close to our objective existing in the literature.

Keywords: Polymers blend, PA6, HIPS, e-waste, PA6/HIPS blends .