

## Optimisation des conditions de mise en œuvre d'un alliage de polymères ABS-PC recyclé contenant une impureté.

Olivier MANTAUX\*<sup>a</sup> Sandrine AUSSET<sup>a</sup> et Michel DUMON<sup>b</sup>

(a) : I2M – Université de Bordeaux 15 rue Naudet 33175 Gradignan – 05 56 84 79 79

(b) : LCPO ENSCBP 16 avenue Pey Berland 33600 Pessac

### Résumé

La faible présence sur le marché de polymères recyclés issus de produits en fin de vie peut s'expliquer en grande partie par le manque de confiance de la part des industriels envers la qualité de la matière recyclée. En effet la matière recyclée et particulièrement les polymères recyclés, lorsqu'ils proviennent d'un gisement de produits hors d'usage, comme les DEEE (Déchets des Equipements Electriques et Electroniques) peuvent avoir une qualité fluctuante, notamment en raison des impuretés qu'ils peuvent contenir. Or, les conditions de mise en œuvre peuvent avoir une grande influence sur la qualité d'un alliage de polymères de 2<sup>o</sup> génération. Ce deuxième cycle de remise en forme peut dégrader la matière recyclée ou bien, s'il est correctement optimisé, il peut permettre de lisser les propriétés de la matière en masquant la présence de certaines impuretés.

### Abstract

The low presence on the market of recycled polymers from end-of-life products can be explained mostly by a lack of confidence from manufacturers in the quality of the recycled materials. Indeed recycled polymers, when from a real deposit, such as WEEE (Waste of Electric and Electronic Equipment) could have a fluctuating quality, particularly because of the presence of impurities. However, the conditions of implementation may have a great influence on the quality of a 2nd generation polymer alloy. This second implementation could degrade the recycled material, but if properly optimized, it may smooth the material properties by masking the presence of some impurities

**Mots Clés :** Recyclage ; Polymères ; impuretés ; injection ; ABS-PC ;

### INTRODUCTION

Les polymères techniques, une fois recyclés avec un très bon taux de pureté, peuvent présenter une résistance très proche de celle du matériau vierge. Toutefois, à l'issue d'une étape de tri automatique la résilience d'un polymère recyclé peut être fortement diminuée en raison d'un taux de pureté de 95% à 98% [1]. Il a été choisi d'étudier le recyclage du polymère technique ABS-PC [2] en présence d'une fraction de 5% d'impureté HIPS (High Impact PolyStyrene) [3]. La figure 1 montre que la présence d'un faible pourcentage d'HIPS au sein de l'ABS-PC recyclé conduit à une forte baisse de la résilience sans optimisation des conditions de mise en œuvre.

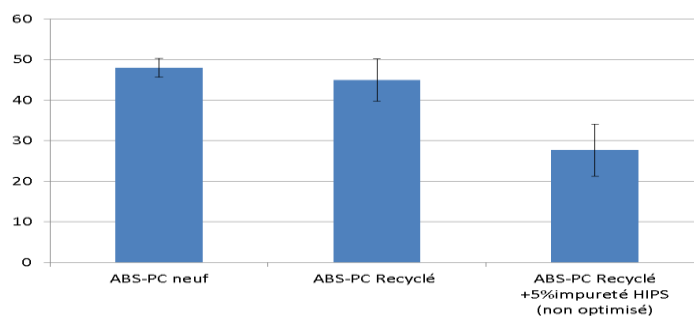


FIG 1 - : Résilience Charpy entaillée d'ABS-PC neuf, recyclé et avec 5% d'impureté polymère

La figure 1 montre que la résilience de l'ABS-PC recyclé « pur » est très proche de celle de l'ABS-PC neuf, en revanche, avec impureté, cette résilience chute varie de plus de 38%. La présence de HIPS entraîne une modification de la morphologie et des interfaces à l'intérieur de l'alliage [4]. Aussi il est important de maîtriser la morphologie de l'alliage qui prend alors une grande importance en présence d'impuretés [5]. Dans la première partie de cette étude, les relations entre paramètres de mise en œuvre et morphologie de l'alliage ABS-PC contenant 5% d'impureté HIPS sont établies. Dans la seconde partie, il est démontré que la maîtrise des relations entre morphologie et résilience de l'alliage ABS-PC impur permet de masquer l'effet néfaste de l'impureté.

## 1 RELATIONS ENTRE PROCÉDE, MORPHOLOGIE ET RESILIENCE

L'impact des paramètres d'injection sur la morphologie du polymère ABS-PC+5% de HIPS est étudié ici.

### 1.1 Réalisation des éprouvettes et observation

#### 1.1.1 Réalisation des éprouvettes de choc par injection

Le recyclage d'un polymère classiquement utilisé pour réaliser des carters d'ordinateurs a été étudié : l'ABS-PC Bayer Bayblend T65XF qui est composé de 70% de PC et 30% d'ABS. Les granulés d'ABS-PC sont recyclés avec ajout de 5% de HIPS par extrusion monovis (SCAMEX VM30-26) puis sont étuvés sous vide à 85°C pendant 1h. La matière est ensuite injectée à l'aide d'une presse à injecter DK 50/200 NGH à une température d'injection comprise entre 230°C et 260°C et une vitesse d'injection de 20mm/s à 100mm/s. La matière est injectée à une pression de 1000 bar dans le moule d'une éprouvette de choc 80x10x4 mm<sup>3</sup>.

#### 1.1.2 Observation des différentes couches longitudinales d'une pièce injectée

L'éprouvette de choc est injectée depuis une extrémité. (fig. 2b). Lors de l'injection, l'écoulement subit un effet « fontaine » [6] (fig. 2a) qui crée différentes morphologies dans l'épaisseur de l'éprouvette. (Fig. 2b)

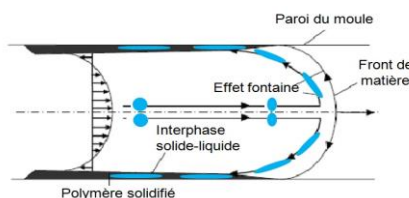


FIG 2a : Schématisation de l'effet fontaine lors du remplissage d'un moule en injection plastique

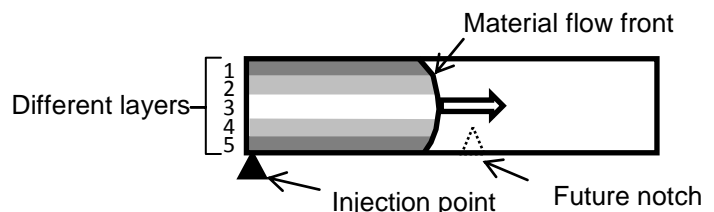


FIG 2b : Différentes couches créées lors de l'injection d'une éprouvette de choc

La morphologie d'un alliage de polymères dépend de la viscosité relative des polymères en présence, de la vitesse et de la direction de l'écoulement ainsi que de la vitesse de refroidissement [7]. Les morphologies de ces couches peuvent être observées après polissage d'une coupe longitudinale de l'éprouvette, la matrice de PC apparaît en clair et les fibrilles ou nodules d'ABS apparaissent en sombre. Il est possible de distinguer (fig. 2b) 5 couches différentes dans l'épaisseur de l'éprouvette : 1) couche « sous-peau supérieure », 2) couche « intermédiaire supérieure », 3) « cœur », 4) couche « intermédiaire inférieure » et 5) couche « sous-peau inférieure ». Les couches 4 et 5 ne sont pas étudiées car elles sont éliminées par l'entaille.

Les morphologies des 3 couches supérieures peuvent être décrites comme suit :

- Dans la peau une morphologie est fibrillaire orientée parallèlement à l'écoulement avec des fibrilles brisées par endroits en fonction de la vitesse de l'écoulement.
- Dans la couche intermédiaire, la morphologie est fibrillaire brisée orientée de quelques degrés par rapport au sens de l'écoulement.
- Dans la zone de cœur, le temps de solidification important permet aux fibrilles d'ABS de relaxer formant une morphologie discontinue allongée parallèle à l'axe de l'écoulement.

#### 1.1.3 Essai de choc et observation de la propagation de fissure

La résilience est mesurée par un essai de choc Charpy-entaillé à  $23\pm 1^\circ\text{C}$  (norme ISO 179/1eA). Pour chaque valeur de résilience, 20 à 25 éprouvettes sont rompues, puis les résultats aberrants sont écartés afin de conserver 15 valeurs représentatives par matériau.

Dans le but d'expliquer l'influence des paramètres d'injection sur la résilience de l'ABS-PC impur des observations du trajet de propagation de fissure à travers les différentes couches de l'éprouvette de choc ont été réalisées au microscope optique après polissage (fig. 3).

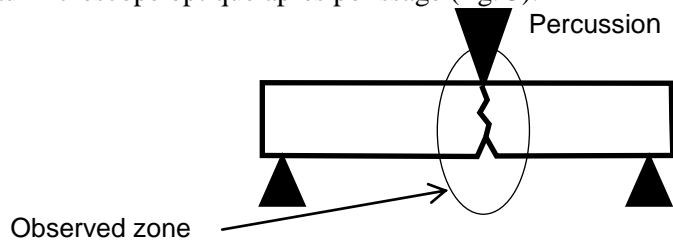


FIG 3 : Observation de la propagation de fissure après essai de choc

Le PC étant plus sensible à l'effet d'entaille que l'ABS, la présence d'une impureté (ici le HIPS à 5%) conduit la fissure à suivre la zone de PC en contournant les structures d'ABS (nodules ou fibrilles).

## 1.2 Influence des paramètres d'injection sur les couches observées longitudinalement dans une pièce injectée

Un plan d'expérience de type Doehlert [2] a montré que les paramètres les plus influents sur la résilience sont : la température et la vitesse d'injection. Pour établir l'interaction entre paramètres d'injection, morphologies et résilience, la température et la vitesse d'injection varient séparément.

### 1.2.1 Influence de la température d'injection

Les figures 4 montrent l'influence de la température d'injection sur

- les morphologies observées des différentes couches (a1 et b1)
- les morphologies schématisées des différentes couches (a2 et b2)
- le trajet réel de la fissure lors de l'essai de choc (a3 et b3)
- le trajet modélisé de la fissure lors de l'essai de choc (a4 et b4)

Ceci a été réalisé pour deux températures d'injection :  $T_{inj} = 230^\circ\text{C}$  (4a) et  $260^\circ\text{C}$  (4b)

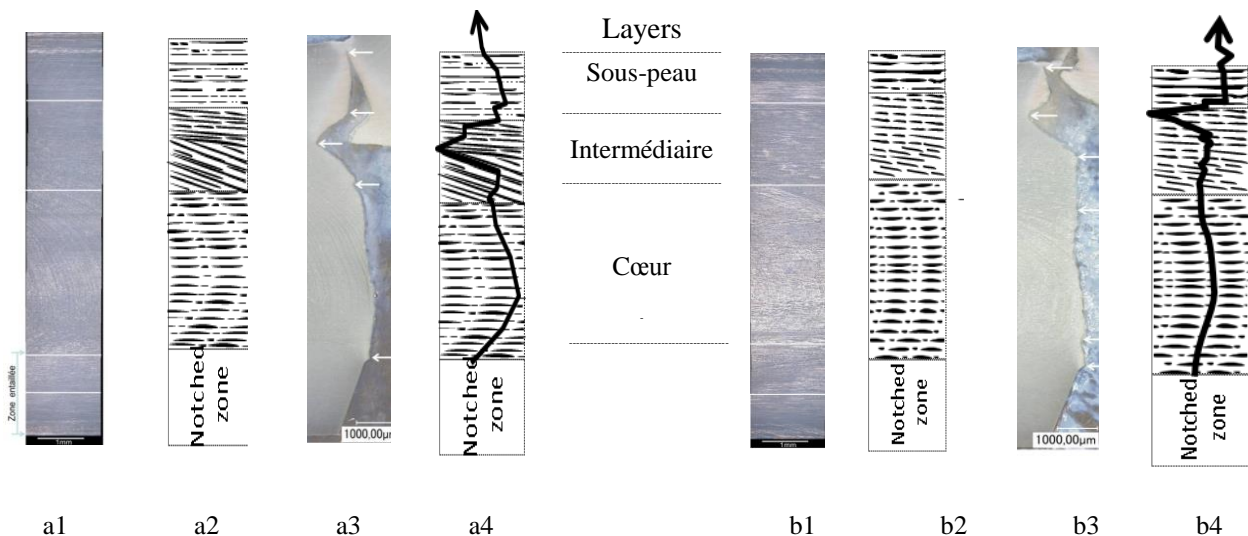


FIG 4a - Propagation de fissure à  $T_i$  230°C

FIG 4b - Propagation de fissure à  $T_i$  = 260°C

D'après la figure 4, il est possible d'observer qu'une haute température d'injection fait baisser la viscosité du polymère et conduit à un nombre important de rupture de fibrilles. Le temps de refroidissement plus

important lors de l'injection à haute température permet une relaxation des fibrilles et engendre une morphologie discontinue. La faible température d'injection entraîne une grande viscosité du polymère avec une morphologie assez étirée et peu de rupture des fibrilles.

a) Sous-peau à basse température  $T^{\circ}\text{inj}$  230°C

La faible température d'injection permet un figeage rapide de la morphologie générée lors de l'injection, une sous-peau composée de fibrilles d'ABS continues et parallèles à l'axe de l'éprouvette est alors obtenue. L'épaisseur de la sous-peau est plus grande à basse température d'injection car une importante quantité de matière se fige au contact du moule. Cette couche présente une forte épaisseur, rendant difficile la traversée de la fissure

b) Sous-peau à haute température  $T^{\circ}\text{inj}$  260°C

La structure injectée à haute température est composée de fibrilles grossières et continues d'ABS parallèles à l'axe de l'éprouvette. La fissure traverse cette couche perpendiculairement. Avec une haute température d'injection, cette couche présente une faible épaisseur, facilitant la traversée de la fissure

c) Couche intermédiaire à basse température  $T^{\circ}\text{inj}$  230°C

La faible température d'injection conduit à un « effet fontaine » très marqué, ce qui crée un profil du front de matière très incliné dans la zone intermédiaire. La structure des fibrilles d'ABS injectée à basse température est alors inclinée par rapport à l'axe de l'éprouvette. Lors de la traversée de cette couche, qui comporte deux orientations distinctes, la fissure est déviée d'abord dans une puis dans l'autre direction

d) Couche intermédiaire à haute température  $T^{\circ}\text{inj}$  260°C

La structure de la couche intermédiaire, lorsqu'elle est injectée à haute température, est composée de fibrilles courtes d'ABS peu inclinées par rapport à l'axe de l'éprouvette. La fissure suit seulement les plus grandes fibrilles d'ABS et est donc assez peu déviée en traversant cette couche intermédiaire.

e) Cœur à basse température  $T^{\circ}\text{inj}$  230°C

La morphologie à cœur est composée de longues fibrilles dessinant des arcs de cercle. La fissure doit emprunter un chemin curviligne pour contourner les fibrilles d'ABS.

f) Cœur à haute température  $T^{\circ}\text{inj}$  260°C

Le temps de refroidissement important permet aux fibrilles d'ABS de se relaxer avant de se figer. Ainsi, la morphologie à cœur est composée de courtes fibrilles. Comme le front de matière injecté à haute température est assez droit, la fissure peut donc suivre un chemin assez rectiligne.

Ainsi, la variation de la température d'injection entraîne des morphologies radicalement différentes avec de plus importantes déviations de la fissure à basse température d'injection.

## 1.2.2 Influence de la vitesse d'injection

Les figures 5 montrent l'influence de la vitesse d'injection sur :

- les morphologies des différentes couches observées (a1 et b1) et schématisées (a2 et b2)
- le trajet réel (a3 et b3) de la fissure lors de l'essai de choc et modélisé (a4 et b4)

Ceci a été réalisé pour deux vitesses d'injection :  $V_{inj} = 20$  mm/s (5a) et 100mm/s (5b)

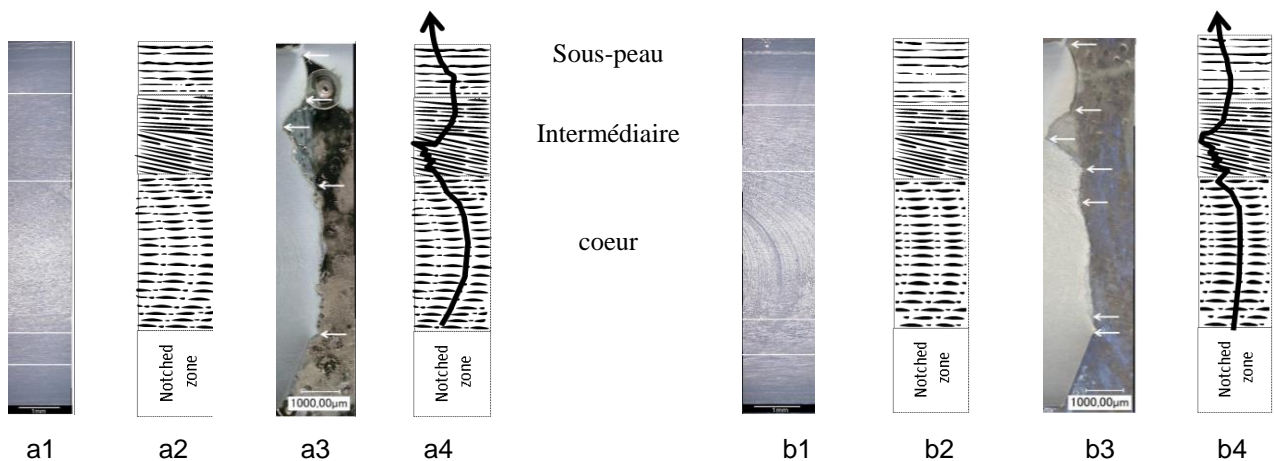


FIG 5a - propagation de fissure à  $V_i = 20$ mm/s

FIG 5b - Propagation de fissure à  $V_i = 100$ mm/s

Les figures 5 montrent que la faible vitesse d'injection évite la rupture des fibrilles d'ABS, alors qu'une forte vitesse d'injection conduit à une morphologie plus discontinue.

a) Sous peau à basse vitesse Vinj 20mm/s

La faible vitesse d'injection favorise les échanges thermiques moule/polymère, ce qui fige la morphologie et engendre de grandes fibrilles d'ABS parallèles à l'axe de l'éprouvette. La fissure doit suivre un trajet curviligne pour traverser aux endroits où les fibrilles d'ABS sont les plus fines

b) Sous peau à grande vitesse Vinj 100mm/s

La grande vitesse d'injection engendre de fines fibrilles d'ABS parallèles à l'axe de l'éprouvette formant un réseau discontinu. La fissure décrit un trajet curviligne pour traverser cette couche entre les fibrilles d'ABS.

c) Couches intermédiaires à basse et haute vitesse

Quelle que soit la vitesse d'injection, la structure de fibrilles d'ABS est continue et inclinée par rapport à l'axe de l'éprouvette avec une inclinaison variable de la morphologie. Ainsi, la fissure est fortement déviée en traversant cette couche intermédiaire. Ceci est plus marqué avec une faible vitesse d'injection.

d) Cœur à basse vitesse Vinj 20mm/s

Le profil du front de matière est arrondi avec une faible vitesse d'injection. La fissure décrit un chemin curviligne pour suivre les structures continues de PC en se frayant un chemin entre les fibrilles d'ABS.

e) Cœur à grande vitesse Vinj 100mm/s

La morphologie obtenue avec une grande vitesse est peu étirée en raison du grand nombre de fibrilles rompues qui, à cœur, ont le temps de coalescer avant de se figer, ce qui crée une morphologie plus grossière. La fissure peut alors suivre un chemin assez rectiligne à travers ce réseau de fibrilles courtes et espacées. Ainsi, une faible vitesse d'injection crée des morphologies qui entraînent d'importantes déviations de la fissure.

## 2 RELATIONS ENTRE PROCÉDE, MORPHOLOGIE ET RESILIENCE

### 2.1 Influence des paramètres d'injection sur la résilience de l'éprouvette de choc injectée

Les paramètres d'injection les plus influents ont été étudiés : vitesse d'injection et température. Afin de relier les morphologies des différentes couches à la résistance au choc du matériau recyclé, la figure 6 représente la résilience (Charpy entaillé) de l'ABS-PC contenant 5% d'impureté HIPS pour les différents paramètres d'injection étudiés au chapitre 1.

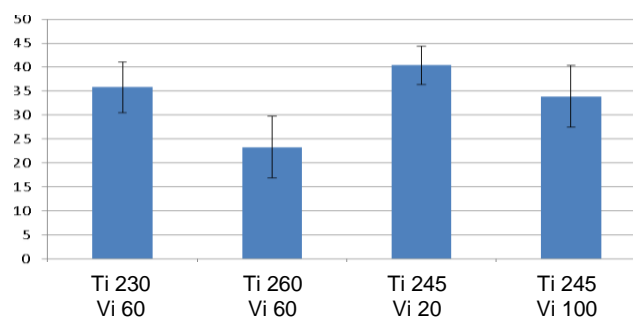


FIG 6 : Résilience (Charpy entaillé) de l'ABS-PC + 5% HIPS pour différents paramètres d'injection

La vitesse d'injection et la température d'injection ont une grande influence sur la résilience de l'ABS-PC impur : en reliant les propagations de fissures modélisées au 1.2.1 et les valeurs de résilience, il est possible de déduire qu'une basse température d'injection permet i) d'allonger le trajet de la fissure à cœur, ii) de dévier fortement le trajet de la fissure en zone intermédiaire et iii) de ralentir la propagation de fissure par une zone de sous-peau très épaisse.

En comparant la figure 6 avec les propagations de fissures modélisées au 1.2.2, il est possible de déduire qu'une faible vitesse d'injection permet i) de dévier et d'allonger le trajet de la fissure à cœur et iii) de ralentir la propagation de fissure par une zone de sous-peau contenant des fibrilles d'ABS continues.

Ceci explique que, conformément aux résultats du plan d'expérience mené au préalable [2], les paramètres permettant d'obtenir la meilleure résilience de l'ABS-PC contenant 5% d'impureté HIPS sont une faible température d'injection et une faible vitesse d'injection.



## 2.2 Optimisation des paramètres d'injection pour la résilience

Les paramètres d'injection optimisés (vitesse d'injection 20mm/s et température d'injection 230°C) ont été utilisés afin de vérifier que la meilleure résilience est obtenue (figure 7)

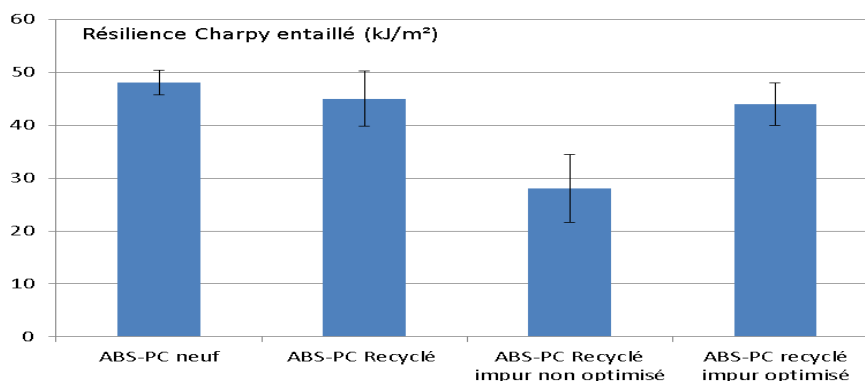


FIG 7 - Résilience (Charpy entaillé) de l'ABS-PC + 5 HIPS pour différents paramètres d'injection

Avec les paramètres d'injection optimisés, la résilience de l'ABS-PC impur (5% de HIPS) devient très proche de celle de l'ABS-PC recyclé pur. Ainsi la variabilité de la résistance du matériau recyclé avec ou sans impureté n'est plus que de 2% grâce à l'optimisation des paramètres contre 38% sans optimisation). Il est donc possible de réaliser une matière de seconde génération aux propriétés stables malgré la présence d'une impureté en quantité variable.

## Conclusion

Les polymères techniques, une fois recyclés peuvent présenter une résistance très proche de celle du polymère vierge. Toutefois, en présence d'impuretés, la résilience du polymère recyclé peut être très affectée. Dans le cas d'alliages de polymères, la maîtrise de la morphologie de l'alliage, par le biais des paramètres d'injection permet de gommer l'effet des impuretés. Il a été montré dans cette étude que la maîtrise des relations entre paramètres d'injection et morphologie de l'alliage du polymère impur permet à l'alliage recyclé ABS-PC de tolérer la présence de 5% d'impureté HIPS sans baisse significative de ses caractéristiques mécaniques et sans ajout d'additifs chimiques nécessitant une étape d'extrusion réactive. De plus, l'optimisation des paramètres d'injection est efficace en présence d'impureté et n'a pratiquement pas d'effet lors de l'injection d'un alliage sans impureté ainsi, l'optimisation des paramètres de mise en œuvre permet non seulement de tolérer une impureté mais aussi de lisser les propriétés de la matière recyclée sans nécessiter de connaissance du taux d'impureté. Cette étude est donc une étape importante dans la production de matériaux recyclés de qualité technique leur permettant de subir un nouveau cycle de vie.

## Références

- [1] Perrin D., Beigbeder J., Lopez-Cuesta J.M., Mascaro J.F., Telliez C., Mantaux O., Freyssinet P. ; Actes du colloque *Les défis scientifiques du recyclage - Contribution de la Chimie* ; p.35 ; Metz 26, 27 et 28 Novembre 2012
- [2] Ausset S. ; *Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I* ; 286p ; 2013
- [3] Taurino R., Pozzi, P., Zanasi T., *Waste Management*, Vol 30, N°12, pp.2601-2607, 2010
- [4] Dai S., Ye L., *Polymers for advanced technologies*, Vol.19, N°8, pp.1069-1076, 2008
- [5] Vilaplana Fj ; Karlsson S., *Macromol Mater Eng*, Vol 293, N°4 ; pp.274-297 ; 2008
- [6] El Otmani R., *Thèse de doctorat de l'École doctorale MEGA de Lyon*, 126p., 2009
- [7] Arnold J.C., Watson T., Alston S., Carnie M., Glover C. ; *Polymer testing* ; Vol 29, N°4 ; pp. 459-470 ; 2010