



**HAL**  
open science

# Stratégies et scénarii de valorisation de déchets phénoplastes au sein de matrices thermoplastiques

Fabien Bernardeau

► **To cite this version:**

Fabien Bernardeau. Stratégies et scénarii de valorisation de déchets phénoplastes au sein de matrices thermoplastiques. Génie mécanique [physics.class-ph]. Université Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONT033 . tel-01839179v2

**HAL Id: tel-01839179**

**<https://hal.science/tel-01839179v2>**

Submitted on 26 Oct 2018

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

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



# THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur

Délivré par **Université de Montpellier**

Préparée au sein de l'école doctorale  
**Information, Structures et Système (I2S)**  
Et de l'unité de recherche  
**C2MA – Ecole des Mines d'Alès**

Spécialité : **Mécanique et Génie Civil**

Présentée par **Fabien Bernardeau**

**Stratégies et scénarii de valorisation de  
déchets phénoplastes au sein de matrices  
thermoplastiques**

Soutenue le 12/10/2017 devant le jury composé de

Mr. D. Froelich, Professeur, ENSAM	<i>Rapporteur</i>
Mme. N. Bahlouli, Professeur, ICube, Université de Strasbourg	<i>Rapporteur</i>
Mr. L. Laiarinandrasana, Directeur de Recherche, MINES ParisTech	<i>Examineur</i>
Mr. M. Dumon, Professeur, Université Bordeaux 1	<i>Président</i>
Mr. D. Perrin, Maître Assistant HDR, IMT Mines Alès	<i>Examineur</i>
Mme A.-S. Caro, Maître Assistant HDR, IMT Mines Alès	<i>Examineur</i>
Mr. J.-C. Benezet, Maître de Recherche, IMT Mines Alès	<i>Examineur</i>
Mr. P. Ienny, Professeur, IMT Mines Alès	<i>Examineur</i>
Mr. G. Combe, ENEDIS	<i>Invité</i>
Mr. R. Grolez, ENEDIS	<i>Invité</i>
Mr. M. Lemoine, APR2	<i>Invité</i>
Mr. J.-M. Lopez Cuesta, Professeur, IMT Mines Alès	<i>Invité</i>



**IMT Mines Alès**  
École Mines-Télécom



---

---

# Remerciements

---

Je tiens tout d'abord à remercier José-Marie Lopez-Cuesta, directeur du C2MA, pour son accueil au sein du laboratoire. Je souhaite également remercier mes deux directeurs de thèse, Patrick Lenny et Jean-Charles Benezet, pour leur patience et leur soutien tout au long de ce travail.

Je remercie bien évidemment les membres du jury d'avoir accepté de juger de la qualité de ce travail, à savoir Michel Dumon et Lucien Laiarinandrasana en tant qu'examineurs, et Daniel Froelich et Nadia Bahlouli en tant que rapporteurs.

Cette thèse n'aurait pas existé sans les partenaires industriels, Enedis et APR2, qui l'ont accompagnée au cours de ces trois années. Chez le premier, je tiens à remercier chaleureusement Gilbert Combe, pour avoir initié et supporté ce projet, ainsi que Remy Roman, puis Renan Grolez, pour leur suivi et leur aide. Coté APR2, merci à Mehmet Bicer pour sa présence au début, à Daniel Ouaknine pour son engagement dans le projet, et surtout à Mickaël Lemoine et Emmanuel Maneru pour leur aide précieuse et les nombreuses discussions productives.

En plus de mes directeurs de thèse, ce travail n'aurait pas pu se dérouler aussi bien sans mes encadrants, Didier Perrin, sur les aspects chimie et interface, et Anne-Sophie Caro, sur la mécanique, les modèles et la modélisation. Je tiens également à remercier d'autres enseignants chercheurs du centre, comme Belkacem, Laurent Clerc ou Nicolas qui, au détour d'un couloir et de brèves discussions, m'ont parfois apporté une aide cruciale. Merci également à Rodolphe Sonnier de son aide sur la partie feu et d'avoir accepté de relire un chapitre de ce manuscrit.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'excellent personnel technique du centre, qui m'a formé sur un certain nombre d'appareils et s'est toujours montré disponible en cas de problème, ainsi que pour tous ses conseils. J'adresse ainsi toute ma gratitude à Marc Longerey, Jean-Marie Taulemesse, Alain Diaz, Robert Lorquet, Jean-Claude Roux, Benjamin Gallard, Loic Dumazert, Kevin Roque, Moussa Semega, ainsi que Patrick et Sébastien, et tout le personnel de la hall méca. Je souhaitais également remercier Lydie Baroni et Solange Madec pour leur gentillesse et leur soutien.

Certaines expériences ont été réalisées par des laboratoires/sociétés extérieures au C2MA. En particulier, les analyses XPS ont été réalisées à l'institut de Chimie et des Matériaux de l'Université Paris-Est. Je remercie le professeur Mohamed Chehimi pour celles-ci, ainsi que pour ses conseils pour l'interprétation. Je remercie

également Philippe Gaveau de l'université de Montpellier pour les analyse RMN. Finalement, merci à Sophie Rouif de la société Ionisos pour les prestations d'ionisation.

Merci à Quentin Jarlaud et Samuel Buche, élèves du département Sigma (promotion 164), pour leur contribution à cette thèse au travers de leur travail de mission R&D, et d'un stage de deuxième année pour le second.

Je souhaite saluer et remercier les doctorants que j'ai côtoyés durant ces 3 années au C2MA. Parmi les anciens, Lata, Guilherme, Thibault, Florian, Mohamed. Et ceux toujours au travail : Charlotte, Magalie, Marie, Pierre-Baptiste, Laurent, Pauline, Benjamin, William. Bonne chance à vous et longue vie à l'ATHEMA.

Je tiens également à remercier mes amis de tout horizon, Niortais (Polo, Varen, Fougail, Roger, Bardet, et tous les autres), Nantais ou de Bruxelles. Revoir certains d'entre vous m'a souvent permis de sortir la tête de l'eau et de respirer un peu. Merci également à Nadia de m'avoir accompagné durant la dernière année.

Finalement, merci à ma famille pour leur soutien durant ces années de thèse, et depuis toujours. Bien que ce choix n'ait pas été bien compris au début, merci de l'avoir accepté et de m'avoir aidé à arriver jusqu'au bout.

---

---

# Table des matières

---

<b>Remerciements</b> .....	<b>i</b>
<b>Table des matières</b> .....	<b>iii</b>
<b>Table des figures</b> .....	<b>vii</b>
<b>Liste des tableaux</b> .....	<b>xvii</b>
<b>Publications et communications scientifiques</b> .....	<b>xix</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>Chapitre I - Contexte et synthèse bibliographique</b> .....	<b>5</b>
<b>I.1. Phénoplastes : synthèse, formulation et fin de vie</b> .....	<b>7</b>
<i>I.1.i. Synthèse des résines phénoliques</i> .....	7
<i>I.1.ii. Formulation et propriétés</i> .....	11
<i>I.1.iii. Application des phénoplastes</i> .....	17
<i>I.1.iv. Devenir des phénoplastes en fin de vie</i> .....	22
<b>I.2. Mélanges multiphasés à matrice polymère</b> .....	<b>30</b>
<i>I.2.i. Microstructure des composites</i> .....	31
<i>I.2.ii. Effet de charges rigides sur les propriétés en traction/flexion</i> .....	36
<i>I.2.iii. Propriétés dynamiques de polymères chargés</i> .....	47
<i>I.2.iv. Etude des propriétés interfaciales</i> .....	48
<i>I.2.v. Combustion des polymères et des stratégies d'ignifugation</i> .....	52
<i>I.2.vi. Systèmes intumescents incorporant des résines phénoliques</i> .....	57
<b>I.3. Comminution et solides divisés</b> .....	<b>63</b>
<i>I.3.i. Aspects généraux du broyage</i> .....	63
<i>I.3.ii. Technologies de broyage</i> .....	65
<i>I.3.iii. Grandeurs caractéristiques des matériaux pulvérulents</i> .....	67
<i>I.3.iv. Broyabilité des matériaux polymères</i> .....	72
<b>I.4. Conclusions de l'état de l'art et verrous scientifiques</b> .....	<b>74</b>
<b>Chapitre II - Matériaux et méthodes</b> .....	<b>77</b>
<b>II.1. Matériaux</b> .....	<b>79</b>

II.1.i. Matrices thermoplastiques .....	79
II.1.ii. Charges minérales .....	79
II.1.iii. Additifs .....	81
<b>II.2. Préparation des composites .....</b>	<b>83</b>
II.2.i. Extrudeuse bi-vis .....	83
II.2.ii. Micro-compoundage .....	85
II.2.iii. Presse à injecter .....	85
II.2.iv. Micro-presse à injecter .....	86
<b>II.3. Techniques de caractérisations .....</b>	<b>88</b>
II.3.i. Caractérisation morphologique .....	88
II.3.ii. Techniques de caractérisation mécanique .....	93
II.3.iii. Caractérisation physico-chimique.....	97
II.3.iv. Analyses thermiques .....	99
II.3.v. Etude du comportement au feu.....	103
<b>Chapitre III - Préparation des charges phénoplastes .....</b>	<b>107</b>
<b>III.1. Constitution et étude de l'échantillon de phénoplaste.....</b>	<b>109</b>
III.1.i. Etude du gisement de compteurs Enedis.....	109
III.1.ii. Composition et caractéristiques de la fraction plastique du gisement .....	114
III.1.iii. Caractérisation des phénoplastes du gisement .....	117
III.1.iv. Schéma d'extraction et purification des phénoplastes du gisement .....	122
<b>III.2. Comminution des phénoplastes .....</b>	<b>124</b>
III.2.i. Schéma de comminution et broyeurs utilisés.....	124
III.2.ii. Réduction de taille primaire .....	127
III.2.iii. Micronisation .....	129
III.2.iv. Conclusion .....	139
<b>Chapitre IV - Propriétés mécaniques de composites PP/phénoplastes .....</b>	<b>141</b>
<b>IV.1. Formulations réalisées .....</b>	<b>143</b>
<b>IV.2. Propriétés microstructurales des composites chargés phénoplastes .....</b>	<b>144</b>
IV.2.i. Morphologie des composites.....	144
IV.2.ii. Etat de cristallinité de la matrice .....	149
<b>IV.3. Influence du taux de charge et de la distribution granulométrique .....</b>	<b>154</b>
IV.3.i. Propriétés en traction et en flexion.....	154
IV.3.ii. Propriétés aux chocs .....	159
IV.3.iii. Phénoménologie d'endommagement.....	162
<b>IV.4. Synthèses des propriétés et conclusion .....</b>	<b>169</b>

<b>Chapitre V - Développement de systèmes compatibilisés .....</b>	<b>171</b>
<b>V.1. Fonctionnalisation des charges phénoplastes .....</b>	<b>173</b>
V.1.i. Stratégies générales de fonctionnalisation .....	173
V.1.ii. Modification de la réactivité par traitements physiques .....	177
V.1.iii. Greffage de fonctions spécifiques par traitements chimiques .....	178
<b>V.2. Caractérisation des charges modifiées .....</b>	<b>180</b>
V.2.i. Charges traitées physiquement.....	180
V.2.ii. Charges greffées silanes.....	182
V.2.iii. Charges greffées PPgMA.....	186
<b>V.3. Propriétés mécaniques de composites compatibilisés .....</b>	<b>188</b>
V.3.i. Propriétés de composites chargés phénoplastes en présence de PPgMA .....	188
V.3.ii. Effet du traitement thermique des phénoplastes en présence de PPgMA .....	199
V.3.iii. Propriétés des composites incorporant des particules fonctionnalisées silane et PPgMA ....	201
V.3.iv. Synthèse et comparaison des propriétés mécaniques des systèmes .....	204
<b>Chapitre VI - Modélisation du comportement mécanique des composites. 209</b>	
<b>VI.1. Méthodologie de calcul et paramètres microstructuraux étudiés .....</b>	<b>211</b>
<b>VI.2. Effet de la taille et du taux d'inclusions monomodales.....</b>	<b>218</b>
<b>VI.3. Effet du diamètre médian et de l'écart type de distributions granulométriques .....</b>	<b>225</b>
<b>VI.4. Influence de l'interface entre charge et matrice .....</b>	<b>230</b>
<b>VI.5. Synthèse et conclusion.....</b>	<b>234</b>
<b>Chapitre VII - Comportement thermique de composites PP/phénoplastes.. 237</b>	
<b>VII.1. Propriétés thermiques de systèmes PP/phénoplastes .....</b>	<b>239</b>
VII.1.i. Stabilité thermique des composites.....	239
VII.1.ii. Résistance à la thermo-oxydation .....	243
VII.1.iii. Amélioration de la réaction au feu par effet barrière .....	245
<b>VII.2. Amélioration du comportement thermique par ajout d'APP.....</b>	<b>251</b>
VII.2.i. Morphologie et propriétés mécaniques .....	251
VII.2.ii. Stabilité thermique et thermo-oxydative.....	255
VII.2.iii. Influence du ratio APP/PF sur le comportement au feu des composites .....	259
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>271</b>
<b>Références .....</b>	<b>275</b>
<b>Annexe 1 : Etude des composites ABS-PC chargés phénoplastes.....</b>	<b>287</b>
<b>Annexe 2 : Autres traitements chimiques réalisés et résultats.....</b>	<b>293</b>



---

---

# Table des figures

---

Figure 1 : Réaction d'addition d'un groupe hydroxyméthylène à un phénol sous catalyse basique .....	8
Figure 2 : Différents états de substitution des hydrogènes aromatiques par des groupes hydroxyméthylènes sur un phénol.....	8
Figure 3 : Illustration de dimer et d'oligomère formés lors de la condensation d'un résol .....	8
Figure 4 : Réaction de formation d'un novolaque .....	9
Figure 5 : Répartition de la production de thermodurcissables par type de résines [3] .....	10
Figure 6 : Illustration de réactions de réticulation sous l'action de la chaleur d'un résol .....	11
Figure 7 : Thermogramme d'un résol sous atmosphère inerte [14].....	15
Figure 8 : Réaction d'un hydroxyméthylène avec un phénol [14] .....	16
Figure 9 : Condensation de deux phénols [15].....	16
Figure 10 : Réaction d'un phénol avec un pont méthylène [15].....	16
Figure 11 : Perte en masse (gauche) et dérivé de la perte en masse (droite) de résines novolaques durcies avec différents taux de HMTA (NPR-5 : 5% HMTA, NPR-10 : 10% HMTA, NPR-15 : 15% HMTA, NPR-20 : 20% HMTA) [26] .....	17
Figure 12 : Répartition par zone géographique de la production mondiale de résine phénolique à mouler en 2008 [4].....	19
Figure 13 : Répartition en tonnage par domaine d'utilisation des résines phénoliques à mouler [11] .....	19
Figure 14 : Exemple de (gauche) boîtiers électriques et (droite) boîtiers, supports et bobine en phénoplastes [28].....	19
Figure 15 : Résistance thermique de phénoplastes en fonction du renfort mica ou fibre de verre [3] .....	20
Figure 16 : Exemple de poignets et boutons d'ustensiles ménagers moulés en phénoplastes [28] .....	20
Figure 17 : Exemple d'éléments automobiles en phénoplastes ((a) : Corps de piston de frein, (b) : Piston de frein, (c) : Boîtier de thermostat, (d) : Corps de pompe à eau, (e) : Corps de carburateur, (f) : Poulies) [2] [29] .....	21
Figure 18 : Prix relatif de différents plastiques (Normalisé à 1 pour le phénoplaste type 31) [10] .....	21
Figure 19 : Diminution du pouvoir calorifique de résine thermodurcissable en fonction de la part de charge incombustible (minéral) [35] .....	23
Figure 20 : Schéma d'un procédé de pyrolyse Source spécifiée non valide.....	23
Figure 21 : Module de flexion (gauche) et résistance à la traction (droite) de composites à matrice PP incorporant différents taux de déchets phénoplastes [46].....	27
Figure 22 : Module d'Young, résistance à la traction et au choc Charpy d'un PP seul et de composites PP/déchets phénoliques traités silane/PPgMA et non traités [47] .....	28
Figure 23 : Analyse par chimiluminescence (gauche) et DSC (droite) du temps d'induction d'oxydation d'un PP seul, d'un PP incorporant des déchets phénoliques, et d'un PP incorporant un antioxydant commercial [51] .....	28
Figure 24 : Etapes de compoundage d'un thermoplastique [56] .....	30
Figure 25 : Rapport de module composite/matrice de composite en fonction du rapport de forme des charges, calculé avec un modèle Mori-Tanaka [60].....	32
Figure 26 : Rapport de module composite/matrice de composite en fonction du rapport de forme des charges, pour différentes rigidité de la charge, calculé avec un modèle Mori-Tanaka [60] .....	32
Figure 27 : Illustration des états de dispersion et distribution possibles d'inclusions dans une matrice (a : bonne dispersion /distribution ; b : mauvaise dispersion/bonne distribution ; c : bonne dispersion/mauvaise distribution ; d : mauvais dispersion/distribution) .....	33

Figure 28 : Résistance en traction de composite PP/CaCO <sub>3</sub> en fonction de la surface spécifique de la charge (zone d'agrégation en pointillé pour les surfaces spécifiques les plus élevés) [61] .....	34
Figure 29 : Module d'Young de composite PP/bille de verre de différentes tailles (○ : 4 μm ; ■ : 30 μm ; △ : 100 μm), pour différentes fraction volumique de charge [77].....	38
Figure 30 : Module d'Young de composite PS/bille de verre avec une bonne adhésion interfaciale (□) ou une faible adhésion (●) [79] .....	38
Figure 31 : Module d'Young de composite époxy/bille de verre en fonction de leur diamètre médian (taux de charge volumique de 10%, 18%, 30%, 40% et 46% de bas en haut) [80] .....	39
Figure 32 : Module d'Young de composite LLDPE/phlogopite (20%) de différentes tailles et distribution (■ : distribution serrée ; ● : distribution étalée) [81].....	39
Figure 33 : Limites supérieure et inférieure de la résistance à la traction en fonction du taux de charge généralement observées dans un composite particulaire [72] .....	39
Figure 34 : Contrainte maximale de composite PP/CaCO <sub>3</sub> avec différentes tailles de particules (○ : 0,01 μm ; △ : 0,08 μm ; □ : 1,3 μm ; ▼ : 58 μm) [80] .....	39
Figure 35 : Contrainte à la rupture en traction de composite PS/bille de verre (10-53 μm) avec une bonne adhésion interfaciale (□) et une adhésion faible (●) [79].....	40
Figure 36 : Contrainte maximale en traction de composite LLDPE/phlogopite en fonction de la taille de particules et de la distribution (■ : serrée ; ● : étalée) [81] .....	40
Figure 37 : Contrainte à l'interface en fonction du déplacement des surfaces dans un modèle de zone cohésive [85] .....	43
Figure 38 : Courbe contre-déformation de VER pour différentes résistance de l'interface $t_c$ (a : microstructure dispersée ; b : microstructure formée d'agrégats) [85] .....	44
Figure 39 : Evolution de la contrainte maximale et de la ductilité normalisée en fonction (a) du rapport entre la résistance de l'interface et celle de la matrice et (b) de l'énergie de rupture de l'interface [85] .....	44
Figure 40 : Evolution de la déformation volumique en fonction de la déformation longitudinale pour différentes valeurs de (a) résistance de l'interface (b) énergie de fractures [85].....	45
Figure 41 : Elasticité (gauche) et courbe contrainte-déformation de VER composite avec différents états de dispersion [84] .....	46
Figure 42 : Courbe contrainte-déformation (gauche) et contrainte maximale et déformation à la contrainte maximale (droite) et composite avec différents paramètres de nucléation de cavités [88] ..	47
Figure 43 : Observation par microscopie optique de la décohésion entre une bille de verre et une matrice HDPE lors d'un essai de traction [96] .....	49
Figure 44 : Mesure d'émission acoustique durant un essai de traction sur un composite PP/CaCO <sub>3</sub> /PPgMA [97] .....	50
Figure 45 : Motifs chimiques du PP (gauche) et de l'ABS (droite) .....	53
Figure 46 : Illustration de la structure chimique d'un char .....	54
Figure 47 : Structure chimique des 3 principaux types de composés phosphorés .....	57
Figure 48 : Echantillons de PET sans RF (gauche) et avec RF intumescent (droite) après essai d'inflammation [174] .....	57
Figure 49 : Analyse thermogravimétrique sous atmosphère azote d'un ABS et d'un novolaque [113] .....	58
Figure 50 : Structure chimique du DMP-RDP (haut) et du TPP (bas) .....	58
Figure 51 : Indice limite d'oxygène de mélange SAN/résine phénolique/TPP à différent ratio [114] .....	58
Figure 52 : Image MEB de la structure intumescente formée après combustion d'un mélange ABS/DMP-RDP/novolaque 75/15/10 [118].....	59
Figure 53 : Réaction de synthèse du PSPTR [116].....	59
Figure 54 : Structure chimique de novolaques fonctionnalisés époxydes (gauche : crésol ; droite : novolaque ramifié) .....	60
Figure 55 : Indice limite d'oxygène d'ABS incorporant différents taux de TPP et de résines novolaques modifiées (● : novolaque ramifié ; ■ : crésol) [120] .....	60
Figure 56 : Indice limite d'oxygène d'ABS incorporant différents taux de DMP-RDP, de TPP et de novolaque ramifié fonctionnalisé époxyde [120] .....	60
Figure 57 : Structure chimique du MAPM.....	61
Figure 58 : Structure chimique du TAEP .....	61

Figure 59 : Formation d'un char intumescent lors de la combustion d'un échantillon de TAEP/MAPM (ratio 2,8 : 1,6) (A gauche : échantillon avant inflammation ; à droite : échantillon après combustion) [119] .....	61
Figure 60 : Image MEB du char d'une formulation TAEP /MAPM (ratio 1 : 1) [119] .....	62
Figure 61 : Image MEB du char d'une formulation TAEP /MAPM (ratio 3,2 : 0,8) [119] .....	62
Figure 62 : Modes principaux de contrainte de broyage (A : compression et cisaillement, B : cisaillement, C : choc contre paroi, D : choc inter-particulaire) [122] .....	63
Figure 63 : Différents modes de fragmentation survenant lors de broyage [122] .....	64
Figure 64 : Courbe de Hukki représentant l'énergie à dépenser pour broyer jusqu'à une certaine finesse [123] .....	65
Figure 65 : Schéma de fonctionnement d'un broyeur à meules de corindon [124] .....	66
Figure 66 : Schéma d'un broyeur à impact à axe vertical [124] .....	66
Figure 67 : Schéma de broyeurs à jets d'air opposés, à lit fluidisé [124] .....	67
Figure 68 : Schéma d'un broyeur à jets d'air en spirale [124] .....	67
Figure 69 : Représentation de lois normales pour différentes espérance et écart-type .....	68
Figure 70 : Représentation de distribution Rosin-Rammler pour différentes valeurs de m .....	69
Figure 71 : Identification du $d_{10}$ , $d_{50}$ et $d_{90}$ sur une courbe granulométrique cumulée .....	69
Figure 72 : Ellipse équivalente d'une particule (rouge), avec son grand axe (bleu) et son petit axe (vert) .....	71
Figure 73 : Diamètre Féret maximal et minimal d'une particule .....	71
Figure 74 : Enveloppe convexe d'une particule [122] .....	71
Figure 75 : Images MEBE du carbonate de calcium utilisé (gauche : x2000, droite : x5000) .....	80
Figure 76 : Distribution de taille de particules du carbonate de calcium mesurée par diffraction laser .....	80
Figure 77 : Image MEBE du talc utilisé (gauche : x500, droite : x1000) .....	81
Figure 78 : Distribution de taille de particules du talc mesurée par diffraction laser .....	81
Figure 79 : Profil de vis de l'extrudeuse Clextral BC21 .....	84
Figure 80 : Image et illustration du micro-compounder DSM Xplore .....	85
Figure 81 : Schéma d'une presse à injecter .....	86
Figure 82 : Mini presse à injecter Zamak Mercator .....	87
Figure 83 : Empilements de tamis réalisés pour l'étude de distribution granulométrique .....	88
Figure 84 : Schéma de principe de fonctionnement d'un granulomètre laser .....	89
Figure 85 : Tracé du volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative pour 5 points P/P <sub>0</sub> lors d'une mesure de surface spécifique (Micromeritics TriStar II) .....	90
Figure 86 : Schéma de préparation des échantillons encapsulés dans un support résine pour étude microstructurale par analyse d'image .....	91
Figure 87 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage .....	91
Figure 88 : Zone d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau .....	91
Figure 89 : Exemple de traitement d'images MEBE de coupe polie pour étude de la morphologie des particules par analyse d'image .....	92
Figure 90 : Courbe de traction représentant le comportement de différents polymères (a : fragile ; b et c : plastiques ; d : caoutchoutique) et grandeurs caractéristiques ( $\sigma_y$ : contrainte à la striction, $\sigma_m$ : contrainte maximale ou résistance à la traction, $\sigma_b$ : contrainte à la rupture) .....	93
Figure 91 : Représentation (gauche) et dimensions théoriques (droite) des éprouvettes haltères ISO 1A et ISO 1BA utilisées pour essais de traction .....	94
Figure 92 : Platine d'essai de traction in-situ sous MEBE Deben Microtest .....	95
Figure 93 : Eprouvette pour essai de traction in-situ sous MEBE .....	95
Figure 94 : Schéma d'un essai de flexion 3 points .....	96
Figure 95 : Schéma d'un essai de choc Charpy avec éprouvette en position debout .....	96
Figure 96 : Spectre EDX de zone (spectre 1, rectangle violet) et ponctuel sur charges (spectre 2, 3 et 4, rond violet) .....	98
Figure 97 : Cycle thermique utilisé lors des essais de calorimétrie différentielle à balayage pour mesurer la cristallinité de matériaux à matrice polypropylène .....	101
Figure 98 : Schéma de principe de mesure de temps d'oxydation (cycle thermique et atmosphère utilisée au cours de l'essai ; $t_0$ correspond au changement d'atmosphère) .....	102
Figure 99 : Illustration d'un calorimètre à cône .....	104

Figure 100 : Phase de développement d'un incendie (un flux de 50kW simule généralement les flux radiatifs de la zone en rouge).....	104
Figure 101 : Schéma de principe de l'essai de réaction au feu UL94 verticale [139] .....	104
Figure 102 : Schéma de tri et d'identification des matières appliqué à l'étude de l'échantillon de compteurs .....	110
Figure 103 : Les trois types de compteurs identifiés dans le gisement .....	111
Figure 104 : Répartition en nombre et en masse des modèles de compteurs dans l'échantillon .....	112
Figure 105 : Répartition en nombre (a) et en masse (b) des types de compteurs dans l'échantillon .....	112
Figure 106 : Démantèlement d'un compteur à boîtier plastique (gauche) et métallique (droite) .....	113
Figure 107 : Fraction massique de matériaux dans (a) l'échantillon et (b) dans chaque type de compteurs .....	114
Figure 108 : Fraction massique de plastiques dans les différents types de compteurs (gauche) et dans l'échantillon (droite) .....	115
Figure 109 : Types de plastiques dans le flux de plastiques recyclés en France, dans les équipements électriques et électroniques et dans l'automobile [142-144] .....	116
Figure 110 : Fraction massique d'échantillon phénoplastes issus de différents compteurs par rapport au gisement global de phénoplaste.....	118
Figure 111 : Composition chimique de formulations de phénoplastes analysée par EDX .....	119
Figure 112 : Image MEBE de surface fracturée d'échantillon de phénoplastes .....	120
Figure 113 : Surfaces polies d'échantillons de phénoplastes observées au microscope optique .....	120
Figure 114 : Densité des phénoplastes mesurée au pycnomètre et fraction de farine de bois correspondante.....	121
Figure 115 : Propriétés en flexion (gauche) et au choc Charpy (droite) d'échantillons de phénoplastes du gisement .....	121
Figure 116 : Proposition de schéma de tri et purification des phénoplastes présents dans le gisement de compteurs ENEDIS .....	123
Figure 117 : Schéma de comminution en deux étapes utilisées, avec 3 options : une simple sélection supérieure (coupe granulométrique), une réduction de taille supplémentaire dans un broyeur à boulet, et un fractionnement et recombinaison de population afin d'obtenir des distributions de tailles contrôlées.....	126
Figure 118 : Distribution granulométrique en masse mesurée par tamisage de phénoplastes broyés avec 3 tailles de grilles (1500 tours/min) .....	127
Figure 119 : Distribution massique cumulée de produits broyés au broyeur à couteaux avec différentes tailles de grille et vitesse de couteaux .....	128
Figure 120 : Fraction fine (<800 µm) produite au broyeur à couteaux en fonction de la taille de grille et vitesse de rotation.....	128
Figure 121 : Granulométrie laser de phénoplastes micronisés avec un broyeur à disques avec différents écartements de disques. Les lignes pointillées représentent la modélisation Rosin Rammler des granulométries cumulées .....	129
Figure 122 : Dimensions caractéristiques ( $d_{10}$ , $d_{50}$ , $d_{90}$ ) des produits micronisés en fonction de l'écartement des disques. En orange, l'écartement des disques .....	129
Figure 123 : Granulométrie laser des distributions obtenues après tamisage (points). Les lignes noires correspondent aux modélisations multi-pics, les lignes colorées sont les pics gaussiens unitaires .....	131
Figure 124 : Dimensions caractéristiques des distributions tamisées à 400, 200, 100 et 40 µm mesurées par diffraction laser .....	132
Figure 125 : Surface spécifique BET de phénoplastes micronisés et tamisés (carrés : mesurée ; triangles : surface sphérique équivalente calculée à partir des diamètres de particules mesurés par granulométrie laser) .....	133
Figure 126 : Diamètres de Ferret minimum (ligne pleine) et maximum (ligne pointillée) de 5 fractions de phénoplastes micronisés mesurés par analyse d'images .....	134
Figure 127 : Facteur d'allongement des différentes fractions de phénoplastes micronisés (ligne centrale : diamètre médian, coin supérieur/inférieur de la boîte : $d_{75}/d_{25}$ , limite supérieure/inférieure : $d_{90}/d_{10}$ )....	134
Figure 128 : Images MEBE de particules micronisées (a : PF fraction 40-100 µm, mode électron rétrodiffusé ; ; b : CaCO <sub>3</sub> , mode électron secondaire ; c : PF fraction 100 – 200 µm, mode électron secondaire ; d : PF fraction 100 – 200 µm, mode électron rétrodiffusé) .....	135

Figure 129 : Densités des fractions micronisées mesurées au pycnomètre à hélium .....	136
Figure 130 : Granulométrie laser de phénoplastes micronisés dans un broyeur à boulet durant différentes périodes (Temps de broyage premier garniture + temps de broyage seconde garniture) .....	137
Figure 131 : Dimensions caractéristiques de phénoplastes micronisés au broyeur à boulet avec la seconde garniture (granulomètre laser).....	137
Figure 132 : Images MEBE de phénoplastes micronisés au broyeur à boulet durant 18h (gauche : grossissement x1000 ; droite : grossissement x10000) .....	138
Figure 133 : Granulométrie laser des 5 fractions tamisés de phénoplastes.....	138
Figure 134 : Granulométrie laser de la fraction C, du produit micronisé coupé à 200 µm, et de l'assemblage de la fraction B, C et D .....	139
Figure 135 : Granulométrie laser des fractions A et E, du mélange bimodal de A et E, et du produit micronisé coupé à 400 µm .....	139
Figure 136 : Images MEBE (x300) de surfaces polies d'éprouvettes de composites matrice PP chargé à 20% (a) phénoplaste (<400µm), (b) phénoplaste (<40µm), (c) CaCO <sub>3</sub> et (d) talc .....	145
Figure 137 : Répartition exprimée en fraction surfacique des diamètres circulaires équivalents mesurée par analyse d'images de surfaces polies de composites chargés phénoplastes .....	147
Figure 138 : Dimensions caractéristiques de charges mesurées par analyses d'images sur des surfaces polies (ligne centrale : d <sub>50</sub> , boîte sup./inf. : d <sub>75</sub> /d <sub>25</sub> , limite sup./inf. : d <sub>90</sub> /d <sub>10</sub> ) .....	147
Figure 139 : Répartition exprimée en fraction surfacique des diamètres circulaires équivalents mesurée par analyse d'image de surfaces polies de composites chargés phénoplastes, CaCO <sub>3</sub> et talc .....	147
Figure 140 : Facteur d'allongement (gauche) et solidité (droite) de différentes charges mesurées par analyse d'image sur des sections polies de composite .....	148
Figure 141 : Orientation des charges (grand axe elliptique) par rapport à l'axe horizontal des images mesurée par analyse d'images sur des surfaces polies de composites .....	149
Figure 142 : Cristallinité (mesurée par DSC) de polypropylènes (a) chargés phénoplastes à différents taux massiques et différentes granulométries et (b) chargés à différents taux de phénoplastes (<40 µm), CaCO <sub>3</sub> et talc .....	150
Figure 143 : Température de cristallisation mesurée par DSC de PP (a) chargé phénoplastes (10%, 20% et 40% <sub>m</sub> , et 4 granulométries) et (b) chargé phénoplastes, CaCO <sub>3</sub> ou Talc (10%, 20% et 40% <sub>m</sub> ).....	151
Figure 144 : Observation au microscope optique de recristallisation du PP (gauche) et d'un PP chargé 10% phénoplastes (droite) à différentes températures (T <sub>0</sub> = 160 °C ; T <sub>2min40</sub> = 133 °C ; T <sub>3min</sub> = 130°C ; T <sub>3min30</sub> = 125°C ; T <sub>4min</sub> = 120 °C). Dernière ligne : observation en lumière polarisée de la structure cristallisée finale).....	153
Figure 145 : Courbes d'essais de traction sur composites à matrice polypropylène (a) chargés à 10%, 20% et 40% <sub>m</sub> phénoplastes (granulométrie tamisée à 100 µm) et (b) chargés à 20% <sub>m</sub> de phénoplastes avec 4 granulométries .....	154
Figure 146 : Module d'Young (gauche) et contrainte maximale en traction (droite) de composites à matrice polypropylène chargés phénoplastes .....	155
Figure 147 : Courbe de traction de composites à matrice polypropylène chargés phénoplastes, CaCO <sub>3</sub> et talc .....	157
Figure 148 : Module d'Young (gauche) et contrainte maximale en traction (droite) de composites à matrice polypropylène chargés phénoplastes, carbonate de calcium et talc .....	158
Figure 149 : Courbe contrainte-déformation en traction de polypropylène chargé à 20% phénoplastes avec différentes granulométries .....	159
Figure 150 : Résilience Charpy non entaillée de composites chargés CaCO <sub>3</sub> et phénoplastes en fonction du diamètre médian des charges (à 10%, 20% et 40% massique de charge) .....	160
Figure 151 : Résilience Charpy entaillée de composites à matrice PP chargés phénoplaste, talc et carbonate de calcium.....	161
Figure 152 : Energie de rupture Charpy d'éprouvettes entaillées (PP et PP+20%PF(<40µm)) en fonction de la section restante.....	162
Figure 153 : Image MEBE d'un faciès de rupture d'éprouvette de traction de composite (a) et (b) : PP + 10%PF(<100µm) ; (c), (d), (e) et (f) : PP + 20%PF(<40 µm) .....	163
Figure 154 : Courbe de traction sur composite matrice polypropylène chargé à 20% de phénoplaste (<40µm), avec observation MEBE du bord d'entaille. La fraction de pores à la surface de l'éprouvette est mesurée par analyse d'image .....	165

Figure 155 : (a) contrainte et (b) déformation volumique en traction en fonction de la déformation longitudinale (et transverse) de polypropylène à 3 vitesses de sollicitation (5, 50 et 250 mm/min).....	166
Figure 156 : Contrainte et déformation volumique en fonction de la contrainte longitudinale en traction de polypropylène et de composites chargés à 20% de phénoplastes (< 40 µm) (trois vitesses de sollicitations : 5, 50 et 250 mm/min).....	168
Figure 157 : Diagramme en radar des propriétés mécaniques (traction, flexion, choc) de composites à matrice polypropylène chargés à 20% <sub>m</sub> de CaCO <sub>3</sub> , talc et phénoplaste (4 granulométries) .....	170
Figure 158 : Spectre infrarouge en transmission (a) et <sup>13</sup> C RMN (b) d'un échantillon de poudre phénoplaste (granulométrie < 100 µm) .....	173
Figure 159 : Analyse XPS d'un échantillon de poudre phénoplaste ((a) : scan global en énergie ; (b) : pic des carbones ; (c) : paramètres de fit des pics des différents éléments détectés) .....	175
Figure 160 : Représentation des structures chimiques de trois composants principaux des phénoplastes .....	176
Figure 161 : Perte en masse de poudre de phénoplaste mesurée sous air à 10°C/min .....	178
Figure 162 : Spectre IRTF (DRIFT) d'échantillons de phénoplastes (<100µm) traités entre 15 min et 2 h à (a) 180°C et (b) 210°C .....	180
Figure 163 : Analyse XPS (a) du carbone et (b) de l'oxygène d'échantillons de phénoplastes traités thermiquement ou non .....	181
Figure 164 : (a) Module et (b) résistance à la flexion d'échantillons de phénoplastes traités thermiquement à 140°C, 180°C ou 210°C pendant 30 min ou 60 min.....	181
Figure 165 : Spectre infrarouge de phénoplastes ionisés avec une dose de radiation de 50 kGy et 150 kGy.....	182
Figure 166 : Quantification par EDX de la quantité de silicium dans les échantillons traités (a) à différents taux d'APTES (15h de réaction) et (b) entre 2h et 15h (4% d'APTES).....	183
Figure 167 : Pourcentage atomique d'éléments mesuré par XPS sur des échantillons de phénoplastes avant et après traitement APTES.....	184
Figure 168 : Analyse XPS du (a) carbone et (b) silicium d'échantillons de phénoplastes traités APTES ...	185
Figure 169 : (a) Analyse XPS de l'azote et (b) analyse IRTF (transmission) d'échantillons de phénoplastes traités APTES.....	185
Figure 170 : Taux atomique de silicium mesuré par EDX sur des échantillons traités par rayonnement ionisant puis silanisés (APTES, 4%, 6h) .....	186
Figure 171 : Courbe DSC (10°C/min, azote) de phénoplastes traités PPgMA (ratio 20 et 30%) .....	187
Figure 172 : Spectre infrarouge de phénoplastes traités PPgMA (ratio 10, 20 et 30%) .....	187
Figure 173 : Courbes d'essais de traction sur composites à matrice polypropylène chargés à (a) 10% de phénoplastes (< 100 µm) et (b) 20% de phénoplastes (< 100 µm), avec ou sans PPgMA Orevac .....	188
Figure 174 : (a) Propriétés en traction et (b) au choc Charpy non entaillé de composites à matrice polypropylène chargés phénoplastes (<100µm) pour différents ratio PPgMA/PF .....	189
Figure 175 : (a) Courbe de traction et (b) résilience Charpy non entaillée de composites à matrice polypropylène chargés à 20%PF (<40µm) et (<100µm) avec et sans PPgMA .....	190
Figure 176 : Résilience Charpy entaillée (2 mm) d'un polypropylène et de composites chargés 20%PF (<40 µm) avec ou sans PPgMA.....	191
Figure 177 : Energie de rupture Charpy d'éprouvettes entaillées (PP et PP+20%PF(<40 µm)+PPgMA) en fonction de la section restante.....	191
Figure 178 : Courbe de traction de composites à matrice PP chargés à 20% de phénoplastes (< 40 µm) avec trois différents PPgMA (3%).....	192
Figure 179: (a) Courbe de traction et (b) viscosité de polypropylènes additivés avec trois différents PPgMA (3%) .....	193
Figure 180 : Images MEBE de faciès de rupture d'éprouvette de traction de composite .....	196
Figure 181 : Essai de traction sous MEBE sur éprouvette composite PP+20%PF(<40µm)+10,4%PPgMA(Ore), avec mesure par analyse d'image du taux de porosité surfacique.....	197
Figure 182 : Essai de traction sous MEBE sur éprouvette composite PP+20%PF(<40µm)+10,4%PPgMA(Ore) (en vert, les décohésions charge/matrice ; en bleu, les cavités non liées à des charges) .....	198
Figure 183 : Courbe de contrainte et de déformation volumique en fonction de la déformation longitudinale à 50 mm/min d'un PP et de composites chargé à 20% de phénoplastes (<40µm) avec ou sans PPgMA .....	199

Figure 184 : Courbe de contrainte et de déformation volumique en fonction de la déformation longitudinale à 5, 50 et 250 mm/min de composite chargés 20% phénoplastes avec PPgMA (lignes et points pleins) et sans (lignes pointillées et points vides) .....	199
Figure 185 : Courbe de traction de composites chargés à 20% de phénoplaste traités thermiquement ou non et compatibilisés par voie additive (PPgMA) .....	200
Figure 186 : Contrainte maximale en traction et résilience Charpy non entaillée de composites chargés 20% phénoplaste traités thermiquement ou non et compatibilisés par voie additive (PPgMA) .....	201
Figure 187 : Courbe de traction de composites incorporant 20% de phénoplastes, avec ou compatibilisation PPgMA par voie additive ou réactive .....	202
Figure 188 : Contrainte maximale et déformation à la contrainte maximale en traction de composites incorporant 20% de phénoplastes, avec ou compatibilisation PPgMA par voie additive ou réactive .....	202
Figure 189 : Résilience Charpy non entaillée des composites chargés à 20% de phénoplastes, avec compatibilisation PPgMA par voie additive ou réactive .....	202
Figure 190 : (a) Courbe de traction et (b) résilience Charpy non entaillé de composite à matrice PP chargé phénoplastes traités organo-silane ou non .....	203
Figure 191 : Diagramme radar des propriétés mécaniques (traction, flexion, choc Charpy) de composite à matrice PP chargé CaCO <sub>3</sub> , talc et phénoplastes de différentes granulométries, avec ou sans compatibilisant PPgMA .....	205
Figure 192 : Diagramme radar des propriétés mécaniques de composite à matrice PP chargé CaCO <sub>3</sub> , talc et phénoplastes traités organo-silane ou non .....	206
Figure 193 : Résilience Charpy non entaillée de composites à matrice PP chargés 20% talc et 20% phénoplastes ayant subis différents traitements .....	207
Figure 194 : Schéma de modélisation de l'essai de traction .....	211
Figure 195 : Illustration de la géométrie utilisée pour évaluer l'effet taux de charge .....	212
Figure 196 : Géométrie 2D utilisée pour modéliser l'effet de la taille des particules .....	212
Figure 197 : Relation entre nombre d'inclusions modélisées, surface spécifique et distance interparticulaire.....	213
Figure 198 : Exemple de schéma de création de microstructure aléatoire : (a) histogramme de distribution granulométrique demandée (noir) et générée (rouge) dans Digimat ; (b) VER généré dans Digimat ; (c) VER maillé .....	214
Figure 199 : Exemple de VER avec des distributions de taille d'inclusion (gauche : d <sub>50</sub> = 100 µm ; droite : d <sub>50</sub> = 50 µm) .....	215
Figure 200 : Illustration des distributions utilisées pour l'étude de l'effet de l'écart type .....	215
Figure 201 : Exemple de VER constitués de distribution de tailles d'inclusion avec différents écart-type (gauche : taille fixe ; centre : 0,2 * d <sub>50</sub> ; droite : 0,4 * d <sub>50</sub> ) .....	215
Figure 202 : Géométrie de VER incluant une interphase entre charge et matrice .....	217
Figure 203 : Courbe contrainte-déformation calculée numériquement pour un système (a) PC-PF et (b) PP-PF à différents taux de charge.....	218
Figure 204 : Module d'Young et contrainte à 3% de déformation déterminés numériquement pour des systèmes PC-PF et PP-PF .....	218
Figure 205 : Contrainte Von Mises (gauche) et plasticité cumulée (droite) dans un VER déformé à 6% .....	219
Figure 206 : Contrainte maximale dans la charge au cours de la déformation du VER pour des systèmes PC/PF (gauche) et PP/PF (droite) à différents taux de charge .....	220
Figure 207 : Déformation et contrainte macroscopiques atteintes dans le VER lors de la rupture théorique de la charge.....	220
Figure 208 : Courbe contrainte/déformation du VER pour des systèmes PC/PF avec 1, 4 ou 16 inclusions (taux de charge de 40%) .....	221
Figure 209 : Contrainte dans les VER pour 1% de déformation macroscopique (système PC/PF) .....	222
Figure 210 : Contrainte dans les VER pour 6% de déformation macroscopique (système PC/PF) .....	223
Figure 211 : Plasticité cumulée dans les VER pour 6% de déformation macroscopique (système PC/PF) .....	223
Figure 212 : Profil de déformation (gauche) et de contrainte (droite) le long de l'axe horizontal central des VER à 1% de déformation macroscopique .....	224
Figure 213 : Profil de déformation (gauche) et de contrainte (droite) le long de l'axe horizontal central des VER à 6% de déformation macroscopique .....	224

Figure 214 : Courbes contrainte Von Mises – déformation pour des distributions gaussiennes avec différents diamètres médians (10 $\mu\text{m}$ , 50 $\mu\text{m}$ et 100 $\mu\text{m}$ ) et un écart type constant.....	225
Figure 215 : Courbe contraintes Von Mises – Déformation pour des distributions gaussiennes avec différents écart types (nul, 0,2 moyenne, 0,4 moyenne) .....	226
Figure 216 : Etude de l'écart-type - Graphe de plasticité moyenne .....	226
Figure 217 : Etude de l'écart-type - Cartographie de plasticité cumulée.....	227
Figure 218 : Etude de l'écart-type - Graphe des pourcentages cumulés aux plus proches voisins .....	228
Figure 219 : Etude de l'écart-type - Graphe de la plasticité maximale .....	228
Figure 220 : Plasticité cumulée (gauche) et contrainte Von Mises (droite) à 2% (haut) et 6% (bas) de déformation du VER pour un système avec une interface décohésive .....	231
Figure 221 : Déformation dans l'axe de sollicitation (gauche) et contrainte Von Mises (droite) à 3% (haut) et 6% (bas) de déformation du VER pour un système avec une interphase souple.....	232
Figure 222 : Courbe contrainte-déformation macroscopique de VER PC-PF (40%) avec différents types d'interface/interphase .....	233
Figure 223 : Contrainte local maximale dans l'inclusion pour des VER (PC-PF) (40%) avec une interphase souple ou une interface continue (trait rouge : contrainte à la rupture des phénoplastes).....	233
Figure 224 : Analyse thermogravimétrique (gauche) et dérivé de la perte en masse (droite) de polypropylène et phénoplaste sous air et sous azote (10°C/min) .....	239
Figure 225 : Analyse thermogravimétrique de composites à matrice polypropylène chargés à différents taux de phénoplastes (gauche) et différentes granulométries (droite) sous air (10°C/min) .....	240
Figure 226 : Température de dégradation initiale, maximale et finale de composite à matrice polypropylène chargés à différents taux de phénoplastes et différentes granulométries (air, 10°C/min) .....	241
Figure 227 : Comparaison entre les courbes thermogravimétriques (air, 10°C/min) théoriques et expérimentales de composites chargés phénoplastes .....	241
Figure 228 : Analyse thermogravimétrique de composites à matrice polypropylène chargés à différents taux de phénoplastes (gauche) et différentes granulométries (droite) sous azote (10°C/min) .....	242
Figure 229 : Comparaison entre les courbes thermogravimétriques (azote, 10°C/min) théoriques et expérimentales de composites chargés phénoplastes .....	242
Figure 230 : Mesure de temps d'induction d'oxydation (OIT) par DSC du polypropylène à trois températures (le temps 0 minute correspondant au passage à l'atmosphère oxydante) .....	243
Figure 231 : Temps d'induction d'oxydation à 200°C de polypropylène chargé phénoplaste en fonction du taux de charge (gauche) et du diamètre médian des particules (droite) .....	244
Figure 232 : Schéma du principe de stabilisation de radicaux oxydant par un phénol substitué .....	244
Figure 233 : Courbes d'essais au calorimètre à cône (50kW/m <sup>2</sup> ) de polypropylène et de composites chargés à différents taux de phénoplastes .....	246
Figure 234 : Evolution du THR et de l'EHC lors d'essais au cône calorimètre (50kW/m <sup>2</sup> ) de composites PP+PF .....	246
Figure 235 : Photographie de résidus après essai au cône calorimètre d'un composite chargé à 20% (gauche) et 30% (droite) de phénoplastes.....	247
Figure 236 : Observation au MEBE du char d'un composite chargé à 30% de phénoplaste après essai au cône (a et b : surface externe ; c et d : surface interne) .....	248
Figure 237 : Courbes d'essais au calorimètre à cône (50kW/m <sup>2</sup> ) de composites chargés à 40% de phénoplastes de différentes granulométries (gauche) et à 40% de différents types de charge (droite) .....	249
Figure 238 : Observation MEBE d'une surface cryofaçonée d'un composite PP+30%APP .....	252
Figure 239 : Observation MEBE d'une surface cryofaçonée d'un composite PP+10%PF+20%APP .....	253
Figure 240 : Courbe d'essai de flexion sur composite à matrice PP chargé phénoplaste ou APP .....	254
Figure 241 : Courbe d'essai de flexion (gauche) et résilience (droite) de composite à matrice PP chargé phénoplaste et/ou APP.....	255
Figure 242 : Mesure de temps d'induction d'oxydation (OIT) par DSC de polypropylène chargé APP à 200°C (le temps 0 minutes correspondant au passage à l'atmosphère oxydante) .....	256
Figure 243 : Temps d'induction d'oxydation de composites ternaires PP/PF/APP chargé à 30% avec différents ratio PF/APP .....	256
Figure 244 : Analyse thermogravimétrique à 10°C/min sous azote de polypropylène chargé APP .....	257

Figure 245 : Analyse thermogravimétrique à 10°C/min sous azote de polypropylène chargé PF et APP a différents ratio (taux de charge total de 30%) .....	258
Figure 246 : Résidu à 1100°C sous azote de composite ternaire PP/PF/APP (taux de charge global de 30%).....	258
Figure 247 : Analyse thermogravimétrique à 10°C/min sous air de polypropylène chargé PF et APP a différents ratio (taux de charge total de 30%) .....	259
Figure 248 : Courbes d'essais au calorimètre à cône (50kW/m <sup>2</sup> ) de polypropylène et de composites chargés à différents taux d'APP .....	260
Figure 249 : Evolution de l'EHC de composite PP+APP lors d'un essai au cône calorimètre (50kW/m <sup>2</sup> ) ..	260
Figure 250 : Photographie (gauche) et image MEBE (droite) du résidu après essai au cône calorimètre d'un composite PP+30%APP .....	261
Figure 251 : Spectre infrarouge (ATR, 64 scan, 2 cm <sup>-1</sup> ) du résidu après essai au cône calorimètre de composite PP/APP et PP/PF .....	262
Figure 252 : Courbes d'essais au calorimètre à cône (50kW/m <sup>2</sup> ) de composites ternaires avec différents ratio PF/APP .....	263
Figure 253 : Débit calorifique maximum (peak HRR) et chaleur totale dégagée (THR) durant des essais au cône calorimètre (50 kW) sur des composites avec différents ratios PF/APP .....	264
Figure 254 : Photographies du résidu après essai au cône calorimètre d'échantillons de composite ....	265
Figure 255 : Image MEBE (a) des faces externes (haut) et internes (bas) du char d'un composite PP+10%PF+20%APP ; (b) et (c) : de la face externe du char d'un composite PP+10%PF+20%APP ; (d) et (e) : de la face intérieure du char d'un composite PP+10%PF+20%APP ; (f) : de la face intérieure du char d'un composite PP+20%PF+20%APP .....	266
Figure 256 : Spectre infrarouge (ATR, 64 scan, 2 cm <sup>-1</sup> ) du résidu après essai au cône calorimètre de composite ternaire PP/PF/APP .....	268
Figure 257 : Courbe de de composites à matrice ABS-PC chargés phénoplaste .....	288
Figure 258 : Déformation à la rupture en traction de composites à matrice ABS-PC chargés bakélite ..	288
Figure 259 : Module d'Young des composites à matrice ABS-PC chargé bakélite.....	288
Figure 260 : Contrainte maximale des composites à matrice ABS-PC chargé bakélite.....	288
Figure 261 : Résistance au choc Charpy de composites à matrice ABS-PC chargés bakélite.....	289
Figure 262 : Image MEBE de faciès de rupture d'éprouvettes après essai de traction .....	290
Figure 263 : Illustration de l'amino-méthylation de la lignine (catalyse acide ou basique) .....	293
Figure 264 : Spectre IRTF de poudre de phénoplaste traitée par aminométhylation .....	294
Figure 265 : Pyrogramme de phénoplaste traité par aminométhylation, (a) :180°C, (b) : 450°C, (c) : 600°C, (d) : 900°C .....	295
Figure 266 : Courbe de traction (gauche) et propriétés en traction (droite) de composites matrices PP chargés à 20% de phénoplaste traité par amino-méthylation ou non .....	296
Figure 267 : Illustration de l'hydroxyméthylation d'un phénol.....	296
Figure 268 : Spectre infrarouge d'un phénoplaste traité par hydroxyméthylation.....	297
Figure 269 : Courbe de traction (gauche) et propriétés en traction (droite) de composites matrices PP chargés à 20% de phénoplaste traité par hydroxyméthylation ou non .....	298



---

---

# Liste des tableaux

---

Tableau 1 : Résumé de la nomenclature des résines phénoliques à mouler définie par la norme 14526-3 [3] .....	13
Tableau 2 : Nomenclature de résines phénoliques à mouler définie par la norme ISO 800 [11] .....	13
Tableau 3 : Charges contenues dans certains grades de phénoplastes définis par la norme DIN 7708 [10] .....	13
Tableau 4 : Correspondance des dénominations des phénoplastes entre les normes ISO 14526, ISO 800 et DIN 7708 [3].....	14
Tableau 5 : Propriétés mécaniques (valeurs indicatives) de phénoplastes contenant différentes charges (valeurs basses – valeurs hautes) [2] .....	14
Tableau 6 : Applications des résines phénoliques et répartition de l'utilisation aux USA et en Allemagne [3] .....	18
Tableau 7 : Propriétés mécaniques de composite à matrice phénolique incorporant de particules de bakélite broyées [32] .....	26
Tableau 8 : Propriétés en traction de polypropylène avec différents taux de cristallinité Xc (Novolen 1300L : PP faiblement isotactique, Eltex P HCS 580 : PP fortement isotactique)[62] .....	34
Tableau 9 : Energie de dissociation de différentes liaisons chimiques [105] .....	53
Tableau 10 : Propriétés du PP Sabic 576P [136] .....	79
Tableau 11 : Propriétés de l'ABS-PC Bayblend T85XF [137].....	79
Tableau 12 : Dimensions caractéristiques du carbonate de calcium mesurées par diffraction laser .....	80
Tableau 13 : Dimensions caractéristiques du talc utilisé mesurées par diffraction laser .....	81
Tableau 14 : Profils de température le long du fourreau utilisés pour le compoundage par extrusion bi-vis du polypropylène et de l'ABS-PC.....	84
Tableau 15 : Débits massiques de composants (matrice, charges/additifs) utilisés lors du compoundage et fractions volumique/massique correspondantes .....	84
Tableau 16 : Critère de classement de réaction au feu UL94 .....	105
Tableau 17 : Identification des charges minérales présentes dans les formulations de phénoplastes.....	119
Tableau 18 : Diamètre médian et fraction d'aire totale des distributions gaussiennes unitaires utilisées pour modéliser les granulométries tamisées de phénoplastes .....	132
Tableau 19 : Dimensions caractéristiques des fractions tamisées entre 0 et 200 µm (granulomètre laser) .....	138
Tableau 20 : Formulations de micro-composite PP/PF réalisés avec les phénoplastes micronisés à coupe granulométrique supérieure .....	143
Tableau 21 : Paramètres utilisés pour modéliser la résilience Charpy non entaillée de composite en fonction du diamètre médian des charges .....	160
Tableau 22 : Identification des liaisons et des environnements chimiques du carbone dans les spectres IRTF et <sup>13</sup> C RMN de poudre phénoplaste .....	174
Tableau 23 : Traitements thermiques réalisés sur poudres phénoplastes (vert : traitements ayant été exploités ; rouge : inflammation des échantillons ; * : barreaux traités pour essais mécaniques) .....	178
Tableau 24 : Condition de greffage de l'APTES sur les charges phénoplastes .....	179
Tableau 25 : Condition de greffage du PPgMA sur les charges phénoplastes .....	179
Tableau 26 : Quantification par XPS des différents types de carbones en surface d'échantillons de phénoplastes traités thermiquement ou non.....	181
Tableau 27 : Pourcentage atomique de carbones et d'azote avec différents environnements atomiques avant et après traitement APTES (mesure XPS) .....	184

Tableau 28 : Propriétés mécaniques en traction et choc Charpy de composites à matrices PP chargés phénoplastes et compatibilisés avec 3 types de PPgMA (3%).....	192
Tableau 29 : Propriétés mécaniques en traction et choc Charpy de PP additivés avec 3 types de PPgMA (3%) .....	193
Tableau 30 : Tailles d'inclusions utilisées et fractions correspondantes .....	212
Tableau 31 : Paramètres de modélisation de VER utilisés dans Digimat.....	216
Tableau 32 : Paramètres utilisés dans la zone cohésive Crisfield.....	216
Tableau 33 : Paramètres utilisés pour modéliser le comportement des différentes phases.....	217
Tableau 34 : Calcul de la surface spécifique des modèles .....	227
Tableau 35 : Valeurs caractéristiques de composites PP+PF mesurées au cône calorimètre (50kW/m <sup>2</sup> )	249
Tableau 36 : Caractéristique en flexion et en choc Charpy de composite à matrice PP chargé phénoplaste ou APP .....	254
Tableau 37 : Caractéristiques en flexion et au choc Charpy de composite à matrice PP chargé phénoplaste et/ou APP.....	255
Tableau 38 : Composition chimique mesurée par EDX d'APP et du résidu après essai au cône calorimètre d'un composite PP+40%APP .....	262
Tableau 39 : Temps total d'ignition et résidu après essai au cône calorimètre de composites avec différents ratios PF/APP.....	264
Tableau 40 : Analyse EDX de char de composite PP/PF/APP soumis à un essai au cône calorimètre ....	268
Tableau 41 : Résultat d'essai type UL94 sur matériaux composites à matrice PP chargé phénoplaste et/ou APP (B : combustion complète, non classement ; B/V2 : classement intermédiaire, plus d'essais requis pour statuer ; cellule bleue : taux globale de charge de 30% <sub>m</sub> , cellule rouge : taux globale de 40% <sub>m</sub> ) .....	268
Tableau 42 : Propriétés au feu de composite ternaire PP/PF/APP .....	269
Tableau 43 : Protocole d'amino-méthylation sur phénoplaste .....	294
Tableau 44 : Protocole d'hydroxy-méthylation sur phénoplaste .....	297

---

---

# Publications et communications scientifiques

---

## Publication dans des revues à comités de lecture

F. Bernardeau, D. Perrin, A.-S. Caro, J.-C. Benezet, P. Ienny, **Development of a recycling solution for waste thermoset material: waste source study, comminution scheme and filler characterization**, accepté dans *Journal of Material Cycles and Waste management* (2017).

F. Bernardeau, D. Perrin, A.-S. Caro, J.-C. Benezet, P. Ienny, **Valorization of waste thermoset material as a filler in thermoplastic: mechanical properties of PMC waste filled PP composites**, accepté dans *Journal of Applied Polymer Science* (2017).

## Communications à des congrès internationaux

F. Bernardeau, D. Perrin, A.-S. Caro, J.-C. Benezet, P. Ienny, **Phenolic molding compounds: newest recycling solution for the oldest synthetic plastic**, *Eurofillers Polymer Blends*, Montpellier, France, 26-30 avril 2015 (communication par poster)

F. Bernardeau, D. Perrin, A.-S. Caro, J.-C. Benezet, P. Ienny, **Recycling of phenolic molding compounds as filler in particulate composite**, *17<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials*, Munich, Allemagne, 26-30 juin 2016 (communication orale)

F. Bernardeau, D. Perrin, A.-S. Caro, J.-C. Benezet, P. Ienny, **Surface modification of bakelite particles: enhancement of their performance as a filler**, *32<sup>nd</sup> International Conference of the POLYMER PROCESSING SOCIETY*, Lyon, France, 25-29 juillet 2016 (communication orale)



# Introduction

---

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'un projet visant à valoriser les matières plastiques phénoplastes (Bakelite®) issues de compteurs électriques en fin de vie, de la société ENEDIS. La société APR2, spécialisée dans le démantèlement de DEEE et la séparation des plastiques en mélange, est également partenaire du projet.

La principale problématique liée à la valorisation matière des phénoplastes, et des plastiques thermodurcissables en général, tient à leur nature infusible, qui limite les possibilités de re-mise en forme, en fin de vie. A l'initiative de ce projet, une solution de valorisation matière contournant le problème d'infusibilité a été proposée. Cette thèse constitue un développement de cette idée.

La solution dont il est question consiste en une utilisation des « déchets » phénoplastes sous forme micronisée en tant que charge fonctionnelle dans une matrice thermoplastique. Par charge fonctionnelle, il est entendu que cette charge phénoplaste doit améliorer les propriétés de la matrice et apporter de nouvelles fonctions. Initialement, des améliorations en termes de propriétés mécaniques et de comportement thermique/au feu étaient visées.

Les contraintes de développement de cette solution ne sont pas liées à un cahier des charges technique strict. En revanche, un triple objectif de viabilité technique, environnemental et économique était visé. Cela signifie d'une part que le matériau développé incorporant des charges fonctionnelles phénoplastes doit avoir des propriétés suffisantes pour être commercialisées et concurrencer des matières existantes (vierges, recyclées, etc.). D'autre part, la solution de valorisation doit avoir un impact environnemental globalement positif (ce qui peut être évalué via l'impact énergétique des étapes des procédés, la toxicité et les risques liés aux produits utilisés, la recyclabilité finale de matériaux développés, etc.). Finalement, la solution doit être viable économiquement, le coût global du procédé ne doit pas excéder la valeur attendue du matériau sur le marché (qui dépend des propriétés et fonctionnalités atteintes).

Ainsi, une certaine latitude en termes d'exploration et de développement de formulations est permise, afin de proposer différents scénarios possibles. Au sein de ces scénarios, les étapes, la complexité et finalement le coût des procédés sont reliés aux propriétés fonctionnelles accessibles via ceux-ci.

Différentes étapes du procédé et caractéristiques des matériaux développés ont été étudiées et optimisées au cours de cette thèse. La première étape est le tri des matières phénoplastes (présentes dans le gisement), ainsi que le développement

d'un schéma de comminution. La seconde est le choix d'une matrice appropriée, et le développement de microstructure permettant d'optimiser les propriétés mécaniques du matériau. Cette étape est directement liée à la précédente, la microstructure dérivant partiellement de la granulométrie de la charge utilisée. L'amélioration de l'interface charge/matrice via différents procédés est également étudiée en lien avec les propriétés mécaniques. Les matériaux caractérisés ont été modélisés par éléments finis. Finalement, les possibilités de modulation des propriétés thermiques des matériaux développés, via les paramètres de formulations, et les additifs utilisés, sont établies.

En première partie, des éléments tirés de la littérature scientifique sont synthétisés. La chimie, les formulations, les propriétés et applications des phénoplastes sont présentées dans un premier temps. Le devenir potentiel en fin de vie de ces matières est approfondi au travers des différentes solutions proposées dans la littérature, ainsi que les limitations de ces méthodes. Dans un second temps, les différents aspects des mélanges multiphasés à matrice polymère – structure, propriétés – sont présentés afin d'identifier les manques de connaissances existants dans la littérature, et de déterminer les voies d'optimisation de tels matériaux applicables à des composites chargés phénoplastes. Enfin, des éléments liés à la comminution sont introduits, en particulier celle des plastiques.

En deuxième partie, les matériaux et méthodes utilisés dans ce travail sont présentés.

La partie 3 relate le travail de préparation spécifique des charges phénoplastes réalisé au cours de cette thèse. En effet, la « matière première » est un gisement de compteurs ERDF en mélange, comprenant de nombreux modèles et différents matériaux. Une étude de ce gisement est donc réalisée, afin d'identifier les matières phénoplastes et de proposer des schémas d'extraction de celle-ci. Des schémas de comminution sont ensuite détaillés, permettant un contrôle de la taille et de la distribution des particules de charges phénoplastes.

En quatrième partie, l'effet de l'incorporation des charges phénoplastes sur les propriétés mécaniques de matrice polypropylène est caractérisé. Les possibilités de modulations de celle-ci via le contrôle de la granulométrie utilisée sont introduites, et comparées avec les propriétés mécaniques de composites chargés minérales ( $\text{CaCO}_3$  et talc). Une étude des phénomènes d'endommagement lors des sollicitations mécaniques permet de mettre en avant les voies d'améliorations potentielles de performances mécaniques de ces matériaux, développée en partie 5.

Dans celle-ci, différentes techniques pour améliorer l'adhésion interfaciale entre charges phénoplastes et matrice polypropylène sont explorées. Elles se basent toutes sur l'utilisation d'un additif polypropylène greffé anhydride maléique, permettant d'introduire une composante polaire dans la matrice initialement apolaire. Il est évalué aussi bien en voie additive que réactive, ainsi qu'en complément de traitement chimique (silanisation) et physique (traitement ionisant et thermique).

Différentes méthodes numériques ont été mises en œuvre dans la partie suivante pour modéliser le comportement mécanique des composites particulaires. Ces méthodes par éléments finis, basées sur la modélisation d'un volume élémentaire représentatif de matière, ont été utilisées pour tenter d'expliquer certains résultats expérimentaux, en faisant le lien entre propriétés microstructurales (tailles de particules, granulométrie, état de dispersion, propriétés interfaciales) et propriétés mécaniques en traction.

Finalement, le comportement en température et la réaction au feu des composites incorporant les charges phénoplastes sont investigués. Les possibilités de synergies de ces charges avec d'autres agents retardateurs de flamme sont étudiées.



# Chapitre I - Contexte et synthèse bibliographique

---

Dans cette partie, différentes informations tirées de la littérature sont présentées. Dans un premier temps, les phénoplastes sont étudiés. En effet, l'objet du travail de thèse consiste à développer une voie de valorisation en fin de vie de ces matières. Il paraît donc important de comprendre de quoi il s'agit. Différents aspects sont abordés, comme leur méthode de synthèse, permettant de comprendre leur structure chimique, ainsi que les formulations existantes en lien avec leur propriétés et applications. Enfin, les différentes solutions de valorisation développée à ce jour sont présentées. Leurs faiblesses sont mises en avant afin d'expliquer le travail réalisé et présenté dans ce manuscrit.

Dans la deuxième partie, les mélanges multiphasés à matrice polymère sont étudiés. Les relations entre structure et propriétés (mécaniques, thermiques) de composites particuliers conventionnels sont détaillés dans cette partie. Le but principal est de déterminer les compositions et les paramètres microstructuraux permettant d'optimiser ces propriétés.

La microstructure des matériaux composites ayant un impact important sur certaines de leurs propriétés, la granulométrie des charges phénoplastes apparaît comme un paramètre à maîtriser. Ainsi, la troisième partie présente différents aspects de la comminution, en particulier des matières plastiques, permettant le contrôle de la granulométrie d'un produit broyé. Le but est d'identifier les moyens de comminution adaptés et de définir les paramètres importants des produits micronisés.



## **I.1. Phénoplastes : synthèse, formulation et fin de vie**

Les résines phénoliques sont les premiers plastiques synthétiques à avoir été produits et utilisés à échelle industrielle. Elles sont principalement synthétisées par condensation du phénol et du formaldéhyde (d'où l'appellation « résine phénol-formaldéhyde », ou PF). La première résine phénolique commercialisée portait le nom de « Bakélite™ ». Ce nom est passé dans le langage commun pour désigner ce type de matériau. Il s'agit cependant toujours d'une marque déposée (propriété du groupe Momentive [1]).

La fabrication d'un objet en résine phénolique se déroule en plusieurs étapes. La première est la condensation du phénol et du formaldéhyde, qui permet d'obtenir un pré-polymère (composé de molécules intermédiaires et d'oligomères). Ce pré-polymère peut ensuite être compoundé, c'est-à-dire mélangé avec différentes charges et additifs pour en modifier les propriétés. A ce stade, le pré-polymère est toujours soluble dans certain solvant et demeure thermo-fusible. Pour obtenir un produit fini, une étape de mise en forme et de durcissement sous l'action de la chaleur ou d'un catalyseur est réalisée. Après cela, la résine phénolique ne peut plus être plastifiée et retransformée sous l'action de la chaleur et de force mécanique. L'objet fini acquiert des propriétés (mécaniques, thermiques, électriques, etc.) très différentes selon les paramètres utilisés durant ces étapes.

### **I.1.i. Synthèse des résines phénoliques**

#### *I.1.i.a. Résols et novolaques*

Selon les conditions dans lesquelles se déroule la synthèse du pré-polymère (ratio Phénol/Formaldéhyde, pH, température), plusieurs scénarii de condensation aboutissant à des produits différents peuvent se produire. Deux voies de condensations sont principalement utilisées industriellement : la condensation en excès de formaldéhyde sous catalyse basique, qui conduit à la formation d'un pré-polymère appelé « résol », et la condensation en excès de phénol sous catalyse acide, qui produit un pré-polymère nommé « novolaque » [2].

Les résols sont des résines dites à une étape. En effet, la condensation est interrompue en cours de réaction avant d'atteindre le point de gel. La résine ainsi commercialisée peut être durcie par chauffage ou par ajout d'un catalyseur acide. Les conditions typiques de formation d'un résol sont un ratio de 1,1 à 1,5 moles de formaldéhyde pour 1 mole de phénol et un pH basique (utilisation de catalyseur comme l'ammoniaque, le carbonate de sodium ou l'hydroxyde de sodium,  $\text{pH} > 8$ ) [2]. Sous ces conditions, le formaldéhyde réagit avec un carbone ortho ou para du cycle du phénol pour former un groupe hydroxyméthylène (réaction Lederer-Manasse) (Figure 1) [3].

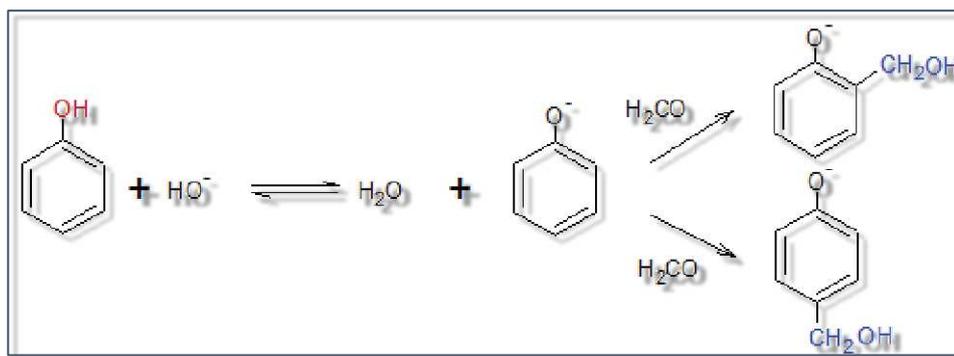


Figure 1 : Réaction d'addition d'un groupe hydroxyméthylène à un phénol sous catalyse basique

En dessous de 60°C, cette réaction est quasiment la seule à se produire, conduisant à la formation d'hydroxyméthylène phénol, de di-hydroxyméthylène phénol et de tri-hydroxyméthylène phénol (Figure 2) [3].

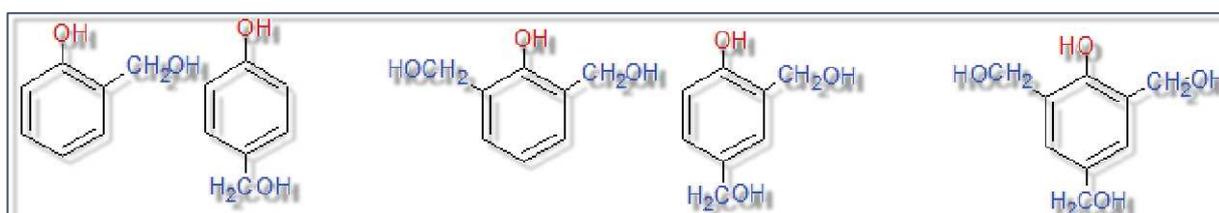


Figure 2 : Différents états de substitution des hydrogènes aromatiques par des groupes hydroxyméthylènes sur un phénol

Pour des températures de réaction supérieures à 60°C (et typiquement inférieures à 100°C), des condensations d'hydroxyméthylène phénol avec des phénols ou en présence d'autres hydroxyméthylène phénols ont lieu, conduisant à la formation de dimères, trimères et d'oligomères constitués de phénols liés par des ponts méthylène ou éther en position ortho-ortho ou ortho-para (Figure 3).

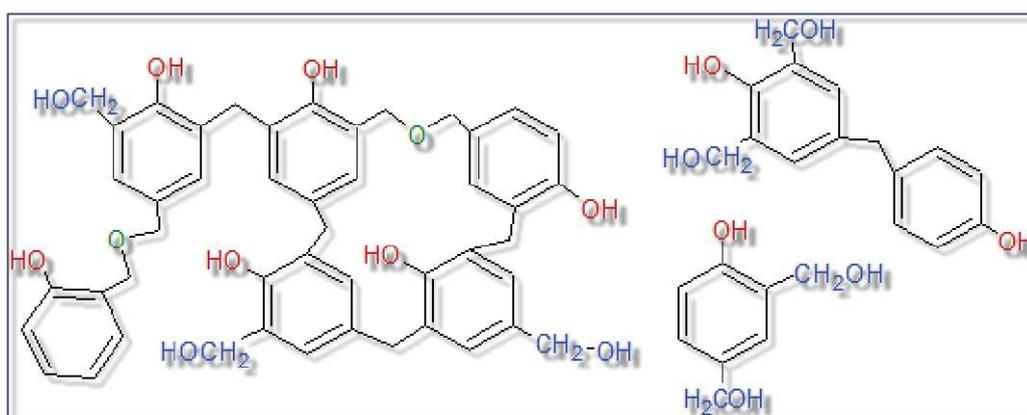


Figure 3 : Illustration de dimer et d'oligomère formés lors de la condensation d'un résol

La cinétique d'addition de formaldéhyde au phénol en milieu basique est plus rapide que la condensation des phénols, conduisant à la formation de nombreux hydroxyméthylène phénols. Du fait de cette structure réactive, ce pré-polymère a une durée de vie relativement courte (< 1 an) [4]. Il est généralement commercialisé sous forme liquide (résines aqueuses ou solutions alcooliques, avec des masses moléculaires entre 125 et 150 g/mol) ou solide (masse moléculaire supérieure à 1000 g/mol) [5].

Les novolacs sont des résines à deux étapes. Contrairement aux résols, la condensation du phénol et du formaldéhyde n'est pas stoppée en cours de réaction mais va jusqu'au bout, sans pour autant conduire à un réseau réticulé et au gel du polymère. Pour ce faire, le phénol est introduit en excès par rapport au formaldéhyde avec un rapport de 1:0,8 [2]. Ce déficit empêche la formation de ponts trop nombreux conduisant à l'apparition d'un réseau tridimensionnel. Une catalyse acide (acide sulfurique, oxalique, hydrochlorique, ou formique) avec un pH inférieur à 4 est utilisée, ce qui tend à accélérer les réactions de condensation par rapport aux réactions d'additions [2], conduisant à la formation de dimères comme le bisphénol F et d'eau [3], puis rapidement à des oligomères de masses moléculaires plus importantes (Figure 4).

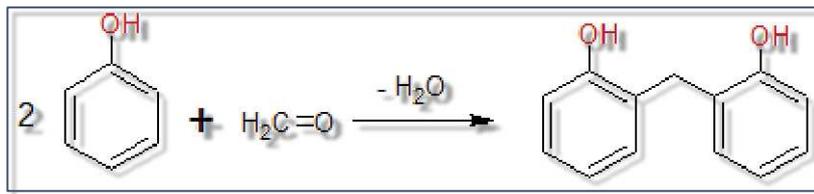


Figure 4 : Réaction de formation d'un novolac

#### *1.1.i.b. Production industrielle de résines phénoliques*

De par le statut de premier plastique synthétique, les résines phénoliques ont été un temps le plastique le plus utilisé dans le monde. Avec le développement de nouvelles résines thermoplastiques, leur part d'utilisation sur le marché a cependant considérablement diminué. Cependant, elles constituent toujours pour certaines applications une classe de matériaux recherchée du fait de leurs propriétés spécifiques et de leur prix intéressant.

En 2013, la production mondiale de plastique était d'environ 299 millions de tonnes, dont 57 Mt en Europe [6]. Parmi ces plastiques, la part de résines thermodurcissables, dont font partie les résines phénoliques, est estimée à 20% [3].

Plusieurs types de résines thermodurcissables sont utilisés dans l'industrie. Les principales sont les résines amino-formaldéhydes (de type mélamine MF ou urée-formaldéhyde UF), les résines phénol-formaldéhydes (PF), les résines polyesters insaturées (UP), les résines époxy (EP) et les résines à base de furanes (FF), qui représentent 65% de la production totale [3]. Les résines phénol-formaldéhydes représentent 22% du total (Figure 5).

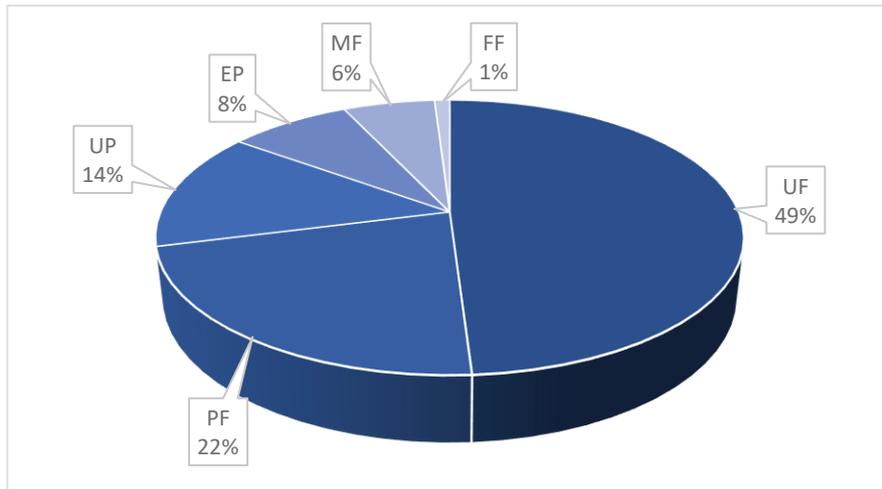


Figure 5 : Répartition de la production de thermodurcissables par type de résines [3]

D'après ces chiffres, la production mondiale de résines phénoliques peut être estimée à plus de 8 millions de tonnes par an. Elle est répartie parmi plusieurs producteurs, les plus importants étant [7] :

- Momentive Specialty Chemicals Inc. (U.S.A.)
- Sumitomo Bakelite Co. (Japon)
- BASF (Allemagne)
- SI Group (U.S.A.)
- Kolon Industries (Corée)
- et d'autres : DPCL (Inde), Fenolit (Slovénie), UCP Chemicals (Autriche), Dynea, etc. [8]

Bien que de nombreux producteurs de résines phénoliques aient existé en France par le passé, il ne semble pas en subsister à l'heure actuelle [9]. Il faut cependant séparer l'activité de production de résines phénoliques (activité de chimie), qui génère des matières premières intermédiaires, et l'activité de transformateur, qui génère des produits finis en phénoplastes thermodurcis à partir de ces matières premières (et des déchets de production). Cette deuxième activité est à priori toujours présente en France. Pour s'en rendre compte, il faut étudier les différentes applications ci-dessous de ces résines phénoliques.

### *1.1.i.c. Réticulation des résines phénoliques*

Selon le type de pré-polymère considéré, les mécanismes de réticulation diffèrent. Comme expliqué précédemment, il n'est pas forcément nécessaire d'ajouter un additif à un résol pour effectuer sa réticulation. La condensation des hydroxyméthylènes jusqu'à formation d'un réseau réticulé complet peut s'effectuer uniquement sous l'action de la chaleur. La réaction d'un hydroxyméthylène phénol avec un carbone d'un phénol va produire un pont méthylène entre les deux molécules avec dégagement d'eau ((1) dans Figure 6), la réaction de deux hydroxyméthylènes peut également produire un pont méthylène avec dégagement d'une molécule de formaldéhyde, pouvant réagir à nouveau. Finalement, les ponts

éthers peuvent être réduits en pont méthylènes avec dégagement de formaldéhyde ((2) dans Figure 6).

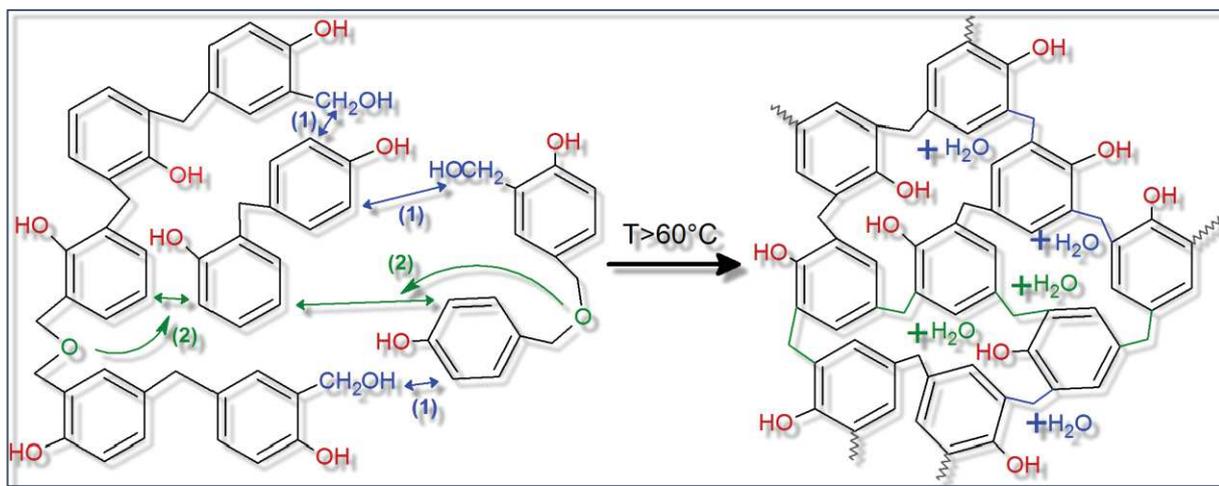


Figure 6 : Illustration de réactions de réticulation sous l'action de la chaleur d'un résol

Par cette voie, de grandes quantités d'eau sont dégagées, conduisant à un produit durci poreux et fragile. Pour remédier à cela, le durcissement est effectué sous pression (brevet « heat and pressure » de Leo Baekeland [5]).

Dans le cas des résines novolaques, l'action de la chaleur ou de la pression n'induit pas de réticulation du fait de l'absence de groupes réactifs dans le pré-polymère. Un agent durcisseur est généralement ajouté à la poudre broyée. Le durcisseur le plus couramment utilisé est l'héxaméthylènetetramine (HMTA ou hexa) [5].

Lors du chauffage, l'HMTA se dégrade et permet la réticulation du pré-polymère par formation de ponts méthylènes et dégagement d'ammoniaque [3].

## I.1.ii. Formulation et propriétés

### I.1.ii.a. *Formulation des phénoplastes*

Les résines phénoliques sont relativement fragiles (mécaniquement), des charges sont donc très souvent utilisées pour améliorer leurs propriétés mécaniques, faciliter la transformation, leur conférer des propriétés supplémentaires, ou réduire le coût [2]. Dans cette partie, les liens entre formulation de résine phénoplaste et propriétés et usages sont établis.

La charge organique la plus couramment utilisée est la farine de bois. Elle permet de réduire le coût de la formulation du fait de son faible prix [2]. Des espèces tendres sont utilisées, comme le pin, l'épicéa, le peuplier ou le tilleul [10]. Elle confère une belle apparence au composite (type bois), améliore sa résistance thermique et sa résistance à la traction. Elle confère cependant une résistance aux chocs faible [2]. Elle représentait initialement 75% des charges utilisées dans les résines phénoliques [5]. Pour améliorer la résistance aux chocs, de la cellulose est généralement utilisée. Des fibres végétales, comme des fibres de sisal, peuvent également être utilisées. Elles

permettent en outre d'obtenir des surfaces rugueuses et antidérapantes, qui peuvent être recherchées dans certaines applications. Des fibres synthétiques techniques peuvent être utilisées pour améliorer le module et la résistance à la traction, tout en augmentant la résistance à l'impact. Le papier (cellulose) est souvent utilisé pour améliorer l'isolation électrique de la résine dans les applications comme isolant de cartes électroniques.

Des charges minérales sont également utilisées. Les poudres minérales sont généralement utilisées à différents taux pour réduire le retrait durant le durcissement, augmenter la rigidité du composite et sa résistance en compression, augmenter sa résistance thermique, améliorer sa résistance au feu et ses propriétés électriques, et finalement modifier sa rhéologie et diminuer son coût [10]. Par exemple, le mica est typiquement utilisé pour améliorer la résistance électrique des phénoplastes [2]. Les argiles sont utilisées pour améliorer la résistance thermique et chimique [2]. La silice est utilisée pour améliorer les propriétés électriques et thermiques, diminuer le retrait et limiter les fissures. Le talc permet d'augmenter la rigidité, d'améliorer la résistance au fluage et à la température.

Pour les applications les plus techniques, des formulations renforcées par des fibres sont utilisées. Les fibres de verre permettent d'améliorer la résistance à l'impact, à la chaleur, et l'isolation électrique [2]. Des fibres de graphite ou de carbone sont utilisées pour obtenir des propriétés mécaniques encore supérieures.

De façon générale, la grande variété de formulations de phénoplastes a conduit à l'adoption de normes définissant la nomination des différents grades. Ils en existent plusieurs, les principales étant l'ISO 14526-3 (la plus récente), l'ISO 800 et la DIN 7708. La norme ISO 14526-3 définit le composé par les charges qu'il contient, avec une première lettre pour le type de charge (bois, carbonate de calcium, etc.), une deuxième lettre pour la forme de la charge (fibre, poudre, etc.), un chiffre définissant la fourchette de taux de charge (par exemple 10 pour un taux de charge entre 7,5 % et 12,5 %, 15 pour un taux de charge entre 12,5 % et 17,5 %), et une lettre correspondant à une propriété spéciale (A pour sans ammoniacque, E pour propriétés électriques améliorées, etc.) (Tableau 1).

Nomenclature : 1 2 3 4 (exemple : GF10FR, WF30A, etc.)							
1 : Nature		2 : Forme		3 : Pourcentage		4 : Propriétés spéciales	
<b>C</b>	Carbone	<b>C</b>	Copeaux	<b>5</b>	< 7,5 %	<b>A</b>	Sans ammoniacque
<b>D</b>	ATH	<b>D</b>	Poudre/farine	<b>10</b>	7,5 % < 12,5 %	<b>E</b>	Propriétés électriques
<b>G</b>	Verre	<b>F</b>	Fibre	<b>15</b>	12,5 % < 17,5 %	<b>FR</b>	Retardateur de flamme
<b>K</b>	CaCO <sub>3</sub>	<b>G</b>	Broyé	<b>20</b>	17,5 % < 22,5 %	<b>N</b>	Contact alimentaire
<b>L</b>	Cellulose	<b>S</b>	Flocons, morceaux	<b>25</b>	22,5 % < 27,5 %	<b>M</b>	Propriétés mécaniques
<b>M</b>	Minéral			<b>30</b>	27,5 % < 32,5 %	<b>R</b>	Contient du recyclé
<b>P</b>	Mica			<b>35</b>	32,5 % < 37,5%	<b>T</b>	Résistance thermique
<b>S</b>	Synthétique, organique			<b>Etc.</b>			
<b>W</b>	Bois						

Tableau 1 : Résumé de la nomenclature des résines phénoliques à mouler définie par la norme 14526-3 [3]

La norme ISO 800 définit le composé par un chiffre correspondant au type de résine (PF 1 pour un résole et PF 2 pour un novolaque), par une lettre correspondant à ses propriétés et ses charges (A pour les grades généraux renforcés à la farine de bois, etc.), et un chiffre correspondant à des propriétés spéciales (Tableau 2).

Nom	PF1A1	PF2A2	PF2D1	PF2D4	PF2E1
<b>Usage et charges</b>	Usage général, sans ammoniacque, farine de bois	Usage général, propriétés électriques améliorées, farine de bois	Bonne résistance à l'impact, fibre de cellulose	Excellente résistance à l'impact, fibre de cellulose	Excellentes propriétés électriques, poudre de mica

Tableau 2 : Nomenclature de résines phénoliques à mouler définie par la norme ISO 800 [11]

La norme DIN 7708 définit les grades par des chiffres (13, 31, 51, etc.) (Tableau 3).

Grade	Charge majoritaire
11	Poudre minérale
13	Mica
16	Amiante
31	Farine de bois
51	Cellulose
71	Textile

Tableau 3 : Charges contenues dans certains grades de phénoplastes définis par la norme DIN 7708 [10]

Des correspondances entre ces dénominations existent (Tableau 4).

<b>Norme</b>	ISO 14526-3	WD30MD20 ou WD40MD10	PF40	LF20MD25
	ISO 800	PF 2 A1	PF 2 C3	PF 2 D2
	DIN 7708	31	13	51
Spécificités, charges	Résine novolaque, 27,5 % - 42,5 % farine de bois, 7,5 %- 22,5 % de poudre minéral		Résine novolaque, 40-60 % de mica	Résine novolaque, ~20 % de fibre de cellulose, ~25 % de poudre minérale

*Tableau 4 : Correspondance des dénominations des phénoplastes entre les normes ISO 14526, ISO 800 et DIN 7708 [3]*

Au-delà des grades normalisés pour certaines applications comme ceux de la norme DIN 7708, les producteurs développent des grades spéciaux pour chaque application. Ainsi, pour toutes applications confondues, un producteur de phénoplastes comme Momentive propose plus d'une trentaine de grades différents.

### *1.1.ii.b. Propriétés mécaniques : influence des charges*

Les résines phénoliques pures possèdent des propriétés mécaniques (rigidité, résistance, résilience) faibles, ce qui limite leurs utilisations potentielles. De nombreuses charges sont utilisées pour modifier leurs propriétés.

Les plus courantes sont la farine de bois pour les résines d'usage générale, des fibres de cellulose pour les phénoplastes résistants aux chocs, le mica pour les applications nécessitant une bonne résistance électrique, et les fibres de verres pour les applications nécessitant une grande rigidité et résistance (Tableau 5).

Propriétés	Norme	Unité	PF13	PF31	PF 4111 (chargé inorganique/FV)
Module de traction	ISO 527	GPa	6 – 12	6 – 12	10 – 16
Résistance à la traction	ISO 527	MPa	30 – 50	50 – 70	60 – 80
Résistance à la flexion	ISO 178	MPa	50 – 120	70 – 120	120 – 170
Choc Charpy non entaillé	ISO 179	kJ/m <sup>2</sup>	2,5 – 4,5	4,5 – 11	8 – 12
Température de fléchissement sous charge (1,8MPa)	ISO 75	°C	170 – 220	160 – 200	200 – 240
Inflammabilité	UL 94		V-1	V-0	V-0

*Tableau 5 : Propriétés mécaniques (valeurs indicatives) de phénoplastes contenant différentes charges (valeurs basses – valeurs hautes) [2]*

Des résistances à la flexion jusqu'à 120 MPa sont rapportées pour certaines de ces formulations [3]. En traction, les modules d'élasticité varient entre 5 et 12 GPa [3]. Pour les grades chargés fibre de verre, le module de traction peut atteindre 30 GPa [12]. Des résistances en traction de 100 MPa et de flexion entre 190 à 270 MPa sont rapportées pour ces grades [12]. La résilience Charpy non entaillée est comprise entre 4,5 et 11 kJ/m<sup>2</sup> pour les grades chargés farine de bois, entre 7 et 11 kJ/m<sup>2</sup> pour les grades chargés fibres de cellulose, et 2,5 et 4,5 kJ/m<sup>2</sup> pour les grades chargés mica [3].

### I.1.ii.c. Comportement thermique des phénoplastes

Le comportement en température des phénoplastes a été étudié par différents auteurs [13–24]. La principale technique utilisée est l'analyse thermogravimétrique, souvent couplée avec d'autres méthodes (FTIR, RMN, GC-MS). Ces études, réalisées aussi bien en atmosphère inerte (pyrolyse) qu'en atmosphère oxydante, permettent de comprendre les mécanismes de dégradation de la structure des résines en température. La compréhension de ces phénomènes peut être utile pour améliorer la tenue en température des phénoplastes via des modifications chimiques/traitements thermiques et pour formuler des systèmes résistants au feu.

Quand un phénoplaste durci est chauffé entre la température ambiante et une haute température (i.e. 900 °C) sous atmosphère inerte, il est généralement admis que la dégradation, mesurée au travers de la perte en masse durant une analyse thermogravimétrique, se décompose en 3 phases [14] (Figure 7).

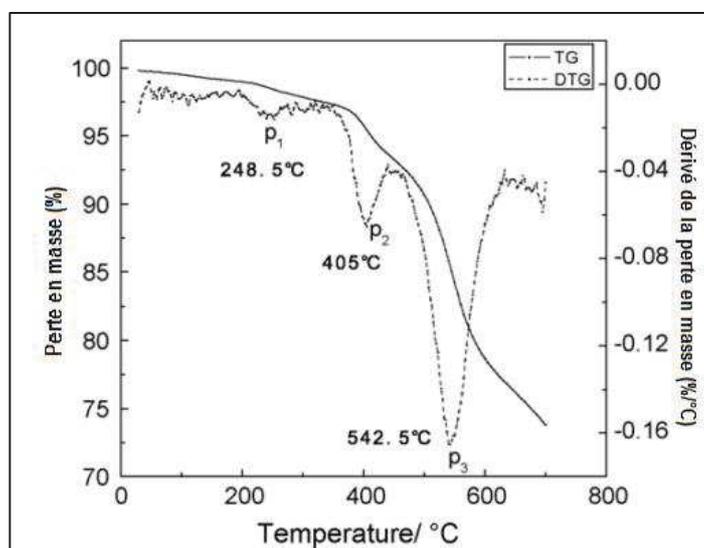


Figure 7 : Thermogramme d'un réséole sous atmosphère inerte [14]

En dessous de 150 °C, les pertes de masse mesurées sont attribuées à l'élimination de volatils et d'oligomères restants. Des extractions chimiques réalisées sur des résines à mouler de différents types (réséoles, novolaques, mixtes) contenant différentes charges (bois, cellulose, fibre de verre) ont montré que ces volatils pouvaient être de différentes natures [25]. Les principaux sont le phénol et le formaldéhyde. Des résidus de catalyseurs peuvent également être présents, ainsi que des produits de décomposition du HMTA. Certains additifs, comme le naphthalène et le furfural, utilisés comme plastifiant dans les résines phénoliques, sont également identifiés dans certaines résines. L'utilisation de charges organiques comme le bois introduit des composés comme l'acide acétique et formique. Le salicylaldéhyde a également été identifié.

Au-delà de 150°C, des réticulations supplémentaires sont créées. Elles peuvent être dues à la réaction d'hydroxyméthylènes n'ayant pas encore réagi avec un carbone aromatique (Figure 8) [14], à la condensation des fonctions alcool des phénols (Figure 9), voir à la réaction d'un alcool phénolique avec un pont méthylène (Figure 10).

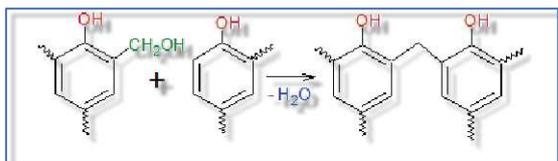


Figure 8 : Réaction d'un hydroxyméthylène avec un phénol [14]

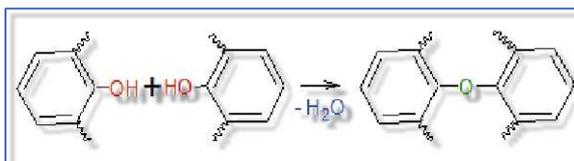


Figure 9 : Condensation de deux phénols [15]

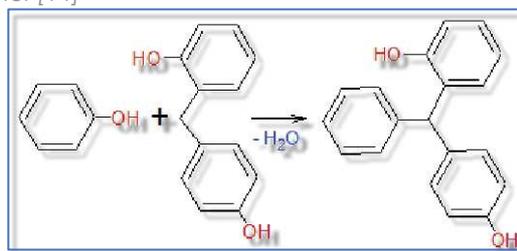


Figure 10 : Réaction d'un phénol avec un pont méthylène [15]

Toutes ces réactions produisent de l'eau et conduisent à une plus grande densité de réticulation. Durant la seconde phase, une dégradation des ponts méthylènes entre les phénols est généralement rapportée [26][15]. Plusieurs mécanismes ont été proposés. D'une part, une auto-oxydation a été proposée, conduisant à la formation de fonctions intermédiaires de type aldéhydes et acides carboxyliques [15]. L'oxydation des ponts méthylènes conduisant à la formation de structure de type benzophénone a également été proposée [15]. Ces dégradations conduisent à la libération de benzène, phénol, crésol et dérivés, de CO/CO<sub>2</sub> et d'eau [15]. Un autre mécanisme proposé, sur la base d'analyses par RMN de résidus pyrolysés à 450 °C qui ne montre pas la présence de carbonyles, consiste en la simple décomposition thermique des ponts méthylènes en fonction méthyle et phénol ou dérivés libres.

Dans la dernière phase, au-delà de 500°C, du dioxyde de carbone, du méthane, du benzène, du toluène, du phénol et dérivés sont libérés [10]. Des structures polycycliques apparaissent également [15], résultant de la déshydrations des phénols et de leur condensation. En atmosphère inerte, des taux de résidu solide à 800 °C très importants sont observés, allant de 40 % à plus de 70 % [18][14][15][23]. Cela est dû à cette dernière phase où des structures stables en température sont formées.

Plusieurs facteurs influent sur la stabilité thermique des phénoplastes [26][15][14]. La principale cause est liée au taux de réticulation initial. Lors de la première phase, une perte en masse moins importante est observée dans les résines fortement réticulées (Figure 11).

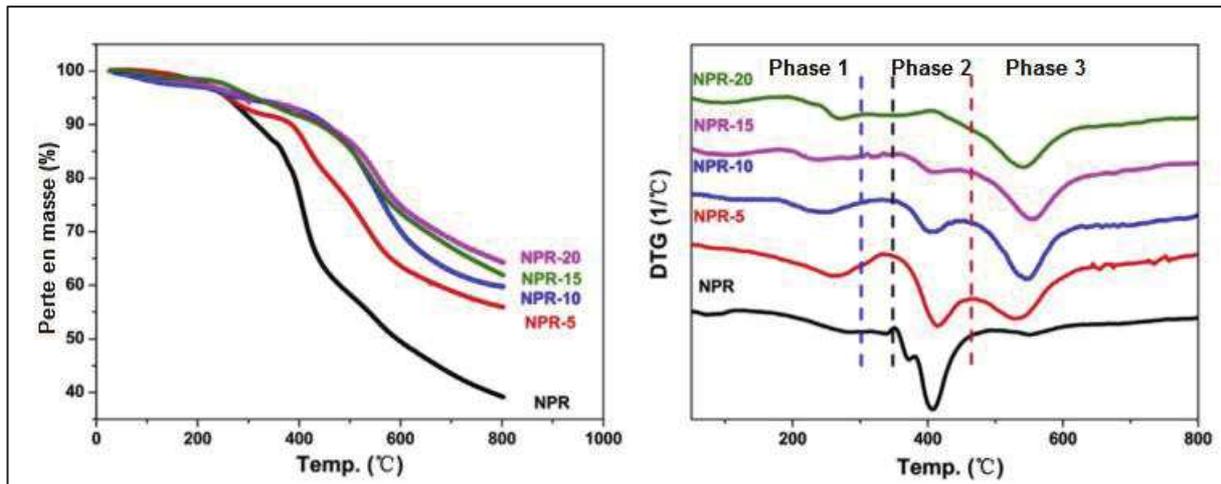


Figure 11 : Perte en masse (gauche) et dérivé de la perte en masse (droite) de résines novolaques durcies avec différents taux de HMTA (NPR-5 : 5% HMTA, NPR-10 : 10% HMTA, NPR-15 : 15% HMTA, NPR-20 : 20% HMTA) [26]

La quantité de réactifs étant plus faible et la densité de réticulation déjà importante, moins de réactions supplémentaires peuvent avoir lieu. Une plus grande stabilité est également observée dans les phases suivantes pour les résines fortement réticulées. Le taux de résidu solide augmente également avec le degré de réticulation. Ce taux de carbonnement (char) plus important est généralement recherché car il est associé à un meilleur comportement au feu [27]. Il témoigne de la plus faible émission de produits volatils combustibles (benzène, phénol) et de la formation de structure inerte en température pouvant potentiellement protéger le matériau.

### I.1.iii. Application des phénoplastes

Les résines phénoliques sont utilisées dans de nombreuses applications. Elles ont généralement une fonction de liant (permanent dans les résines à mouler, les laminés, etc., temporaire dans les abrasifs ou autre). Les résines phénoliques sont principalement utilisées comme liant pour le bois (panneaux agglomérés, etc.) (Tableau 6).

Application	Consommation totale (%)		Fraction de liant utilisée (%)	Type de résine utilisée
	USA	Allemagne		
<b>Matériaux à base de bois</b>	55	27	~10 %	Résine aqueuse
<b>Matériaux isolant à base de fibre</b>	17,5	19	Entre 2 % et 30 %	Résine aqueuse et novolac en poudre
<b>Résine à mouler</b>	6	12	40 %	Résine et novolac solide
<b>Laminé</b>	6	10	30 – 50 %	Résine aqueuse ou solution
<b>Peinture, adhésif</b>	2,5	7	50 %	Résine ou novolac en solution
<b>Fonderie, réfractaire</b>	4,5	10	~ 2 %	Novolac solide, résine aqueuse
<b>Abrasifs</b>	1,5	3	12 %	Poudre novolac / HMTA, résine aqueuse
<b>Garniture de friction</b>	2	4	10 %	Poudre novolac / HMTA, résine aqueuse
<b>Divers</b>	5	8	5 – 50 %	Tous

Tableau 6 : Applications des résines phénoliques et répartition de l'utilisation aux USA et en Allemagne [3]

Le principal secteur d'utilisation des résines phénoliques est la construction, à travers de leurs applications dans les matériaux à base de bois (agglomérés, laminés) et des matériaux isolant à base de fibres végétales et minérales (plus de 70 % aux USA et plus de 50 % en Allemagne). Dans la plupart des applications, le taux de résine utilisé est très faible en comparaison avec les autres composants. La valorisation de ces produits en fin de vie ne se résume donc pas à la régénération de résine phénolique d'un point de vue technique, mais relève plutôt d'autres filières de valorisation (bois pour les agglomérés ou les laminés, sables/minéraux pour la fonderie, les réfractaires et les abrasifs, etc.).

Les résines phénoliques à mouler représentent une part importante de l'utilisation totale des résines phénoliques, entre 6 et 12 % selon les régions dans le monde. En 2008, cela représentait une production mondiale de 175 000 tonnes (Figure 12) [4]. Elles ont des compositions variées, qui correspondent à la diversité de leur utilisation potentielle.

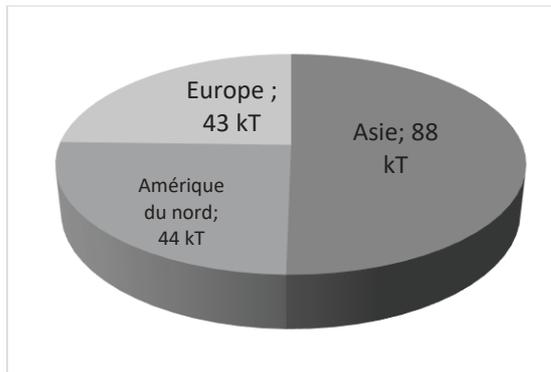


Figure 12 : Répartition par zone géographique de la production mondiale de résine phénolique à mouler en 2008 [4]

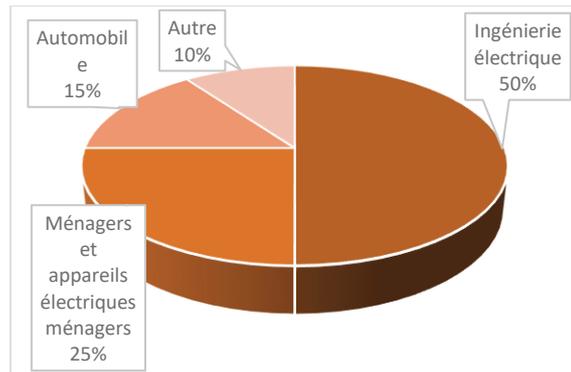


Figure 13 : Répartition en tonnage par domaine d'utilisation des résines phénoliques à mouler [11]

Il existe trois domaines d'applications majeurs des résines phénoliques à mouler représentant 90% du total des utilisations (Figure 13) [11].

Le plus important domaine d'utilisation des résines phénoliques à mouler est l'ingénierie électrique. Une multitude de produits servant dans des systèmes électriques sont fabriqués à partir de ces résines : les boîtiers de commutateurs, les isolants de bobines, les supports de contacteurs électriques, les tiges de commutateurs, les boîtiers de compteurs électrique et de distributeurs de puissance, et d'autres [3] (Figure 14).



Figure 14 : Exemple de (gauche) boîtiers électriques et (droite) boîtiers, supports et bobine en phénoplastes [28]

Au-delà de leur bonne isolation électrique qui justifie leur utilisation dans ce type d'application, les phénoplastes ont également une très bonne tenue en température, qui les place au-dessus de la plupart des thermoplastiques dans les applications nécessitant de hautes performances [3]. Des grades alliant bonnes résistances électriques et haute tenue en température ont ainsi été développés (Figure 15).

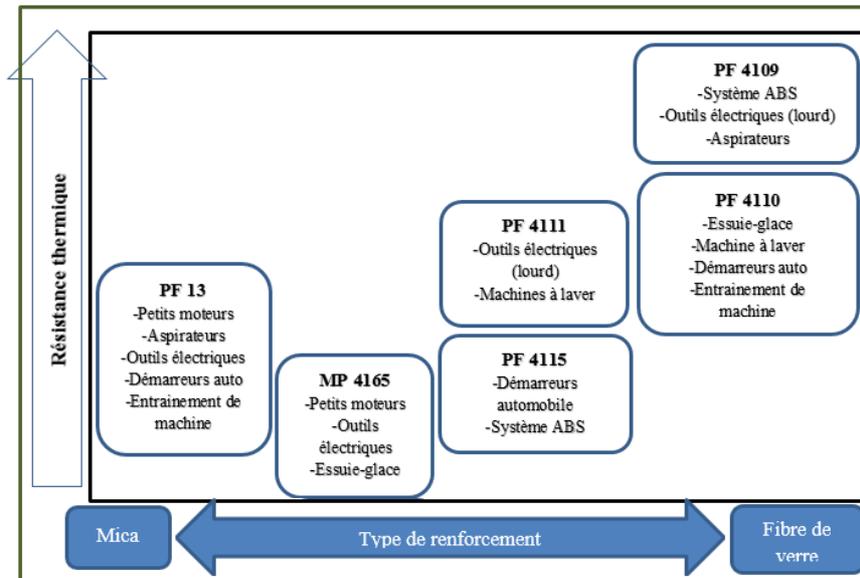


Figure 15 : Résistance thermique de phénoplastes en fonction du renfort mica ou fibre de verre [3]

Un autre domaine d'utilisation important concerne l'appareillage et les ustensiles ménagers. Les principales propriétés intéressantes des phénoplastes dans ces applications sont la résistance et l'isolation thermique [3]. Ils sont typiquement utilisés pour fabriquer des poignets et boutons de poêles, casseroles et de fours, des composants de grille-pains, des commutateurs de réfrigérateurs et des isolants de fers à repasser (Figure 16). Pour ce type d'application, les résines à mouler à base de résoles sont préférées, du fait de l'absence d'ammoniaque dans leur composition [2].



Figure 16 : Exemple de poignets et boutons d'ustensiles ménagers moulés en phénoplastes [28]

Le dernier domaine d'utilisation principale des phénoplastes est l'automobile. Encore une fois, le principal attrait de ces matériaux pour ces applications est leur bonne tenue en température. De ce point de vue, ils sont comparables aux polymères les plus techniques, mais pour un coût bien plus faible.

Une application historique est par exemple dans le système d'allumage. Les parties isolantes des bougies d'allumage sont parfois faites en phénoplaste [3]. Des brides isolantes et de cendriers peuvent également être fabriqués en phénoplaste. Certaines pièces des systèmes de freinage sont fabriquées à partir de résines

phénoliques à mouler, comme les pistons de frein et le corps des pistons [3] (Figure 17a et b). Des grades résistants en température et aux différents fluides présents sous le capot ont été développés. Ils permettent de réaliser des boîtiers de thermostats (Figure 17c), des pompes à eau (Figure 17d), des parties de carburateurs (Figure 17e) ou des poulies (Figure 17f) [2].

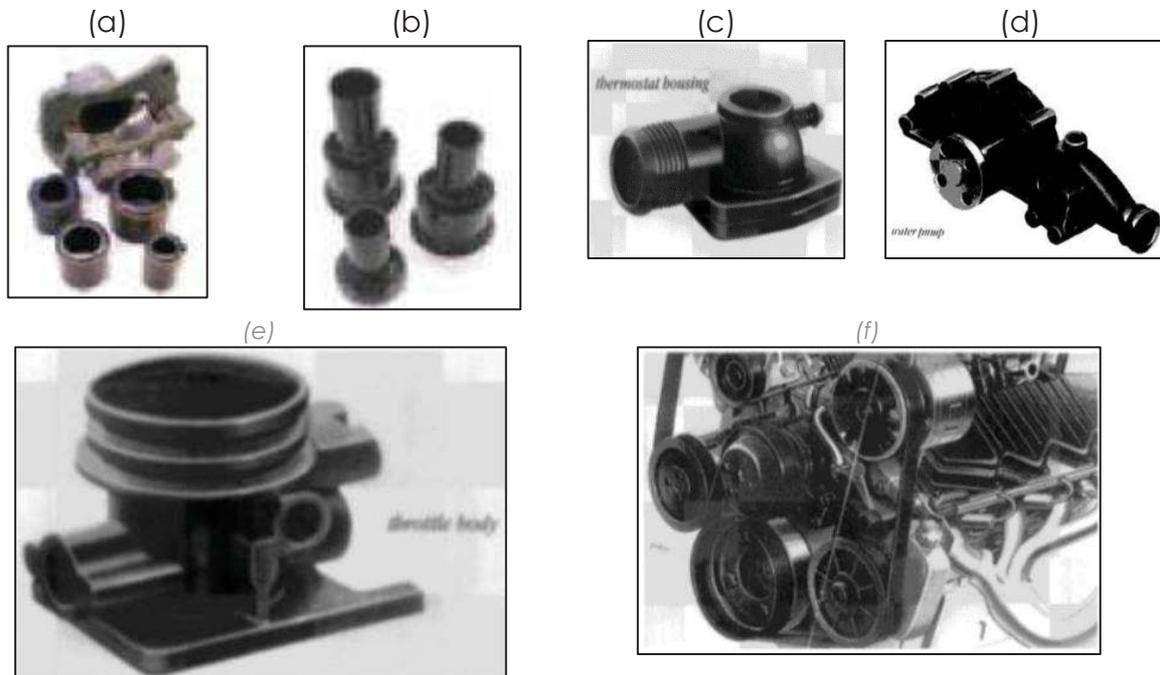


Figure 17 : Exemple d'éléments automobiles en phénoplastes ((a) : Corps de piston de frein, (b) : Piston de frein, (c) : Boîtier de thermostat, (d) : Corps de pompe à eau, (e) : Corps de carburateur, (f) : Poulies) [2] [29]

Les résines phénoliques à mouler sont relativement bon marché, avec des prix allant de 2€/kg pour la plupart des grades à 8€/kg pour les grades spéciaux renforcés fibre de verre [11]. Elles sont plus abordables que les plastiques techniques utilisés dans certaines applications précédemment citées (Figure 18).

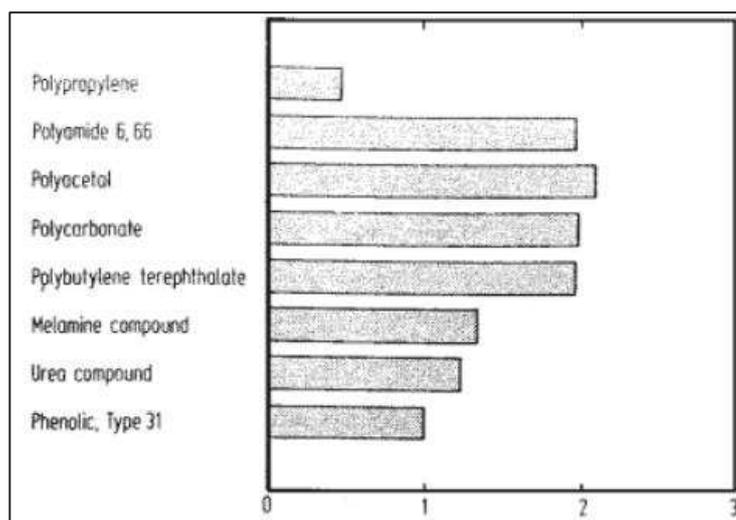


Figure 18 : Prix relatif de différents plastiques (Normalisé à 1 pour le phénoplaste type 31) [10]

#### **I.1.iv. Devenir des phénoplastes en fin de vie**

Du fait de leur structure chimique réticulée, les résines phénoliques, une fois durcies, ne peuvent plus s'écouler sous l'action de contraintes mécaniques et de la chaleur. Au contraire des matériaux thermoplastiques (comme le PP, l'ABS, etc.), il n'est donc pas envisageable de les broyer et de les réutiliser directement comme matière première secondaire en les transformant par des procédés classiques de plasturgies (extrusion, injection, etc.). Ainsi, la régénération matière comme elle peut être réalisée avec un thermoplastique n'est pas techniquement applicable aux résines phénoliques.

De par l'impossibilité de réaliser une régénération simple et directe, la quasi-intégralité des déchets de phénoplastes finissent en enfouissement ou sont incinérés en mélange avec d'autres déchets [30] [31] [32]. Au vue des volumes importants de déchets que cela représente, un certain nombre de techniques de recyclage alternatives ont été envisagées et étudiées. Malgré l'intérêt technique de ces méthodes, il semble qu'elles ne fassent pas l'objet d'applications industrielles en raison d'un faible intérêt économique [33]. Comme nous les verrons par la suite, la valeur commerciale des produits obtenus par ces techniques de régénération actuelles, face aux coûts des traitements, les rendent vraisemblablement peu viables. L'enfouissement reste la solution la moins onéreuse pour les industriels et organismes devant faire face aux problèmes de traitement de ces déchets.

Il paraît donc nécessaire de développer une solution de recyclage économiquement viable, permettant d'obtenir des produits à forte valeur ajoutée. C'est en effet la seule solution pour mettre en place en voie de valorisation incitative et rentable. Dans cette optique, la régénération des phénoplastes en tant que matières premières secondaires paraît la plus prometteuse. Les propriétés supérieures des phénoplastes en comparaison des thermoplastiques ont été présentées précédemment. Il paraît intéressant d'utiliser ces phénoplastes sous forme de charges dans une matrice thermoplastique pour créer un composite bénéficiant d'une synergie des propriétés (mécanique, thermique) charge/matrice. Les propriétés supérieures du matériau régénéré ainsi obtenu lui confèrent un potentiel d'utilisation dans des applications exigeantes et donc une valeur ajoutée importante.

Trois principales voies de recyclages pour les déchets phénoplastes (et plus généralement thermodurcissables) ont été étudiées, à savoir le recyclage thermique (valorisation énergétique) (pyrolyse), le recyclage chimique (solvolysse, hydrolyse) et le recyclage mécanique (comminution, fragmentation ou broyage). Ces techniques utilisent des procédés très différents permettant d'obtenir des produits de différentes natures.

##### *I.1.iv.a. Recyclage thermique*

Le recyclage thermique se différencie de l'incinération dans le sens où le but n'est pas uniquement de produire de l'énergie (valorisation énergétique) mais d'obtenir des produits réutilisables. D'un point de vue de la valorisation énergétique,

les résines phénoliques présentent peu d'intérêt avec leur indice limite d'oxygène élevé (ILO = 32%, [34]) qui témoigne de leur faible potentiel de combustion et de leur propension à l'auto-extinction. Leur pouvoir calorifique (énergie dégagée par la combustion) est similaire à d'autres plastiques (~30 MJ/kg), mais du fait de leur compoundage avec des charges inorganiques, leur pouvoir calorifique effectif est grandement réduit (Figure 19) [35].

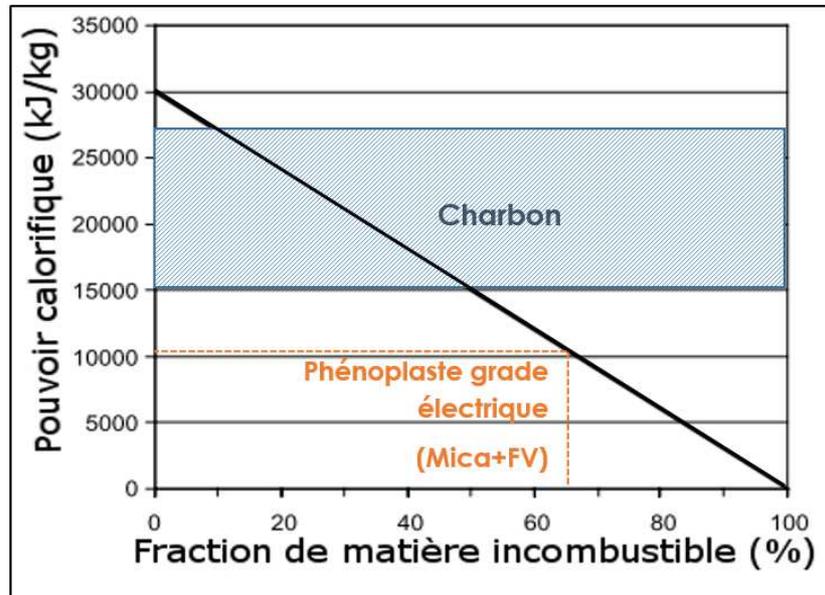


Figure 19 : Diminution du pouvoir calorifique de résine thermodurcissable en fonction de la part de charge incombustible (minéral) [35]

Il paraît donc très difficile d'obtenir une valorisation énergétique des résines phénoplastes valable par incinération.

Le recyclage thermique permet en revanche de récupérer des molécules chimiques (monomères, oligomères, produits de décomposition thermique) sous forme gazeuse et liquide, et solide (char) [35]. Un procédé typique de recyclage thermique est la pyrolyse (Figure 20).

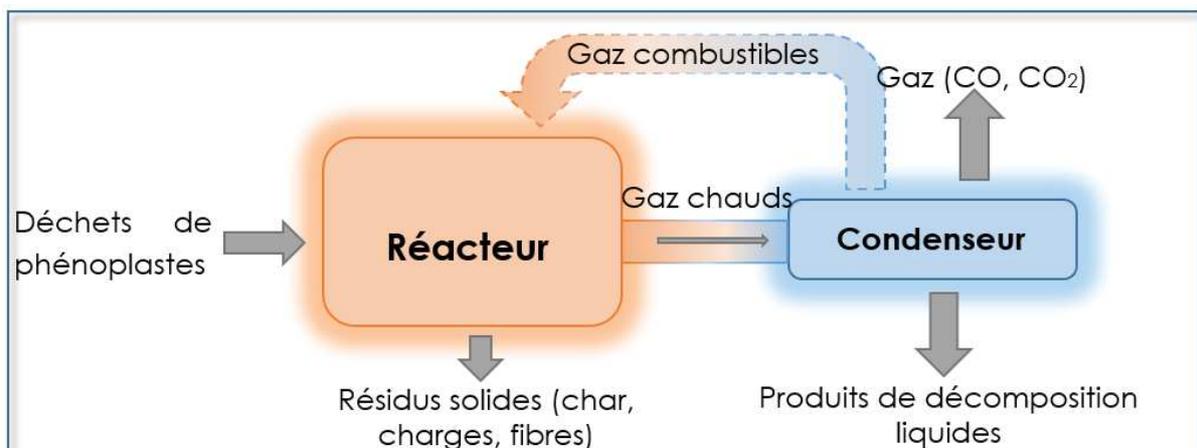


Figure 20 : Schéma d'un procédé de pyrolyse *Source spécifiée non valide.*

Dans ce type de procédé, la structure du matériau est dégradée par l'action de la chaleur le plus souvent en l'absence d'oxygène, permettant de libérer des « blocs » chimiques sous forme gazeuse.

Les gaz dégagés par la dégradation sont refroidis dans un condenseur, permettant de récupérer une fraction d'hydrocarbures liquides mélangés. La composition de cette fraction varie selon la résine et la température de la pyrolyse, mais est essentiellement composée de phénol, crésols, xylénol, bisphénols, benzène, etc. [36]. La température de pyrolyse peut être ajustée aux produits de dégradations souhaités, mais le minimum est typiquement de 400°C et peut atteindre 1000°C [37]. Les produits obtenus peuvent servir en tant que produits chimiques comme matières premières pour l'industrie, à condition d'être d'abord distillés et séparés, ou comme combustibles.

Le résidu solide est composé de char (résidu de carbone) et de charges présentes initialement dans la résine. La quantité finale obtenue dépend essentiellement de la formulation du phénoplaste, mais peut atteindre des taux très importants (jusqu'à 90%<sub>masse</sub> à 500°C pour des composites résine phénolique/fibres de verre [35]). Quelques voies de valorisation pour ce type de résidu ont été étudiées, comme l'incorporation après broyage dans un composite SMC [35]. L'utilisation de char sous forme pulvérulente dans des panneaux sous vide fortement isolants thermiques a également été proposée [38]. Leur valorisation reste cependant relativement anecdotique.

Le recyclage thermique par pyrolyse permet donc une certaine valorisation matière via la récupération d'hydrocarbures et de résidus solides de carbone et de charges. La fraction hydrocarbure récupérée représente cependant un pourcentage massique faible de la masse incinérée. Sa valorisation économique est faible à la vue des dépenses en énergie, des étapes de séparation et distillation nécessaires pour obtenir des produits purs, et de la valeur des produits récupérés. La fraction solide, dans la plupart des cas, ne représente virtuellement rien en termes de valeur. En pratique, ce type de procédé pourrait être viable pour certains composites, comme les composites à fibre de carbone, dont le prix élevé justifie leur récupération par pyrolyse [35].

#### *1.1.iv.b. Recyclage chimique*

Le recyclage chimique (solvolysse, hydrolyse) consiste à utiliser un produit chimique pour décomposer la résine phénolique en monomères et oligomères de faible poids moléculaire. De façon générale, les phénoplastes possèdent une bonne résistance chimique face au solvant et ne peuvent pas être dissouts à température ambiante. Il est nécessaire d'imposer des températures voir des pressions importantes pour réussir à les décomposer. Les procédés de solvolysse utilisent généralement un solvant organique, tandis que l'hydrolyse utilise une solution aqueuse avec un catalyseur acide ou basique [39].

Différents types de solvants et de conditions de solvolysse ont été étudiés. Par exemple, il a été montré qu'il est possible de décomposer complètement une résine phénolique durcie dans un solvant donneur d'hydrogène comme le tétraline chauffé

à 410°C [40]. Ce niveau de décomposition est cependant atteint après 5h de réaction, et cela pour 1 gramme de matière broyée.

L'utilisation de méthanol à l'état supercritique ( $T_c=240^\circ\text{C}$ ,  $P_c=8,09\text{MPa}$ ) comme solvant a également été évaluée [41]. Un échantillon de résine phénolique placé dans un autoclave avec du méthanol pendant 1h, chauffé à 400°C, avec une pression interne atteignant environ 300 bars, a ainsi été liquéfié à 80%. Le liquide obtenu est composé de phénol, crésol, xylénol, triméthylphénol et d'oligomères non identifiés. Une part solide carbonnée est également obtenue.

Il est apparemment également possible de décomposer une résine novolaque durcie dans une solution d'hydroxyde de sodium à 5% [42] chauffé à 300°C dans un autoclave haute pression. Après 6 minutes de réaction, le produit de décomposition sous forme d'une résine thermoplastique avec un poids moléculaire  $M_w$  de 1300g/mol peut être récupérer par précipitation sous pH acide. Le taux de résine décomposé récupéré est de l'ordre de 80%. Pour 1 kg de résine phénolique, plus de 20 litres de solvants sont utilisés.

Il est donc a priori possible de récupérer certains constituants chimiques initiaux des résines phénol-formaldéhyde ainsi que des oligomères grâce à des procédés de solvolysse sous pression, voire en milieu supercritique, et avec des taux de conversion importants. Les conditions de mise en œuvre de tels procédés sont cependant lourdes, avec à nouveaux des températures élevées, ainsi que des réacteurs haute pression. Les quantités de solvants chimiques à gérer à l'issue de la transformation sont également très importantes. Ils doivent être à leur tour recyclés, pour un réemploi, ce qui rend ce type de procédé de recyclage encore plus complexe. Cela rajoute également un coût important. A nouveau, la valeur des produits obtenus ne paraît pas pouvoir balancer les coûts du traitement.

#### *1.1.iv.c. Recyclage mécanique*

Le recyclage mécanique, aussi appelé régénération matière, consiste à broyer le matériau pour le réutiliser comme matière première secondaire. Dans le cas des thermoplastiques, la matière broyée peut par exemple être granulée dans une extrudeuse sous l'action de la chaleur et du cisaillement pour ensuite être réutilisée comme une matière neuve [43]. Dans le cas des thermodurcissables, cette approche directe n'est pas réalisable du fait de l'infusibilité du matériau. Les stratégies généralement adoptées consistent à utiliser les déchets thermodurcissables broyés sous forme de charges dans une matrice thermodurcissable vierge ou dans une matrice thermoplastique.

L'utilisation de déchets phénoplastes comme charges dans une matrice thermodurcissable est la technique la plus directe et la plus évidente. Le produit obtenu est à nouveau une matière thermodurcissable infusible et insoluble. Le déchet est utilisé comme charge non pour ses propriétés, mais pour occuper du volume et diminuer le coût du matériau.

L'influence du taux de charges et de la granulométrie de déchets de résines phénoliques broyés sur les propriétés mécaniques de matrice phénolique vierge a été étudiée [32]. Globalement, la résistance à la flexion et la résilience sont diminuées par l'ajout de particules broyées (Tableau 7).

	Résistance flexion (MPa) [ASTM D638-67T]	Module flexion (GPa) [ASTM D638-67T]	Résistance à l'impact (kJ/m <sup>2</sup> ) [Izod ASTM D256-56 non entaillé]
Résine PF vierge	85,8	7,9	3,1
PF + 5% [150µm-300µm]	74	6,4	1,9
PF + 5% [90µm-150µm]	81,2	6,7	2
PF + 5% [45µm-90µm]	79,1	6,7	2,4
PF + 10% [90µm-150µm]	80,5	6,07	2
PF + 20% [90µm-150µm]	77	6,2	1,9

*Tableau 7 : Propriétés mécaniques de composite à matrice phénolique incorporant de particules de bakélite broyées [32]*

Les meilleures caractéristiques en flexion et aux chocs sont obtenues pour des diamètres de particules compris entre 90 µm et 150 µm. L'écart est tout de même faible en flexion. Comme nous le verrons dans la partie suivante, cela se justifie probablement par un optimum entre les concentrations de contrainte engendrées par les grosses particules et l'agrégation subi par les particules trop petites d'où résulte le même effet.

La principale voie proposée pour éviter la perte de propriété mécanique induite par l'ajout de de particules broyées est l'ajout de charges renforçantes, comme des fibres de verres [44] [45]. Globalement, cette technique de valorisation permet principalement de diminuer le coût mais conduit à des pertes de propriétés mécaniques. Il s'agit donc d'une voie de valorisation à bas coût. Le cout de traitement reste faible, ce qui permet une certaine concurrence avec la matrice vierge. Cette concurrence se paye au niveau des propriétés finales du matériau.

Il parait plus intéressant d'utiliser les déchets phénoplastes comme charges dans des matrices thermoplastiques. En effet, comme vu précédemment, les résines phénoliques ont des propriétés mécaniques et thermiques bien supérieures aux thermoplastiques usuels. Ces charges phénoliques peuvent donc potentiellement améliorer les propriétés des matrices. Le traitement impliqué dans le recyclage mécanique, à savoir principalement le broyage, est simple et à priori moins énergivore que les traitements présentés précédemment. Son coût est de fait moindre. Si l'amélioration apportée par ces charges sur les propriétés mécaniques et thermiques des matrices est réellement sensible, elles peuvent constituer une plus-value pour les composites ainsi formulés à moindre coût.

Plusieurs exemples d'incorporation de déchets phénoplastes dans des matrices thermoplastiques sont présents dans la littérature scientifique. Les études réalisées concernent essentiellement l'incorporation de phénoplastes dans des matrices polypropylènes. Par exemple, il a été montré que l'incorporation de déchets de résine phénolique à mouler (fraction organique à 19% et inorganique à 52%) broyés ( $\varnothing_m=500$

$\mu\text{m}$ ) dans du polypropylène permet de rigidifier le matériau en flexion (augmentation du module de flexion de 1350 MPa pour du PP seul à 1700 MPa pour du PP chargé à 20%) [46] (Figure 21). En revanche, la résistance à la traction diminue beaucoup, jusqu'à 30% pour le PP chargé à 20%. La résistance à l'impact Izod n'est pas notablement modifiée. La température de fléchissement sous charge (1,8 MPa) augmente avec le taux de charge, jusqu'à 10°C de plus pour le composite chargé à 20%. À la vue des connaissances actuelles sur les propriétés mécaniques des composites, la diminution de la résistance observée paraît normale. Elle s'explique par plusieurs raisons.

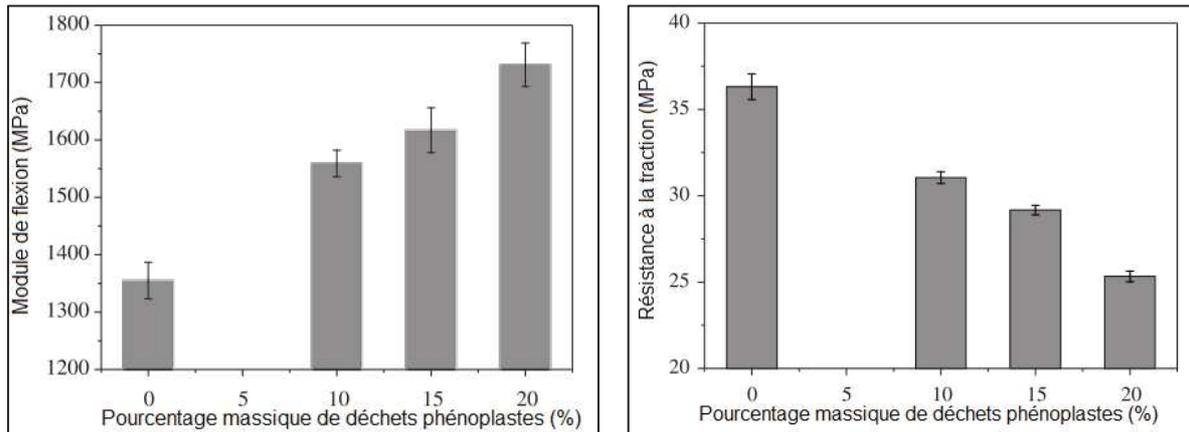


Figure 21 : Module de flexion (gauche) et résistance à la traction (droite) de composites à matrice PP incorporant différents taux de déchets phénoplastes [46]

Une de ces raisons est l'absence de compatibilisation du système charge/matrice. Par exemple, il a été montré qu'il est possible d'améliorer la résistance en traction d'un composite incorporant des déchets de bakélite par l'ajout d'un système compatibilisant. L'effet d'un système compatibilisant à base de silane (VS142-OSI Specialities) et de PP greffé anhydride maléique (Exxcelor PO 1015 Exxon) sur les propriétés mécaniques de composite à matrice PP et incorporant des déchets de prépeg fibre de verre/résine phénolique a été évalué [47]. En traction, l'ajout des déchets broyés permet une nette augmentation du module d'Young par rapport au PP seul (Figure 22). Le système compatibilisant ne modifie pas l'élasticité du matériau. La résistance à la traction est augmentée par l'incorporation de prépeg broyé (environ 25 MPa pour du PP seul et 30 MPa pour le composite PP/prépeg). L'ajout du système compatibilisant permet d'augmenter encore plus la contrainte à la rupture, qui passe à plus de 50 MPa. En revanche, l'élongation à la rupture est dramatiquement réduite par l'ajout de prépeg. Le système compatibilisant permet tout de même de limiter cet effet. Finalement, la résistance au choc Charpy, qui diminue dans le cas du composite non traité, est quasiment inchangée pour le composite compatibilisé. L'utilisation de ce type d'agent de couplage a été rapportée par différents auteurs [48] [49] [50].

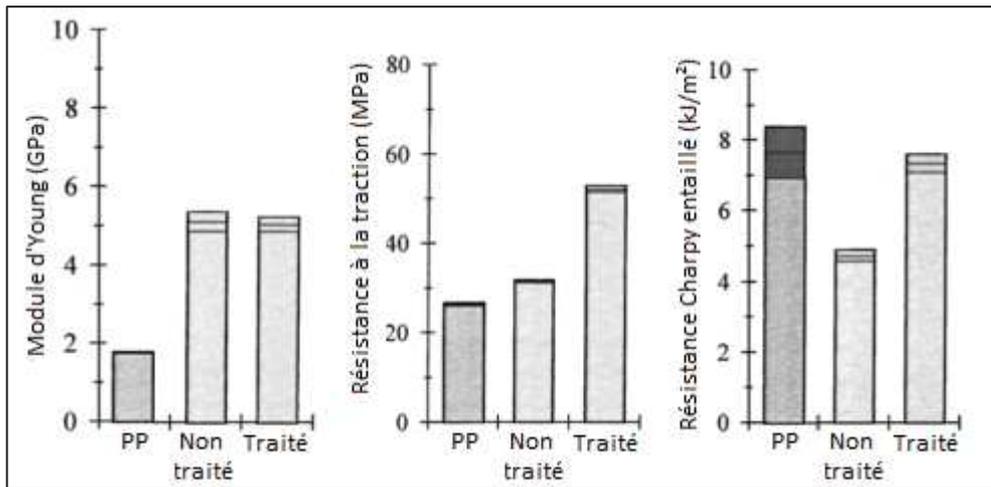


Figure 22 : Module d'Young, résistance à la traction et au choc Charpy d'un PP seul et de composites PP/déchets phénoliques traités silane/PPgMA et non traités [47]

L'influence d'incorporation de déchets de prépeg fibre de verre/résine phénolique sur le comportement thermique de matrice PP et sur l'effet d'un vieillissement accéléré sur leurs propriétés mécaniques a également été étudiée [51]. Des mesures de chimiluminescence à 190°C et de DSC à 200°C montrent que le début d'oxydation thermique est fortement retardé par l'incorporation de prépeg (+20 minutes par chimiluminescence et +10 minutes par DSC) (Figure 23). Cela montre l'effet stabilisateur en température de cette charge. En effet, un certain nombre de stabilisants généralement utilisés pour limiter l'oxydation des polymères durant leur transformation sont des composés phénoliques [52]. Une action similaire pourrait être obtenue avec ce type de matériau.

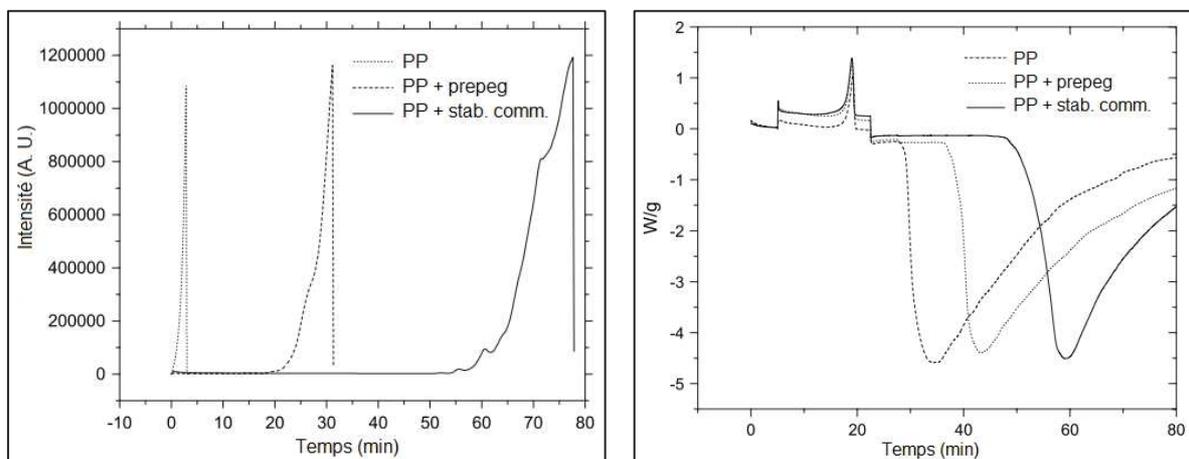


Figure 23 : Analyse par chimiluminescence (gauche) et DSC (droite) du temps d'induction d'oxydation d'un PP seul, d'un PP incorporant des déchets phénoliques, et d'un PP incorporant un antioxydant commercial [51]

Après vieillissement accéléré dans un four à 150°C, les propriétés mécaniques (résistance au choc Charpy, résistance à la flexion, module d'Young) des composites incorporant les prépeg sont comparables avec celles d'un composite de référence incorporant des antioxydants commerciaux jusqu'à 500 h. L'utilisation de ce type de matériau comme charge permet donc d'améliorer la durabilité de la matrice hôte, et de limiter sa dégradation au cours de la mise en œuvre.

Ces études mettent en avant l'importance de la valeur du produit obtenu à l'issu du procédé de régénération face au coût du traitement. Deux voies de régénération semblent exister. L'une d'elle consiste à décomposer le phénoplaste afin de récupérer ses constituants initiaux. Techniquement, elle se base soit sur la dégradation à haute température du matériau en l'absence d'oxygène (pyrolyse), soit sur sa dégradation en présence d'un solvant sous pression et sous haute température (solvololyse). Ces deux techniques, bien que permettant de régénérer des produits chimiques, imposent des dépenses énergétiques élevées et des coûts de séparations et purifications supplémentaires, et cela pour obtenir des produits de faibles valeurs ajoutées. Elles sont donc peu viables industriellement.

A contrario, le recyclage mécanique (broyage) est une solution engendrant des coûts de traitement plus faibles. La question se posant est le potentiel commercial et technologique des produits obtenus par ces techniques. Leur utilisation comme charge dans des matériaux thermodurcissables est une solution simple et homogène, où la charge recyclée sert à combler de l'espace dans une matrice vierge et permet ainsi une réduction du prix du matériau. Elle conduit cependant à une perte de propriétés mécaniques. Celle-ci peut à priori être limitée par la fonctionnalisation des charges afin d'améliorer leur adhésion à la matrice. La fin de vie du composite ainsi obtenue se pose aussi, où le problème demeure.

Le recyclage mécanique en vue d'une incorporation dans un thermoplastique, bien que moins intuitif, semble cependant pouvoir apporter une solution avec une valeur ajoutée importante. En effet, les études sur le sujet montrent qu'il est possible, en prenant en compte un certain nombre de facteurs, d'améliorer différentes propriétés de matrices thermoplastiques par l'incorporation de déchets phénoplastes. Ce rôle, comme nous le verrons par la suite, est généralement occupé via des opérations de compoundage par diverses charges et additifs, certains à très fortes valeurs commerciales.

L'optimisation des propriétés (mécanique, feu) de composites incorporant des charges phénoplastes passe nécessairement par le développement de microstructures et/ou l'utilisation d'additifs/modification appropriés. Dans la partie suivante, les relations entre composition, microstructure et propriétés de composite particulière sont étudiées, afin de définir les paramètres à utiliser.

## I.2. Mélanges multiphasés à matrice polymère

Les thermoplastiques conventionnels sont rarement des matières monophasées ou pures. Un certain nombre de produits sont ajoutés pour modifier leurs propriétés et obtenir le produit final d'usage, via une étape dite de compoundage. On distingue généralement deux catégories, les charges/renforts et les adjuvants [53]. Les charges désignent généralement les substances inertes (minérales ou végétales) utilisées en fortes concentrations, qui modifient les propriétés physiques du polymère (mécaniques, électriques, etc.). L'introduction de charges conduit nécessairement à un matériau hétérophasé, qualifié de composites (particulaire, fibrillaire, etc.). Les adjuvants sont généralement des composés organiques de faible masse moléculaire introduits dans des quantités plus faibles, et améliorant les propriétés de mise en œuvre, la stabilité, permettant de colorer le plastique, d'améliorer son comportement au feu, etc. [28] [29]. Ils ne conduisent pas nécessairement à la formation d'un matériau hétérophasé. La frontière entre ces deux catégories n'est cependant pas toujours complètement définie (exemple : hydroxyde de magnésium utilisé comme retardateur de flamme, avec des taux de charges allant jusqu'à 65% en masse [55]).

Ainsi, pour passer d'un polymère à usage général à un plastique possédant des propriétés spécifiques et adaptées pour une utilisation donnée, un large éventail de produits peut lui être ajouté (Figure 24).

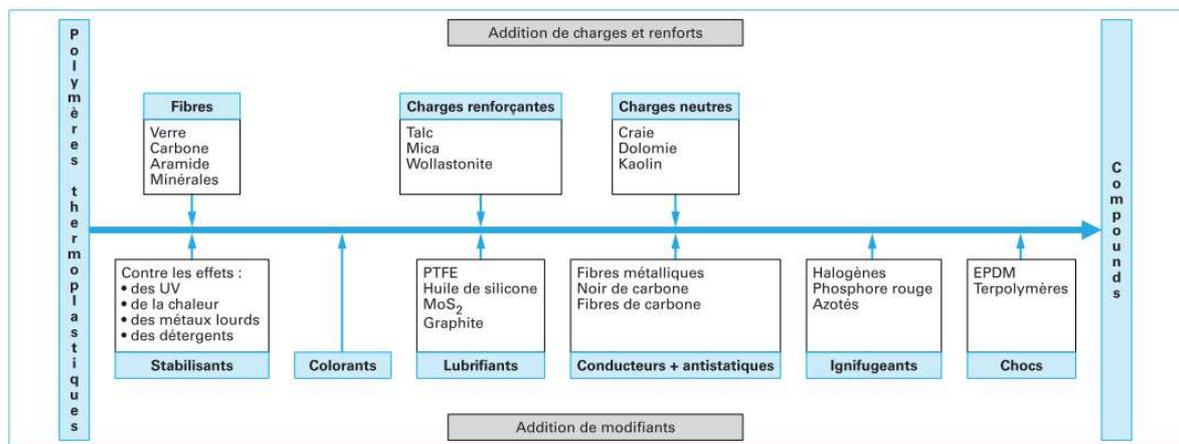


Figure 24 : Etapes de compoundage d'un thermoplastique [56]

Certains adjuvants ne sont pas seulement ajoutés pour modifier les propriétés finales des polymères. Par exemple, l'utilisation de stabilisant est souvent essentielle pour protéger certains polymères durant leur mise en œuvre des dégradations thermomécaniques induites par le procédé. Ce type d'additif peut également les protéger durant leur service des dégradations induites par la chaleur, les UV, etc. [52]. Il existe une grande variété de stabilisants (composés phénoliques, amines aromatiques, phosphites, thioesters, etc.), avec des modes d'actions différents (absorbeur d'UV, agents complexant, inhibiteurs de radicaux, décomposeurs d'hydroperoxydes) [57]. Des lubrifiants sont couramment utilisés pour faciliter la mise en œuvre des polymères. Ils abaissent leur viscosité à l'état fondu [58]. Ces additifs

sont souvent spécifiques à une classe de polymère, il est donc nécessaire de les choisir avec soin.

Les autres classes d'additifs sont ajoutées dans le but de modifier les propriétés des plastiques. Ces modifications peuvent être mécaniques, afin de renforcer le polymère. Des charges minérales sont le plus souvent utilisées dans ce but. La modification des propriétés mécaniques peut également avoir pour but de rendre le polymère plus résistant aux chocs. Pour ce faire, des modificateurs antichocs comme des nodules d'élastomères (EPD, EPDM), des copolymères (EVA, MBS, ABS, SIS, SBS, SEBS) avec une phase élastomère importante (butadiène, éthylène-butylène, isoprène, etc.), ou des charges minérales couplées à la matrice sont utilisés [58].

De façon générale, même si ces additifs permettent d'améliorer les propriétés des plastiques, la plupart d'entre eux en augmentent le coût. Il est donc nécessaire de trouver une formulation optimale permettant de répondre aux cahiers des charges en terme de propriétés matières, sans augmenter de façon excessive le prix du compound [56].

Dans cette partie, deux catégories de produits sont décrites plus en détail : les charges et renforts, et les additifs ignifugeants. En effet, une valorisation fonctionnelle des déchets phénoplastes dans ces types de fonction est visée. Il est donc essentiel de comprendre leur fonctionnement, l'influence des différents paramètres les caractérisant sur les propriétés finales des matériaux, afin de déverrouiller le potentiel fonctionnel des charges phénoplastes et de définir des stratégies d'utilisation optimales.

### **I.2.i. Microstructure des composites**

Le paramètre le plus basique caractérisant un matériau multiphasé est la proportion de chaque phase, par exemple la fraction (massique ou volumique) de matrice et de charge dans un composite. Un certain nombre de propriétés (densité, etc.) du composite peuvent être prédite par ce seul paramètre dans un nombre limité de cas. Cependant, dans la majorité des cas et pour la plupart des propriétés, d'autres paramètres doivent être pris en compte pour obtenir une bonne description du matériau. Les propriétés intrinsèques (mécaniques, thermiques, morphologiques) des deux phases en font parties. Bien qu'il soit facile de caractériser la matrice avant incorporation de charges ou additifs, les propriétés mesurées ne sont plus nécessairement les mêmes dans le composite. La présence de charges peut modifier les propriétés (physico-chimiques) de celle-ci. De même, certaines propriétés des charges peuvent être modifiées par les étapes de transformation (en particulier morphologique). La morphologie du composite en lui-même est également importante et peut fortement influencer sur les propriétés finales. Les paramètres couramment cités sont l'état de dispersion, de distribution et d'orientation des charges.

Dans cette partie, les principaux paramètres permettant de décrire la morphologie d'un composite sont présentés, ainsi que leur effet global sur les

propriétés. Les modifications d'une matrice semi-cristalline pouvant être induite par la présence de charge sont également présentée.

La morphologie de charges quasi-indéformables (charges minérales) est un paramètre primordial ayant un impact fort sur les propriétés finales du composite, en particulier mécaniques. En effet, leur forme se retrouve dans la microstructure finale du composite. Ainsi, les charges couramment utilisées pour renforcer les polymères sont classifiées en fonction de leur forme. On peut citer les charges sphériques ou polyédriques (silice, carbonate de calcium), les charges aciculaires (en forme d'aiguille) (wollastonite), les charges lamellaires (talcs, argile, mica, alumine) et les charges fibrillaires (fibre de verre, végétal) [59].

Les premières sont nécessairement isotropes tandis que les autres, du fait de leur facteur de forme et de leur morphologie, peuvent induire une microstructure anisotrope dans le composite. Les facteurs de forme élevés associés à un degré d'orientation important des charges conduit généralement à des propriétés mécaniques élevées, en particulier en traction. C'est généralement le cas pour les fibres. L'augmentation du facteur de forme conduit à une augmentation du module et de la contrainte maximale des composites, jusqu'à une valeur seuil (Figure 25 et Figure 26) [60].

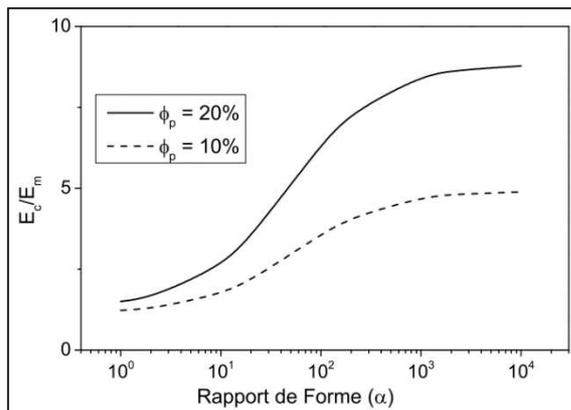


Figure 25 : Rapport de module composite/matrice de composite en fonction du rapport de forme des charges, calculé avec un modèle Mori-Tanaka [60]

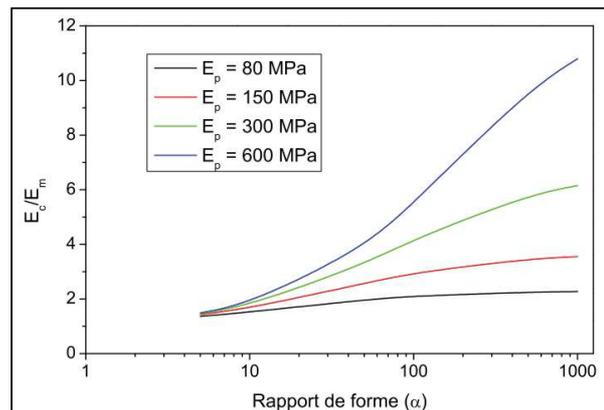


Figure 26 : Rapport de module composite/matrice de composite en fonction du rapport de forme des charges, pour différentes rigidité de la charge, calculé avec un modèle Mori-Tanaka [60]

Différents modèles permettent de lier le module d'Young du composite et la longueur des fibres et le degré d'alignement. Ils sont applicables dans une certaine mesure pour les charges aciculaires et lamellaires. Des propriétés moindres sont obtenues pour les charges à faible facteur de forme.

Au-delà de la forme et de l'orientation des charges, la microstructure de matériaux composites se caractérise également par l'état de dispersion et de distribution des charges. En effet, la granulométrie initiale de la charge ne se retrouve pas nécessairement dans le composite final. Selon les paramètres d'interactions charge/matrice, charge/charge, et les conditions de mise en œuvre, la phase dispersée peut se trouver sous forme d'agrégat ou d'agglomérat (état de dispersion). Même sous une forme dispersée, les charges ne sont pas nécessairement arrangées de façon homogène dans l'espace (état de distribution) (Figure 27).

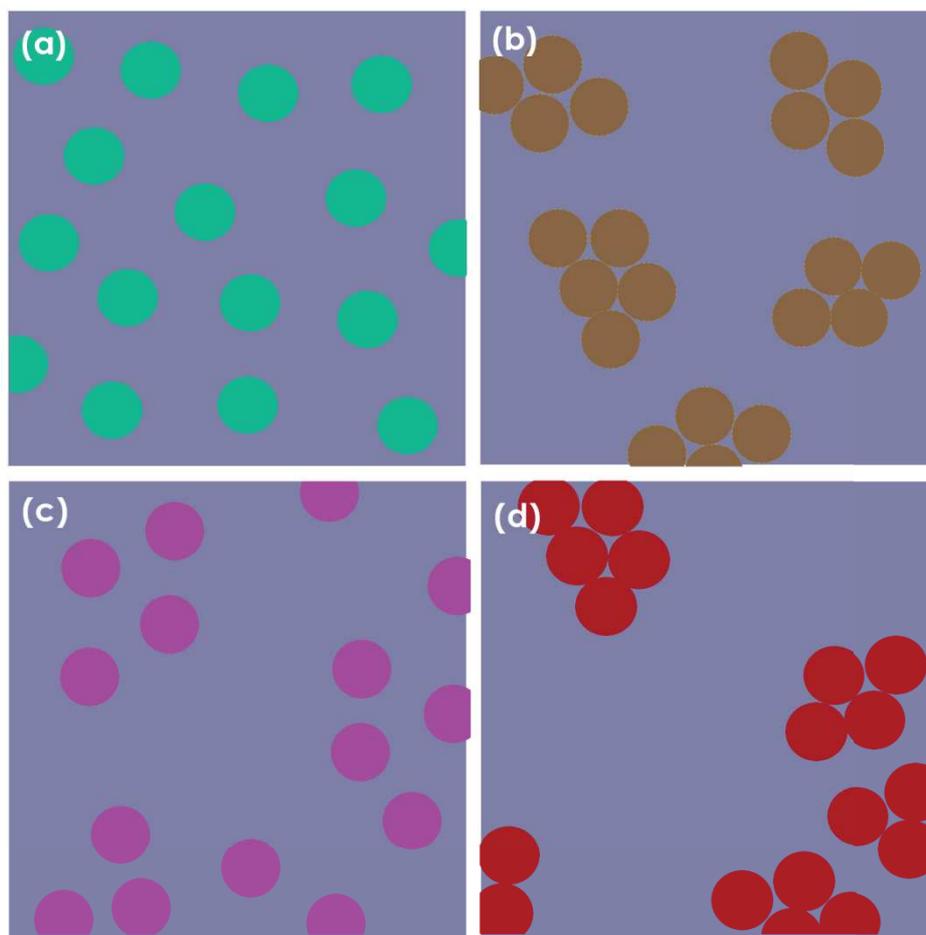


Figure 27 : Illustration des états de dispersion et distribution possibles d'inclusions dans une matrice (a : bonne dispersion / bonne distribution ; b : mauvaise dispersion / bonne distribution ; c : bonne dispersion / mauvaise distribution ; d : mauvaise dispersion / mauvaise distribution)

Un bon état de dispersion et distribution est généralement recherché dans les composites particulaires [61]. L'agglomération des charges tend à augmenter avec la diminution de leur taille et leur surface spécifique. Cela a un impact sur différentes propriétés, dont les propriétés mécaniques. Par exemple, la résistance d'un composite peut décroître avec l'apparition d'agrégats (Figure 28).

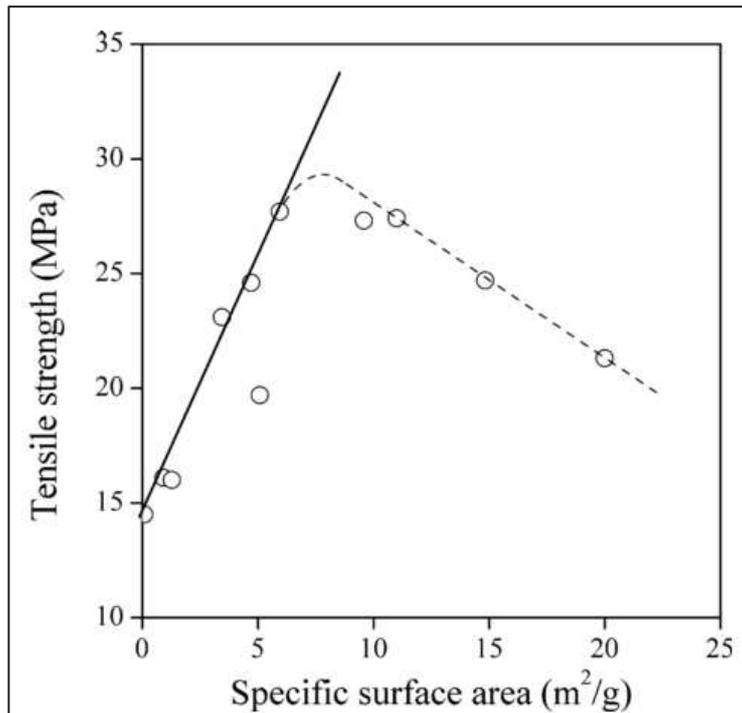


Figure 28 : Résistance en traction de composite PP/CaCO<sub>3</sub> en fonction de la surface spécifique de la charge (zone d'agrégation en pointillé pour les surfaces spécifiques les plus élevés) [61]

Sans traitement spécifique, les charges nanométriques (jusqu'à la centaine de nanomètre) se trouvent généralement sous forme d'agrégat. Ces phénomènes sont plus rares pour les charges micrométriques.

L'hétérogénéité de structure d'un matériau peut être dû à l'incorporation de charge, mais également être inhérent à celui-ci. Par exemple, les polymères semi-cristallins ne sont généralement pas des matériaux monophasés, ils possèdent au moins deux phases avec des propriétés distinctes. Le polypropylène standard se présente dans la plupart des cas sous la forme d'un matériau avec une phase amorphe et une phase cristalline  $\alpha$ . L'existence de cette dernière est due au degré de stéréorégularité des groupements méthyles le long des chaînes qui peut permettre un arrangement cristallin. Les polypropylènes atactiques ne possèdent pas de régularité et sont généralement pas ou peu cristallin, tandis que les polypropylènes syndiotactique et isotactique sont stéréo-réguliers et possèdent une phase cristalline.

La quantité de phase cristalline dans un polypropylène influe directement sur les propriétés mécaniques de celui-ci. Par exemple, il a été montré par *Van der Wal et al.* [62] qu'en modifiant le taux de cristallinité en mélangeant des polypropylènes faiblement et hautement isotactiques, les propriétés en traction étaient fortement modifiées (Tableau 8).

Mélange Novolen/Eltex	X <sub>c</sub> (%)	Module d'Young (MPa)	Contrainte au seuil (MPa)	Déformation au seuil (%)
100/0	31	601	19,5	17
67/33	38	962	25,4	11
33/67	43	1228	31,9	8,8
0/100	53	1650	41	4

Tableau 8 : Propriétés en traction de polypropylène avec différents taux de cristallinité X<sub>c</sub> (Novolen 1300L : PP faiblement isotactique, Eltex P HCS 580 : PP fortement isotactique)[62]

Une augmentation de la cristallinité se traduit par une plus grande rigidité et résistance, et une plus faible déformabilité, soit un matériau plus fragile. Cela peut s'expliquer par la faible mobilité moléculaire des chaînes dans la phase cristalline.

Il existe également d'autres phases cristallines dans le polypropylène. La phase  $\alpha$  (monoclinique) est la plus commune et la plus stable, et se développe sous les conditions de transformation standard. La phase  $\beta$  (hexagonale) peut également se former sous des conditions particulières, en particulier via l'addition d'agents nucléants spécifiques [63]. La présence de cette phase est généralement associée à une meilleure résistance à l'impact. De façon générale, les chaînes polymériques sont arrangées sous forme de cristallites dans cette phase, elles-mêmes arrangées sous forme de superstructure. La plus commune est la sphérolite, dont la taille atteint plusieurs dizaines de micromètres. Des structures dendritiques peuvent également être obtenues. Plusieurs explications ont été proposées pour expliquer les différences de comportement mécaniques entre les différentes phases cristallines. Pour *Sheng et al.* [63], la morphologie des superstructures de la phase  $\beta$  est le principal facteur déterminant la résistance à l'impact, les structures dendritiques étant préférables. *Aboufaraj et al.* [64] ont montré que les sphérolites constituées de cristallites de type  $\alpha$  et  $\beta$  se déformaient différemment, les premières ayant un comportement plus rigide, conduisant à un endommagement et des ruptures brutales, la phase  $\beta$  étant susceptible de se déformer via des mécanismes d'endommagement plus stables.

L'incorporation de charges (minérales par exemple) peut conduire à une modification de la cristallinité de la matrice, et donc de ses propriétés. Par exemple, la modification de la cristallinité du polypropylène par l'ajout de charge comme la calcite, le talc, la silice, l'argile et l'alumine a largement été étudiée [65–69]. Des résultats contradictoires sont obtenus concernant l'influence des charges sur le taux de cristallinité. Selon les auteurs, elles peuvent conduire à une augmentation de celle-ci [68][69], ne pas avoir d'effet [65], ou diminuer la cristallinité [66]. Différentes causes avec des effets contradictoires sont généralement évoquées, liés à la compétition entre l'effet nucléant des charges et les restrictions de mobilités des chaînes aux interfaces, limitant la cristallisation [65]. La distribution de taille de particules influe également, une dispersion importante conduisant à un taux de cristallinité plus élevé qu'une distribution resserrée [69].

Les charges peuvent également modifier la cinétique de cristallisation et la morphologie des cristallites, via leur pouvoir nucléant. Ce dernier traduit la capacité d'une charge à initier la cristallisation (en agissant comme un germe pour celle-ci) et réduire la surfusion de la matrice, c'est-à-dire à augmenter la température de cristallisation. Certaines charges comme le carbonate de calcium, le talc et l'alumine augmente la nucléation lors du refroidissement [65,66], tandis que d'autres comme la silice et l'argile peuvent la ralentir [65]. L'effet nucléant est généralement attribué à la présence de site nucléant à la surface des charges. La densité de sites nucléants serait plus élevée pour le talc que pour le  $\text{CaCO}_3$  par exemple, conduisant à une surfusion moins importante pour le premier et à une plus grande densité de sphérolites [66]. La taille des particules peut également avoir un impact : pour le carbonate de calcium,

une température de cristallisation plus importante est mesurée pour les granulométries resserrées que pour les granulométries plus étalées [69].

### I.2.ii. Effet de charges rigides sur les propriétés en traction/flexion

L'élasticité des composites chargés a été étudiée au travers de nombreux modèles. Les principales grandeurs modélisées sont le module d'élasticité,  $E$ , le module de cisaillement,  $G$ , et parfois le coefficient de poisson  $\nu$ . Elles sont modélisées en fonction de paramètres constitutifs du composite comme la fraction volumique de charge  $\Phi_I$  et de matrice  $\Phi_M$ , des modules d'élasticité ( $E_M$ ,  $E_I$ ) et de cisaillement ( $G_M$ ,  $G_I$ ) des charges et matrices, de leur coefficient de Poisson  $\nu_M$  et  $\nu_I$ , de paramètres liés au facteur de forme de charges ou à leur empilement, et à d'autres paramètres propres à chaque modèle.

La première approche concernant la modélisation est une approche hydrodynamique semi-empirique. Le premier modèle développé et le plus simple a été proposé par Einstein. Il décrit la viscosité d'une suspension contenant des inclusions sphériques infiniment rigides (Équation 1). Il peut être étendu à la description du module de cisaillement (Équation 2) [70]. En effet, il est généralement admis qu'il existe une relation directe entre la viscosité à l'état fondu et la rigidité à l'état solide (dans le cas d'une inclusion beaucoup plus rigide que la matrice et d'un  $\nu_M = 0,5$ ) (Équation 3) [71].

$$\text{Équation 1} \quad \eta_C = \eta_M(1 + K_E \Phi_I)$$

$$\text{Équation 2} \quad G_C = G_M(1 + 2,5\Phi_I)$$

$$\text{Équation 3} \quad \eta_C/\eta_M = G_C/G_M$$

$$\text{Équation 4} \quad E_C = E_M(1 + 2,5\Phi_I)$$

Avec  $\eta_C$  et  $G_C$  la viscosité et le module de cisaillement du composite,  $\eta_M$  la viscosité de la matrice,  $K_E$  le coefficient d'Einstein,  $E_M$  et  $E_C$  le module d'Young de la matrice et du composite respectivement.

Ce modèle a été extrapolé pour décrire le module d'Young aux petites déformations de matériaux élastiques incompressibles de module  $E_M$  renforcés par des particules sphériques (Équation 4).

Il est cependant limité aux faibles concentrations d'inclusions, ce qui correspond aux milieux très dilués. Il ne tient pas compte des interactions entre sphères [72]. De plus, l'hypothèse liant viscosité et module n'est pas nécessairement vraie. Pour prendre en compte des fractions volumiques d'inclusion plus importantes, d'autres modèles ont été développés, comme celui de Mooney (Équation 5) et de Guth et Gold (Équation 6) [73]. La première a été modifiée par Brodnyan et la seconde par Guth pour prendre en compte de facteur de forme  $p$  des particules (Équation 7 et Équation 8) [70][73].

$$\text{Équation 5} \quad G_C = G_M \exp\left(\frac{2,5 \Phi_I}{1-S \Phi_I}\right)$$

$$\text{Équation 6} \quad G_C = G_M (1 + 2,5 \Phi_I + 14,1 \Phi_I^2)$$

$$\text{Équation 7} \quad G_C = G_M \exp\left(\frac{2,5 \Phi_I + 0,407 (p-1)^{1,508} \Phi_I}{1-S \Phi_I}\right)$$

$$\text{Équation 8} \quad G_C = G_0 (1 + 0,67 p \Phi_I + 1,62 p^2 \Phi_I^2)$$

Avec  $S$  un facteur de remplissage, et  $p$  compris entre 1 et 15.

Pour prendre en compte l'influence du module de Poisson de la matrice, une relation différente de l'Équation 3 reliant viscosité et module a été proposée par Nielsen (Équation 9) [71].

$$\text{Équation 9} \quad \frac{\eta_c}{\eta_M} - 1 = 2,5 (8 - 10\nu_M)[15(1 - \nu_M)^{-1}]\left(\frac{G_C}{G_M} - 1\right)$$

Ces premières estimations sont valables sous des hypothèses très restrictives : charges rigides, matrice élastique, petites déformations, comportement macroscopique isotrope. Pour dépasser ces hypothèses plusieurs approches sont envisageables : on peut faire appel à une homogénéisation numérique (en utilisant par exemple la méthode des éléments finis) ou bien une homogénéisation analytique qui, dans le cadre de matériaux biphasés et macroscopiquement isotropes et élastiques, peut fournir un certain nombre de bornes. On s'intéresse dans ce cas aux modèles micromécaniques. Ils consistent à modéliser le comportement mécanique en définissant un Volume Élémentaire Représentatif (VER) dans lequel les différentes phases du composite sont représentées. Le modèle autocohérent en est un exemple [74]. Le VER est constitué de 2+1 phases : la phase 1 (charge) est recouverte par une couche de matrice (phase 2), elle-même introduite dans un milieu homogène équivalent ayant les propriétés du composite. Il découle de ces modèles micromécaniques un certain nombre de bornes. On citera par exemple les bornes de Hashin et Shtrikman qui permettent d'estimer les modules de compressibilité et de cisaillement moyens [64][65]. On peut aussi citer un modèle proposé par Kerner [70]. Il prend en compte la viscosité de la matrice et les modules des composants (Équation 10). Elle a été modifiée par Nielsen pour prendre en compte les interactions inter-particulaires et leur géométrie/remplissage (Équation 11) [70].

$$\text{Équation 10} \quad G_C = G_M \frac{G_I \Phi_I / [(7-5\nu_M)G_M + (8-10\nu_M)G_I] + \Phi_I / [15(1-\nu_M)]}{G_M \Phi_I / [(7-5\nu_M)G_M + (8-10\nu_M)G_I] + \Phi_I / [15(1-\nu_M)]}$$

$$\text{Équation 11} \quad E = E_M \frac{1 + AB \Phi_I}{1 - B\delta \Phi_I}$$

Avec  $E$  le module d'élasticité ou cisaillement,  $A$  un paramètre dépendant de la géométrie de la charge et du coefficient de Poisson de la matrice,  $B$  un paramètre lié au rapport des modules de la matrice et de la charge, et  $B\delta$  un paramètre dépendant de l'organisation spatiale des charges.

Selon les auteurs, la taille des particules peut avoir ou ne pas avoir d'influence sur la rigidité du composite. Par exemple, selon Vollenberg et al., la diminution de la taille de particules sphériques (bille de verre) entre 100  $\mu\text{m}$  et 0,035  $\mu\text{m}$  entraîne une augmentation du module de différentes matrices (PC, SAN, PP) (Figure 29) [77]. Cet effet est attribué à une diminution de la mobilité moléculaire de la matrice à

l'interface, créant une zone plus rigide [78]. La diminution de la taille augmente la quantité de polymère piégée à l'interface et la rigidité du composite. Quand un traitement de surface (silane) est appliqué, permettant aussi bien d'améliorer que de diminuer l'adhésion, la dépendance du module à la taille disparaît. La raison de ce phénomène n'est pas clairement étudiée et établie. Pour *Dekkers et al.*, l'état d'adhésion entre bille de verre et matrice PS, également modifié par traitement silane, n'affecte pas la rigidité du composite (Figure 30) [79].

D'un autre côté, d'autres auteurs, comme *Spanoudakis et al.* [80] ou *Verbeek* [81], montre que la taille des charges n'affecte que faiblement la rigidité des composites (Figure 31 et Figure 32). Ce dernier montre également que la distribution des charges (resserrée, étalée) n'affecte pas de façon claire la rigidité. La plupart des modèles présentés ci-dessus ne prennent pas en compte ce paramètre taille.

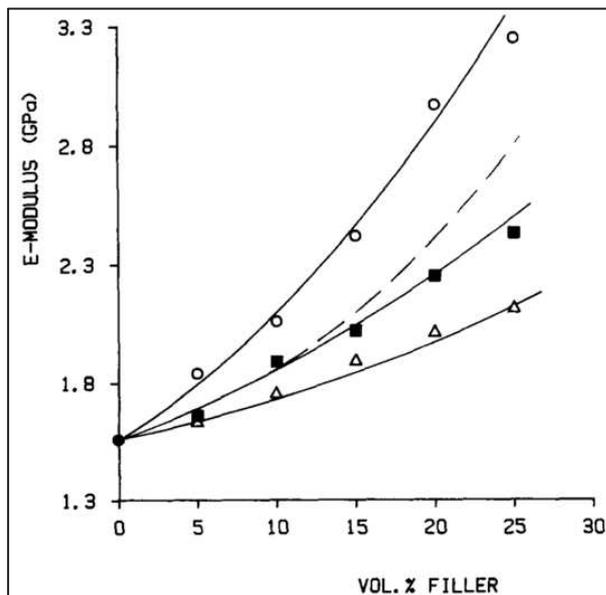


Figure 29 : Module d'Young de composite PP/bille de verre de différentes tailles (○ : 4 μm ; ■ : 30 μm ; △ : 100 μm), pour différentes fraction volumique de charge [77]

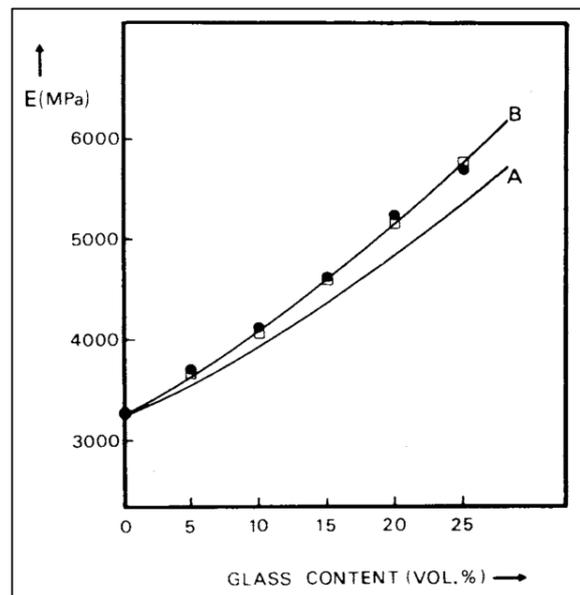


Figure 30 : Module d'Young de composite PS/bille de verre avec une bonne adhésion interfaciale (□) ou une faible adhésion (●) [79]

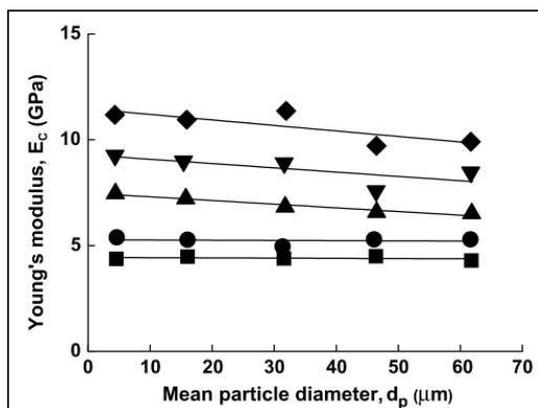


Figure 31 : Module d'Young de composite époxy/bille de verre en fonction de leur diamètre médian (taux de charge volumique de 10%, 18%, 30%, 40% et 46% de bas en haut) [80]

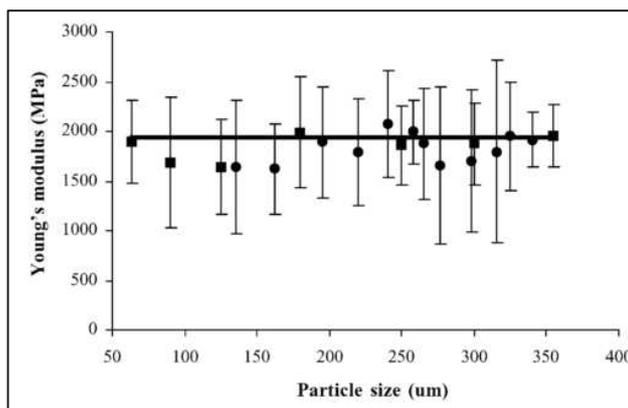


Figure 32 : Module d'Young de composite LLDPE/phlogopite (20%) de différentes tailles et distribution (■ : distribution serrée ; ● : distribution étalée) [81]

De façon intéressante, dans ces deux derniers exemples, deux types de matrices très différentes sont utilisées : la première est une résine thermodur fragile, l'autre est un thermoplastique très souple. Dans le cas de l'étude de Vollenberg, des matrices aussi bien fragile (PS) que ductile (PP) avaient été utilisées, et conduisaient au même résultat (dépendance du module à la taille).

La résistance d'un composite est difficile à prévoir, tant le nombre de facteurs dont elle dépend est important. Plusieurs tendances ont été observées. L'incorporation d'une charge rigide dans une matrice moins rigide peut conduire à une diminution ou une augmentation de la résistance et de la limite élastique du composite en fonction de sa concentration. Une limite supérieure et inférieure de la résistance du composite en fonction de la concentration en charges est généralement définie (Figure 33). La résistance réelle se situe entre ces deux limites [72].

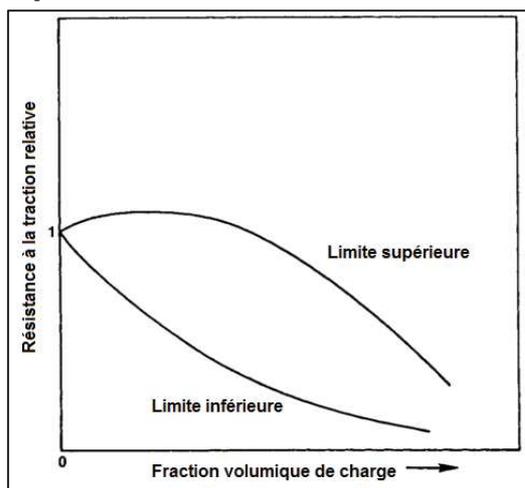


Figure 33 : Limites supérieure et inférieure de la résistance à la traction en fonction du taux de charge généralement observées dans un composite particulaire [72]

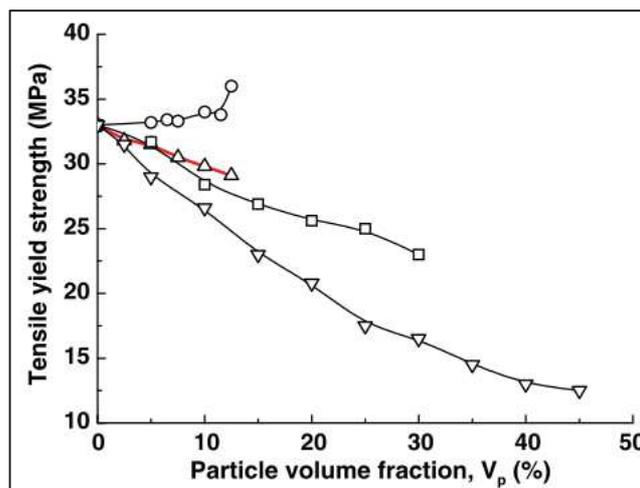


Figure 34 : Contrainte maximale de composite PP/CaCO<sub>3</sub> avec différentes tailles de particules (○ : 0,01 μm ; Δ : 0,08 μm ; □ : 1,3 μm ; ▼ : 58 μm) [80]

Par exemple, l'étude de l'incorporation de carbonate de calcium dans du polypropylène par Pukanszky *et al.* montre une forte dépendance de la contrainte

maximale à la taille des particules et au taux de charge (Figure 34) [80]. Pour les particules de taille comprise entre 58  $\mu\text{m}$  et 80 nm, une diminution de la contrainte maximale par rapport à la matrice seule est mesurée. Elle s'accroît avec l'augmentation du taux de charge. Cette diminution de la contrainte maximale atteinte est généralement associée à une diminution de la section portante de matrice due au transfert limité des contraintes dans les charges. Le transfert de contrainte entre charge et matrice est dépendant de la quantité d'interface entre elles. Une diminution de la taille des particules, et donc une augmentation de la surface développée par celle-ci, conduit à un meilleur transfert de charge. Ainsi, la résistance de la matrice est moins dégradée par l'incorporation de charge. Pour des charges de 10 nm, une augmentation de la contrainte maximale est même mesurée dans cet exemple, en raison de la surface spécifique très importante développée.

Dekkers *et al.* montre également l'importance du transfert de charge entre matrice polystyrène et bille de verre sur la contrainte maximale en appliquant des traitements modifiant l'adhésion [79]. L'amélioration de l'adhésion permet en effet une augmentation importante de la résistance pour un taux de charge et une granulométrie donnée (Figure 35). Dans le cas considéré, la résistance des composites reste inférieure à celle de la matrice.

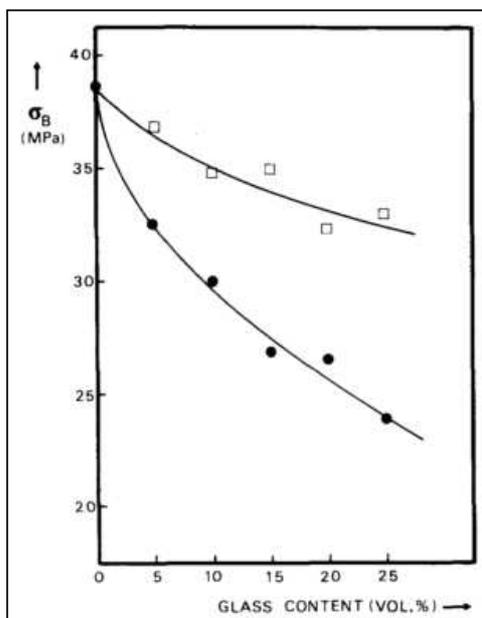


Figure 35 : Contrainte à la rupture en traction de composite PS/bille de verre (10-53  $\mu\text{m}$ ) avec une bonne adhésion interfaciale ( $\square$ ) et une adhésion faible ( $\bullet$ ) [79]

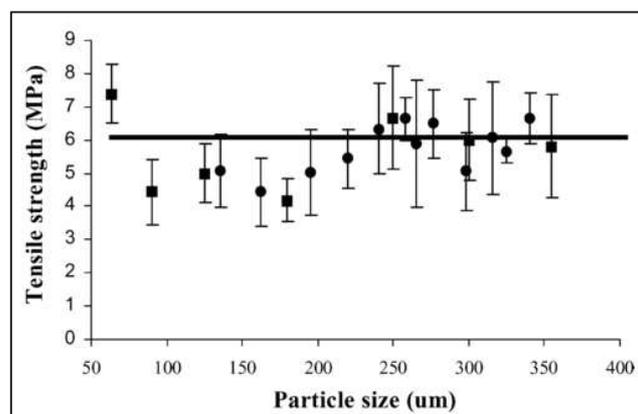


Figure 36 : Contrainte maximale en traction de composite LLDPE/phlogopite en fonction de la taille de particules et de la distribution ( $\blacksquare$  : serrée ;  $\bullet$  : étalée) [81]

Dans d'autres cas, la taille n'a qu'un impact faible sur la résistance en traction. C'est le cas dans l'étude de Verbeek, où la variation de taille de particules entre 50  $\mu\text{m}$  et 350  $\mu\text{m}$  conduit à une tendance inverse : la résistance diminue avec la diminution de la taille des particules, avec une discontinuité vers 250  $\mu\text{m}$  (Figure 36) [81]. Cet effet est essentiellement attribué par l'auteur à des différences de forme de particules (charge lamellaire). L'étalement granulométrique n'a pas d'effet marqué sur la résistance des composites.

Un certain nombre de modèles ont été proposés pour décrire la résistance de composite. La limite inférieure précédemment présentée peut être simplement décrite en considérant le cas où il n'y a pas d'adhésion entre la charge et la matrice et que la charge ne supporte pas de contrainte. La résistance du composite dépend alors de la section effective de la matrice supportant la charge (Équation 12) [82].

$$\text{Équation 12} \quad \sigma_C = \sigma_M(1 - \Psi)$$

$$\text{Équation 13} \quad \sigma_C = \sigma_M(1 - 1,21\Phi_I^{\frac{2}{3}})$$

Avec  $\sigma_C$  et  $\sigma_M$  la résistance du composite et de la matrice.

$\Psi$  est une fonction dépendant de la fraction volumique de charge. La fonction la plus simple décrivant la limite inférieure est une loi de puissance de type  $\Psi = a \Phi_I^b$ . Pour un composite incorporant des particules sphériques sans adhésion à l'interface charge/matrice, le paramètre  $a$  vaut 1,21 et le paramètre  $b$  vaut 2/3 (Équation 13). Quand il y a une certaine adhésion entre charge et matrice, le paramètre  $a$  est inférieur à 1,21 [72]. D'autres modèles empiriques décrivent également la limite inférieure dans le cas où il n'y a pas d'adhésion entre charge et matrice. Un modèle incorporant un facteur de concentration de contrainte  $S$ , qui varie entre 1 pour les petites concentrations et 0,2 pour les grandes, a été proposé par Juncar (Équation 14) [82]. Un modèle empirique prenant en compte la taille des particules a été proposé Landon (Équation 15) [70].

$$\text{Équation 14} \quad \sigma_C = \sigma_M(1 - 1,21\Phi_I^{\frac{2}{3}})S$$

$$\text{Équation 15} \quad \sigma_C = \sigma_M(1 - \Phi_I) - k(\Phi_I)d$$

Avec  $k(\Phi_I)$  une fonction représentant la pente de la courbe résistance/diamètre des particules, et  $d$  le diamètre moyen des particules.

Un modèle plus élaboré, proposé par Leidner et Woodhams [70], prend en compte le frottement qui existe entre la particule et la matrice et les contraintes de compression charge/matrice (Équation 16).

$$\text{Équation 16} \quad \sigma_C = 0,83 \sigma_{th} \lambda \Phi_I + k \sigma_M(1 - \Phi_I)$$

Avec  $\sigma_{th}$  la contrainte de compression,  $\lambda$  le coefficient de frottement, et  $k$  un facteur dépendant de la taille des particules.

Le modèle Leidner-Woodhams peut être modifié pour prendre en compte une adhésion à l'interface charge/matrice (Équation 17). Les contraintes sont transférées par cisaillement [82]. Une limite supérieure de la résistance d'un composite en fonction du taux de charge peut ainsi être définie. Un autre modèle représentant la limite supérieure a été proposé par Pukanszky, introduisant un paramètre proportionnel à la charge supportée par les inclusions (Équation 18). Il suppose une très forte adhésion charge/matrice [82].

$$\text{Équation 17} \quad \sigma_C = (\sigma_a + 0,83\tau_m) + K\sigma_a(1 - \Phi_I)$$

Équation 18 
$$\sigma_C = \sigma_M \frac{1 - \Phi_I}{1 + 2,5\Phi_I} \exp(B_{\sigma I} \Phi_I)$$

Avec  $\tau_m$  la résistance au cisaillement de la matrice,  $\sigma_a$  la résistance de l'interface,  $K$  un facteur de concentration de contrainte, et  $B_{\sigma I}$  un paramètre proportionnel au transfert de charge.

Une expression du paramètre  $B_{\sigma I}$  prenant en compte certaines propriétés de la charge, ainsi que de l'interphase entre charge et matrice a également été proposée (Équation 19) [83].

Équation 19 
$$B = (1 + lA_I \rho_I) \ln\left(\frac{\sigma_i}{\sigma_M}\right)$$

Avec  $l$  l'épaisseur de l'interphase,  $A_I$  la surface spécifique des charges,  $\rho_I$  la densité des charges, et  $\sigma_i$  la résistance de l'interphase.

On constate que le paramètre  $B$  augmente avec la surface spécifique et la densité des charges, mais aussi avec l'épaisseur et la résistance de l'interphase. Une augmentation de  $B$  dans l'Équation 19 se traduit par une augmentation de la résistance du composite.

Les modèles de Leidner-Woodhams et Pukanszky prévoient une augmentation (linéaire ou exponentielle) de la contrainte à la rupture avec le taux de charge. Cependant, dans la plupart des cas, une augmentation de la résistance est observée pour les petites concentrations suivie d'une diminution pour les grandes concentrations [72]. Une équation décrivant ce type de comportement a été proposée par Bigg (Équation 20). Elle manque cependant de base théorique [72].

Équation 20 
$$\sigma_C = \sigma_M (1 - a\Phi_I^b + c\Phi_I^d)$$

Avec  $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$  des coefficients déterminés expérimentalement.

Ces modèles restent empiriques. Une approche micromécanique numérique telle qu'évoquée dans la partie décrivent les propriétés élastiques peut être adoptée. Il s'agit de simuler numériquement un VER dont les phases ont un comportement non-linéaire afin de prévoir le comportement du composite. Cette étude numérique permet aussi d'introduire un état de cohésion charge/matrice imparfait et d'en comprendre les effets sur le comportement mécanique final.

Par exemple, ce type de modélisation numérique par éléments finis a été largement utilisé par *LLorca et Segurado* pour étudier l'effet de différents paramètres microstructuraux sur le comportement de matériaux composites [84–88]. Bien que la plupart de leurs études portent sur des matériaux métalliques, les structures et comportements mécaniques modélisés sont similaires à ceux de composites particuliers à matrice thermoplastique considérés dans ce travail (inclusions sphériques avec un comportement élastique dans une matrice elastoplastique par exemple).

Ils ont montré qu'il était possible par ce type de méthode de calculer les propriétés élastiques de composites (module, coefficient de poisson) et de retrouver des valeurs proches de celle obtenues par des méthodes d'homogénéisation numériques classiques (Mori-Tanaka par exemple) [87].

De façon plus intéressante, ces auteurs ont étudiés l'effet de décohésion interfaciales entre phases sur le comportement mécanique de composite [85,86]. Un modèle de zone cohésive type Needleman est utilisé, qui permet de modéliser l'ouverture de l'interface en fonction des contraintes auquel il est soumis, ainsi que les transferts de charge [89]. Il se base sur une fonction potentielle  $\Phi$  permettant de relier l'ouverture de l'interface  $\lambda$  et la contrainte à l'interface  $\sigma(\lambda)$  (Équation 21).

$$\text{Équation 21} \quad \Phi(\Delta u_n, \Delta u_{t1}, \Delta u_{t2}) = \Delta u_c \int_0^\lambda \sigma(\lambda') d\lambda'$$

$$\text{Équation 22} \quad \lambda = \sqrt{\left(\frac{\Delta u_n}{\Delta u_c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta u_{t1}}{\Delta u_c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta u_{t2}}{\Delta u_c}\right)^2}$$

$$\text{Équation 23} \quad \Gamma_i = \frac{1}{2} t_c \Delta u_c$$

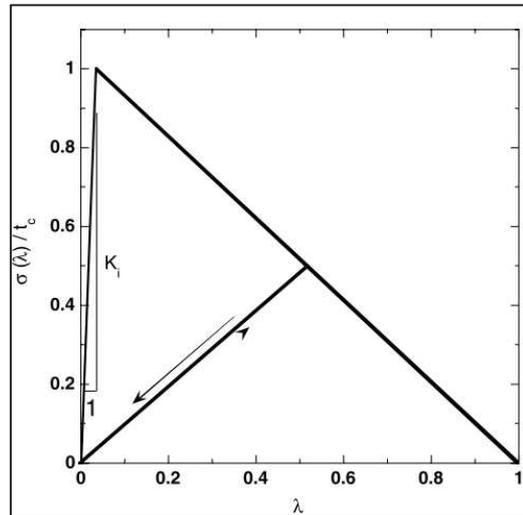


Figure 37 : Contrainte à l'interface en fonction du déplacement des surfaces dans un modèle de zone cohésive [85]

L'ouverture de l'interface  $\lambda$  est fonction du déplacement normal entre les faces  $\Delta u_n$  et des déplacements tangentiels  $\Delta u_{t1}$  et  $\Delta u_{t2}$  (Équation 22). Un déplacement critique  $\Delta u_c$  est défini au-delà duquel les interactions entre faces disparaissent. Le comportement de l'interface est caractérisé par sa résistance  $t_c$  et par son énergie de rupture  $\Gamma_i$ , qui sont liées entre elles par l'Équation 23. Ainsi, l'interface possède une rigidité initiale. Quand la résistance maximale est atteinte, l'interface est endommagée et son ouverture requiert une contrainte moindre (Figure 37). Sa rigidité diminue.

Des VERs contenant 35 inclusions sphériques identiques réparties avec différents degrés d'homogénéité ont été utilisés par ces auteurs. Ils ont ainsi pu étudiés à la fois le comportement mécanique de composite en lien avec l'état des interfaces et l'homogénéité de la microstructure. Ils montrent par exemple que, bien que la diminution de la résistance de l'interface  $t_c$  conduise à une diminution importante de la résistance du composite, l'état de dispersion joue plus faiblement, du moins en termes de réponse mécanique moyenne (Figure 38).

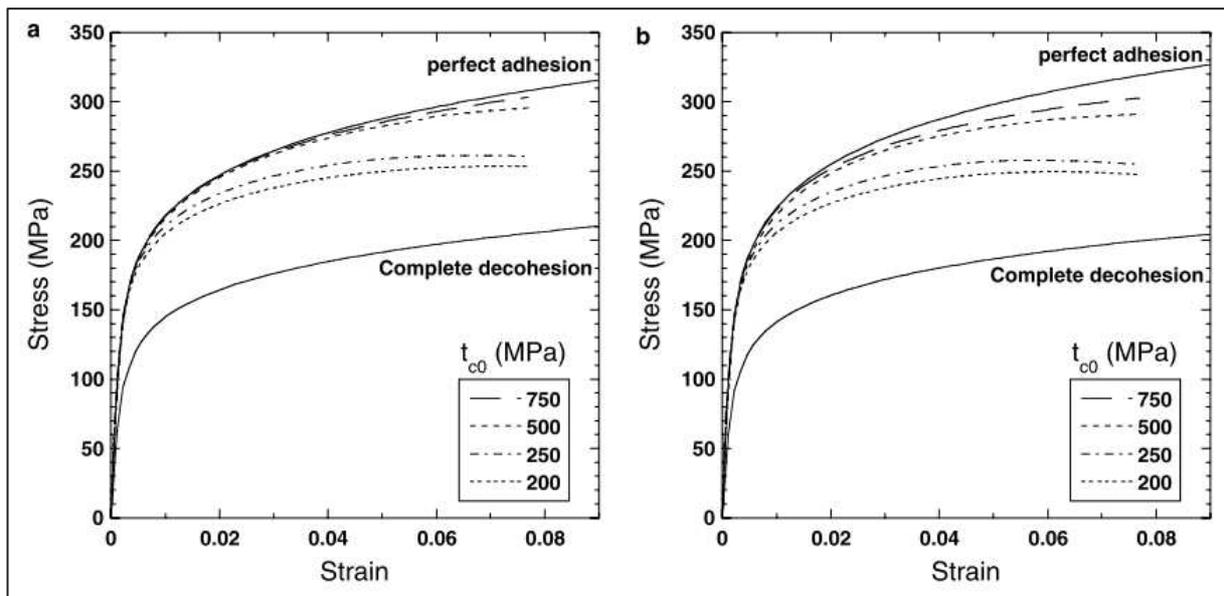


Figure 38 : Courbe contre-déformation de VER pour différentes résistance de l'interface  $t_c$  (a : microstructure dispersée ; b : microstructure formée d'agrégats) [85]

La diminution de la résistance de l'interface  $t_c$  et de son énergie de rupture  $\Gamma_i$  conduit à une diminution de la résistance du composite (Figure 39). Pour des interfaces très cohésives, la résistance du composite atteint un maximum. En termes de ductilité, la réponse observée est plus complexe, en particulier vis-à-vis de la résistance de l'interface. Un minimum de ductilité est en effet obtenu pour une résistance interfaciale égale à 1,5 fois la contrainte seuil de la matrice. Cela correspond à un régime d'endommagement important de l'interface. Des propriétés globalement inférieures sont prédites pour les microstructures comportant des agrégats. L'observation des VER déformés montre que des endommagements et des cavitations plus importantes sont générés dans les zones d'agrégats. La forme et la propagation des cavités sont fortement influencés par les propriétés ( $\sigma_c$  et  $\Gamma_i$ ) de l'interface.

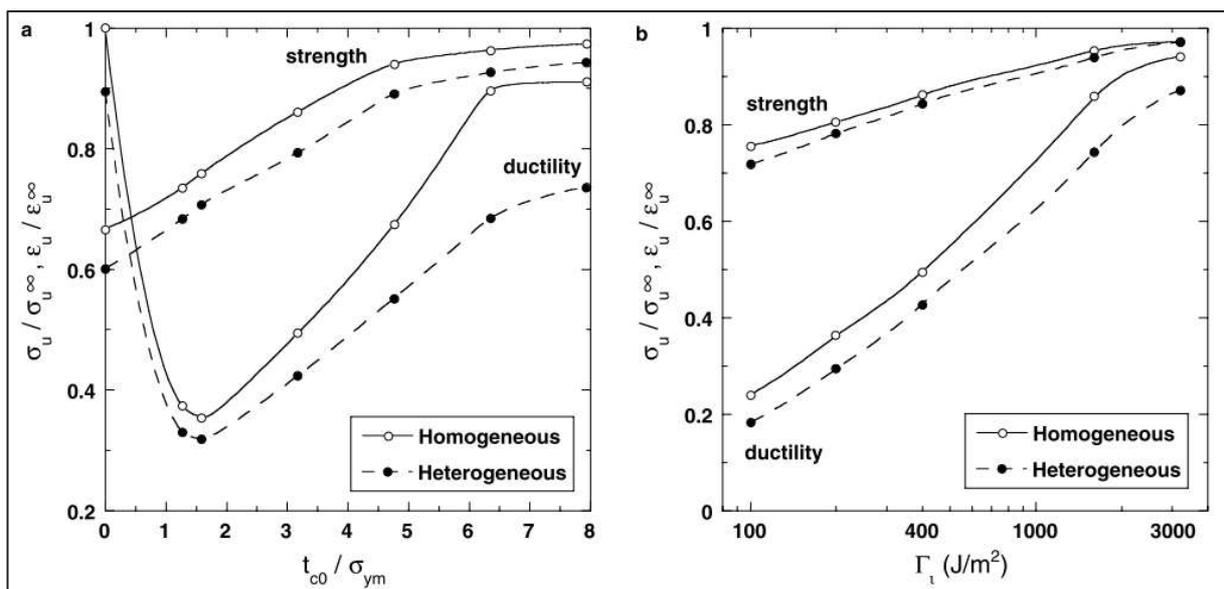


Figure 39 : Evolution de la contrainte maximale et de la ductilité normalisée en fonction (a) du rapport entre la résistance de l'interface et celle de la matrice et (b) de l'énergie de rupture de l'interface [85]

L'évolution de la déformation volumique est aussi calculée dans ce travail, et s'avère être très sensible aux caractéristiques de l'interface (Figure 40). La diminution de la résistance ou de l'énergie de fracture des interfaces conduit à des augmentations importantes du volume poreux au cours de la déformation des VER.

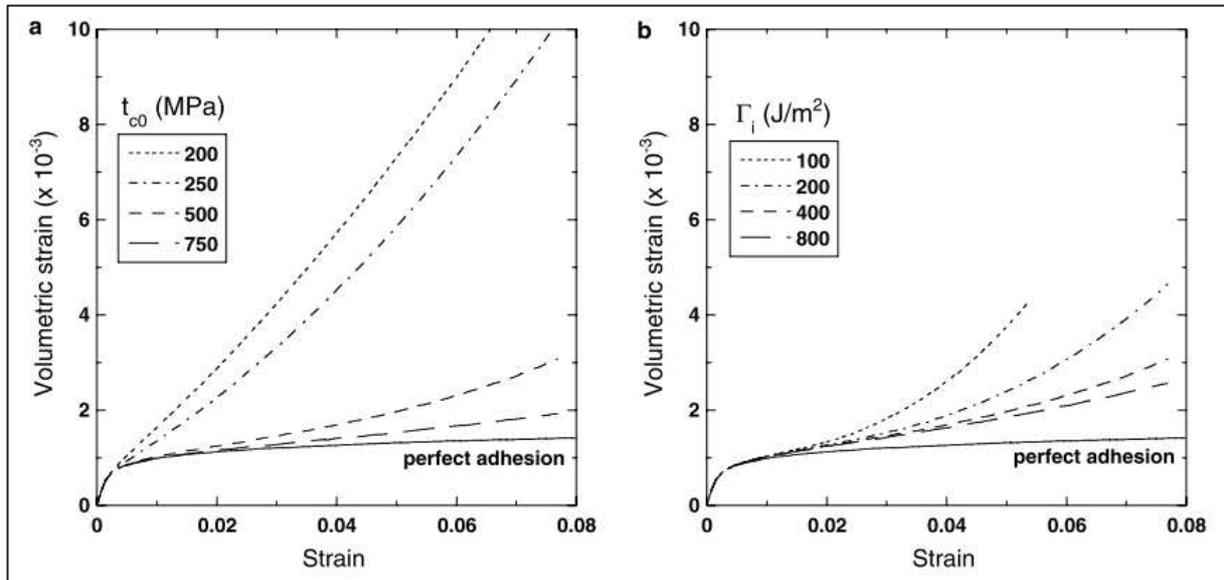


Figure 40 : Evolution de la déformation volumique en fonction de la déformation longitudinale pour différentes valeurs de (a) résistance de l'interface (b) énergie de fractures [85]

Bien que la décohésion soit un phénomène couramment observé dans les matériaux composites, d'autres types d'endommagements existent. Ces mêmes auteurs ont par exemple étudié l'effet de deux autres également observés : la rupture de charge [84] et la cavitation de la matrice [88].

Ils montrent que dans une modélisation prenant en compte la décohésion et la rupture de charge, l'état de dispersion des inclusions (représenté par la fraction d'inclusions  $\xi$  présente sous forme d'agrégats, avec  $\xi = 15\%$ ,  $20\%$ ,  $30\%$  ou  $40\%$ ) n'influent que faiblement sur les propriétés élastiques et plastiques moyennes (Figure 41).

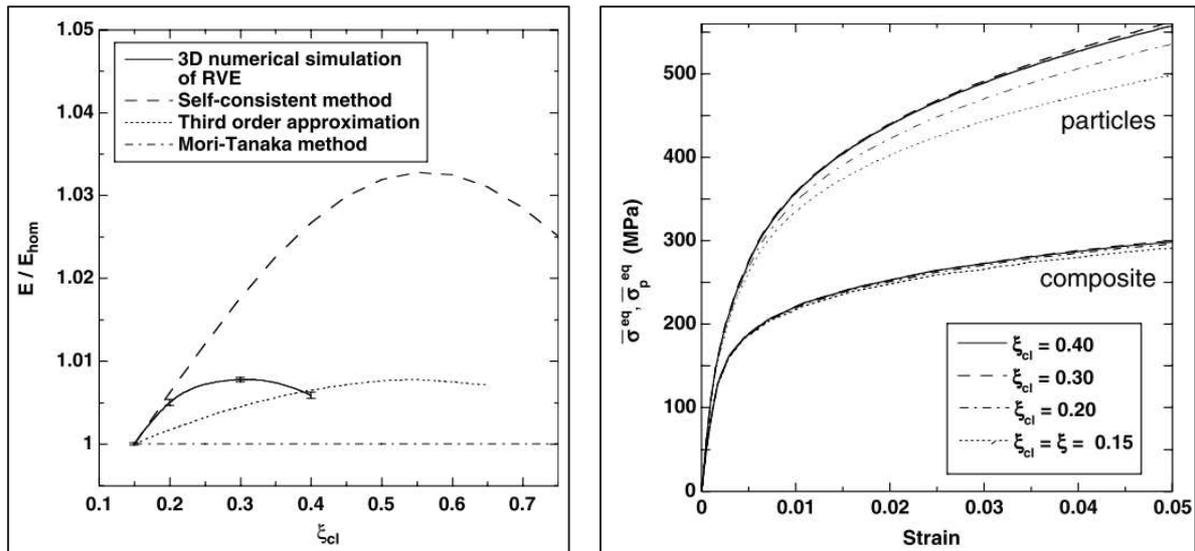


Figure 41 : Elasticité (gauche) et courbe contrainte-déformation de VER composite avec différents états de dispersion [84]

En revanche, les contraintes locales augmentent avec le degré d'agrégation, par exemple dans les inclusions. Les auteurs montrent que la probabilité de fracture des particules, déterminée via une statistique de Weibull, augmente de façon importante avec le degré d'agrégation.

En absence de décohésion et de rupture de renfort, la matrice également peut s'endommager, par exemple par des phénomènes de cavitations. Un modèle de Gurson-Needleman-Tvegaard est utilisé par ces auteurs pour modéliser ce type de phénoménologie [88]. Ce modèle introduit des paramètres de nucléation et croissance de cavités dans le matériau (Équation 24).

Équation 24 
$$\Phi = \frac{\sigma_e^2}{\bar{\sigma}^2} + 2(qf) \cosh\left(\frac{3\sigma_h}{2\bar{\sigma}}\right) - 1 - (qf)^2$$

Avec  $f$  le volume poreux,  $\sigma_e$  et  $\sigma_h$  la contrainte Von Mises et la pression hydrostatique,  $\bar{\sigma}$  la contrainte dans une matrice équivalente ne comportant pas de porosité, qui est égale à  $\bar{\sigma} = A\bar{\epsilon}^n$ , et  $q$  un paramètre égal à 1,5.

Ils montrent que certains paramètres de porosité, comme la fraction initiale de sites de nucléation de cavités  $f_n$ , ont un impact majeur sur le comportement en traction, en particulier sur la résistance et la ductilité des composites (Figure 42). La déformation à la contrainte maximale est la propriété la plus impactée.

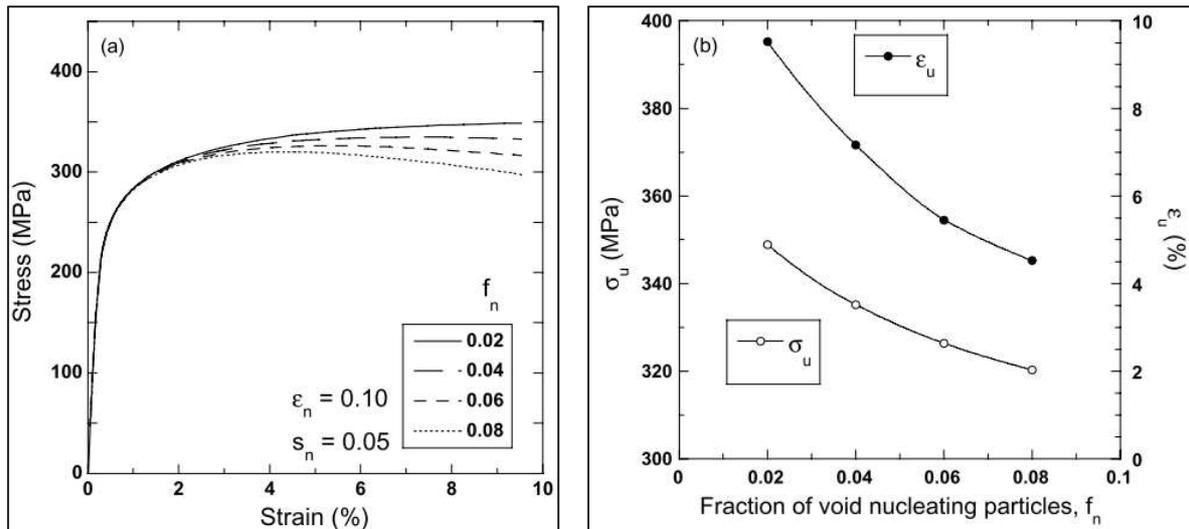


Figure 42 : Courbe contrainte-déformation (gauche) et contrainte maximale et déformation à la contrainte maximale (droite) et composite avec différents paramètres de nucléation de cavités [88]

Encore une fois, ils observent que l'endommagement maximal est localisé dans les zones où les particules sont les plus agrégées.

D'autres auteurs ont également modélisé le comportement de systèmes composites. *Cho et al.* ont par exemple étudié l'effet de la taille d'inclusion sur leur décohésion avec la matrice, et ont montré qu'une contrainte plus importante était nécessaire pour provoquer la décohésion des plus petites particules [90]. *Nafar et al.* montrent quant à eux que l'endommagement se situe essentiellement dans les bandes de cisaillement, dont la localisation dépend de la microstructure [91].

### I.2.iii. Propriétés dynamiques de polymères chargés

Les propriétés dynamiques désignent dans cette partie les propriétés mécaniques à vitesse de sollicitation élevée. Il sera essentiellement question de propriétés aux chocs, pour des matériaux ductiles avec des charges rigides. En effet, l'effet de l'incorporation de charges dépend du comportement mécanique initial de la matrice.

L'incorporation de charges rigides a généralement pour effet de conduire à un matériau à comportement fragile, c'est-à-dire ne pouvant se déformer significativement de façon plastique. Cela se traduit par une baisse importante de la résistance au choc. Cependant, sous certaines conditions, une augmentation de la ténacité peut être atteinte par l'incorporation de charge rigide. Cela est rapporté en particulier pour le PP chargé carbonate de calcium [80,92]. Plusieurs critères doivent être satisfaits, comme une faible taille de particules, généralement inférieure à 5  $\mu\text{m}$ , permettant la création de cavités stables lors de la déformation et ne constituant pas d'amorce de rupture, un faible aspect de surface limitant les concentrations de contraintes, une décohésion charge/matrice avant le début d'endommagement de la matrice et une bonne dispersion des charges. Cette amélioration est attribuée à trois mécanismes de déformation : dans un premier temps une concentration de contrainte autour des particules, du fait de leur propriétés mécaniques différentes de

la matrice, suivi d'une décohésion interfaciale du fait de cet état de contrainte, permettant de créer des cavités et de dissiper l'énergie élastique accumulée dans la matrice. Cette réduction de la contrainte change le mode de déformation de celle-ci du *crazing* au cisaillement, permettant d'absorber plus d'énergie.

Des critères plus généraux ont été proposés pour qualifier la transition fragile/ductile, par Wu par exemple [60]. Indépendamment de la taille des inclusions ou du taux de charge, il propose un critère basé sur la distance interparticulaire entre charge, et définit une longueur critique des ligaments de matrice, à partir de laquelle à la transition ductile/fragile a lieu.

#### **I.2.iv. Etude des propriétés interfaciales**

Bien que le comportement mécanique de matériaux composites puisse être décrit ou prédit à partir du comportement de ses différentes phases (charge et matrice par exemple), ce n'est pas toujours suffisant, les propriétés interfaciales influencent également très fortement les propriétés mécaniques finales. L'étude des interfaces et de l'état d'adhésion entre phases est donc un sujet particulièrement important, mais également complexe, l'interface étant formée in situ et ne pouvant être caractérisée avant la fabrication du matériau. Celle-ci est également parfois qualifiée d'interphase, ce qui dénote qu'il ne s'agit pas nécessaire d'une surface bidimensionnelle, mais d'un volume avec des propriétés spécifiques, qui peuvent provenir de modification de celle d'une des phases (de la matrice par exemple). Différentes techniques ont été développées pour les caractériser. Il s'agit de technique expérimentale, de calcul empirique ou semi-empirique, et par éléments finis.

La technique expérimentale la plus simple et la plus couramment utilisée est la fractographie, qui consiste à observer directement (par microscopie optique ou électronique à balayage ou transmission) la zone interfaciale après fracture du composite ou essai mécanique [93]. Il s'agit cependant d'une méthode purement qualitative. Les observations concernent l'état d'adhésion entre charge et matrice, la présence de filaments entre ceux-ci, de résidu de matrice sur la charge, etc.

Une autre technique d'observation est l'essai mécanique (en général de traction) in situ sous MEB ou microscope optique [90,94-96]. Durant celui-ci, les phénomènes de décohésion peuvent être observés en direct. L'apparition de cavités aux pôles des particules avec un angle  $\theta$  par rapport à l'axe de sollicitation est généralement rapportée, suivi d'une croissance de celles-ci et une augmentation de l'angle de décohésion (Figure 43).

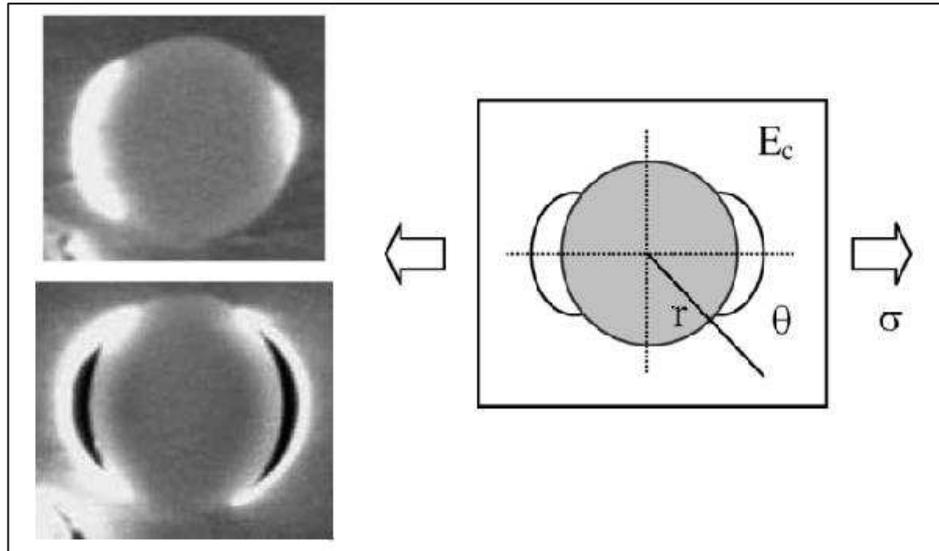


Figure 43 : Observation par microscopie optique de la décohésion entre une bille de verre et une matrice HDPE lors d'un essai de traction [96]

Les paramètres quantitatifs comme l'angle de décohésion ou la contrainte macroscopique de décohésion peuvent être mesurés. A partir de ceux-ci, des approches ont été développées pour calculer les contraintes locales de décohésions ainsi que l'énergie d'adhésion charge/matrice. Cette approche possède certaines limitations, en particulier liées à la faible résolution des observations. La détection de l'initiation de la cavitation est fortement dépendante de l'échelle d'observation et du grossissement utilisé.

Les méthodes de mesure d'émission acoustique peuvent servir à identifier et quantifier des phénomènes de décohésions lors d'essais mécaniques [97,98]. En effet, les différents endommagements dans les composites, et en particulier les décohésions, produisent des sons qu'il est possible d'enregistrer avec des capteurs acoustiques. Le nombre d'évènements acoustique lors d'un essai de traction, assimilés à des décohésions, est ainsi quantifié (Figure 44).

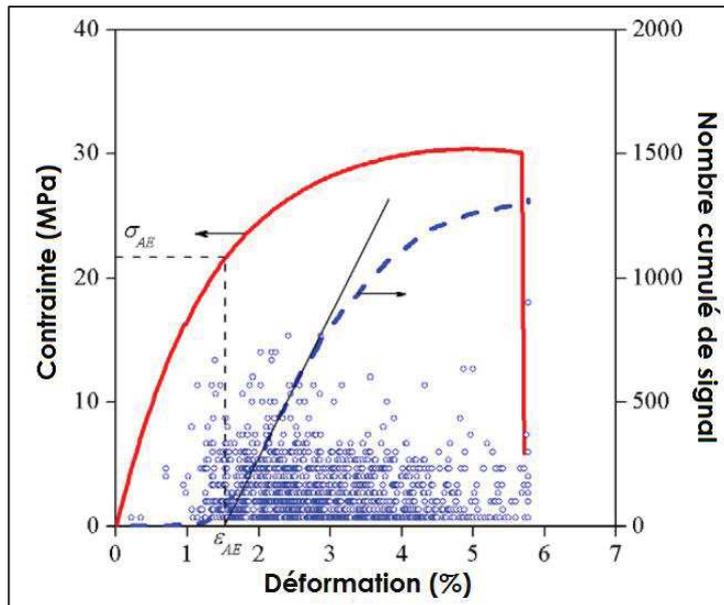


Figure 44 : Mesure d'émission acoustique durant un essai de traction sur un composite PP/CaCO<sub>3</sub>/PPgMA [97]

L'estimation d'un seuil de décohésion à partir de ces mesures a été proposée par Renner *et al.* Cette méthode est cependant critiquable pour plusieurs raisons, comme la difficulté d'identification des phénomènes. Certaines techniques comme l'AFM peuvent être utilisées pour mesurer localement la rigidité proche des interfaces.

La mesure de l'évolution du volume d'un échantillon (dilatométrie) durant un essai, souvent de traction, peut permettre de révéler les types d'endommagement dans celui-ci, et en particulier les décohésions [98–101]. En effet, lors d'une sollicitation en traction, le volume d'un échantillon de matière augmente (réponse dilatationnelle). Cette augmentation peut être calculée en mesurant les déformations transverses ( $\varepsilon_T$  et  $\varepsilon_E$ ) en plus de la déformation longitudinale (Équation 25). En supposant l'isotropie transverse ( $\varepsilon_T = \varepsilon_E$ ), elle peut être exprimée uniquement en fonction de la déformation axiale  $\varepsilon_A$  et du coefficient de poisson ( $\nu = -\frac{\varepsilon_T}{\varepsilon_A}$ ).

Équation 25

$$\begin{aligned} dV/V &= (1 + \varepsilon_A)(1 + \varepsilon_T)(1 + \varepsilon_E) - 1 = (1 + \varepsilon_A)(1 - \nu\varepsilon_A)^2 - 1 \\ &= \varepsilon_A(1 - 2\nu) + \varepsilon_A^2(\nu^2 - 2\nu) + \varepsilon_A^3\nu^2 \end{aligned}$$

Dans la limite des déformations faibles, une évolution de la déformation volumique différente de la réponse dilatationnelle (élastique) peut indiquer qu'un (ou plusieurs) mécanisme d'endommagement est à l'œuvre. À l'inverse, une déformation plus importante est qualifiée de réponse cavitationnelle, et peut être due à l'apparition de craquelure (crazing), de cavité et décohésion.

Cette méthode a par exemple été utilisée pour caractériser l'endommagement dans des composites à matrice polypropylène chargés talc et bille de verre [98,99] et HDPE chargé CaCO<sub>3</sub> [100]. Bien que différents mécanismes soient généralement à l'œuvre, de la cavitation liée à des décohésions charge/matrice est systématiquement avancée. Les données peuvent être utilisées pour mesurer le seuil de décohésion. L'effet de traitement de surface de bille de verre

sur l'adhésion avec une matrice polypropylène a également été quantifiée par cette méthode [101].

La tomographie a également été utilisée pour observer et quantifier les phénomènes d'endommagement dans des matériaux sous sollicitation mécanique [102]. Cette technique d'imagerie par rayon X permet en effet d'observer en 3D au sein de la matière, et de visualiser les décohésions, cavitations, etc.

Toutes ces techniques mettent en avant la décohésion charge/particule, et l'existence d'une contrainte à laquelle elle se produit. Il s'agit donc d'approche supposant l'existence d'une interface « bidimensionnelle », avec comme seule propriété une résistance (ou énergie d'adhésion). Deux principales méthodes ont été proposées pour la quantifier à partir de contrainte macroscopique de décohésion. La première est dérivée des travaux de Goodier, et permet de calculer la contrainte au pôle d'une particule sphérique  $\sigma_d$  (Équation 26 et Équation 27) [101].

$$\text{Équation 26} \quad \sigma_d = \sigma_\infty(1 - A(x, \nu_M, \nu_C))$$

$$\text{Équation 27} \quad A = \left[ \frac{x-1}{(7-5\nu_M)x+(8-10\nu_M)} \right] \left[ \frac{(1-2\nu_C)(7-5\nu_M)x+2(1+5\nu_C-5\nu_M\nu_C)}{(1-2\nu_C)2x+(1+\nu_C)} \right] - \frac{\left( \frac{(1-\nu_M)(1+\nu_C)}{1+\nu_M} - \nu_C \right) - (1-2\nu_C)x}{(1-2\nu_C)2x+(1+\nu_C)}$$

Avec  $\sigma_\infty$  la contrainte macroscopique,  $\nu_M$  et  $\nu_C$  les coefficients de poisson de la matrice et de la charge, et  $x = \mu_M/\mu_C$ , avec  $\mu_M$  et  $\mu_C$  les modules de cisaillement de la matrice et la charge.

Après mesure de la contrainte de décohésion macroscopique, la concentration de contrainte à l'interface pour celle-ci peut être calculée, et donc sa résistance. Voros et Pukanszky ont également proposé un modèle reliant les contraintes de décohésion  $\sigma_D$  et thermique  $\sigma_T$  à l'énergie d'adhésion interfaciale  $W_{AB}$  (Équation 28) [97]

$$\text{Équation 28} \quad \sigma_D = -C_1\sigma_T + C_2\left(\frac{W_{AB}E}{R}\right)^{1/2}$$

Avec  $C_1$  et  $C_2$  des constantes,  $E$  le module d'Young de la matrice et  $R$  le rayon des particules.

Ce type de modèle a été utilisé pour calculer l'énergie d'adhésion interfaciale à partir de la mesure de contrainte macroscopique de décohésion. De façon intéressante, il prend en compte le rayon des particules. Ainsi, à adhésion interfaciale égale, ce modèle prédit une diminution de la contrainte de décohésion avec l'augmentation de la taille des particules. Il ne prend cependant en compte que des particules monodisperses, ce qui n'est jamais le cas pour des charges réelles. Il est plus difficile à exploiter dans le cas d'une distribution réelle.

La notion d'interphase est également apparue et est de plus en plus mise en avant pour expliquer les propriétés de composites [103]. Elle repose sur l'idée que la zone d'interaction entre une charge et une matrice n'est pas une simple surface, mais un volume avec des propriétés spécifiques (de rigidité, de résistance, etc.) et des dimensions caractéristiques (épaisseur par exemple). Selon les systèmes considérés, elles peuvent différer grandement. Bien que la détermination des propriétés soit délicate, des méthodes de mesure d'épaisseur ont été proposées. On peut citer

l'extraction chimique, la spectroscopie mécanique dynamique, et le calcul via des modèles [103]. Des valeurs très variables sont mesurées allant du nanomètre au micromètre.

Ainsi, il est dans une certaine mesure possible de caractériser l'interface et/ou l'interphase dans des matériaux composites. L'exploitation de plusieurs méthodes peut permettre de recueillir le maximum d'informations, à la fois qualitative et quantitative. Il paraît important de déterminer l'état d'adhésion interfaciale dans les composites chargés phénoplastes, ce paramètre influençant fortement les propriétés mécaniques finales comme vu précédemment. L'effet de modification et de traitement compatibilisant pourra également être évalué de cette façon.

### I.2.v. Combustion des polymères et des stratégies d'ignifugation

Les thermoplastiques, de par leur nature chimique, sont des matériaux généralement très combustibles. La combustion d'un matériau plastique peut-être divisée en plusieurs phases [104]. Elle est initiée par l'échauffement du matériau soumis à une source de chaleur (radiative ou convective). Au-delà d'une température critique, une dégradation thermique du polymère a lieu. Cette dégradation conduit à la libération de molécules organiques sous forme gazeuse, qui peuvent s'enflammer spontanément ou sous l'action d'une flamme ou de particules incandescentes en présence d'oxygène. L'inflammation et la combustion des gaz produisent une source de chaleur supplémentaire qui entretient ou amplifie la dégradation thermique du polymère. Il y a ainsi propagation de la flamme.

La dégradation thermique des polymères est un phénomène central expliquant leur comportement au feu. La compréhension des phénomènes mis en jeu a permis de développer des systèmes d'ignifugation permettant d'améliorer leur tenue en température. Cette dégradation peut être d'origine purement thermique (thermolyse) ou thermo-oxydative (présence de chaleur et d'oxygène). Plusieurs mécanismes de dégradation thermique ont été identifiés [105]. On en dénombre 3 :

- Les réactions de réarrangement, qui transforment la structure chimique du polymère et conduisent souvent à l'apparition de structures cycliques.
- Les réactions de réticulation, où des pontages et greffages ont lieu entre chaînes macromoléculaires. La structure linéaire initiale du polymère se transforme en réseau bi- ou tridimensionnel.
- Les réactions de décompositions, qui, via des ruptures de liaisons chimiques le long des chaînes, conduisent à la formation de fragments plus petits.

De façon générale, toute transformation (réarrangement, décomposition, etc.) nécessite des ruptures de liaisons chimiques dans les chaînes macromoléculaires. Ces ruptures nécessitent un apport en énergie (sous forme thermique, chimique), qui dépend du type de liaison (Tableau 9).

Liaison	C – Br	C – Cl	C – C	C – O	C – H	C = C	C = O	C ≡ N
Energie (kJ/mol)	288	327	348	356	410	612	795	890

Tableau 9 : Energie de dissociation de différentes liaisons chimiques [105]

Ainsi, la structure chimique d'un polymère détermine en grande partie son comportement thermique, en particulier ses mécanismes de dégradation et les produits volatils dégagés. On peut s'en rendre compte en comparant la structure d'un polypropylène, essentiellement composé de liaisons C – C et C – H, et d'un terpolymère ABS, beaucoup plus complexe (Figure 45). On peut à priori s'attendre à des comportements au feu différents entre ses deux polymères.

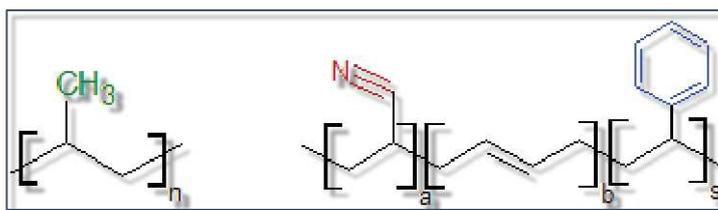


Figure 45 : Motifs chimiques du PP (gauche) et de l'ABS (droite)

Les réactions de décomposition sont les plus néfastes vis-à-vis du comportement au feu des polymères. En effet, elles peuvent conduire à la volatilisation complète du polymère sous forme de gaz plus ou moins combustibles. Trois types de réactions de décomposition ont été identifiés. Certains polymères, de par leur structure chimique, se décomposent principalement selon un type de réaction. D'autres se décomposent selon plusieurs modes.

La réaction de décomposition thermique la plus répandue est la scission aléatoire. Ce type de réaction est par exemple observé dans les polyoléfines (PE, PP) ou les polyamides. Sous l'action de la chaleur, des ruptures aléatoires de liaisons chimiques ont lieu le long des chaînes macromoléculaires. Des fragments de différentes masses molaires apparaissent. Les plus petits et volatils peuvent former une phase gazeuse combustible.

Une autre réaction de décomposition thermique est la dépolymérisation. Elle consiste en la rupture de liaisons ciblées le long de la chaîne, libérant successivement les monomères constitutifs. Le POM ou le PMMA se dégrade principalement selon ce mécanisme. Le PS se dégrade partiellement selon ce mécanisme (taux de monomères libérés d'environ 45%) [105].

La dernière réaction de décomposition thermique est la libération de groupes pendants. Elle concerne les polymères avec des groupes latéraux faiblement liés aux chaînes principales (PVC, PS, etc.). Sous l'effet de la chaleur, ces groupes sont libérés en premier, ce qui peut conduire à des réorganisations des chaînes. Par exemple, en plus de la dépolymérisation, le PS se décompose partiellement selon cette réaction, avec libération de benzène [105]. Le polyacrylonitrile se décompose également selon ce schéma avec la libération d'acide cyanhydrique.

Les réactions de réarrangement et de réticulation peuvent avoir un effet bénéfique sur le comportement au feu d'un polymère. En effet, contrairement aux

réactions de décomposition qui produisent des fragments et monomères volatils et souvent combustibles, les réarrangements et les réticulations peuvent conduire à la formation de structures moléculaires plus stables en température. C'est le cas lorsque les réarrangements mènent à la formation d'un char, une structure carbonée déshydratée proche du charbon (Figure 46). Ce type de réaction est mis à profit dans certains systèmes retardateurs de flamme.

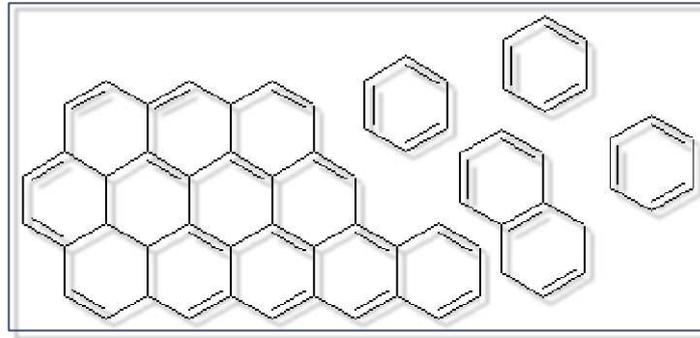


Figure 46 : Illustration de la structure chimique d'un char

L'ignifugation d'un polymère implique de maîtriser et limiter une ou plusieurs des phases de la combustion précédemment décrites. Des agents ignifugeants avec différents modes d'actions sont utilisés, agissant en phase condensée (dans le solide) ou en phase gazeuse [106]. Ces modes d'actions sont :

- En phase condensée :
  - Dégradation endothermique : certains minéraux se décomposent en absorbant de la chaleur, ce qui diminue la température du polymère et retarde sa dégradation. Ce mode d'action limite donc la première phase de la combustion (l'échauffement).
  - Dilution de la phase polymère : l'utilisation de charges minérales inertes (craie, etc.) permet de diminuer la fraction polymérique du matériau et donc de limiter la part combustible.
  - Isolation thermique/chimique : certains systèmes permettent la formation d'un bouclier thermique qui limite l'apport de chaleur dans le polymère et l'isole de l'oxygène. Il y a donc limitation de la première phase d'échauffement et de la troisième (inflammation des gaz combustibles en présence d'oxygène).
- En phase gazeuse :
  - Inhibition des radicaux : certains composés libérés en phase gazeuse permettent de piéger les radicaux réactifs (H, OH) et de limiter les réactions d'oxydations exothermiques. Ce mode agit donc sur la troisième phase.
  - Dilution des gaz : la libération de gaz inertes ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) lors de la dégradation du polymère permet de diluer le volume de gaz chaud et de le refroidir. La concentration d'oxygène est ainsi diminuée et la combustion peut être interrompue. L'action se fait donc sur la troisième phase.

Ces différents modes d'actions sont mis à profit par différentes classes de retardateurs de flamme commerciaux. Ces adjuvants sont le plus souvent ajoutés en

masse dans le polymère lors du compoundage. Les principaux additifs retardateurs de flamme sont [55] :

- **Les RF halogénés** : les composés halogénés constituent une classe importante de retardateur de flamme du fait de leur forte utilisation (20% du marché en Europe en volume [107]), et en particulier dans les domaines d'application électrique et électronique. Deux principales familles sont utilisées : les composés bromés et chlorés. Comme présenté dans le tableau 11, les liaisons C – Br et C- Cl sont plus faibles que la plupart des liaisons trouvées dans les polymères (C – C, C – H, etc.). Sous l'action de la chaleur, ces composés halogénés sont donc libérés dans la phase gazeuse sous forme d'halogénure d'hydrogène. Ces espèces réagissent avec les radicaux réactifs de la phase gazeuse (H et OH) pour former des radicaux moins réactifs, et ainsi ralentir la combustion [55]. On dit qu'il y a empoisonnement de la flamme.

Les RF bromés sont les principales RF halogénés utilisés. Ils sont généralement utilisés sous forme moléculaire. 4 familles de composés sont utilisées :

- Tetrabromobisphénol A (TBPA) : il s'agit du RF bromé le plus utilisé (plus de 50% du marché [108]). La majorité (~90%) est utilisée comme réactif ignifugeant dans l'époxy et le polycarbonate. Les 10% restants sont utilisés comme additif dans l'ABS et le HIPS.
- Polybromodiphényléthers (PBDE) : c'est le second RF bromé le plus utilisé. Il en existe 209 types, avec différents taux et positionnement du brome [108]. Les trois plus courants sont le :
  - Penta-BDE : il est utilisé dans le polyuréthane pour les matelas, le rembourrage de siège, l'isolation...
  - Octa-BDE : Il est essentiellement utilisé dans l'ABS des ordinateurs, fax, téléphone, etc.
  - Déca-BDE : Il est utilisé dans le HIPS, le PBT, le nylon, le PP et le LDPE pour différentes applications (télévision, ordinateur, automobile, câble et tuyaux).
- L'hexabromocyclododécane (HBCD) : il est utilisé dans le PS, l'EPS, l'XPS et l'HIPS.
- Polybromobiphényl (PBB)

Malgré leur efficacité et leur large utilisation, un certain nombre de problèmes posés par ces retardateurs de flamme ont conduit à leur interdiction en 2004 [109]. En effet, certains RF bromés dégagent lors de leur combustion des gaz toxiques (dioxines et furanes) et des fumées opaques, ce qui peut s'avérer dangereux [110]. De plus, certains composés (PBDE, PBB) sont bio-accumulatifs et potentiellement perturbateurs de la reproduction et du développement chez les mammifères et les organismes aquatiques [110][108].

Du fait de leur interdiction, de nouveaux retardateurs de flammes doivent être développés, en particulier pour les polymères styréniques de types ABS ou HIPS.

- **Les RF azotés** : ces retardateurs de flamme se décomposent en gaz inerte ( $N_2$ ) sous l'action de la chaleur et permettent de diluer les gaz combustibles et diminuer leur température. Ils sont essentiellement utilisés dans les polycondensats comme les polyamides ou le PET [110]. Il s'agit généralement de molécules à base de mélamine. Leur utilisation seule reste cependant limitée.
- **Les RF minéraux** : ils agissent par décomposition endothermique ce qui permet d'absorber une partie de la chaleur et de diminuer la température du polymère. Leur décomposition produit également des dégagements de gaz non combustible ( $H_2O$ ), qui permettent de diminuer sa température de combustible. Les principaux RF minéraux sont le tri-hydroxyde d'aluminium (ATH) et l'hydroxyde de magnésium (MDH).

En volume, ils représentent quasiment 50% du marché en volume, mais du fait de leur faible prix (<2€/kg), ils représentent une faible fraction en valeur [106][107]. Le principal problème de ce type de RF est le taux de charge très élevé nécessaire pour obtenir une bonne ignifugation. Par exemple, pour obtenir un classement UL94 de V0 (incombustible), un taux de charge en MDH de 65% dans du PP est nécessaire, et de 55% dans du PA6. Cette incorporation massive de charges minérales tend à fortement diminuer les propriétés mécaniques de la matrice [55].

**Les RF phosphorés** : C'est une famille en pleine expansion (troisième en terme de volume de marché et seconde en terme de chiffre d'affaire [106]) qui tend à remplacer les composés halogénés. Il existe plusieurs types de RF à base de phosphore avec des caractéristiques et des utilisations différentes [110] :

- Le phosphore rouge : c'est une forme élémentaire du phosphore (il existe différentes formes allotropiques du phosphore : blanc, rouge, pyromorphique, violet, etc.). Il est essentiellement utilisé dans les polymères contenant de l'oxygène comme les polyesters et les polyamides, où un taux de charge de moins de 10% est suffisant pour obtenir un classement V-0 au test UL-94 [110]. Il est également utilisé dans le PC, l'ABS et l'HIPS [55]. Il agit essentiellement en phase condensée et promeut la formation d'un char. En effet, il se décompose sous l'action de la chaleur et de l'oxygène en acide phosphorique et catalyse la déshydratation de la matrice [110].
- Les phosphates, phosphonates et phosphinates organiques : ces composés organiques contiennent du phosphore à différents degrés d'oxydation (Figure 47). Ils peuvent être ajoutés au polymère lors du compoundage ou greffés/copolymérisés directement lors de sa synthèse [105]. Ils agissent en phase condensée, via une décomposition en acide phosphorique qui déshydrate certains polymères et permet la formation d'une couche carbonée [105]. Une action en phase gazeuse par capture des radicaux réactifs peut également avoir lieu [111].

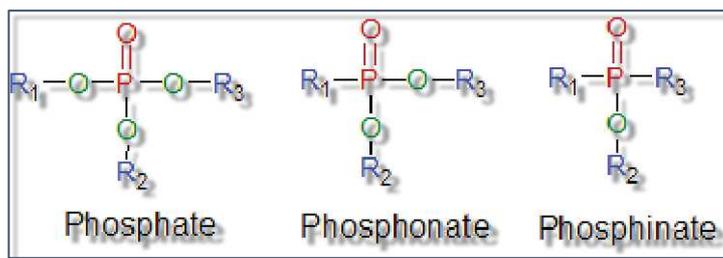


Figure 47 : Structure chimique des 3 principaux types de composés phosphorés

- Le polyphosphate d'ammonium (APP) : il se décompose en 3 phases entre 260°C et 370°C avec dégagement d'ammoniac et d'eau et avec créations de réticulations [110].
- **Les RF intumescents** : les systèmes intumescents permettent sous l'action de la chaleur de former une couche protectrice composée d'un char alvéolaire faiblement conducteur qui isole thermiquement le polymère de la flamme et limite la diffusion de gaz comburant (Figure 48). Les systèmes intumescents sont généralement composés de 3 éléments :
  - Une source d'acide : composé susceptible de libérer de l'acide lors de sa décomposition (acide sulfurique, phosphorique).
  - Un donneur de carbone : il réagit avec l'acide par déshydratation et forme le squelette carboné du char.
  - Une source de gaz inerte : il se décompose sous l'action de la chaleur et dégage un gaz inerte (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O) capable de faire gonfler le char et de lui donner une structure alvéolaire.



Figure 48 :  
Echantillons de PET  
sans RF (gauche) et  
avec RF intumescent  
(droite) après essai  
d'inflammation [174]

Ce type de système était initialement utilisé sous forme de peinture pour isoler thermiquement les métaux [55]. Il est cependant de plus en plus utilisé pour la protection en masse de polymère.

### I.2.vi. Systèmes intumescents incorporant des résines phénoliques

Les résines phénoliques ont déjà été évaluées comme composants donneurs de carbone dans des systèmes intumescents [34,112–119]. Ce composant est particulièrement utile dans les polymères qui se dégradent complètement et ne forme pas de char par eux même. C'est le cas de l'ABS par exemple (Figure 49).

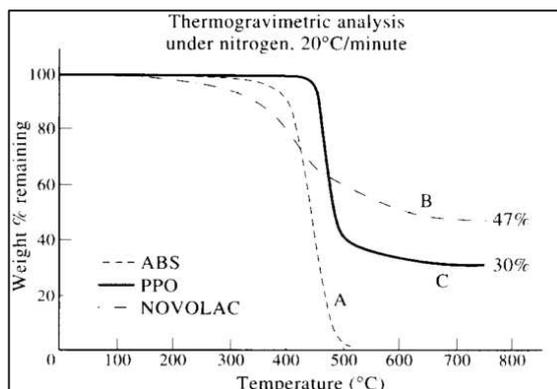


Figure 49 : Analyse thermogravimétrique sous atmosphère azote d'un ABS et d'un novolaque [113]

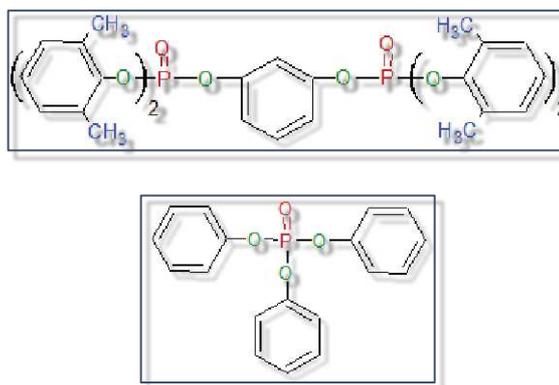


Figure 50 : Structure chimique du DMP-RDP (haut) et du TPP (bas)

Il a été montré dans plusieurs études que des systèmes intumescents à base de résines phénoliques et de composés phosphorés pouvaient grandement améliorer le comportement au feu de polymères styréniques [112–114,116,118,119]. L'utilisation combinée de triphényl phosphate (TPP) (Figure 50), un des composé phosphoré les plus volatils ( $T_{\text{volatilisation}} = 235^{\circ}\text{C}$ ), avec un novolaque permet dans une matrice SAN permet d'augmenter très notablement l'indice d'oxygène du matériau [114] (Figure 51).

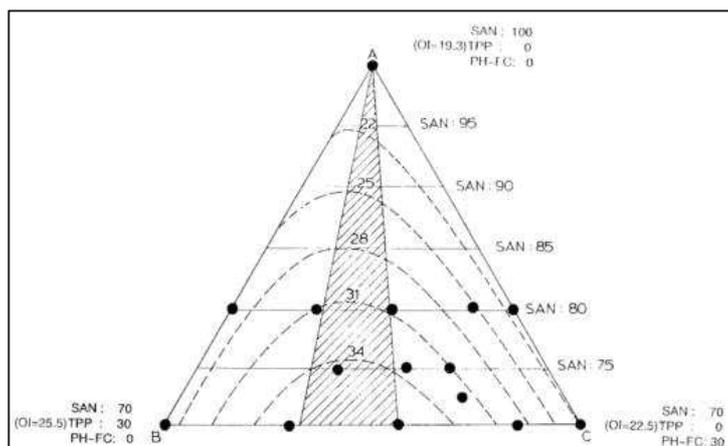


Figure 51 : Indice limite d'oxygène de mélange SAN/résine phénolique/TPP à différent ratio [114]

L'ajout de résine novolaque ou de TPP seul à la matrice SAN n'améliore que faiblement l'ILO (19,3 pour la matrice SAN contre 22,5 avec 30% de novolaque et 25,5 avec 30% de TPP). L'utilisation conjointe de résine phénolique et de TPP d'obtenir un ILO supérieur à 40, soit un matériau auto-extinguible. Le rapport optimal TPP/novolaque est d'environ 2 :1 pour un taux de charge total de 30%. Ce résultat est confirmé par l'essai UL-94, où un classement V-0 est obtenu avec ce taux de charge et de ratio TPP/novolaque.

Un composé phosphoré de masse moléculaire plus importante, le tetra-2,6-dimethyl phenyl resorcinol diphosphate (DMP-RDP) ( $T_{\text{volatilisation}} \approx 350^{\circ}\text{C}$ ), a également été testé en combinaison avec une résine novolaque dans une matrice ABS [118]. Pour un taux de charge de 25% et un rapport DMP-RDP/novolaque de 6/4, un indice limite d'oxygène de 53 est obtenu. Un classement V-1 à l'essai UL-94 est obtenu pour

cette formulation. Un char intumescent est observé sur ces échantillons après essais (Figure 52), avec une structure cellulaire fermée.

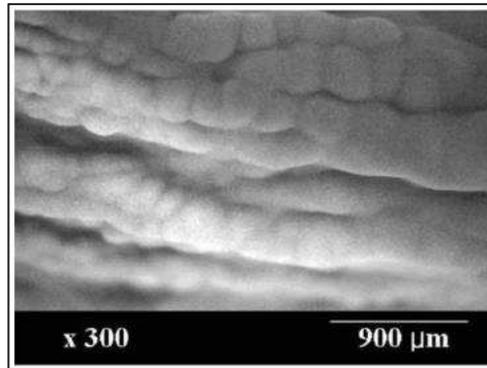


Figure 52 : Image MEB de la structure intumescence formée après combustion d'un mélange ABS/DMP-RDP/novolaque 75/15/10 [118]

Des analyses ATG/IRTF réalisées sur les résidus de combustion à différentes température semble montrer que le DMP-RDP se décompose au niveau des liaisons P-O-résorcinol et capte les radicaux OH (création de liaison O=P -OH). Ces derniers réagissent avec les fonctions alcool du novolaque ce qui conduit à la réticulation du matériau, et à un taux de charbonnement élevé.

Un composé phosphoré incorporant de la triazine a également été évalué en combinaison avec un novolaque dans de l'ABS [116]. La triazine est un composé cyclique contenant de l'azote qui forme facilement un char lors de la combustion. Une triazine modifiée (DAMT) est greffée à un composé spirocyclique à base de phosphore et de pentaerythritol (SPDPC) pour former le composé étudié (PSPTR) (Figure 53).

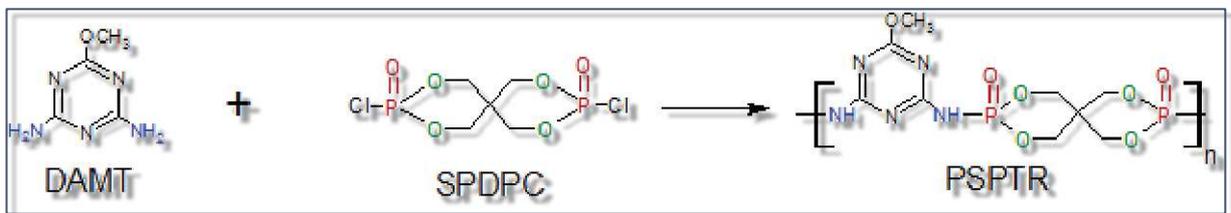


Figure 53 : Réaction de synthèse du PSPTR [116]

L'ajout de 30% de PSPTR dans une matrice ABS augmente légèrement l'indice limite d'oxygène (25,2) et permet d'obtenir un classement V-2 à UL-94. En synergie avec un novolaque (taux de charge totale de 30%, ratio 1 :1), une amélioration des propriétés au feu est observée, avec un ILO de 28,2 et un classement UL-94 égal à V-1. Des rejets de gaz inertes comme le CO<sub>2</sub>, le NH<sub>3</sub> ou l'H<sub>2</sub>O sont observés par ATG-IRTF.

Des résines phénoliques modifiées chimiquement ont également été évaluées en combinaison avec des composés phosphorés pour tenter d'améliorer le comportement au feu de l'ABS.

Par exemple, un crésol et un novolaque ramifié avec une fonction époxyde ont été étudié en combinaison avec un TPP dans de l'ABS (Figure 54) [120].

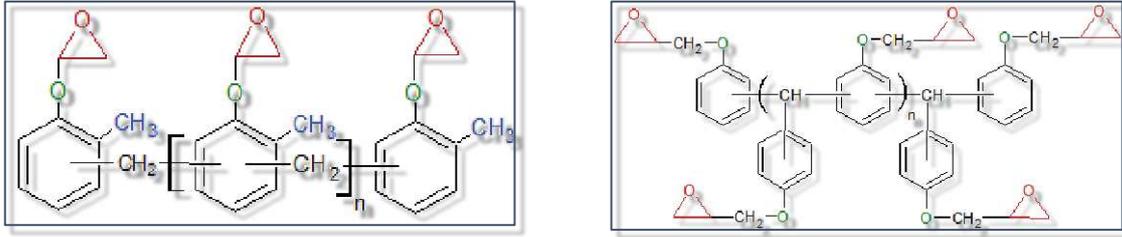


Figure 54 : Structure chimique de novolaques fonctionnalisés époxydes (gauche : crésol ; droite : novolaque ramifié)

Encore une fois, une augmentation significative de l'indice limite d'oxygène est observée. Pour un taux de charge de 15% en résine crésol/époxy ou novolaque ramifié/époxy et de 10% de TPP permet d'obtenir un ILO de 38 (Figure 55).

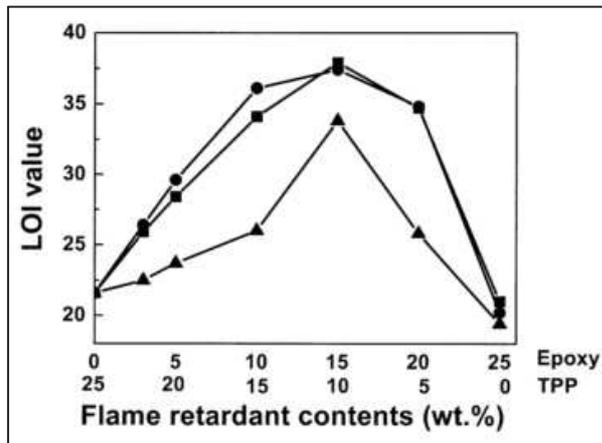


Figure 55 : Indice limite d'oxygène d'ABS incorporant différents taux de TPP et de résines novolaques modifiées (● : novolaque ramifié ; ■ : crésol) [120]

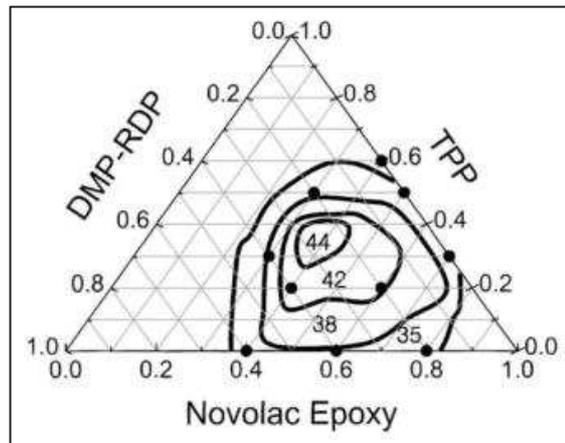


Figure 56 : Indice limite d'oxygène d'ABS incorporant différents taux de DMP-RDP, de TPP et de novolaque ramifié fonctionnalisé époxyde [120]

Des analyses ATG/IRTF semblent montrer des réactions chimiques entre TPP et les fonctions époxydes via leur transformation en acide carboxylique, ce qui tendrait à stabiliser thermiquement le TPP et éviter son évaporation prématurée. Un système quaternaire incorporant du TPP et du DMP-RDP a également été évalué. L'indice limite d'oxygène est encore augmenté par l'addition de DMP-RDP, atteignant 44 pour un ratio DMP-RDP/TPP/Novolaque d'environ 0,4/0,3/0,3 (Figure 56).

Le comportement au feu d'une résine phénolique modifiée avec de la mélamine (MAPM) (Figure 57) en combinaison avec un phosphate (TAEP) (Figure 58) a également été évalué ([119])

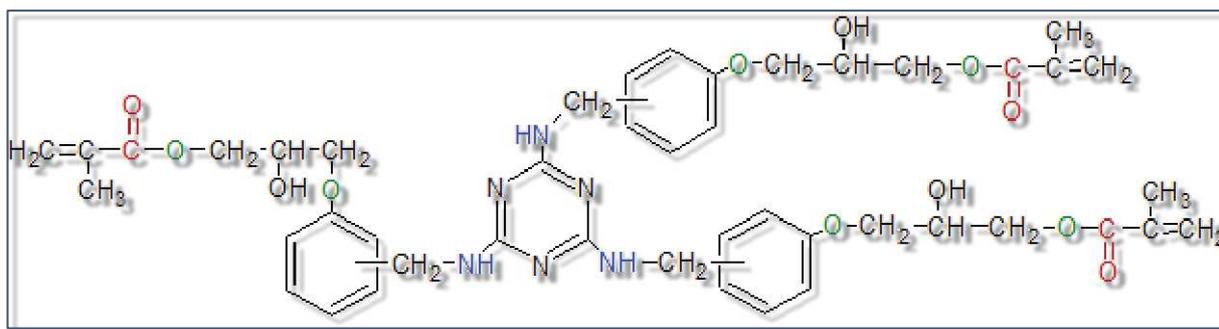


Figure 57 : Structure chimique du MAPM

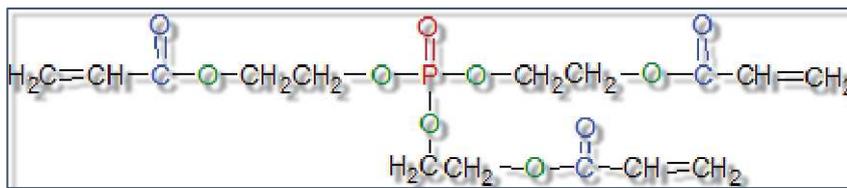


Figure 58 : Structure chimique du TAEP

Un mélange de TAEP/MAPM avec un ratio de 2,8 :1,6 permet d'obtenir un indice limite d'oxygène de 41. Une très forte intumescence est observée pour cette formulation avec un coefficient d'expansion volumique de 104 (Figure 59). Des analyses ATG/IRTF montrent que le TAEP se dégrade en acide polyphosphorique vers 300°C, qui catalyse la dégradation de la structure pour former le char. A cette même température, la mélamine se dégrade, libérant de l'azote, ce qui permet de gonfler le char et d'obtenir une intumescence en surface protégeant le matériau.



Figure 59 : Formation d'un char intumescent lors de la combustion d'un échantillon de TAEP/MAPM (ratio 2,8 :1,6) (A gauche : échantillon avant inflammation ; à droite : échantillon après combustion) [119]

Des essais sur des formulations avec différents taux de MAPM montrent que le ratio TAEP/MAPM. Une trop grosse quantité de MAPM entraîne des dégagements d'azote trop important, conduisant à une structure cellulaire ouverte, peu susceptible de protéger le matériau (Figure 60). Trop de peu de dégagement d'azote conduit à un char faiblement expansé, et donc peu isolant (Figure 61).

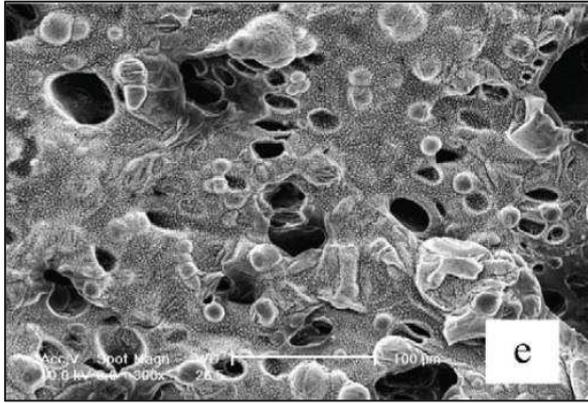


Figure 60 : Image MEB du char d'une formulation TAEP /MAPM (ratio 1 :1) [119]

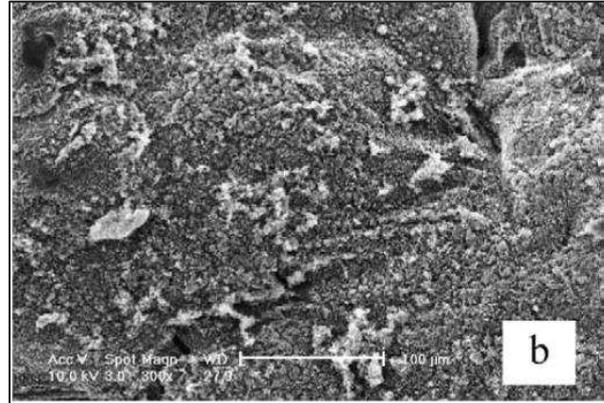


Figure 61 : Image MEB du char d'une formulation TAEP /MAPM (ratio 3,2 :0,8) [119]

Ces différentes études montrent le potentiel de la bakélite comme donneur de carbone dans la formulation d'un système intumescent. Les composés phosphorés semblent être de bons candidats pour agir en synergie avec la bakélite et permettent de former un char protecteur dans des thermoplastiques de type ABS. Bien qu'une intumescence soit observée dans des systèmes novolaques/composés phosphorés seuls, l'ajout d'un agent libérant lors de sa dégradation un gaz inerte, permet d'obtenir un gonflement plus important et donc à priori une meilleure protection. Ainsi, l'APP a été sélectionné dans la suite de l'étude pour améliorer le comportement au feu de composite incorporant des phénoplastes.

### **I.3. Comminution et solides divisés**

L'étude bibliographique des relations entre structure et propriétés mécaniques de composites particulaires tend à montrer que les meilleures propriétés (en particulier dynamiques) sont obtenues pour des particules les plus fines possible avec une distribution resserrée. Des dimensions inférieures au micron semblent ainsi nécessaires. Dans cette partie, les moyens de micronisation adaptés aux matières plastiques sont présentés, ainsi que les méthodes de caractérisation et description de granulométrie. Les possibilités d'atteindre des tailles de particules visées sont étudiées.

#### **I.3.i. Aspects généraux du broyage**

Le broyage peut à la fois être décrit comme l'opération permettant la réduction du volume unitaire de particules et l'augmentation de la surface développée par un volume (ou une masse) de particules (surface spécifique). Il repose sur l'application de contraintes mécaniques permettant de fragmenter la matière.

Différents modes de sollicitations mécaniques peuvent être exploités dans les broyeurs pour fragmenter la matière [121]. Ces principaux modes sont : la compression (ou compression-cisaillement), le cisaillement, le choc contre paroi ou le choc inter-particulaire (Figure 62).

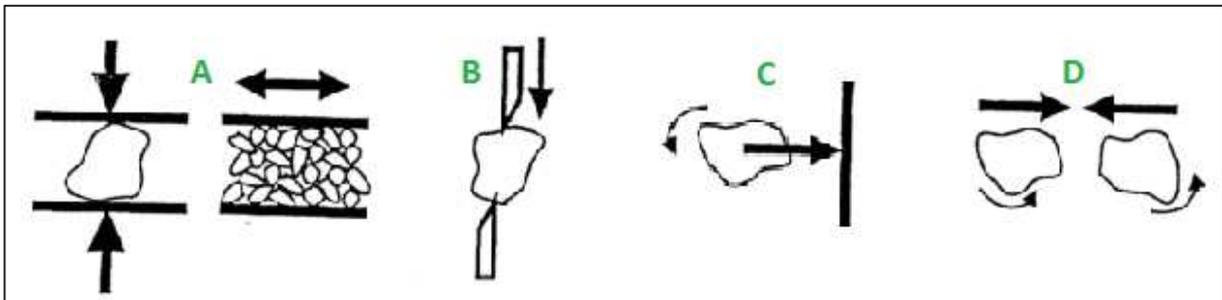


Figure 62 : Modes principaux de contrainte de broyage (A : compression et cisaillement, B : cisaillement, C : choc contre paroi, D : choc inter-particulaire) [122]

Selon la nature du matériau à broyer et sa dimension initiale, un mode de contrainte, et donc un type de broyeur particulier, peut permettre une plus grande efficacité dans la réduction de taille. La compression est plutôt adaptée au broyage de produits grossiers et durs. Les sollicitations par compression-cisaillement (comme l'attrition ou la friction), en particulier avec des vitesses de déplacement des surfaces importantes, peut permettre d'obtenir des produits fins. Le cisaillement (ou découpage) permet d'obtenir des produits relativement grossiers. L'impact, en particulier à des vitesses élevées, peut permettre d'obtenir des produits très fin, dans le cas de matériaux dits « fragiles ».

Plusieurs mécanismes de fragmentation dépendant des paramètres de broyage ont également été identifiés [122]. Les trois principaux mécanismes sont : l'abrasion, le clivage et la fracture (Figure 63).

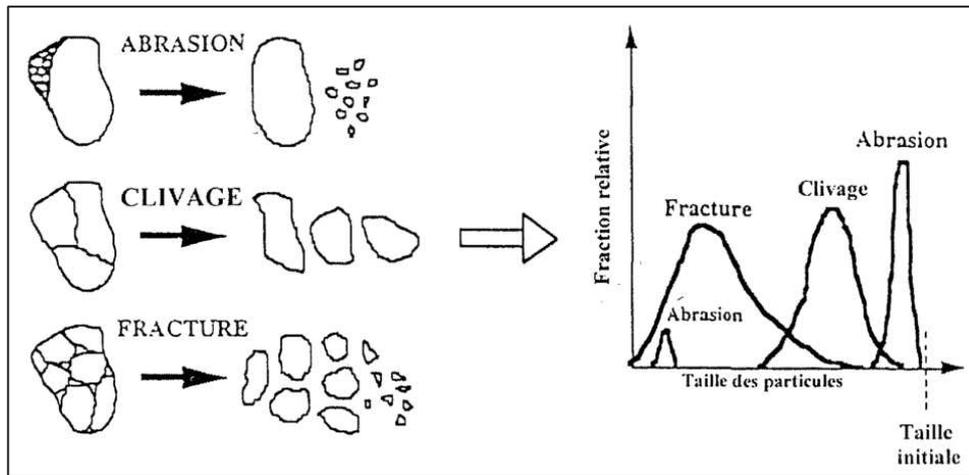


Figure 63 : Différents modes de fragmentation survenant lors de broyage [122]

L'abrasion consiste en l'érosion des particules suite à des contraintes superficielles. Elle conduit généralement à l'apparition d'une nouvelle population de particules très fines sans diminution importante de la taille de la population initiale. Le clivage entraîne l'apparition de fragments de dimension proche de la population originale [122]. Il résulte généralement de l'existence de plan de clivage dans le matériau, et de l'application de contrainte intense mais relativement lente. La fracture produit des fragments de tailles beaucoup plus petites et souvent dispersés, et résulte de contraintes intenses. En général, ces différents modes peuvent exister de façon conjointe lors d'une opération de broyage. Lorsque l'on parlera d'un mécanisme de broyage, il s'agit, en général, de celui qui est majoritaire.

Différents modèles phénoménologiques ont été développés pour rendre compte de l'énergie à dépenser pour fragmenter un matériau. Ils relient tous une variation de dimension  $x$  à une variation d'énergie  $dE$  (Équation 29). Les principaux sont la loi de Rittinger (Équation 30), la loi de Kick (Équation 31), et la loi de Bond (Équation 32) [121].

Équation 29 
$$\frac{dE}{dx} = -\frac{\alpha}{x^n}$$

Équation 30 
$$E = \alpha \left( \frac{1}{x} - \frac{1}{x_0} \right)$$

Équation 31 
$$E = \alpha \ln \left( \frac{x}{x_0} \right)$$

Équation 32 
$$E = \alpha \left( \frac{1}{\sqrt{x}} - \frac{1}{\sqrt{x_0}} \right)$$

Avec  $x$  et  $x_0$  la dimension des particules après et avant broyage,  $\alpha$  et  $n$  des constantes différentes selon les modèles.

Dans la loi de Rittinger,  $n = 2$ , pour Kick  $n = 1$  et pour Bond  $n = 1,5$ .  $\alpha$  dépend du matériau et de la méthode de broyage.

Les deux premières sont issues de l'étude de la fragmentation unitaire de particules [123]. La loi de Bond est tirée de l'étude du broyage de nombreux matériaux dans des broyeurs industriels [121]. Ces différentes lois correspondraient à différents domaines de taille de broyage (Figure 64) [123].

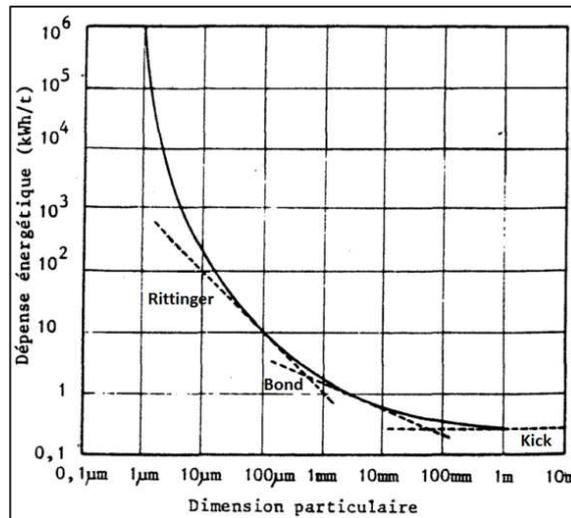


Figure 64 : Courbe de Hukki représentant l'énergie à dépenser pour broyer jusqu'à une certaine finesse [123]

Les dépenses énergétiques ne croissent pas de façon monotone avec la diminution de la taille des particules. C'est une dépense exponentielle qu'il faut fournir pour réduire la taille des particules. Industriellement, ce facteur est souvent limitant lors des opérations de broyage.

### I.3.ii. Technologies de broyage

Selon la taille des produits à broyer et la finesse finale souhaitée (ainsi que la nature du produit), différentes technologies de fragmentation sont disponibles. Elles peuvent être divisées en différentes catégories [124]:

- Concassage ou déchiquetage : réduction de taille d'objet pouvant aller du mètre jusqu'à la dizaine de millimètre.
- Broyage grossier : comminution inférieure à 5mm.
- Broyage fin et ultrafin : pour le premier, réduction de taille jusqu'à des dimensions inférieures à 500 µm ; pour le second inférieure à quelques dizaines de microns.

Quelques technologies de broyage grossier et fin/ultrafin a priori adaptées à la comminution de la bakélite sont présentées ici.

Pour le broyage grossier, une technologie typiquement utilisée avec les plastiques est le broyage à l'aide d'un broyeur à couteaux. Dans ce type de broyeur, la matière est cisailée entre un rotor équipé de couteaux et les contre-couteaux en périphérie de la chambre de broyage. Une grille permet de sélectionner les particules suffisamment fines.

La fragmentation fine/ultrafine, à sec, peut être réalisée avec un broyeur à meules (Fryma, Pallmann). La comminution y a lieu par cisaillement, frottement et choc entre une meule en rotation à grande vitesse et une meule fixe (Figure 65). Les meules peuvent être en corindon fritté, ou en acier (disques dentés) et avec des profils différents.

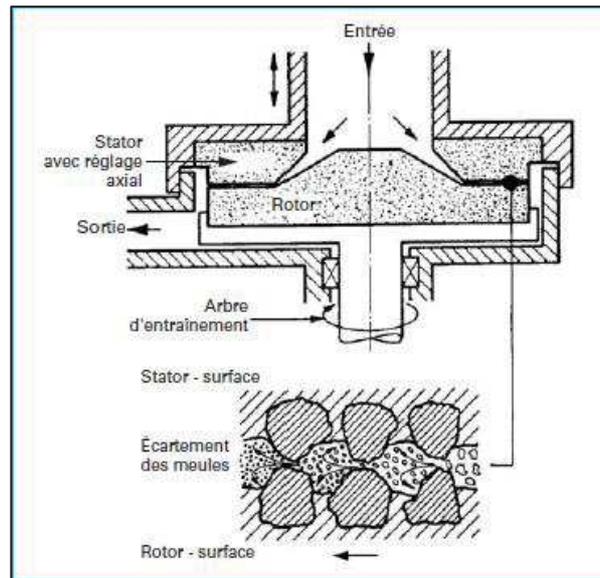


Figure 65 : Schéma de fonctionnement d'un broyeur à meules de corindon [124]

La granulométrie finale dépend essentiellement de l'espacement entre les meules, qui doit pouvoir être réglée avec précision (de l'ordre de  $10^{-3}$  mm). Des débits entre 10 et 530 kg/h sont accessibles avec ce type de broyeur [124].

Les broyeurs à impact sont également utilisés pour la fragmentation fine et ultrafine (Netzsch-Condux, Hosokawa-Alpine, Poittemill, par exemple). La fragmentation est réalisée par choc des particules contre des batteurs, tournant à haute vitesse (jusqu'à 110 m/s). Des appareils à axe horizontal existent, avec un tamis monté en périphérie, ou à axe vertical, avec sélecteur intégré (Figure 66).

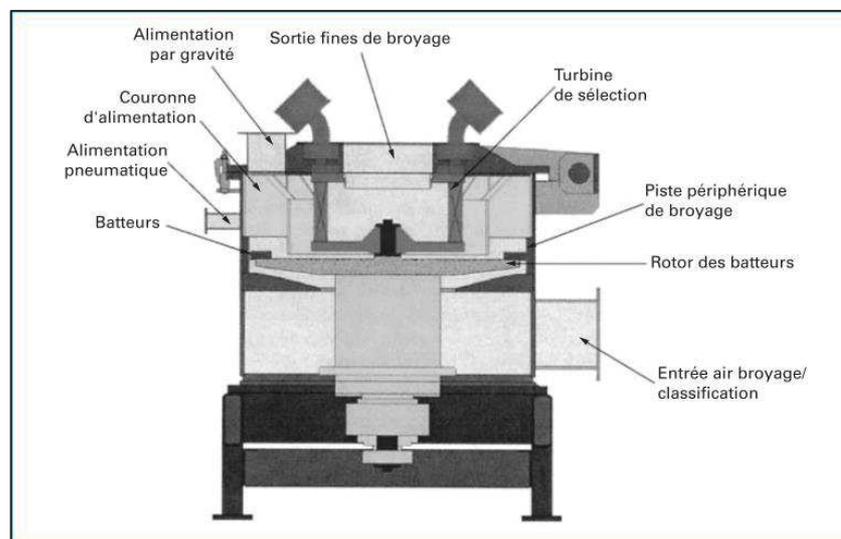


Figure 66 : Schéma d'un broyeur à impact à axe vertical [124]

Pour certaines applications, les batteurs peuvent être remplacés par des broches.

Des broyeurs vibrants sont également utilisés (Sweco). Les matériaux à broyer sont placés dans une chambre avec des corps broyant, et sont soumis à des vibrations tridimensionnelles à hautes fréquences.

Finalement, les broyeurs à jets d'air sont adaptés au broyage ultrafin de particules fragiles (Hosokawa, Netzsch, Nippon JetMills). Ils fonctionnent par accélération des particules dans des jets d'air à hautes vitesses (1000 m/s). Les chocs conduisant à la fragmentation peuvent être inter-particulaires (jets d'air opposés) (Figure 67). Il n'y a donc aucun contact entre les particules et le corps broyant (limitation de la pollution).

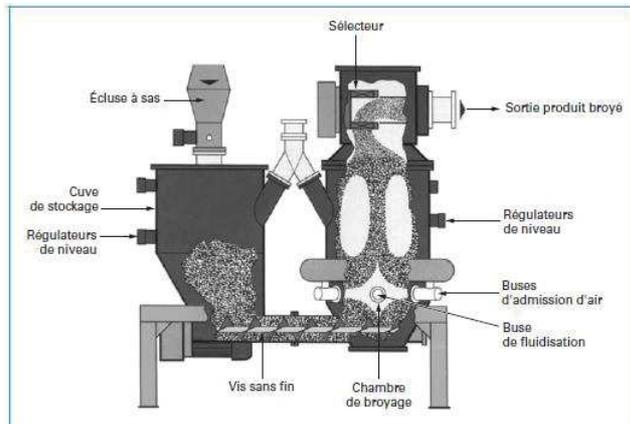


Figure 67 : Schéma de broyeurs à jets d'air opposés, à lit fluidisé [124]

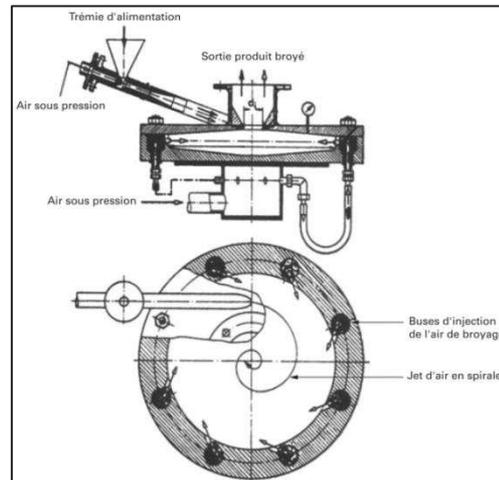


Figure 68 : Schéma d'un broyeur à jets d'air en spirale [124]

Alternativement, la fragmentation peut avoir lieu par choc sur cible en céramique ou en carbure de bore. Des broyeurs à jets d'air en spirale, constitués d'une chambre de broyage aplatie avec des buses en périphérie injectant de l'air de l'air sous pression tangentielllement, peuvent également être efficaces (Figure 68).

Ainsi, de nombreuses technologies existent pour fragmenter des particules à des dimensions de l'ordre de la dizaine de microns. Leur efficacité, dans le cas de la comminution de la bakélite par exemple, peut être évaluée en termes de rendement, d'usure du matériel, ou de possibilité de contrôle de la distribution obtenue. Pour ce dernier point, l'utilisation d'un sélecteur (pneumatique, turbine de sélection) est essentielle.

### I.3.iii. Grandeurs caractéristiques des matériaux pulvérulents

#### *I.3.iii.a. Distributions granulométriques*

Bien que l'on parle souvent d'une taille de particules (des particules de 50  $\mu\text{m}$ , de 100  $\mu\text{m}$ ), la description d'une population de particule peut difficilement être réduite à un seul nombre. La plupart du temps, une population est composée de particules de tailles très différentes. Pour la caractériser, il est nécessaire de la discrétiser en définissant des classes de taille  $x$ , et pour chaque classe une fréquence  $q_r(x)$ . Selon la méthode de mesure, cette fréquence peut être définie en nombre ( $r = 0$ ), en longueur ( $r = 1$ ), en surface ( $r = 2$ ), en volume ou masse ( $r = 3$ ) [125]. La fréquence cumulée  $Q_r(x)$  est également utilisée pour représenter des distributions.

Un certain nombre de fonctions mathématiques permettant de représenter les distributions typiquement obtenues et de les caractériser par quelques paramètres ont été développés [121]. On peut par exemple citer la distribution normale (Équation 33) et log-normale (Équation 34).

Équation 33 
$$q_r(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(x-x_m)^2}{2\sigma^2}\right]$$

Équation 34 
$$q_r(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln(x) - \ln(x_m))^2}{2(\ln(\sigma))^2}\right]$$

$x_m$  est l'espérance de la distribution (et la médiane dans le cas de la loi normale),  $\sigma$  est l'écart type.

L'espérance définit le mode central de la distribution, et l'écart type son étalement (Figure 69).

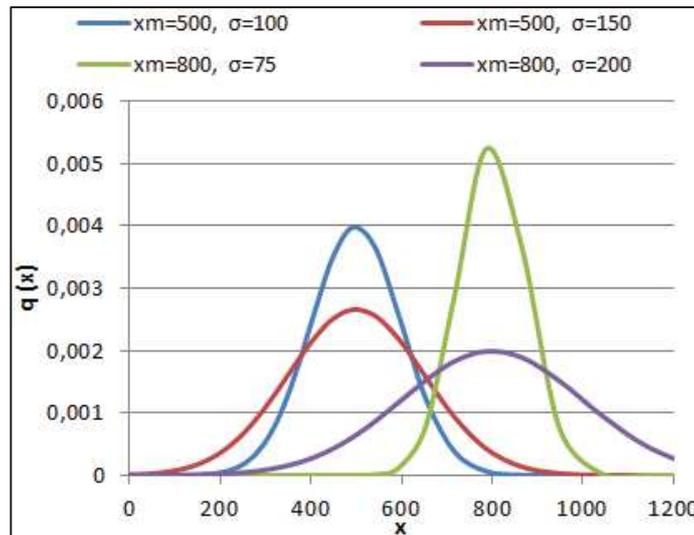


Figure 69 : Représentation de lois normales pour différentes espérance et écart-type

Des fonctions ont été spécifiquement développées dans l'industrie du broyage pour décrire les produits issus d'une opération de réduction de taille. Les fréquences mesurées  $y$  sont souvent issues de tamisage. On peut par exemple citer les distributions de type Rosin-Rammler (Équation 35 et Équation 36) [121].

Équation 35 
$$Q(x) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{d_1}\right)^m\right]$$

Équation 36 
$$q(x) = \frac{m}{d_1^m} x^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{x}{d_1}\right)^m\right]$$

Avec  $m$  un coefficient caractéristique de la dureté et de la nature du matériau, et  $d_1$  un degré de finesse correspondant à la taille dont 63,2 % des particules sont inférieures. La valeur de  $n$  est rarement inférieure à 0,6, et pour des valeurs supérieures à 3, une loi normale est généralement plus adaptée [126]. Ce type de fonction peut représenter des asymétries de distribution, souvent rencontrées lors d'un broyage ou suite à une opération de sélection (Figure 70).

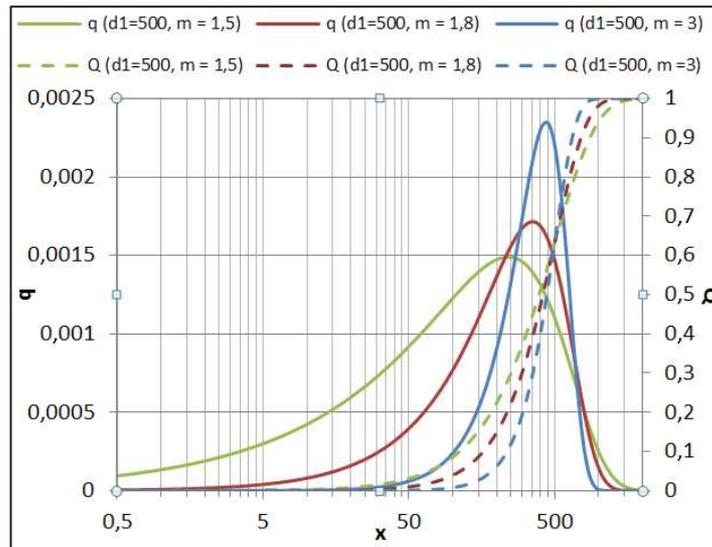


Figure 70 : Représentation de distribution Rosin-Rammler pour différentes valeurs de  $m$

La distribution de Harris est parfois utilisée [121]. Elle permet d'ajuster la forme de la courbe dans la région des particules les plus petites et des plus grosses (Équation 37).

Équation 37 
$$Q(x) = 1 - \left[1 - \left(\frac{x}{x_{100}}\right)^s\right]^r$$

Avec  $x_{100}$  la dimension donnant une fréquence cumulée de 100,  $s$  un paramètre dépendant de la forme de la courbe dans les faibles granulométries et  $r$  dans les granulométries grossières.

Le paramètre le plus utilisé pour décrire ces courbes granulométriques est la médiane, qui divise la distribution en deux populations égales. Elle est souvent notée  $d_{50}$ . Dans le cas de distribution normale, la médiane est égale à l'espérance et correspond au sommet de la courbe. Dans le cas de distribution asymétrique ou multimodale (possédant plusieurs maxima), le  $d_{50}$  ne correspond pas nécessairement au maximum de la courbe. Le  $d_{10}$  et le  $d_{90}$ , sont également souvent utilisés. Ils peuvent facilement être déterminés sur une courbe granulométrique cumulée (dimension correspondant à 10, 50 et 90 %) (Figure 71).

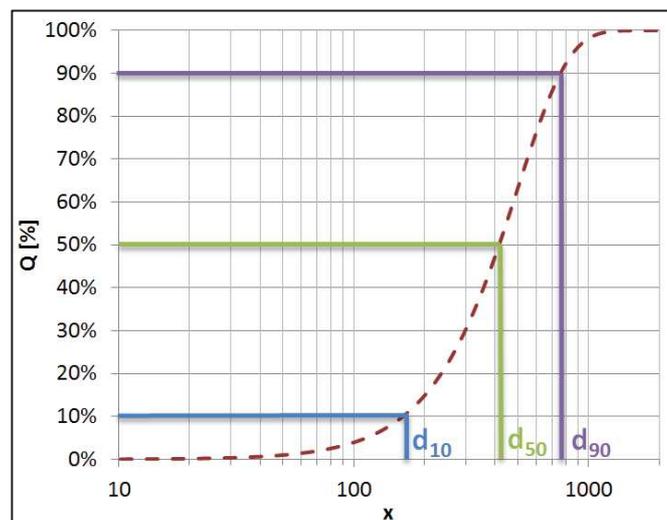


Figure 71 : Identification du  $d_{10}$ ,  $d_{50}$  et  $d_{90}$  sur une courbe granulométrique cumulée

Une mesure de l'étalement de la distribution est donnée par le RD (Range of the Size Distribution) (Équation 38). Une valeur de RD élevée correspond à un étalement important de la distribution. De la même manière, un coefficient de variation CV peut être défini connaissant la moyenne  $x_m$  et l'écart type  $\sigma$  de la distribution (Équation 39).

$$\text{Équation 38} \quad RD = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

$$\text{Équation 39} \quad CV = \frac{\sigma}{x_m}$$

Deux autres paramètres permettant de décrire la forme des distributions sont le coefficient de dissymétrie (skewness) et le coefficient d'aplatissement (kurtosis) (Équation 40 et Équation 41 respectivement).

$$\text{Équation 40} \quad g_1 = \frac{\sum [q_i (x_i - x_m)^3]}{\sigma^3 \sum q_i}$$

$$\text{Équation 41} \quad g_2 = \frac{\sum [q_i (x_i - x_m)^4]}{\sigma^4 \sum q_i} - 3$$

Un coefficient de dissymétrie positif représente une asymétrie à gauche de la distribution (courbe tronquée à gauche du mode principal), un coefficient négatif une asymétrie à droite. Une distribution normale a un coefficient de 0 (pas d'asymétrie).

Le coefficient d'aplatissement reflète une distribution plus ou moins effilée. Un coefficient de 0 correspond à une distribution normale, un coefficient positif à une distribution plus « pointue » et resserrée qu'une gaussienne, et un coefficient négatif à un pic plus étalé.

### *1.3.iii.b. Descripteurs morphologiques utilisés*

Dans la description d'une population de particules, ces dernières sont généralement définies individuellement par une seule dimension. Selon la méthode de mesure utilisée, cette dernière peut par exemple correspondre à la largeur d'un carré équivalent (tamisage), ou au diamètre d'une sphère équivalente (diffraction laser). C'est une description réductrice, les particules réelles étant tridimensionnelles, et possèdent une morphologie souvent irrégulière. Plusieurs paramètres de forme permettant une description plus complète de la morphologie de particules ont été développés.

La taille des particules est souvent décrite par 2 dimensions au lieu d'une, ce qui permet de caractériser son allongement. Les méthodes les plus utilisées pour les définir sont l'ellipse équivalente et les dimensions de Feret. Dans la première, on détermine les dimensions du grand axe  $d_{\max}$  et du petit axe  $d_{\min}$  d'une ellipse équivalente ayant la même aire et le même diamètre que la particule (Figure 72). Pour la seconde, le diamètre Feret est défini comme la distance entre les tangentes parallèles à une direction et encadrant la particule [122]. Selon cette définition, un diamètre Feret maximum  $F_{\max}$  et minimum  $F_{\min}$  peuvent être définis (Figure 73).

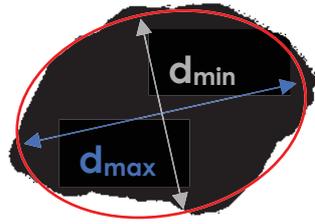


Figure 72 : Ellipse équivalente d'une particule (rouge), avec son grand axe (bleu) et son petit axe (vert)

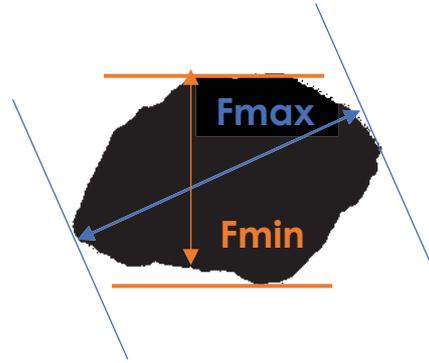


Figure 73 : Diamètre Féret maximal et minimal d'une particule

Le premier paramètre de forme pouvant être calculé à partir de ces données est le facteur d'allongement. Il peut être défini comme le diamètre maximum sur le diamètre minimum, qu'ils soient évalués par la méthode Féret ou elliptique (Équation 42).

$$\text{Équation 42} \quad F_F = \frac{F_{\max}}{F_{\min}} \quad \text{ou} \quad F_d = \frac{d_{\max}}{d_{\min}}$$

Un facteur d'allongement élevé traduit une particule allongée. Un autre paramètre de forme intéressant est la solidité ou concavité. Elle est définie comme le rapport entre l'aire réelle de la particule et son aire convexe (Équation 43). Cette dernière correspond à l'aire délimitée par le périmètre convexe (Figure 74).

$$\text{Équation 43} \quad S = \frac{A}{A_c}$$

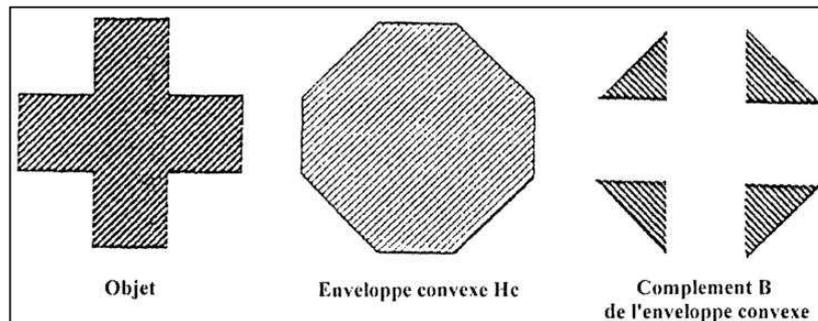


Figure 74 : Enveloppe convexe d'une particule [122]

Une sphère ou un carré ont une solidité de 1. Au fur et à mesure que la particule devient irrégulière, la solidité diminue.

### I.3.iii.c. Autres techniques de caractérisation des poudres

Une caractéristique importante des poudres est leur surface spécifique. Il s'agit de la surface développée par unité de masse, souvent exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette surface dépend en grande partie de la taille des particules, la diminution de la taille conduisant à une augmentation du rapport surface/volume, et donc de la surface développée. Par exemple, pour une sphère, le rapport surface sur volume vaut  $3/r$ , et

croît avec la diminution du rayon  $r$ . La surface spécifique dépend également de la forme des particules, de leur état de surface et de leur porosité.

Une technique courante de mesure de surface spécifique est la physisorption d'un gaz (souvent le diazote) à sa température d'ébullition ( $-195,8^{\circ}\text{C}$  pour le  $\text{N}_2$ ). Les résultats sont traités selon le modèle Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) dans le cas d'adsorption multicouche. Dans cette technique, le volume de gaz adsorbé  $V_a$  à la surface d'un échantillon pour une pression  $P$  donnée est mesuré.  $V_a$  et  $P$  sont reliés au volume nécessaire pour obtenir une monocouche d'adsorption  $V_m$  par l'équation BET (Équation 44).

Équation 44 
$$\frac{1}{[V_a(\frac{P_0}{P}-1)]} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

Avec  $P$  la pression (Pa),  $P_0$  la pression de vapeur saturante (Pa),  $V_a$  le volume de gaz adsorbé CNTP (ml),  $V_m$  le volume correspondant à une monocouche CNTP (ml) et  $C$  une constante.

Le volume  $V_a$  est mesuré pour plusieurs valeurs  $P/P_0$  (en général 5). Le volume d'adsorption monocouche  $V_m$  est obtenu en traçant le membre de gauche de l'Équation 44 en fonction de  $P/P_0$  (pente de la courbe). La surface BET  $S_{\text{BET}}$  est alors calculée en considérant l'encombrement surfacique  $s$  des molécules de  $\text{N}_2$  (Équation 45).

Équation 45 
$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N_a s}{V_M m}$$

Avec  $N_a$  le nombre d'Avogadro,  $s$  l'encombrement surfacique du  $\text{N}_2$ ,  $V_M$  le volume molaire du  $\text{N}_2$  CNTP, et  $m$  la masse de l'échantillon.

La surface spécifique de poudre varie grandement selon leur nature (densité du produit) et leur granulométrie. Elle peut aller de quelques dixièmes de  $\text{m}^2/\text{g}$  (particules millimétriques, centaine de microns), à plusieurs centaines de  $\text{m}^2/\text{g}$  (nanoparticules).

### **I.3.iv. Broyabilité des matériaux polymères**

L'essentiel de la description et de la théorisation du broyage présent dans la littérature attire aux matières minérales (minerais, métaux, etc.). Il s'agit en effet du secteur de développement industriel historique de ces opérations (avec le broyage des céréales), où le besoin de rationalisation et d'optimisation a conduit à des études poussées des phénomènes en jeu.

Plus récemment, la micronisation des thermoplastiques a été considéré, en lien avec différentes problématiques. Par exemple, il est étudié dans le cadre du recyclage, l'objectif pouvant être :

- Analytique, afin de réduire des échantillons à une taille appropriée de façon reproductible pour une analyse [127]
- Sélectif, afin de séparer les plastiques des polluants [128]
- Réactif, afin de compatibiliser différents polymères en mélange [129]

Le broyage de thermoplastique a également été utilisé pour disperser une charge au sein d'une matrice, lors d'un co-broyage [130]. Certains auteurs ont également micronisés des polymères dans un but purement analytique [131–134].

Dans la majorité des cas, les matières sont broyées à l'aide de broyeurs à bille, centrifuges ou vibrants. La cryo-broyage est quasiment systématiquement utilisé pour les plastiques de types polyoléfines (LDPE, HDPE, PP), ABS, PA, PC, PMMA. La broyabilité à des tailles fines du polystyrène et le poly(vinyl acetate) à température ambiante a aussi été démontrée. Les conditions opératoires sont essentiellement dictées par le comportement thermomécanique du polymère micronisé. De façon générale, ces études montrent qu'il est possible d'opérer des réductions de tailles jusqu'à quelques dizaines voire quelques microns, moyennant des temps d'opérations allant jusqu'à plusieurs dizaines d'heures. Dans le cas de thermoplastiques, ces comminutions longues peuvent impliquer des modifications physico-chimiques voir des dégradations, essentiellement liées à la morphologie, la distribution de masses moléculaires, la structure cristalline ou la température de transition vitreuse [132].

La comminution des matières thermodurs dans le cadre du recyclage a fait l'objet de quelques travaux [31,33,51,135]. Ils concernent essentiellement les composites renforcés par des fibres (verre, carbone). L'objectif est généralement l'extraction sélective des fibres, en limitant la dégradation de celles-ci et en maintenant des dimensions acceptables (rapport longueur/diamètre). Il ne s'agit donc pas de micronisation. Les principales technologies employées sont les broyeurs à couteaux et à marteaux. La réduction de taille est étagée, avec l'emploi successif de grille de maille de plus en plus petite allant de quelques dizaines de millimètre à quelque millimètre, afin d'éviter l'endommagement des fibres et de favoriser leur libération de la matrice ainsi que celle d'éventuel charge (type carbonate de calcium). Plusieurs fractions sont ainsi obtenues : une fraction fine, essentiellement constituée de charges, de résidu de matrice et de fibre brisée, qui est généralement écartée, et des fractions fibreuses de taille et de composition diverses. La fraction la plus intéressante (en termes de composition, de morphologie, de longueur de fibres) est sélectionnée par tamisage puis réutilisée.

Ainsi, dans la littérature sur ce sujet, les exemples de comminution de plastique (même fragile) à des tailles inférieures au micron (et même de l'ordre du) sont inexistantes. Cette cible semble difficile à atteindre. Les procédés continus (comme les broyeurs à boulets) sont généralement utilisés pour se rapprocher de ces tailles. Cependant, comme vu en partie I.3.i., le coût énergétique croît exponentiellement avec la finesse. De plus, ce type de broyage tend à dégrader la matière au temps long.

Dans le cas des matières phénoplastes, il paraît intéressant de mettre à profit leur faible résilience pour obtenir une réduction de taille la plus efficace possible. Les broyeurs à impact ou à jet d'air semblent les plus indiqués pour cela. Cependant, ce type de broyeur n'est pas à disposition dans le cadre de la thèse. Un broyeur à disque a donc été utilisé.

## **I.4. Conclusions de l'état de l'art et verrous scientifiques**

Dans cette partie état de l'art, plusieurs points importants ont été abordés. Différentes caractéristiques des matières phénoplastes ont été présentés, comme leur composition, application, etc. Il apparaît que plusieurs travaux scientifiques ont été menés sur le recyclage de ces matières, essentiellement par voie chimique (solvolyse) et thermique (pyrolyse). La valorisation matière par recyclage mécanique a moins été étudiée. Un certain nombre d'exemple existe pour les matières thermodurcissables (phénoplastes ou autres) renforcées par des fibres de verre, où le recyclat est essentiellement composé de fibres et réutilisé comme renfort.

L'étude des domaines d'utilisation actuelle et des marchés des phénoplastes montre que ces matières sont de moins en moins répandues, et souvent remplacées par d'autres résines pour différentes raisons (coût, facilité de mise en œuvre, etc.). Les gisements spécifiques (type DEEE, VHU, etc.) comportant une part significative de ce type de matière sont difficilement identifiables. Le gisement de compteurs Enedis semble être un cas très particulier en termes de composition plastique, du fait de la présence importante de phénoplastes. Cette particularité justifie son étude approfondie. L'objectif est dans un premier temps d'identifier les sources de phénoplastes dans le gisement.

En effet, l'étude bibliographique montre que de nombreux types de formulation de phénoplastes existent, en particulier en termes de charges utilisées. C'est pourquoi il apparaît important dans un second temps de caractériser les différentes sources de phénoplastes du gisement en termes de composition. Comme développé dans les paragraphes suivants, la connaissance du ou des types de formulation à valoriser conditionne en grande partie la définition du schéma de traitement ainsi que le potentiel fonctionnel que l'on peut attendre des recyclats. Certaines formulations peuvent également être mise à l'écart du fait de substances dangereuses par exemple (amiante, etc.). L'étude du gisement de compteurs et des phénoplastes qu'il contient doit permettre de définir un schéma de tri permettant d'extraire et d'isoler les différents types de formulation. Pour répondre au besoin du projet, celui-ci se basera essentiellement sur un démantèlement manuel.

L'étude des mélanges multiphasés à matrice polymère montre que différents types de charge et additifs sont utilisés pour modifier les propriétés des plastiques. Les poudres minérales, bien que permettant de rigidifier la matrice, peuvent conduire à des baisses de résistance et de résilience. Le facteur de forme est un des paramètres influençant le plus les propriétés mécaniques finales : les facteurs de forme élevés favorisent le renforcement de la matrice. Ainsi, les fibres (verre, carbone) permettent d'augmenter significativement la résistance de celle-ci. Certaines poudres lamellaires ou aciculaires (talc, wollastonite) peuvent également jouer un rôle de renfort modérée. Elles ont cependant un prix plus faible que la plupart des polymères, et sont également utilisées pour diminuer le prix du compound. Les poudres à faible facteur de forme, sphérique ou polyédrique (carbonate de calcium, talc), diminuent la

résistance des compounds, et sont généralement utilisées pour diminuer le prix de revient. Un rôle renforçant est cependant montré pour des particules très fines (de l'ordre du micron ou moins), du fait de la surface importante qu'elles développent. Un bon état de dispersion est cependant nécessaire, la présence d'agrégats pouvant diminuer les propriétés.

Ainsi, selon le type de formulation de phénoplastes présent dans le gisement, différents scénarios peuvent être envisagés. Pour des formulations comportant une part significative de fibres (verre, cellulose, carbone), un broyage ménager et approprié peut permettre de générer un recyclat fibreux apte à renforcer des compositions à matrice thermoplastique.

En l'absence de ce type de formulation, la stratégie peut consister à réduire la taille au maximum afin d'augmenter la surface des charges. L'étude de l'existant sur le broyage des matières plastiques montre que des tailles de l'ordre de quelques micromètres sont atteignables. Les broyeurs ultrafins à capacité industrielle les plus adaptés sont de type broyeur à jets d'air et à impact. Dans le cadre de l'étude, ce type d'appareil n'était pas disponible. Des broyeurs à disque et à boulet ont donc été utilisés, essentiellement en raison de leur capacité importante.

Plusieurs leviers peuvent être exploités pour améliorer les propriétés mécaniques des composites. La granulométrie en est par exemple un. Au-delà de la taille des particules (dont la diminution peut permettre certaines améliorations), la distribution exacte peut également avoir un impact. Ce point n'est par exemple pas étudié de façon claire dans la littérature. Par la suite, des schémas de comminution permettant d'obtenir des distributions granulométriques contrôlées seront donc développés afin d'évaluer l'effet de ce paramètre.

Un autre levier important est l'amélioration de l'adhésion interfaciale entre recyclat et matrice. Elle peut permettre d'augmenter la résistance du composite par exemple. La stratégie de compatibilisation doit prendre en compte aussi bien la charge que la matrice. Dans le cas d'une matrice PP, le polypropylène greffé anhydride maléique compatibilise efficacement les recyclats fibreux phénoliques. Ce type d'additif sera évalué avec les phénoplastes du gisement. La fonctionnalisation des charges, avec des silanes par exemple, peut également améliorer l'adhésion.

Dans tous les cas, la modélisation par éléments finis peut permettre de prédire ou de comprendre l'effet des paramètres microstructuraux sur les propriétés mécaniques des composites. Une bonne connaissance de ceux-ci et de la phénoménologie lors des sollicitations mécaniques est cependant nécessaire. Des observations microstructurales au MEB et au microscope seront donc réalisées pour cela, aussi bien avant sollicitation mécanique (afin d'évaluer l'état de dispersion par exemple) que pendant et après (afin de déterminer les mécanismes d'endommagement). L'analyse de la déformation volumique via mesure optique des déformations longitudinales et transverses est également un moyen permettant d'étudier certains phénomènes comme la cavitation.

Un levier différent consiste à développer d'autres potentiels fonctionnels que le seul rôle de renfort mécanique. La littérature établie de façon claire le rôle d'agent de charbonnement des résines phénoliques en synergies avec d'autres produits, en particulier phosphorés, dans la formulation d'ignifugeants pour les thermoplastiques. Le potentiel de recyclat phénoplaste en tant que substitut aux résines phénoliques dans ces applications sera donc étudié. De par les résultats présents dans la littérature, un agent de synergie APP a été choisi.

## Chapitre II - Matériaux et méthodes

---

Dans ce chapitre, les matériaux et moyens expérimentaux utilisés dans le manuscrit sont présentés. Dans un premier temps, les matrices, charges et additifs identifiés dans la littérature sont introduits. Dans la deuxième partie, les moyens de mélangeages et de mises en forme présents au laboratoire et utilisés sont détaillés, ainsi que les paramètres utilisés. Finalement, les techniques de caractérisation physico-chimique, mécanique et thermique mise en œuvre pour l'étude des déchets plastiques, des poudres micronisées et des composites élaborés sont présentés.



## II.1. Matériaux

### II.1.i. Matrices thermoplastiques

Deux matrices thermoplastiques ont été utilisées au cours de ces travaux : un polypropylène et un ABS-PC. La première matrice est un polymère de grande diffusion, peu onéreux, versatile et très souvent utilisé sous forme de compound. La seconde matrice est un polymère technique, utilisée en particulier dans le domaine des équipements électriques électroniques (EEE).

Le polypropylène utilisé est un homopolymère Sabic 576P, semi-cristallin, de grade injection, avec une fluidité élevée et une distribution de poids moléculaire resserrée. Il est essentiellement utilisé pour des applications de packaging. Certaines propriétés issues de sa fiche techniques sont résumées en Tableau 10 [136].

MFI (230°C/2.16kg) [ISO 1133]	19	Module traction (MPa) [ISO 527-2 1A]	1800
Densité (kg/m <sup>3</sup> ) [ISO 1183]	905	Contrainte maximale en traction (MPa) [ISO 527-2 1A]	37
Formulation	Pas d'agent nucléant/antistatique		

Tableau 10 : Propriétés du PP Sabic 576P [136]

La deuxième matrice utilisée est un ABS-PC Bayblend T85XF produit par la société Bayer. Il s'agit d'un mélange de polycarbonate et acrylonitrile-butadiène-styrène avec un MFI de 19 (260°C, 5 kg). La proportion des différentes phases n'est pas connue. Certaines propriétés issues de sa fiche techniques sont résumées en Tableau 11 [137].

MFI (260°C/5kg) [ISO 1133]	19	Module traction (MPa) [ISO 527-2 1A]	2300
Densité (kg/m <sup>3</sup> ) [ISO 1183]	1140	Contrainte maximale en traction (MPa) [ISO 527-2 1A]	54

Tableau 11 : Propriétés de l'ABS-PC Bayblend T85XF [137]

### II.1.ii. Charges minérales

Afin de constituer des matériaux références en termes de propriétés, deux charges minérales courantes ont été utilisées pour réaliser des micro-composites particuliers.

En premier lieu, un carbonate de calcium Piketty a été utilisé. Il s'agit d'une charge peu onéreuse généralement utilisée pour réduire le prix de revient du plastique (prix de l'ordre de 150 euros/tonne). La forme cristalline utilisée est la calcite, avec des grains de forme polyédrique (Figure 75).

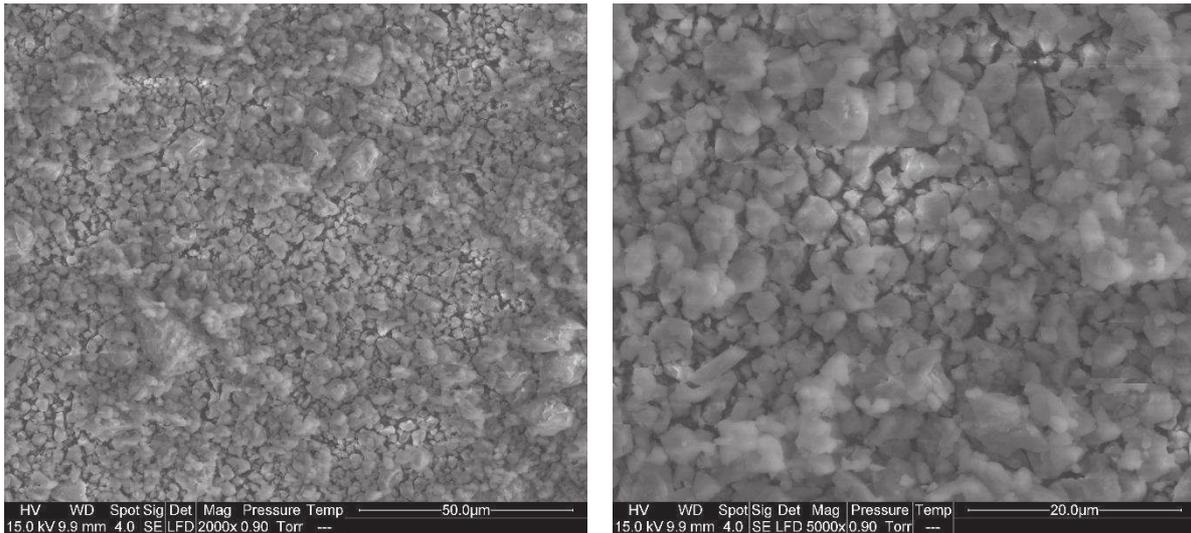


Figure 75 : Images MEBE du carbonate de calcium utilisé (gauche : x2000, droite : x5000)

Le diamètre médian mesuré par diffraction laser est de 6 µm (Tableau 12). La distribution observée est bimodale, avec un mode à 5,6 µm et à 0,7 µm (Figure 76). Une surface spécifique BET de  $0,75 \pm 0,02$  m<sup>2</sup>/g a été mesurée pour cette charge.

d <sub>10</sub>	1,77 µm
d <sub>25</sub>	3,78 µm
d <sub>50</sub>	6,03 µm
d <sub>75</sub>	9,6 µm
d <sub>90</sub>	14,9 µm

Tableau 12 : Dimensions caractéristiques du carbonate de calcium mesurées par diffraction laser

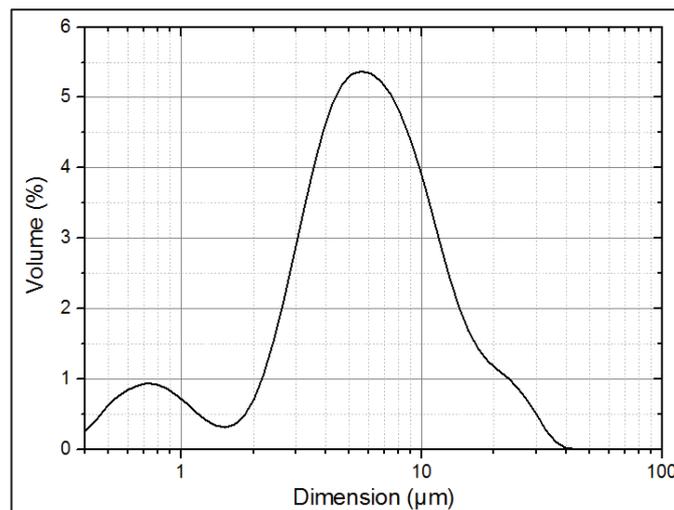


Figure 76 : Distribution de taille de particules du carbonate de calcium mesurée par diffraction laser

La deuxième charge minérale utilisée est un talc de Luzenac type A30. Il s'agit encore une fois d'une charge réduisant le coût de la matière finale (prix de l'ordre de 350 euros/tonne), mais généralement considérée comme semi-renforçante, du fait qu'elle permet l'amélioration de certaines propriétés mécaniques. Elle est composée de silicate de magnésium hydroxylé ( $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ ), et elle se présente typiquement sous une morphologie lamellaire (Figure 77).

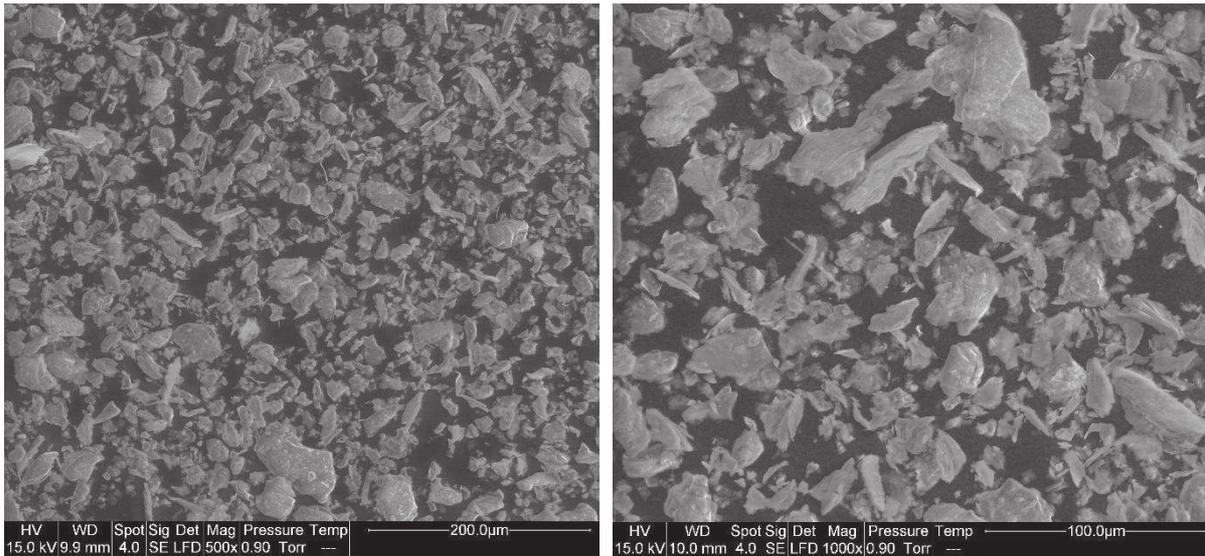


Figure 77 : Image MEBE du talc utilisé (gauche : x500, droite : x1000)

Le diamètre médian mesuré par diffraction laser est de 17  $\mu\text{m}$  (Tableau 13 et Figure 78). Cependant, du fait de la forme particulière des particules, avec des facteurs de forme parfois supérieurs à 10, ces mesures ne donnent qu'une indication générale du domaine de taille des particules.

$d_{10}$	4,67 $\mu\text{m}$
$d_{25}$	8,74 $\mu\text{m}$
$d_{50}$	17,29 $\mu\text{m}$
$d_{75}$	29,38 $\mu\text{m}$
$d_{90}$	41,83 $\mu\text{m}$

Tableau 13 : Dimensions caractéristiques du talc utilisé mesurées par diffraction laser

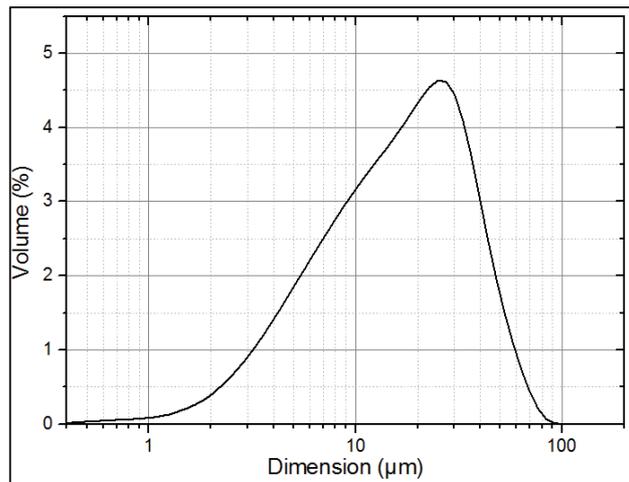


Figure 78 : Distribution de taille de particules du talc mesurée par diffraction laser

### II.1.iii. Additifs

La principale classe d'additifs utilisée dans ce travail est celle des agents compatibilisants. Le rôle de ces agents est d'améliorer la compatibilité et l'adhésion entre deux phases au sein d'un matériau. Un type particulier d'agent compatibilisant est le polymère greffé. Dans ce travail, différents polymères greffés avec des fonctions anhydrides maléiques ont été utilisés.

Pour les matrices polypropylènes, trois types de polypropylènes greffés anhydrides maléiques ont été utilisés (PPgMA). Le premier est l'Orevac CA100 de

Arkema. Le second est le Bondyram 1001 de Polyram. Ils ont tous les deux un taux massique d'anhydride maléique de 1%, mais une fluidité différente (MFI de 100 pour le Bondyram sous 2,16 kg de charge, et de 10 pour le Orevac sous 0,325 kg à 190°C). Le dernier est un copolymère PP-PEgMA Licocène 1332 TP de Clariant.

Pour les matrices ABS-PC, deux polymères greffés anhydrides maléiques ont été utilisés. Le premier est un polystyrène greffé (SgMA) Xiran SZ08250, avec un taux d'anhydride maléique de 8%, un poids moléculaire  $M_w$  de 250000 g/mol et un indice de polydispersité de 2,8. Le second est un copolymère styrène-éthylène-butylène greffée (SEBSgMA), avec un taux de styrène de 30%. Le taux massique d'anhydride maléique est compris entre 1,4 et 2 %.

Dans le cadre des travaux sur l'ignifugation du polypropylène, un ammonium polyphosphate Exolit APP422 de Clariant a été utilisé. Il s'agit d'un composé de formule  $[\text{NH}_4\text{PO}_3]_n$  ( $n > 1000$ ), avec un taux de phosphore compris entre 31 et 32%<sub>w</sub>, et un taux d'azote compris entre 14 et 15%<sub>w</sub>, généralement utilisé dans la formulation de systèmes intumescents pour polypropylène. Il se présente sous forme particulaire, avec un diamètre médian d'environ 17  $\mu\text{m}$  et un  $d_{95}$  inférieur à 50  $\mu\text{m}$ .

## **II.2. Préparation des composites**

Les matériaux composites chargés phénoplastes (matrice PP et ABS-PC) ont été préparés en deux étapes. Durant la première étape, dite de compoundage, les charges phénoplastes préalablement broyées (ou autres) ( $\text{CaCO}_3$  et talc) ainsi que les additifs sont incorporés dans la matrice thermoplastique et malaxés afin d'obtenir un matériau homogène. Le compound obtenu est un produit semi-fini sous forme de granulés. Il est transformé durant la deuxième étape, dite de mise en forme, en un objet fini. Dans notre cas, il s'agira d'éprouvettes normalisées pour réaliser des essais. Selon les quantités de matière première disponible, deux schémas distincts ont été mis en œuvre :

- Pour la réalisation de formulation à partir de quantités de matière disponible importante (en particulier phénoplastes), le compoundage a été réalisé grâce à une extrudeuse bi-vis de laboratoire, et la mise en forme avec une presse de moulage par injection 50 tonnes ;
- Pour les quantités plus faibles (phénoplastes modifiés), le compoundage a été réalisé avec un micro-compoundeur et les éprouvettes ont été fabriquées avec une mini-pressé à injecter.

### **II.2.i. Extrudeuse bi-vis**

La majorité des composites a été compoundée avec une extrudeuse bi-vis corotative de marque Clextral, modèle BC21. Le système de vis interpénétrées a une longueur de 900 mm, un diamètre de 25 mm, une profondeur de filet de 8 mm, un entraxe de 21 mm et un rapport L/D de 36. Le fourreau est divisé en 12 sections, avec une thermorégulation indépendante pour chaque section (Figure 79). En fonction de la matrice utilisée, des températures différentes pour chaque section ont été ajustées afin de permettre la bonne fusion de la matière (Tableau 14). Dans tous les cas, un profil de température ayant un gradient thermique décroissant depuis l'alimentation jusqu'à la filière d'extrusion a été adopté, en vue d'obtenir un bon état de fusion et de fluidité de la matrice lors de l'incorporation des charges afin de favoriser leur dispersion. Outre les éléments de convoyage, une section de vis malaxant est présente en amont de l'incorporation des charges, afin d'assurer une fusion complète de la matrice. Deux sections de vis à pas inverse permettent aussi d'homogénéiser le mélange et d'augmenter la pression le long du fourreau.

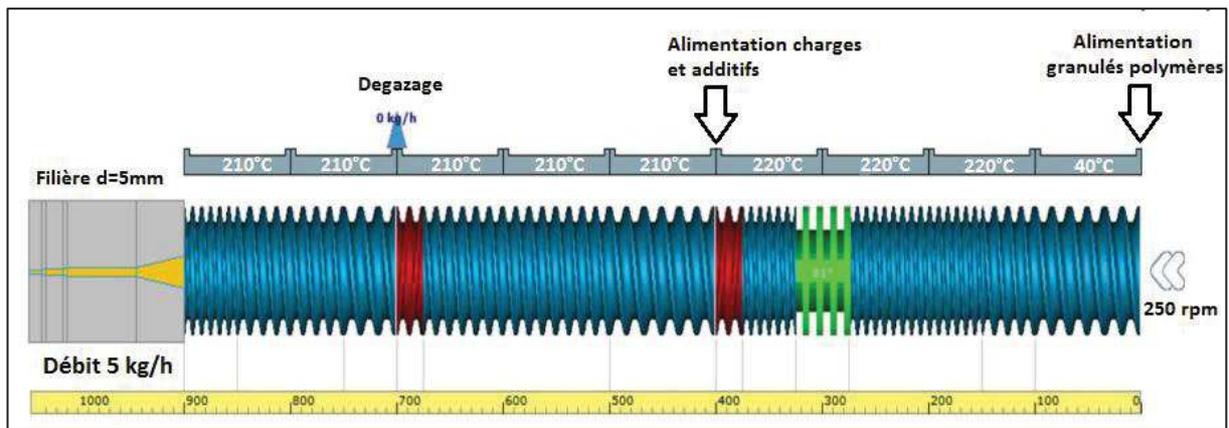


Figure 79 : Profil de vis de l'extrudeuse Clextral BC21

Matière	Température des sections											
	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
PP	210°C	210°C	210°C	210°C	210°C	220°C	220°C	220°C	220°C	220°C	220°C	40°C
ABS-PC	260°C	260°C	260°C	260°C	260°C	270°C	270°C	270°C	270°C	270°C	270°C	40°C

Tableau 14 : Profils de température le long du fourreau utilisés pour le compoundage par extrusion bi-vis du polypropylène et de l'ABS-PC

Une vitesse de rotation des vis de 250 rpm a été adoptée pour les deux matrices (PP et ABS-PC). Le transport des granulés de polymère dans l'extrudeuse est assuré par un doseur pondéral en début de vis.

Dans le cas d'utilisation d'additifs compatibilisant types PP-g-MA sous forme de granulés, un mélange à sec entre l'additif et la matrice est préalablement réalisé. La matière ainsi préparée est dans un premier temps convoyée et chauffée jusqu'à une zone de malaxage où le cisaillement favorise l'écoulement et la fusion. Tout comme les matrices plastiques, les charges et les additifs sont transportés dans le fourreau via une trémie puis dosés à l'aide d'un doseur pondéral. La matière est ensuite convoyée et mélangée jusqu'à la filière annulaire via un profil de vis optimisé. Le jonc de matière extrudé est refroidi dans un bac d'eau, puis granulé.

Dans le cas de l'ABS-PC, un dégazage continu par pompe à vide est réalisé afin d'éviter les risques d'hydrolyse à chaud lors de l'extrusion de l'alliage de polymères.

Un débit global de 5 kg/h a été adopté. Pour réaliser des compounds avec un ratio massique de composants voulus, les débits des doseurs matrices et charges ou additifs ont été ajustés (Tableau 15).

Taux massique de charge	Débit matrice (kg/h)	Débit charge/additif (kg/h)	Taux volumique de phénoplaste	Taux volumique de CaCO3	Taux volumique de talc
10%	4,5	0,5	7%	4%	4%
20%	4	1	14%	8%	8%
30%	3,5	1,5	21%	12%	12%
40%	3	2	30%	18%	18%

Tableau 15 : Débits massiques de composants (matrice, charges/additifs) utilisés lors du compoundage et fractions volumique/massique correspondantes

Les différentes charges ont été introduites à des taux massiques de 10%, 20%, 30% ou 40%. Du fait de leur différence de masse volumique, cela correspond à des taux de charges volumiques différents (1,4 pour les charges phénoplastes, 2,6 pour les charges minérales).

Un séchage des matières hydrophiles (phénoplastes, agent compatibilisant PP-g-MA, S-g-MA, SEBS-g-MA, ABS-PC) de 24h à 80°C a été réalisé avant compoundage. Après compoundage, toutes les matières sont séchées à nouveau 24h à 80°C.

### II.2.ii. Micro-compoundage

Pour les charges phénoplastes fonctionnalisées, un autre schéma de préparation des composites a été utilisé afin de pouvoir travailler à partir de quelques dizaines de gramme de matière. Dans un premier temps, des compounds incorporant des particules modifiées ont été réalisés à l'aide d'un micro-compoundeur DSM Xplore. Il est constitué d'une chambre de mélange de 15 cm<sup>3</sup> chauffée, de deux vis co-rotatives (L = 175mm), et d'un canal latéral permettant la circulation de la matière en parallèle de la chambre du bas des vis jusqu'en haut (Figure 80). Pour le compoundage des composites à matrice PP, la température a été fixée à 210°C, la vitesse de rotation des vis à 70 rpm. Tous les composants sont ajoutés simultanément dans la chambre via une trémie, et le temps de malaxage a été fixé à 5 minutes. Les joncs obtenus ont été granulés manuellement. En termes de cisaillement, les conditions de micro-compoundage sont bien moins sévères que l'extrusion bi-vis. Cependant, le temps de séjour de la matière y est plus long, ce qui peut conduire à une thermo-oxydation plus importante.

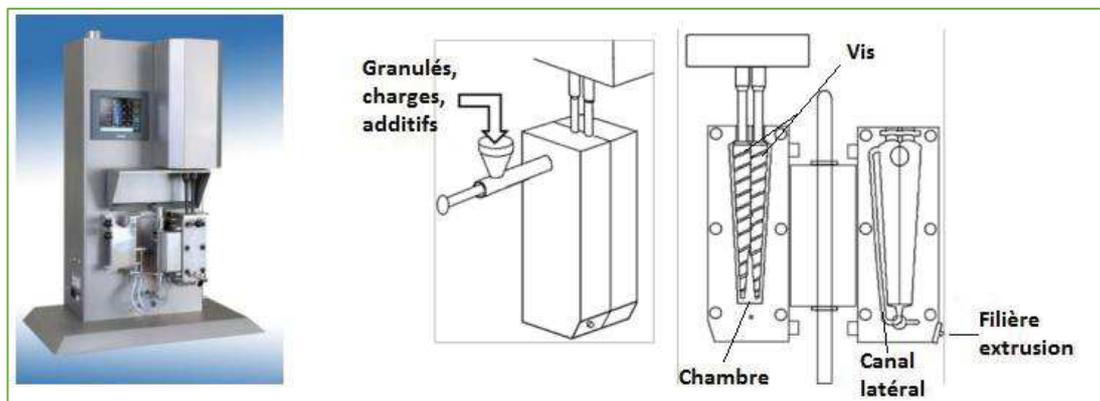


Figure 80 : Image et illustration du micro-compoundeur DSM Xplore

### II.2.iii. Presse à injecter

Les compounds obtenus ont été mis en forme pour les essais mécaniques et de tenues au feu par moulage par injection. Une presse à injecter Krauss Maffei KM50-CX180 possédant une force de fermeture de 50 tonnes a été utilisée. Le convoyage et le dosage de la matière sont réalisés par un système monovis/fourreau (L = 700mm, L/D = 25) (Figure 81). Un profil de température du fourreau, de moule et de pressions

d'injection/maintien a été adapté pour chaque matière afin de limiter le retrait. Le cycle d'injection des éprouvettes est réalisé en 4 étapes :

- Le convoyage et le dosage de la matière (après fusion) dans le système monovis/fourreau,
- L'injection de la matière fondue sous pression dans le moule,
- La solidification de la matière injectée dans le moule avec maintien de la pression, de la matière est simultanément dosée dans le fourreau,
- L'ouverture du moule et l'éjection de la pièce moulée.

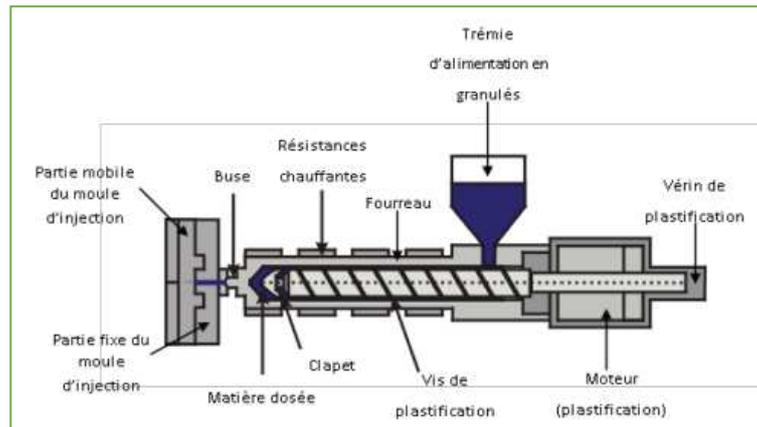


Figure 81 : Schéma d'une presse à injecter

Deux types d'éprouvettes ont été réalisés : des éprouvettes haltères selon la norme ISO 527-2 type 1A, et des plaques de dimensions 100x100x4 mm<sup>3</sup>. Après injection, les éprouvettes ont été stockées en conditions contrôlées (23 ± 2°C) durant 48h minimum avant essais.

#### II.2.iv. Micro-presse à injecter

Dans le cas des formulations obtenues en faible quantité par micro-compoundage, la mise en forme a été réalisée grâce à une mini presse à injecter Zamak Mercator (Figure 82). Elle est composée d'un fourreau chauffé où la matière est directement introduite, d'un piston d'injection et d'un moule également chauffé. Deux types d'éprouvettes ont été réalisés grâce à cette presse : des éprouvettes pour essai de traction ISO 527-2 type 1BA, et des barreaux de 80x10x4 mm<sup>3</sup> pour essais de choc Charpy (ISO 179). Pour l'injection du polypropylène chargé, une température de fourreau de 210°C a été adoptée, un temps de fusion matière de 2 minutes, une pression de maintien de 4 bar et un temps de maintien de 10 s. Pour les éprouvettes ISO1BA, une masse de matière de 3 g a été injectée, contre 7g pour les éprouvettes barreaux.



Figure 82 : Mini presse à injecter Zamak Mercator

## II.3. Techniques de caractérisations

### II.3.i. Caractérisation morphologique

Un ensemble de techniques de caractérisation structurales et physico-chimiques a été mis en œuvre afin de déterminer la taille, la morphologie et les propriétés physiques des produits sous forme de poudres broyées et micronisées.

La taille des particules a été mesurée par deux méthodes, selon la catégorie de taille de particules :

- Pour les produits broyés, avec des particules de dimensions supérieures à 2 mm, une classification par tamisage a été réalisée. Elle est basée sur la mesure d'un passant et/ou d'un refus par un tamis de maille donnée. Un empilement de tamis de taille croissante est réalisé, le produit à caractériser est déposé sur le tamis supérieur, la colonne de tamis est mise en vibration afin de répartir les particules dans chaque classe granulométrique selon leur taille, lesquelles sont ensuite pesées. Des tamis de maille carrée ont été utilisés. Pour les produits de tailles millimétriques, un empilement de tamis de maille comprise entre 0,8 et 6,3 mm a été utilisé (Figure 83). Pour certains produits submillimétriques, des empilements entre 40  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$  ont été réalisés. Dans tous les cas, une tamiseuse vibrante a été utilisée.

6,3 mm
4 mm
3,15 mm
2 mm
1 mm
0,8 mm
Fond de tamis

**Fraction millimétrique**

400 $\mu\text{m}$
200 $\mu\text{m}$
100 $\mu\text{m}$
40 $\mu\text{m}$
Fond de tamis

**Fraction submillimétrique**

Figure 83 : Empilements de tamis réalisés pour l'étude de distribution granulométrique

- Pour les produits micronisés de tailles inférieures à 2 mm, un granulomètre laser Beckman Coulter LS 13 320 a été utilisé. Le principe de cette analyse se base sur l'interaction d'un rayon de lumière monochromatique avec des particules. Le rayon incident est diffusé à des angles dépendant de la forme et de la taille des particules. Typiquement, les grosses particules diffusent la lumière aux petits angles et les plus fines particules aux angles plus grands (Figure 84). Un ensemble de détecteur permet de mesurer l'intensité angulaire des figures de diffusion du milieu particulaire analysé. Les théories de Mie et de Fraunhofer permettent l'exploitation des données selon la taille des particules et permettent, connaissant la figure de diffusion d'un milieu, de calculer le volume des particules diffusantes. La dimension de particules obtenue par granulométrie laser correspond à un diamètre sphérique équivalent au volume diffusant.

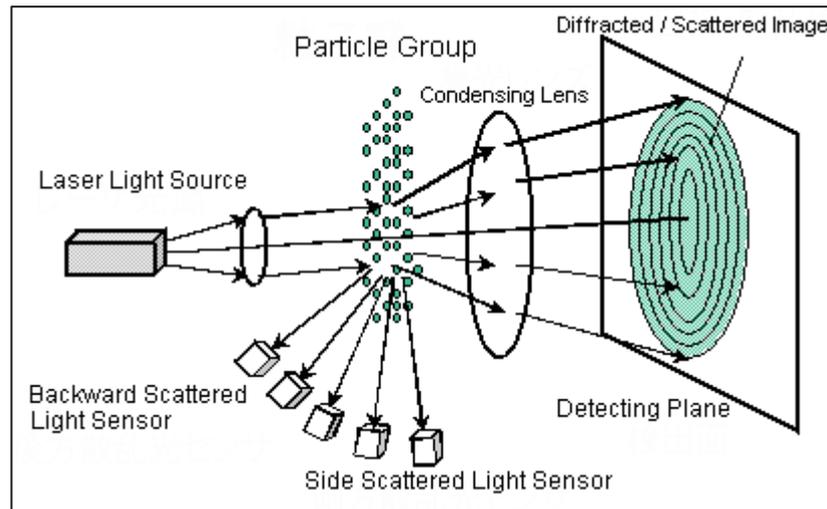


Figure 84 : Schéma de principe de fonctionnement d'un granulomètre laser

Pour les produits de taille supérieure à  $40\ \mu\text{m}$ , les mesures ont été réalisées en voie sèche à l'aide d'un module Tornado Dry Powder System. En effet, une meilleure reproductibilité est obtenue de cette façon, en particulier pour les poudres présentant une grande dispersion de taille. Cela est en partie dû à la meilleure représentativité des échantillons (typiquement entre 5 et 10 g par analyse). Pour les produits de taille très inférieure à  $40\ \mu\text{m}$  (obtenus via le broyeur à bille), les mesures ont été réalisées en voie liquide. Une bonne dispersion des poudres de phénoplastes et de talc a été obtenue dans l'éthanol. Pour le carbonate de calcium, de l'eau distillée a été utilisée. Le modèle de Fraunhofer a été utilisé pour calculer la taille des particules, du fait de leur taille très supérieure aux tailles des longueurs d'onde de la lumière visible. Le taux d'obscurcissement a été fixé à 8%. Les répartitions de taille de particule en volume ont ainsi été obtenues.

Ces deux méthodes, bien que rapide à mettre en œuvre et permettant d'obtenir une bonne représentation de la granulométrie de poudre, donnent des informations limitées dans le cas de particules avec des formes complexes. En effet, la mesure granulométrique par tamisage ne donne des informations que sur les dimensions minimales de particules pouvant passer un travers d'un carré de taille donnée, et la granulométrie laser donne un diamètre de particules sphériques, équivalent. Afin de mieux comprendre la morphologie et leurs dimensions caractéristiques des particules micronisées, une étude a été réalisée à l'aide d'un microscope optique Leica WILD M10. Les particules à analyser ont été dispersées sur des lamelles de verre à l'aide de tamis. Des images ont été réalisées en mode transmission afin d'avoir un bon contraste (particules noires sur fond blanc). Des grossissements compris entre  $\times 10$  et  $\times 80$  selon la taille des particules étudiées ont été utilisés, afin d'avoir le meilleur compromis entre nombre de particules par image et détail sur la forme des particules. Des analyses d'images ont été réalisées avec le logiciel ImageJ. Un seuillage a été réalisé pour binariser l'image, et les particules non complètes en bord d'image ont été exclues de l'analyse. Les paramètres morphologiques extraits par le logiciel sont : l'aire, le périmètre, les dimensions elliptiques, les dimensions de Féret et la solidité.

Finalement, la surface spécifique BET des charges a été mesurée à l'aide d'un appareil Micromeritics TriStar II PLUS. Cette technique est basée sur la physisorption d'un gaz à la surface d'un échantillon de poudre et à la température d'ébullition de ce gaz (-195,8°C pour le N<sub>2</sub>). Les résultats sont traités selon le modèle Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) dans le cas d'adsorption monocouche. Dans cette technique, le volume de gaz adsorbé V<sub>a</sub> à la surface d'un échantillon pour une pression P donnée est mesuré. V<sub>a</sub> et P sont reliés au volume nécessaire pour obtenir une monocouche d'adsorption V<sub>m</sub> par l'équation BET (Équation 46).

Le volume V<sub>a</sub> est mesuré pour plusieurs valeurs P/P<sub>0</sub>. Le volume d'adsorption monocouche V<sub>m</sub> est obtenu en traçant le membre de gauche de l'Équation 46 en fonction de P/P<sub>0</sub> (pente de la courbe) (Figure 85). La surface BET (S<sub>BET</sub>) est alors calculée en considérant l'encombrement surfacique s des molécules de N<sub>2</sub> (Équation 47).

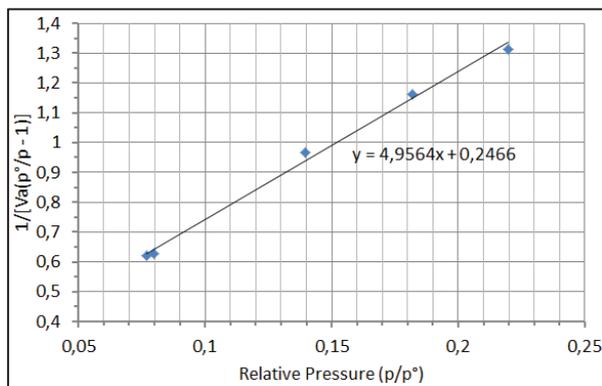


Figure 85 : Tracé du volume d'azote adsorbé en fonction de la pression relative pour 5 points P/P<sub>0</sub> lors d'une mesure de surface spécifique (Micromeritics TriStar II)

$$\text{Équation 46} \quad \frac{1}{[V_a(\frac{P_0}{P}-1)]} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

$$\text{Équation 47} \quad S_{BET} = \frac{V_m N_a s}{V_M m}$$

Avec P la pression (Pa), P<sub>0</sub> la pression de vapeur saturante (Pa), V<sub>a</sub> le volume de gaz adsorbé CNTP (ml), V<sub>m</sub> le volume correspondant à une monocouche CNTP (ml), C une constante, N<sub>a</sub> le nombre d'Avogadro, s l'encombrement surfacique du N<sub>2</sub>, V<sub>M</sub> le volume molaire du N<sub>2</sub> CNTP, et m la masse de l'échantillon

Avant analyse, les échantillons de poudre (~1g) ont été dégazés sous vide à 80°C durant 24h. La surface spécifique a été mesurée sous azote par une méthode à 5 points de pression. Chaque échantillon a été analysé en double.

La morphologie des composites a également été caractérisée par différentes techniques.

La répartition des charges au sein des composites après mise en forme a été étudiée. Pour ce faire, des échantillons ont été prélevés aux extrémités des futs centraux d'éprouvettes ISO 1A, et encapsulés dans un support cylindrique rempli de résine transparente. Deux échantillons ont été prélevés par formulation et placés dans les supports, de façon à obtenir une coupe parallèle et perpendiculaire en sens d'injection des éprouvettes (Figure 86).

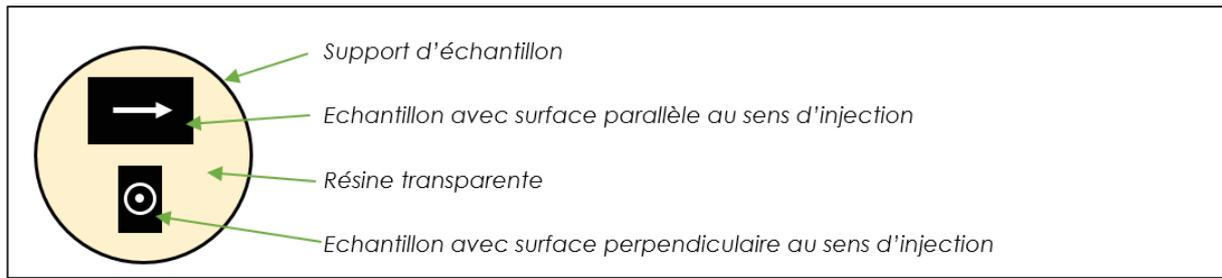


Figure 86 : Schéma de préparation des échantillons encapsulés dans un support résine pour étude microstructurale par analyse d'image

Un polissage des échantillons ainsi préparé a été réalisé, afin d'avoir une coupe à cœur des matériaux, avec un bon état de planéité.

Les coupes polies préparées ont été observées au microscope électronique à balayage environnemental (MEBE) (FEI Quanta 200 FEG). Ce type de microscope permet de réaliser des observations à des grossissements beaucoup plus élevés qu'un microscope optique standard, et d'obtenir un certain nombre d'informations. En effet, son principe de fonctionnement repose sur l'interaction entre électrons et atomes. Un faisceau d'électron généré par une pointe en tungstène est accéléré à une tension donnée et focalisé par des lentilles magnétiques à la surface de l'échantillon dans une enceinte sous vide (poussé ou partiel). Une bobine de déflection permet de réaliser un balayage du faisceau d'électron sur une surface donnée (Figure 87). Ce bombardement d'électrons va générer un ensemble de phénomène physique dans une zone d'interaction comme la production d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés et de rayons X (Figure 88). Via différents détecteurs, ces produits d'interactions du faisceau avec la surface vont être récupérés et serviront à produire des images de la surface et à recueillir des informations.

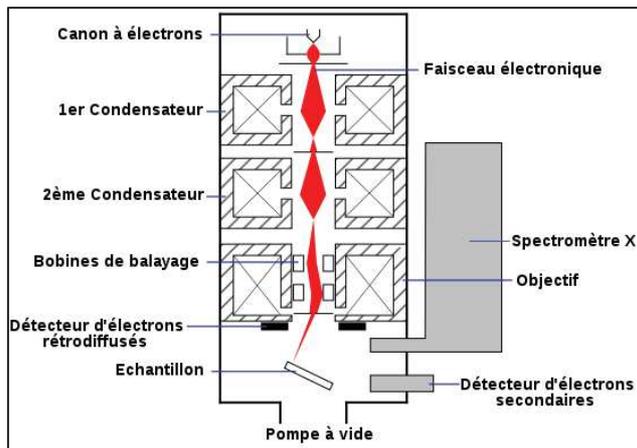


Figure 87 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage

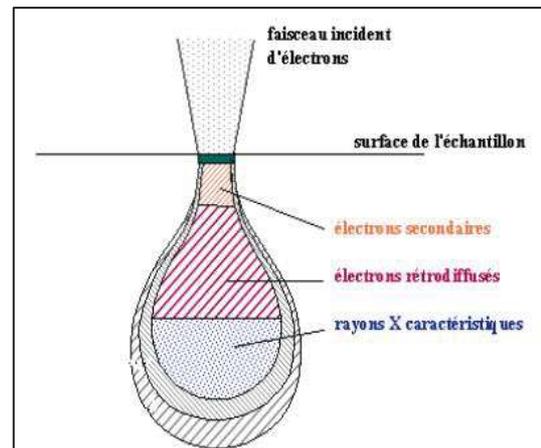


Figure 88 : Zone d'interaction d'un faisceau d'électrons avec un matériau

Le mode électron rétrodiffusé a été privilégié pour l'étude des faciès polis. Ces électrons sont des électrons issus du faisceau incident, déviés par des chocs élastiques avec les atomes du matériau (du fait de la présence de nuages électroniques chargés négativement) et renvoyés hors du matériau. Ils possèdent une énergie cinétique importante. La production d'électrons rétrodiffusés est directement liée à la masse des éléments chimiques constituant le matériau (i.e. à leur densité

électronique). Les éléments de masse importante possèdent une densité électronique importante, et rétrodiffusent plus d'électrons incidents. Ils produisent un signal d'intensité plus forte que les éléments de masse plus faible. Un capteur annulaire situé au-dessus de l'échantillon et autour du faisceau incident permet de les capter. Dans notre cas, un bon contraste de phase a été obtenu pour les composites à matrice polypropylène chargés phénoplastes, du fait la plus grande densité de la résine phénolique et de la présence de charge minérales. En revanche, ce n'est pas le cas de composite à matrice ABS-PC (moins grande différence de densité, et présence de  $\text{TiO}_2$  dans le matrice). Entre 4 et 6 images correspondant à des zones contiguës ont été prises par échantillons. Le grossissement a été ajusté entre x70 et x1000 selon la taille des particules dans l'échantillon, afin d'avoir un bon compromis entre la résolution de la morphologie des particules et le nombre de particules par image. En moyenne, ce nombre de particules par image est de 500.

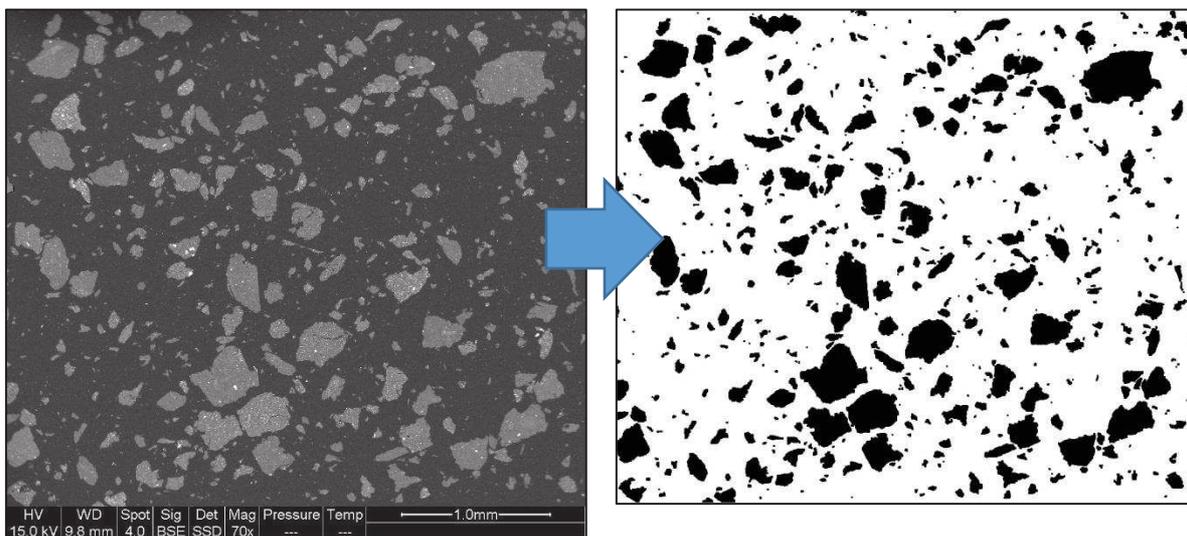


Figure 89 : Exemple de traitement d'images MEBE de coupe polie pour étude de la morphologie des particules par analyse d'image

Des paramètres morphologiques des particules observées sur les coupes polies ont été extraits à l'aide du logiciel d'analyse d'image ImageJ. Un seuillage a été réalisé pour binariser l'image, et les particules non complètes en bord d'image ont été exclues de l'analyse. Différentes opérations ont été réalisées afin d'améliorer la qualité des images : un remplissage automatique des trous dans les particules, suivi d'une érosion et d'une dilatation de l'image, permettant d'éliminer les traces de particules de taille trop faible, et d'améliorer la netteté des contours des formes (Figure 89). Les paramètres morphologiques extraits par le logiciel sont : l'aire, l'aire convexe, le périmètre, les dimensions elliptiques ainsi que l'angle de l'axe majeur de l'ellipse par rapport à la direction horizontale de l'image, et les dimensions de Féret. De ces données, le facteur d'élongation de particules a été calculé comme le rapport des dimensions de Feret, et la solidité a été calculée comme le rapport de l'aire sur l'aire convexe.

La morphologie des composites a également été observée après essai de traction. Pour ce faire, les faciès de rupture des éprouvettes ont été découpés, rendus conducteurs par un dépôt de carbone, et observés au MEBE. Un intérêt particulier a

été porté sur l'état des interfaces après essai. Pour ce faire, le mode électron secondaire a été utilisé. Il repose sur la génération d'électrons secondaires expulsés de leur orbitales atomiques par les électrons incidents. Ils possèdent une faible énergie cinétique, et sont collectés par un détecteur chargé positivement. Du fait de la faible profondeur d'interaction dans le matériau, ce mode est très sensible à la topographie de la surface de l'échantillon.

### II.3.ii. Techniques de caractérisation mécanique

Des caractérisations mécaniques ont été effectuées sur les matières premières (phénoplastes, matrice polymères) et sur les composites formulés. Trois types d'essais ont été réalisés : des essais de traction uniaxiale, de flexion 3 points, et de choc Charpy.

Les essais de traction uniaxiale ont été réalisés avec une machine de traction Zwick Z010. Le principe consiste à solliciter une éprouvette en traction uniaxiale pour une vitesse de déplacement entre mors constante et à mesurer la force nécessaire à cette sollicitation. L'éprouvette est maintenue à ses extrémités entre deux mors pneumatiques, le mors inférieur étant fixe, le mors supérieur se déplaçant à vitesse constante et contrôlée. L'accroissement de longueur de l'éprouvette  $\Delta L$  et les forces  $F$  enregistrées au cours de l'essai permettent de calculer la déformation axiale  $\epsilon$  subie par l'échantillon et la contrainte  $\sigma$  dans celui-ci (Équation 48 et Équation 49). Une courbe d'essai contrainte-déformation est obtenue, où plusieurs grandeurs caractéristiques peuvent être déterminées (Figure 90).

Équation 48 
$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Équation 49 
$$\epsilon = \frac{\Delta L}{L}$$

Avec  $\sigma$  la contrainte en MPa,  $F$  la force en N,  $A$  l'aire de la section transversale initiale de l'éprouvette en mm<sup>2</sup>,  $\epsilon$  la déformation,  $\Delta L$  l'accroissement de longueur en mm et  $L$  la longueur initiale de l'éprouvette en les repères de références

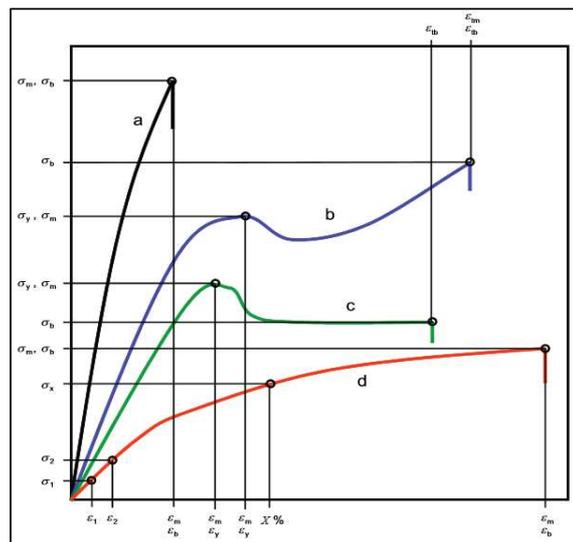
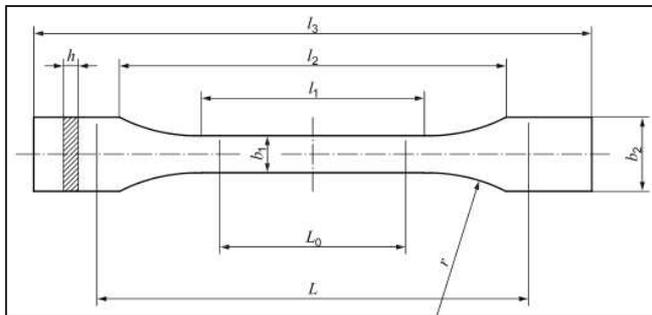


Figure 90 : Courbe de traction représentant le comportement de différents polymères (a : fragile ; b et c : plastiques ; d : caoutchoutique) et grandeurs caractéristiques ( $\sigma_y$  : contrainte à la striction,  $\sigma_m$  : contrainte maximale ou résistance à la traction,  $\sigma_b$  : contrainte à la rupture)

Les essais ont été réalisés sur des éprouvettes haltères de types ISO 1A ou ISO 1BA (Figure 91). Dans les deux cas, les caractéristiques ont été déterminées en deux

étapes : une première étape de mesure du module élastique aux faibles déformations, suivie d'une étape de mesure des propriétés ultimes. Un capteur de force 2,5 kN a été utilisé pour mesurer les forces durant l'essai.



Dimension	1A	1BA
$l_3$	170 mm	75 mm
$l_1$	80 mm	30 mm
$l_0$	75 mm	25 mm
$b_1$	10 mm	5 mm
$h$	4 mm	2 mm

Figure 91 : Représentation (gauche) et dimensions théoriques (droite) des éprouvettes haltères ISO 1A et ISO 1BA utilisées pour essais de traction

Dans le cas des éprouvettes haltères ISO 1A, un espacement entre mâchoires de 115 mm a été utilisé. Pour la mesure du module, une précontrainte de 0,5 MPa est appliquée afin de s'affranchir des effets de compression de l'éprouvette du fait du serrage des mors ainsi que des déformations de l'outillage de traction (rattrapage des jeux éventuels). Elle est réalisée à une vitesse de déplacement imposée du mors supérieur de 1 mm/min. Les déformations ont été mesurées à l'aide d'un extensomètre à couteaux avec une jauge de 50 ou 75 mm (du fait de l'évolution des prescriptions de la norme ISO 527), jusqu'à 0,3% de déformation. Le module est calculé sur l'intervalle 0,05% - 0,25% de déformation. Après la mesure du module, l'éprouvette est déchargée, puis l'essai procède jusqu'à la rupture à une vitesse de déplacement de 50 mm/min, les déformations de l'éprouvette étant calculées à partir du déplacement de la traverse et de la distance entre mâchoires.

Dans le cas des éprouvettes ISO 1BA, un espacement des mors de 60 mm a été utilisé. La précontrainte appliquée est de 0,3 MPa. La vitesse de déplacement traverse pour la mesure du module est fixée à 1%/min, et la jauge de l'extensomètre est de 25 mm. Pour l'essai à la rupture, une vitesse de déplacement traverse de 25 mm/min est appliquée et comme pour les éprouvettes ISO 1A, les déformations jusqu'à rupture sont estimées à partir du déplacement traverse et de la distance entre mâchoires.

Des essais de traction uniaxiale sur éprouvettes ISO 1A ont également été réalisés avec un suivi des déformations par une méthode optique de corrélation d'images numériques (CIN). Pour cette méthode, un mouchetis est réalisé sur la surface de l'éprouvette. L'évolution du mouchetis (qui est liée à la déformation de surface) est suivie et enregistrée en continue durant l'essai grâce à une caméra placée face à l'éprouvette (axe optique de la caméra perpendiculaire à la surface de l'éprouvette) et dont l'axe optique vertical correspond à l'axe de sollicitation. Les images enregistrées sont traitées à l'aide d'un logiciel de corrélation d'image (CinEMA) qui permet sur une zone d'intérêt donnée de mesurer les champs de déplacements des points du mouchetis, et de calculer les composantes longitudinale  $\epsilon_{xx}$  et transverse  $\epsilon_{yy}$  du tenseur de déformation de Green-Lagrange. A partir de ces résultats, il est possible de calculer la déformation volumique du matériau au cours de

l'essai de traction (en se basant sur l'hypothèse d'une isotropie transverse, i.e. une même déformation en largeur et en épaisseur). Afin de caractériser le comportement visco-élastoplastique de la matrice polypropylène et des composites, les essais de traction ont été réalisés à des vitesses de déplacement traverse de 5, 50 et 250 mm/min.

Finalement, des essais de tractions ont été réalisés in situ sous MEBE, afin d'observer les phénomènes affectant la microstructure des composites sous sollicitation mécanique. Pour cet essai, une platine de micro essai de traction MEBE Deben Microtest a été utilisée (Figure 92).

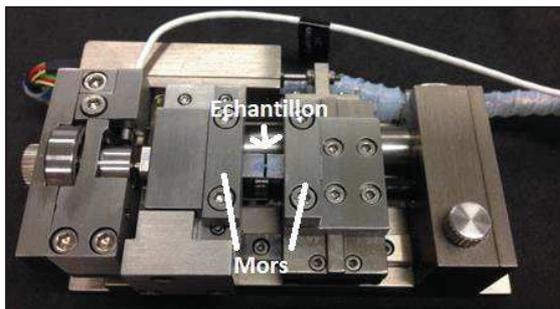


Figure 92 : Platine d'essai de traction in-situ sous MEBE Deben Microtest

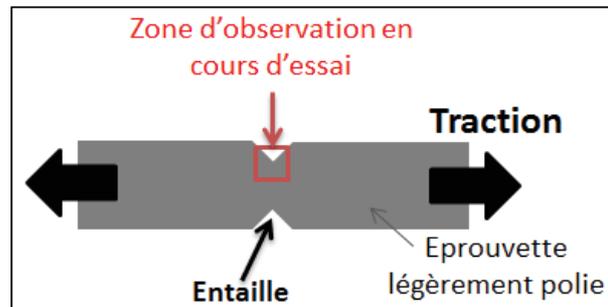


Figure 93 : Eprouvette pour essai de traction in-situ sous MEBE

Les échantillons ont été préparés en sciant des barreaux de 50 mm dans le fut d'éprouvettes ISO 1A. Afin de provoquer des concentrations de contraintes et de contraindre la rupture à survenir dans une zone réduite, un double entaillage de 2 mm de profondeur (rayon d'entaille : 0,2 mm) en vis-à-vis a été réalisé au centre des barreaux. Les échantillons ont ensuite été légèrement polis afin d'éliminer l'effet de peau inhérent à l'injection et de faire apparaître les charges en surface (Figure 93).

L'essai in situ se déroule comme un essai de traction traditionnel, en une étape jusqu'à la rupture. L'échantillon est placé entre deux mors, les deux se déplaçant à vitesse constante de 0,5 mm/min dans des directions opposées, cette symétrie dans la sollicitation assurant le maintien de l'échantillon dans la zone d'observation. La force entre les mors est enregistrée au cours de l'essai. La zone en bord d'entaille est observée avec une vitesse de balayage permettant d'avoir une résolution spatiale et temporelle acceptable. Les phénomènes ayant lieu sous sollicitation, en particulier ceux liés à l'endommagement du matériau, peuvent ainsi être observés.

Des essais de flexions trois points ont également été réalisés sur certaines formulations selon la norme ISO 178. La même presse Zwick Z010 a été utilisée, équipée d'un banc de flexion 3 points comportant deux appuis inférieurs fixes séparés de 64 mm (portée), et un appui supérieur centré et mobile verticalement (Figure 94). Pour les polymères vierges et les formulations composites, des éprouvettes de type ISO 1A ont été utilisées. Ces essais ont également été réalisés sur des éprouvettes de phénoplastes découpés directement sur des boîtiers de compteurs, avec des dimensions de 80 x 10 mm. Une vitesse de déplacement de l'appui supérieur de 2 mm/min a été imposé, et les forces ont été mesurées à l'aide d'un capteur 2,5 kN. A partir de la flèche **s** et de la force **F** mesurée au cours de l'essai, la contrainte  $\sigma_f$  et la

déformation  $\epsilon_f$  sont calculées (Équation 50 et Équation 51). Pour les éprouvettes de type ISO 1A, la vitesse de déformation sur la face inférieure est de  $2 \cdot 10^{-4}$ , soit plus faible qu'en traction simple.

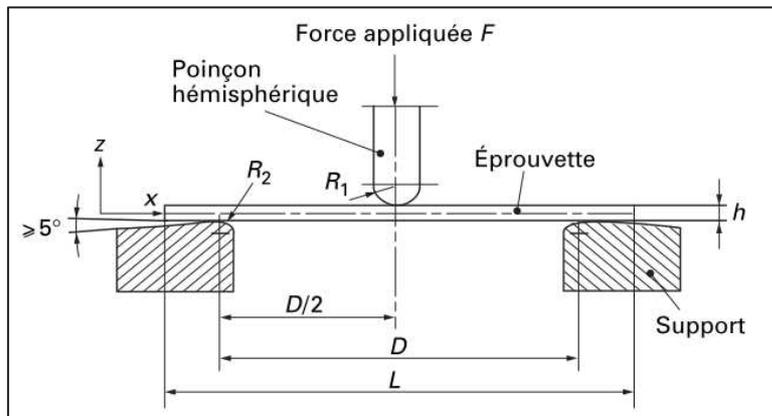


Figure 94 : Schéma d'un essai de flexion 3 points

$$\text{Équation 50} \quad \sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2}$$

$$\text{Équation 51} \quad \epsilon_f = \frac{6sh}{L^2}$$

Avec  $L$  la portée (mm),  $b$  la largeur de l'éprouvette (mm),  $h$  l'épaisseur de l'éprouvette (mm),  $s$  la flèche (mm)

Finalement, des essais de chocs Charpy ont été réalisés. Une machine d'essai Zwick 5102 a été utilisée, et les essais ont été réalisés selon la norme ISO 179. Des éprouvettes de  $80 \times 10 \times 4$  mm ont été découpées dans la partie centrale des éprouvettes haltères ISO 1A. Les éprouvettes ont été positionnées en position debout pour les essais. L'espacement entre les points d'appuis des supports est de 62 mm. Des essais avec éprouvettes non entaillées et entaillées au centre (profondeur d'entaille 2 mm, rayon 0,2 mm) ont été réalisés. Des percuteurs avec des énergies acquises de 0,5J, 2J ou 4J ont été utilisés, selon l'énergie de rupture constatée. La résistance au choc Charpy  $a_{cU}$  (ou résilience) a été calculée à partir des énergies de rupture  $E_c$  mesurée (Figure 95 et Équation 52).

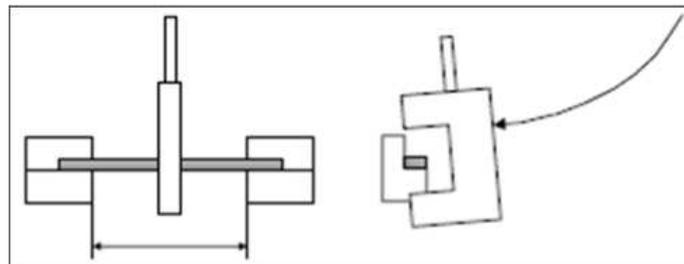


Figure 95 : Schéma d'un essai de choc Charpy avec éprouvette en position debout

$$\text{Équation 52} \quad a_{cU} = \frac{E_c}{hb} \times 10^3$$

Avec  $E_c$  en J,  $a_{cU}$  en  $\text{kJ/m}^2$ ,  $h$  l'épaisseur et  $b$  la largeur de l'éprouvette en mm

Des mesures de propriétés viscoélastiques linéaires à l'état fondu ont également été réalisées avec un rhéomètre Anton Paar. Les échantillons chauffés à  $180^\circ\text{C}$  ont été soumis à un cisaillement oscillatoire dynamique entre deux plateaux parallèles. L'amplitude des déformations  $\gamma_0$  est fixée à 3% afin de rester dans le régime viscoélastique linéaire. La déformation  $\gamma(t)$  et la contrainte de cisaillement  $\sigma(t)$  de l'échantillon sont données par les Équation 53 et Équation 54 respectivement.

Équation 53

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

Équation 54

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(t) \sin(\omega t) + G''(t) \cos(\omega t)]$$

Lors des essais, un balayage en fréquence d'oscillation  $\omega$  a été réalisé entre 0,01 et 100 Hz.

### II.3.iii. Caractérisation physico-chimique

L'analyse de composition et de structure chimique de matériaux est intervenue dans différentes étapes du développement du présent travail, et avec des objectifs variés.

Dans un premier temps, il a été nécessaire dans le cadre de l'étude du gisement de compteurs ENEDIS d'analyser la structure chimique des plastiques afin d'en déterminer le type. Des analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) ont été réalisées dans ce but. Un spectromètre Bruker IFS66 équipé d'une platine ATR (Attenuated Total Reflectance) a été utilisé.

Les échantillons de plastiques plans ont préalablement été lavés à l'éthanol. Au vu du nombre d'échantillons à analyser, et du fait de la nature qualitative de l'étude, les spectres ont été acquis en 32 scans avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  sur la gamme  $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ . Les spectres obtenus ont été comparés à des spectres références de base de données afin d'identifier les plastiques du gisement.

Dans un second temps, une étude plus poussée de la composition des phénoplastes et de certains thermoplastiques du gisement a été effectuée afin de déterminer les charges et additifs présents dans les formulations. Une étude qualitative a été menée par une méthode de fluorescence de rayon X sur l'intégralité des échantillons. Un analyseur portable à fluorescence de rayon X XMET5100 (Oxford Instruments). Cet appareil permet de déterminer la présence d'éléments atomiques dans un échantillon. En l'absence de méthode de calibration, l'analyse est cependant qualitative. Cet appareil a essentiellement été utilisé pour identifier la présence de substances réglementées ou dangereuses. Des paires de tension/courant de  $45 \text{ keV} / 38 \mu\text{A}$  et  $15 \text{ keV} / 45 \mu\text{A}$  ont été utilisées pour produire des rayons X sur une gamme d'énergie suffisamment large pour pouvoir détecter les espèces atomiques présentes dans les charges et additifs courant dans les plastiques. Des échantillons plats de surfaces comprises entre  $4$  et  $6 \text{ cm}^2$ , préalablement rincés à l'éthanol, ont été analysés durant 20 secondes.

Cela a permis de repérer les substances réglementées dans certaines formulations, et de restreindre l'échantillonnage au vue des similitudes d'éléments présents dans certaines formulations. Une analyse plus quantitative a été réalisée à l'aide d'une sonde EDX X-max 80 équipée sur le MEBE précédemment décrit. Cette analyse se base sur l'analyse des photons X générés par l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon.

Les échantillons de phénoplastes à analyser ont été fracturés et rendus conducteurs par dépôt de carbone. Sur les surfaces fracturées, les charges présentes dans les formulations ont pu être clairement observées. Dans un premier temps, une analyse élémentaire de zone de 1 mm<sup>2</sup> a été réalisée afin de d'obtenir une composition globale des formulations. Dans un second temps, la composition des charges individuelles a été déterminée, jusqu'à ce que l'intégralité des éléments précédemment identifiés ait été attribuée aux charges minérales effectivement présentes (Figure 96).

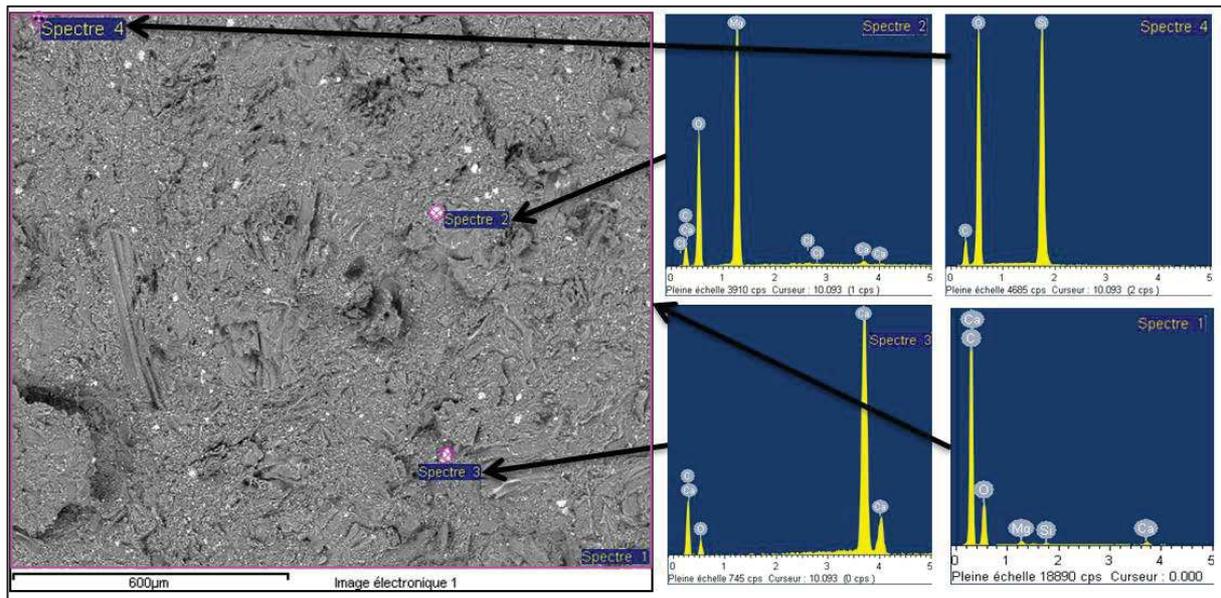


Figure 96 : Spectre EDX de zone (spectre 1, rectangle violet) et ponctuel sur charges (spectre 2, 3 et 4, rond violet)

La caractérisation chimique a également été mise à profit lors de l'étape de fonctionnalisation des poudres de phénoplastes. La création de liaison chimique spécifique entre réactifs et phénoplastes a été étudiée par IRTF. Un spectromètre Bruker Vertex a été utilisé en mode transmission. Les poudres à analyser ont été diluées à 2%<sub>m</sub> dans du bromure de potassium, et pressées afin d'obtenir des pastilles. Des spectres infrarouges ont été obtenus à partir de ces dernières en 64 scans à 2 cm<sup>-1</sup> afin de maximiser la résolution.

La structure chimique des poudres traitées a également été étudiée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du carbone (<sup>13</sup>C CPMAS RMN). Cette technique se base sur l'interaction entre des noyaux atomiques de spin non nul et un champ magnétique externe. Une résonance proportionnelle à la fréquence du champ appliqué et à un rapport gyromagnétique propre au noyau considéré a lieu. La fréquence exacte de résonance est affectée par l'environnement de l'atome. En particulier, les interactions magnétiques liées aux liaisons chimiques et aux autres atomes environnants peuvent conduire à des décalages de la fréquence de résonance appelé déplacement chimique  $\delta$  (Équation 55).

Équation 55 
$$\delta = \frac{(v_{ech} - v_{ref})}{v_{ref} \times 10^6}$$

Avec  $v$  la fréquence en Hertz et  $\delta$  en ppm

Une analyse élémentaire a également été réalisée dans le cas des traitements à base de silanes. En effet, le greffage de cette molécule conduit à l'augmentation du taux de silicium dans les phénoplastes, qui peut être quantifiée par EDX. Les poudres traitées ont été pressées sur des supports adhésifs, et étudiées sous MEBE. La quantification EDX a été réalisée sur entre 3 et 10 zones de 1,6 mm<sup>2</sup>, afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

Finalement, des analyses de spectroscopie de photoélectrons X (XPS) ont été réalisées afin de quantifier l'état de surface des poudres traitées. Cette technique se base sur l'interaction entre rayons X et atomes. En effet, s'ils possèdent une énergie suffisante, des rayons X incidents peuvent éjecter des électrons gravitant autour de noyaux atomiques, les libérant ainsi avec une certaine énergie cinétique. Si cette dernière est suffisante, ils peuvent sortir du matériau et être collectés. Connaissant l'énergie des photons incident ( $h\nu$ ), l'énergie cinétique des électrons collectée  $E_C$  (mesurée), et le travail de sortie du matériau  $W_{sortie}$ , il est possible de calculer l'énergie de liaison  $E_L$  de ces électrons, caractéristiques de leur orbitale atomique (Équation 56).

Équation 56 
$$E_L = h\nu - E_C - W_{sortie}$$

Il est possible de caractériser l'environnement chimique des atomes étudiés par des petits déplacements des énergies mesurées. Dans cette étude, une source de photon X de type aluminium K Alpha a été utilisée. La profondeur d'analyse est de l'ordre de 10 nm.

### **II.3.iv. Analyses thermiques**

Des analyses thermiques ont été réalisées sur les matières premières et les composites formulés dans plusieurs buts. D'une part, elles ont été effectuées pour évaluer la stabilité en température et à la thermo-oxydation des matériaux formulés, afin de vérifier et de comprendre l'effet d'incorporation de phénoplaste dans une matrice thermoplastique. Dans ce sens, des analyses thermogravimétriques et des mesures du temps d'induction d'oxydation (OIT) par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été mise en œuvre. D'autre part, ce type d'analyse peut être utilisé pour mieux comprendre la structure d'un matériau, via l'étude de ses produits de décomposition. Dans ce but, des analyses d'ATG couplées infrarouge et de pyrolyse couplées chromatographie de gaz et spectroscopie de masse (Py-GC-MS) ont été réalisées sur les phénoplastes et les phénoplastes modifiés.

#### **II.3.iv.a. *Analyse thermogravimétrique (ATG)***

La stabilité thermique a été évaluée avec un analyseur thermogravimétrique Setaram Setsys Evolution. Le principe de cette analyse consiste à soumettre un

échantillon de matière à un cycle thermique (généralement une rampe de montée en température) et de mesurer l'évolution de sa masse durant ce cycle. Les modifications de celle-ci à des températures données révèlent des transformations physico-chimiques de la matière. Par exemple, une diminution de la masse peut indiquer l'évaporation d'un composant, une décomposition, etc.

Le système d'ATG utilisé est constitué d'un creuset de référence vide et d'un creuset contenant un échantillon à analyser de 10 à 15 mg. Un programme constitué d'une rampe de température entre la température ambiante et 1100°C à 10°C/min a été utilisé. Cette température finale élevée (sous air) permet d'assurer la dégradation complète des matériaux testés, en particulier des phénoplastes qui possèdent une bonne stabilité aux hautes températures. Les analyses ont été réalisées sous atmosphère oxydante (flux d'air, 100 ml/min) ou inerte (flux d'azote, 100 ml/min).

La structure des phénoplastes a également été étudiée en couplant l'ATG avec un spectromètre infrarouge. Dans cette configuration, les gaz issus de la décomposition de l'échantillon durant la rampe de température sont transférés via une pièce de couplage chauffée à 180°C vers une cellule IRTF d'analyse de gaz (également chauffée pour éviter la condensation des produits)). Des spectres infrarouges sont acquis à une fréquence donnée durant toute la durée de l'analyse thermogravimétrique. Un couple de données température-masse-spectre IR est ainsi obtenu, permettant de déterminer les composés libérés lors des pertes en masse successives de l'échantillon.

### *II.3.iv.b. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)*

La calorimétrie à balayage différentiel a été utilisée pour deux types d'analyses : la détermination du taux de cristallinité, et la mesure du temps d'induction d'oxydation.

Pour l'étude de la cristallinité, un calorimètre à balayage différentiel (DSC) Pyris Diamond (Perkin Elmer) équipé d'une unité de refroidissement a été utilisé. Des échantillons de masse comprise entre 10 et 15 mg ont été prélevés sur l'extrémité des futs centraux des éprouvettes ISO 1A, puis encapsulés dans des capsules en aluminium de 50 ml. Une capsule vide a été utilisée comme référence du flux de chaleur. Les analyses ont été réalisées sous un flux constant d'azote. Les analyses ont été réalisées en dupliqua pour chaque formulation. Pour les composites à matrice polypropylène, un programme composé de deux rampes de montée en température entre 20°C et 220°C à 10°C/min a été utilisé, séparées par une descente en température à la même vitesse, ainsi que de paliers isothermes de 3 minutes (Figure 97).

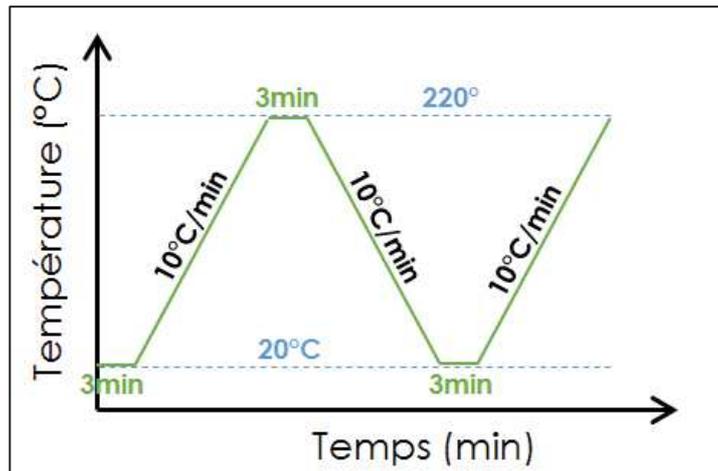


Figure 97 : Cycle thermique utilisé lors des essais de calorimétrie différentielle à balayage pour mesurer la cristallinité de matériaux à matrice polypropylène

Le flux de chaleur fourni à l'échantillon pour provoquer l'élévation ou la diminution de sa température est enregistré au cours du programme. Dans chaque rampe, un pic du flux de chaleur est observé sur une plage de température définie, correspondant dans le cas de la montée en température de la fusion de la phase cristalline (phénomène endothermique), et dans le cas du refroidissement à sa cristallisation (phénomène exothermique). L'enthalpie de fusion ou de cristallisation  $\Delta H$  de la phase cristalline, correspondant à l'intégrale de ce pic, est proportionnelle à la cristallinité du polymère  $\chi_c$  (i.e. le ratio massique de phase cristalline sur la phase amorphe). Connaissant l'enthalpie de fusion d'un polypropylène entièrement cristallin, il est possible de calculer le degré de cristallinité de la formulation étudiée (Équation 57).

Équation 57

$$\chi_c = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%} \times \Phi_{PP}}$$

Avec  $\Delta H_{100\%}$  l'enthalpie de fusion d'un polypropylène 100% cristallin, qui est considérée égale à 209 J/g [138].  $\Phi_{PP}$  correspond à la fraction massique de phase polypropylène dans le composite.

L'enthalpie de fusion de la deuxième rampe de température a été utilisée pour calculer le taux de cristallinité.

Dans le cas de matériaux composites, la fraction de polypropylène effectivement présente dans le matériau doit être prise en compte dans le calcul de la cristallinité.

La DSC a également été utilisée pour évaluer la stabilité à la thermo-oxydation de matériaux. Pour ce faire, un échantillon est chauffé jusqu'à une température donnée, correspondant typiquement à sa température de mise en forme, sous atmosphère inerte. Une fois la température atteinte et le flux de chaleur stabilisé, l'atmosphère inerte est remplacée par une atmosphère oxydante (un flux d'air par exemple). Cela va induire, au bout d'un certain temps dépendant du matériau et de sa formulation, l'oxydation du matériau, qui se caractérise en DSC par l'apparition d'un pic exothermique. L'OIT correspond au temps avant l'apparition de ce pic, et donc avant le début d'oxydation du matériau à une température donnée. Ce type d'analyse a été mise en œuvre pour caractériser l'influence de charge phénoplaste

sur la stabilité du polypropylène selon la norme ISO 11357-6. Un calorimètre Setaram relié à une arrivée l'azote et d'air et équipé d'un sélecteur de gaz a été utilisé pour cela. Pour chaque analyse, un échantillon cylindrique plat d'épaisseur comprise entre 550 et 750  $\mu\text{m}$  a été placé dans une capsule en aluminium ouverte (diamètre de l'échantillon égal à celui de la capsule), et soumis à une rampe de température à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à une température donnée ( $180^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$  ou  $220^\circ\text{C}$ ). Un isotherme sous azote a été maintenu durant 3 minutes pour obtenir un signal flux de chaleur stable. Un changement d'atmosphère a alors été réalisé. L'OIT a été mesuré comme le temps correspondant à l'intersection de la ligne de base du flux de chaleur et de la tangente du pic d'oxydation (Figure 98).

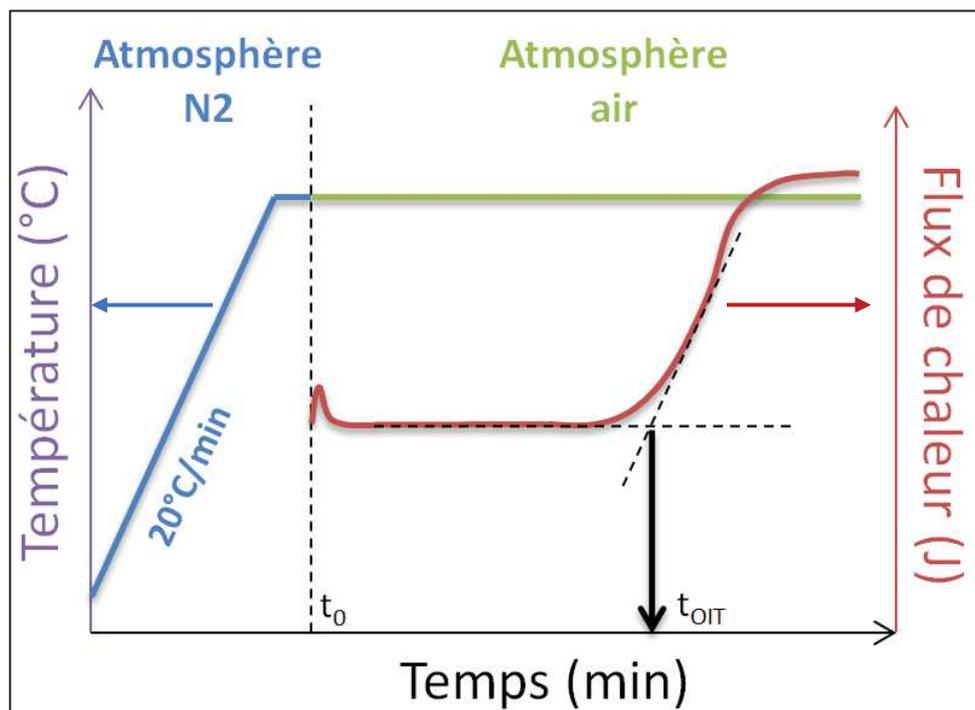


Figure 98 : Schéma de principe de mesure de temps d'oxydation (cycle thermique et atmosphère utilisée au cours de l'essai ;  $t_0$  correspond au changement d'atmosphère)

Le dernier type d'analyse thermique, permettant la compréhension de l'évolution de la structure chimique lors d'un gradient de température, est la Py-GC-MS. Pour cette analyse, un échantillon de masse de 1 mg est introduit dans un tube de quartz. Il est ensuite placé dans une chambre pyrolyse, entouré d'une bobine de fil de platine. Un courant électrique important provoqué dans ce dernier conduit à son échauffement. Ainsi, l'application d'une température de consigne est atteinte quasiment instantanément et provoque la pyrolyse de l'échantillon. Cette température de pyrolyse est maintenue durant 15 secondes. Les produits de décomposition de l'échantillon sont acheminés via une ligne de transfert chauffée vers une colonne de chromatographie gazeuse, qui permet de les séparer. Un spectromètre de masse permet ensuite de déterminer la nature de ces différents produits. Dans cette étude, des températures de pyrolyse de  $180^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  et  $900^\circ\text{C}$  ont été utilisées, en lien avec les températures de dégradation observée par ATG.

### **II.3.v. Etude du comportement au feu**

Le comportement au feu (réaction au feu) de matériaux composites a été étudié par deux méthodes. Encore une fois, le but a été de déterminer et de comprendre l'effet potentiel de charges phénoplastes sur une matrice thermoplastique, seules ou en combinaison avec d'autres additifs.

#### *II.3.v.a. Calorimètre à cône*

La première méthode d'étude de la réaction au feu est l'utilisation d'un cône calorimètre. Il s'agit d'un essai quantitatif de réaction au feu défini par la norme ISO 5660 réalisé sur des échantillons de taille réduite, permettant de simuler des conditions d'incendie proches de la réalité. Dans cet essai, un échantillon rectangulaire (dans notre cas de dimension 100x100x4 mm) est soumis à un flux de chaleur radiatif (appelé irradiance) généré par un élément chauffant de forme conique (Figure 99). Ce flux est ajustable et peut atteindre 100 kW/m<sup>2</sup>, permettant de simuler le flux de chaleur induit à différents stades d'un incendie (Figure 100). Sous l'action de ce flux, le matériau s'échauffe et se décompose. Son inflammation est provoquée par une étincelle. Les gaz dégagés sont prélevés par une extraction et acheminés vers un analyseur. Les concentrations d'oxygène, de CO et de CO<sub>2</sub> sont mesurées dans un analyseur de gaz. La relation de Huggett permet de relier la quantité d'oxygène consommée dans la combustion à la chaleur dégagée par la combustion (1g d'oxygène consommé libère une énergie de 13,1 kJ). Un laser dans le système d'extraction des fumées permet d'en mesurer l'opacité. L'échantillon et le porte-échantillon sont positionnés sur une balance, qui permet de suivre la perte en masse au cours de l'essai. Les paramètres quantitatifs de combustion déterminés par cet essai et considérés dans ce travail sont :

- Le débit calorifique (Heat Release Rate, HRR), qui correspond à la chaleur dégagée instantanément par la combustion
- Le pic du flux calorifique (Peak of Heat Release Rate, pHRR), qui correspond au flux de chaleur maximal dégagé lors de la combustion
- La chaleur totale dégagée (Total Heat Release, THR), qui correspond à l'intégrale de la courbe HRR-temps
- Le temps d'ignition et le temps avant extinction
- La perte en masse durant l'essai

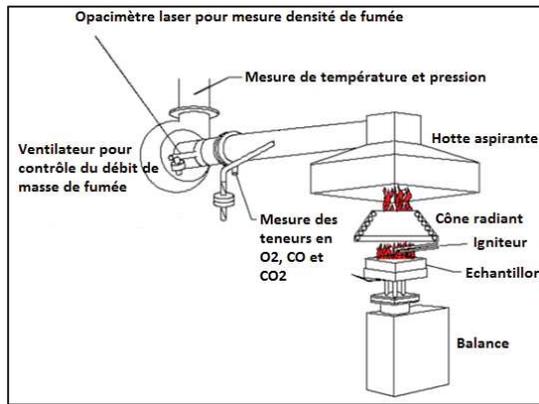


Figure 99 : Illustration d'un calorimètre à cône

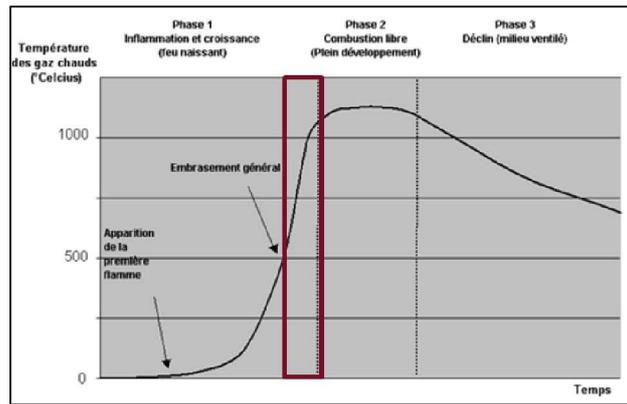


Figure 100 : Phase de développement d'un incendie (un flux de 50kW simule généralement les flux radiatifs de la zone en rouge)

Cette analyse a été réalisée avec un appareil de la marque Fire Testing Technology. Avant chaque série d'analyse, une calibration a été réalisée afin de vérifier la précision des mesures de l'analyseur de gaz. Les échantillons ont été positionnés sur un support à une distance de travail de 25 mm et leur face arrière a été isolée avec de la laine de roche. Une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup> a été imposée, correspondant approximativement au flux radiatif généré par un flash-over lors d'un incendie.

### II.3.v.b. Essai type UL94

Finalement, des essais d'inflammabilité de type UL94 vertical ont été réalisés sur les formulations. Il s'agit d'un essai permettant d'évaluer l'autoextinguibilité d'un matériau. Des échantillons de 100x12,7x4 mm ont été utilisés. Cet essai consiste à appliquer une flamme de brûleur (avec un cône bleu de 19 mm de haut) sur l'extrémité basse d'un échantillon suspendu verticalement (Figure 101).

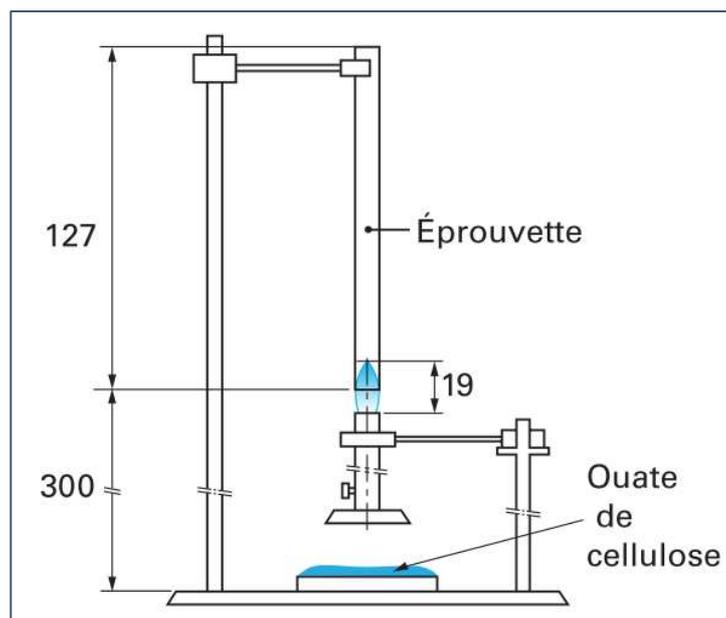


Figure 101 : Schéma de principe de l'essai de réaction au feu UL94 verticale [139]

Après 10 secondes, la flamme est retirée. Le temps d'inflammation après application de la flamme est mesuré. Si l'échantillon s'éteint, la flamme est à nouveau appliquée durant 10 secondes. Le temps est à nouveau mesuré. De plus, l'écoulement de gouttes enflammées enflammant un morceau d'ouate de cellulose sous l'échantillon est également noté. Selon les temps d'inflammation, la combustion de l'échantillon, et la présence de gouttes enflammées, un classement V0 (meilleur comportement), V1, V2 ou non classé (mauvais comportement) est obtenu pour le matériau (Tableau 16). Cet essai est réalisé sur 5 éprouvettes.

<b>Classement</b>	<b>V-0</b>	<b>V-1</b>	<b>V-2</b>
Temps de combustion enflammée après chaque application	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Durée totale de combustion enflammée après les dix applications de la flamme (5 éprouvettes x 2 applications)	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Combustion enflammée ou incandescence atteignant la fixation (127 mm)	Pas de classement		
Inflammation du coton par coulage de particules enflammées	Coton non enflammé		Coton enflammé
Temps de combustion incandescente après la deuxième application de la flamme	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s

Tableau 16 : Critère de classement de réaction au feu UL94



## Chapitre III - Préparation des charges phénoplastes

---

La valorisation matière de déchets passe en général par plusieurs étapes de préparation. On peut citer par exemple la collecte, ciblée ou générale, le tri des équipements, leur démantèlement, les tris des matières, suivis d'étapes éventuelles de purification et de transformation. Dans cette partie, les verrous associés à la préparation des charges phénoplastes sont étudiés et levés. Cette préparation débute après la collecte, et démarre à partir d'un gisement de compteurs électriques. Dans la première partie de ce chapitre, ce gisement est étudié, afin d'identifier et de définir les stratégies d'extractions des matières phénoplastes qu'il contient. Dans la seconde partie, les phénoplastes purifiés sont préparés à une utilisation comme charge via des opérations de comminution. Les verrous sont liés au développement de schémas de broyage permettant d'obtenir des distributions granulométriques contrôlées.



### **III.1. Constitution et étude de l'échantillon de phénoplaste**

Contrairement aux autres matières premières de ce travail sélectionnées et achetées pour une utilisation directe, les phénoplastes ont été identifiés et extraits d'un gisement de déchets de compteurs. Cette étape constitue un verrou particulier. En effet, à l'instar des autres matières premières utilisées, une pureté maximale de matières phénoplastes est souhaitable, la présence d'impureté dans les matières plastiques recyclées étant souvent la cause de baisse des propriétés mécaniques (en particulier au choc) [140]. Dans le cadre de l'étude, il paraît nécessaire d'utiliser des phénoplastes purs afin de pouvoir caractériser et comprendre correctement leur effet en tant que charges dans une matrice thermoplastique, et d'optimiser les propriétés du composite ainsi obtenu. A une échelle industrielle, le degré de pureté de 100% est rarement atteint du fait des erreurs de tri (manuel ou automatique). Une bonne compréhension du design des équipements et de la composition du gisement est nécessaire afin de définir et d'optimiser un schéma de démantèlement et de tri permettant de maximiser le taux de récupération des matières et leur pureté. Dans le cadre de ce travail, l'étude a été centrée sur l'optimisation de la récupération de phénoplastes.

Afin de lever le verrou de la pureté des matières récupérées, un travail en plusieurs étapes a été réalisé. Un échantillon de compteurs supposé représentatif du gisement a d'abord été étudié. Une classification des compteurs a été proposée, permettant d'établir un calcul statistique d'abondance des modèles de compteurs (et par la suite des matières). Un démantèlement manuel des compteurs a été réalisé, afin de comprendre leur design, et d'identifier les matériaux présents. La fraction plastique a été étudiée de façon plus fine. Finalement, les différentes pièces phénoplastes ont été caractérisées en termes de compositions et de propriétés. Cela a permis de définir les grandes lignes d'un schéma de tri permettant la récupération maximale des matières phénoplastes.

#### **III.1.i. Etude du gisement de compteurs Enedis**

Le gisement de compteurs ERDF semble de prime abord particulièrement complexe. En effet, il s'agit d'équipements avec une durée de vie longue. Ainsi, des compteurs datant des années 50 sont toujours en service, tout comme des compteurs installés dans les années 2000. De plus, un grand nombre de modèles existe dans ce gisement (plus de 100). De ce fait, on peut s'attendre à de grandes variations de design et de matériaux utilisés. Un schéma de démantèlement et d'identification a été mis en place afin de caractériser ce gisement en termes de design et de composition, se basant sur l'étude d'un échantillon restreint de compteurs (Figure 102).

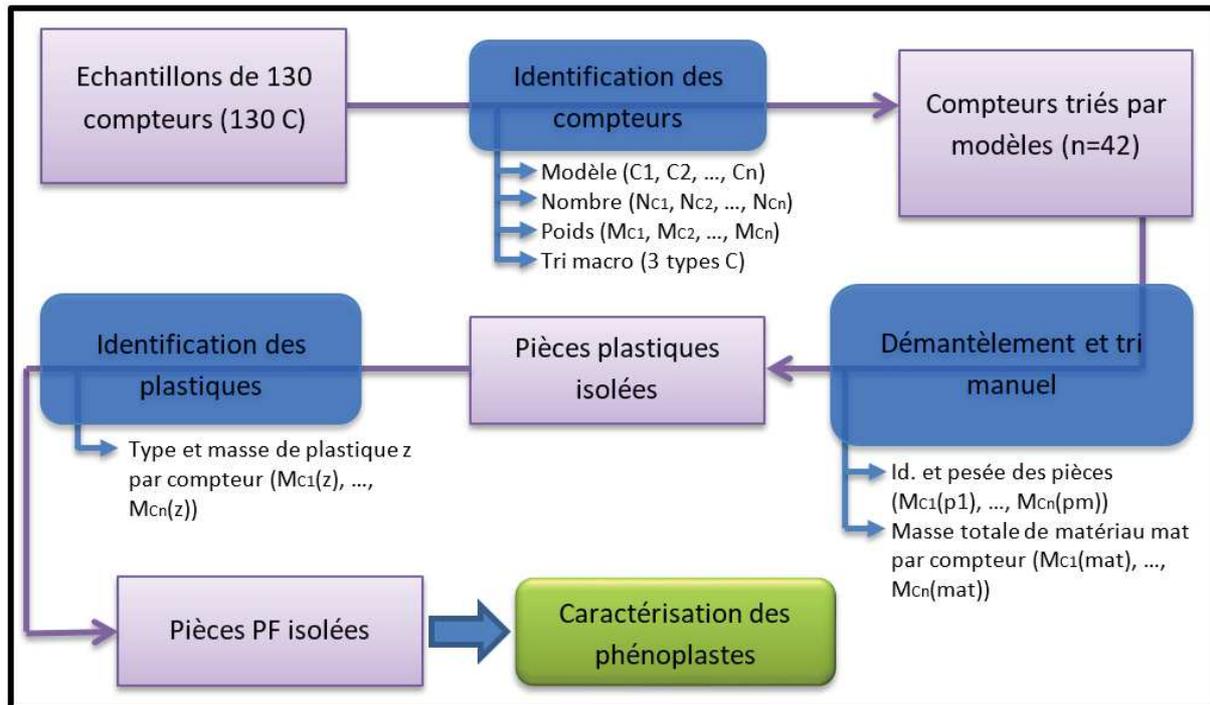


Figure 102 : Schéma de tri et d'identification des matières appliqué à l'étude de l'échantillon de compteurs

Un échantillon de 130 compteurs de tous types a d'abord été étudié. Pour chaque modèle de compteurs, un numéro de référence a été attribué ( $C_1, C_2, \dots, C_n$ ), avec  $n$  le nombre total de modèles de compteurs ( $n = 42$ ). A chaque modèle est associé une année de mise en service, visible sur le compteur. Le nombre total de compteurs de chaque modèle dans l'échantillon a été compté ( $N_{c1}, N_{c2}, \dots, N_{cn}$ ). Finalement, chaque modèle a été pesé ( $M_{c1}, M_{c2}, \dots, M_{cn}$ ). A partir de ces données, une répartition des modèles de compteurs dans l'échantillon en termes de fraction en nombre ( $F_{\text{nombre}}(C_x)$ ) ou en masse ( $F_{\text{masse}}(C_x)$ ) a pu être calculée (Équation 58 et Équation 59). Une classification « macroscopique » des modèles de compteurs par type a également été proposée, se basant sur le matériau constituant le boîtier. Trois types de compteurs ont été identifiés : les boîtiers métalliques, les boîtiers plastiques noirs/peints bleus, et les boîtiers plastiques blancs (Figure 103).



(a) Compteur boîtier métallique (b) Compteur boîtier plastique noir/peint bleu (c) Compteur boîtier blanc

Figure 103 : Les trois types de compteurs identifiés dans le gisement

Équation 58 
$$F_{nombre}(Cx) = \frac{N_{Cx}}{\sum_{k=1}^n N_{Ck}} ; x = 1 \dots n$$

Équation 59 
$$F_{masse}(Cx) = \frac{N_{Cx} \times M_{Cx}}{\sum_{k=1}^n (N_{Ck} \times M_{Ck})} ; x = 1 \dots n$$

Un démantèlement manuel de chaque modèle de compteurs a été effectué afin d'isoler chaque éléments mono matière. Il n'a pas toujours été possible de séparer manuellement tous les matériaux du fait des techniques d'assemblages utilisées (rivets, collage, etc.), une fraction a été récupérée sous forme de composants (carte de circuits imprimés, bobines, divers). Les morceaux et composants de chaque modèle de compteurs ont été référencés et pesés ( $M_{C1}(p1)$ ,  $M_{C1}(p2)$ , ...,  $M_{Cn}(pm)$ ). 8 types de matériaux et composants ont pu être identifiés : les ferreux (Fe), les non-ferreux (No-Fe), les plastiques (Pl), le verre (Ve), les circuits électroniques (PCB), les câbles (Ca), les bobines (Bo) et une fraction mixtes (Mi). La différenciation des matériaux a été effectuée sur une base visuelle, et les matériaux ferreux et non-ferreux ont été triés avec un aimant. La fraction mixte est constituée de matériaux ne pouvant être séparés et valorisés comme composants. Pour chaque modèle de compteurs, la masse totale de chaque matériaux a été calculée ( $M_{C1}(Fe)$ ,  $M_{C1}(No-Fe)$ , ...,  $M_{Cn}(Mi)$ ). A partir de ces données, la fraction de chaque type de matière (mat) dans l'échantillon ou dans chaque type de compteurs a pu être calculée (Équation 60).

Équation 60 
$$F(mat) = \frac{\sum_k N_{Ck} \times M_{Ck}(mat)}{\sum_k N_{Ck} \times M_{Ck}} = \sum_k [ F_{mass}(Ck) \times \frac{M_{Ck}(mat)}{M_{Ck}} ]$$

Avec mat = Fe, No-Fe, Pl, Ve, PCB, Ca, Bo et Mi.

Au total, 42 modèles de compteurs ont pu être identifiés dans l'échantillon. Selon le modèle, des prépondérances très différentes ont été observées : certains ne sont présents qu'en un seul exemplaire, tandis que d'autres représentent une fraction importante de l'échantillon (Figure 104). La différenciation par type des modèles de compteurs peut directement être liée à leur année de mise en service. Les compteurs à boîtier métallique sont les plus vieux, et ont été produits dans les années 50. Ils ont été remplacés à partir des années 60 par les compteurs à boîtier en plastique noir. Dans les années 90, les compteurs en plastiques blancs apparaissent. Dans

l'échantillon, les compteurs en plastique noir sont les plus prépondérants, à la fois en nombre et en poids (Figure 105).

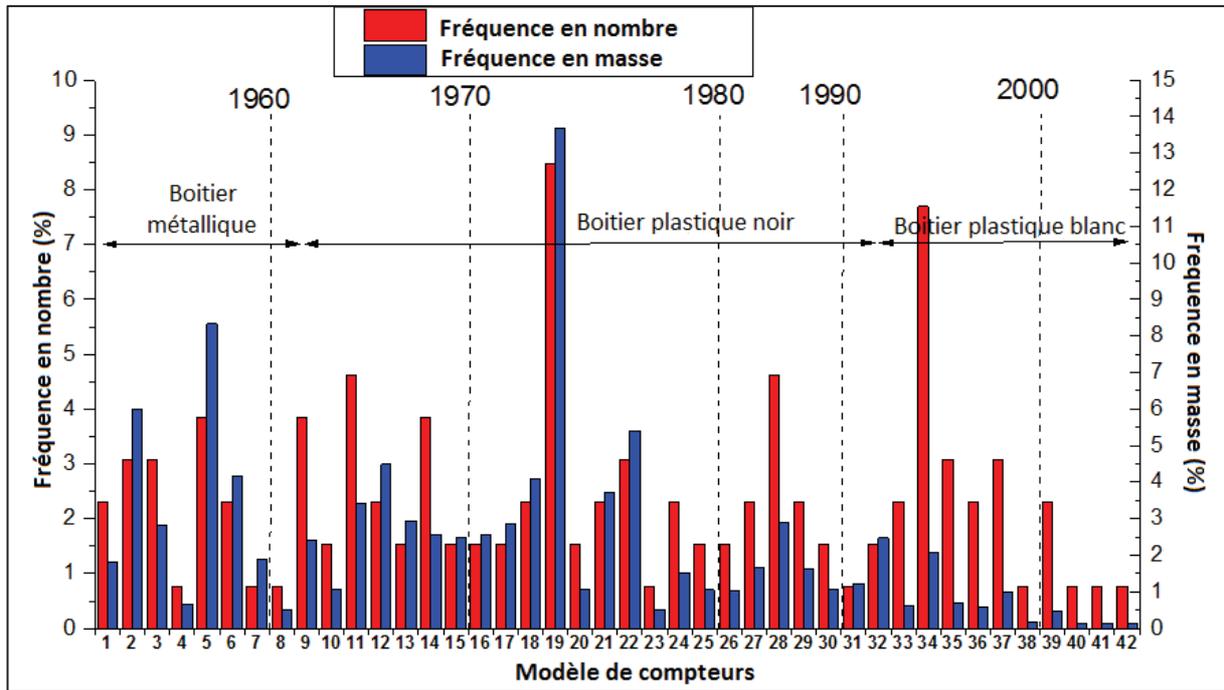


Figure 104 : Répartition en nombre et en masse des modèles de compteurs dans l'échantillon

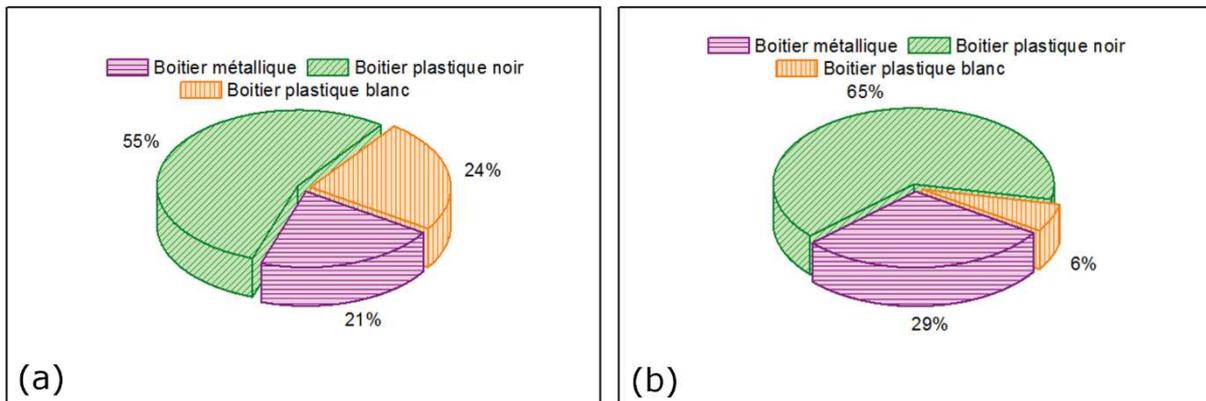


Figure 105 : Répartition en nombre (a) et en masse (b) des types de compteurs dans l'échantillon

Les compteurs à boîtiers métalliques et plastiques blancs représentent une part quasi égale de l'échantillon en nombre (21-24%). Cependant, une fois rapportée en poids, les compteurs en plastique blanc ne représentent plus qu'une fraction très faible (6%). Cela est dû aux masses très différentes des types de compteurs ( $3,54 \pm 0,24$  kg pour les boîtiers métalliques,  $2,95 \pm 0,17$  kg pour les boîtiers plastiques noirs,  $0,54 \pm 0,01$  kg pour les boîtiers plastiques blancs). Ces différences sont liées au design et à la masse volumique des matériaux utilisés dans la conception des compteurs. D'un point de vue externe, les compteurs à boîtier métallique et plastique noir sont très similaires en termes de design, seul le matériau constituant le boîtier diffère. Une sous-division peut être proposée pour ces deux types de compteurs, basée sur la taille et la masse. En effet, des populations de compteurs plus gros (environ de 30x15 cm, nommée « Tri ») et plus petit (environ 20x10 cm, nommé « mono ») peuvent être définies. Cette sous-division de type permet de réduire l'écart-type observé relatif à la masse par rapport

à la classification initiale de 6% à moins de 2,5% ( $M_{\text{plastiquenoir-mono}} = 1,44 \pm 0,01$  kg,  $M_{\text{plastiquenoir-Tri}} = 3,6 \pm 0,05$  kg,  $M_{\text{métal-mono}} = 1,64 \pm 0,04$  kg,  $M_{\text{métal-tri}} = 4,31 \pm 0,1$  kg). Ce faible écart type relate la faible variation de design des compteurs au sein de leur sous-type.

Le démantèlement des compteurs a montré que les compteurs à boîtier métallique et plastique noir étaient très similaires en termes de composants et d'assemblage. Ce sont des équipements électromécaniques, avec à peu près les mêmes composants principaux (Figure 106). Seuls les matériaux utilisés diffèrent (en particulier pour le boîtier).



Figure 106 : Démantèlement d'un compteur à boîtier plastique (gauche) et métallique (droite)

Par conséquent, un procédé de démantèlement équivalent peut être utilisé pour ces deux types de compteurs. La différence entre les compteurs « mono » et « tri » tient à la présence de certains éléments en triple dans les derniers (bobinages, éléments conducteurs, roue de comptage), les rendant plus massifs. L'assemblage reste cependant le même. Les compteurs à boîtiers plastiques blancs sont quant à eux très différents. Ce sont des équipements électroniques. Ils sont essentiellement composés de cartes électroniques et de boîtiers plastiques. Ils sont beaucoup plus sommaires en termes d'assemblage, ne nécessitant que 3 à 4 étapes pour être désassemblés, contre 9 en moyenne pour les compteurs électromécaniques.

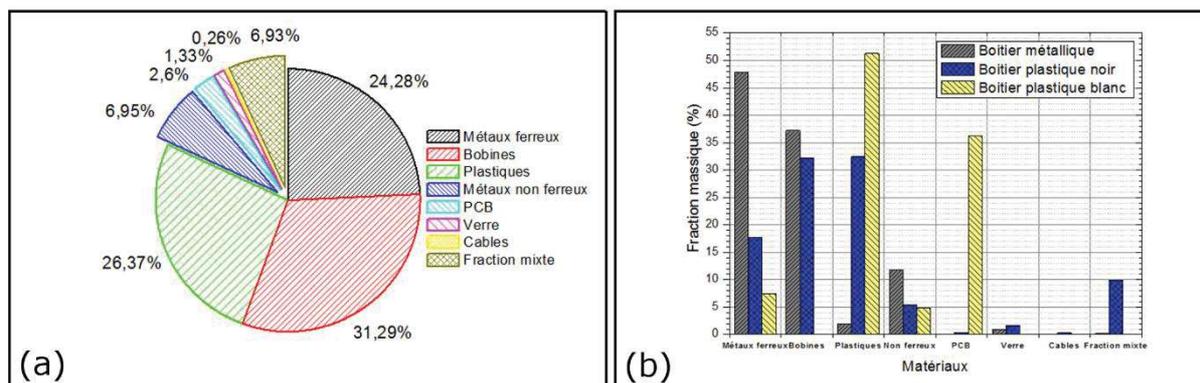


Figure 107 : Fraction massique de matériaux dans (a) l'échantillon et (b) dans chaque type de compteurs

Quatre types de matériaux ont pu être isolés (métaux ferreux, non-ferreux, plastiques et verre) ainsi que quatre types de composants ne pouvant être séparés manuellement en pièces mono-matières (circuits électroniques (ou PCB) avec écrans à cristaux liquides, bobines, câbles, et mixtes divers). L'échantillon est essentiellement composé de métaux ferreux, de plastiques et de bobines (Figure 107). Les pièces mono-matières représentent 59%<sub>m</sub> de l'échantillon. Cette fraction, une fois extraite et triée, est supposée être directement recyclable mécaniquement. C'est généralement vrai pour le métal et le verre ; le cas de la fraction plastique sera discuté plus tard. La fraction constituée de composants multi-matières (bobine, PCB, câbles) représente 34%<sub>m</sub> de l'échantillon, et peut être valorisée via des opérations supplémentaires (séparation mécanique).

La composition massique de matière pour chaque type de compteurs est très différente de la composition globale. Les compteurs à boîtiers plastiques noirs ont une composition similaire à l'échantillon dans son ensemble (avec comme composants majeurs les métaux ferreux, les bobines et les plastiques). Ceci est lié à la prépondérance de ce type de compteurs dans l'échantillon. Les compteurs à boîtiers métalliques sont composés à 97% de métal et de bobines, et ne contiennent que 2% de plastiques. Ils peuvent être apparentés aux équipements gros électroménagers en termes de composition. Les compteurs à boîtiers plastiques blancs sont essentiellement composés de plastique (51%) et de PCB (qui sont composés de métaux à forte valeur et de résines thermodurcissables renforcées). Le gisement existant le plus semblable est probablement celui des téléphones portables, qui fait partie du flux des petits appareils ménagers (PAM) [141].

### III.1.ii. Composition et caractéristiques de la fraction plastique du gisement

Les différentes pièces en plastiques (environ 140) précédemment extraites ont été analysées par spectroscopie infrarouge afin de déterminer leur nature. Moins de 3% des plastiques n'ont pu être identifiés, leur spectre ne correspondant à aucun spectre contenu dans des bases de données. La fraction massique de chaque

plastique au sein de l'échantillon, de chaque type de compteur ou au sein de la fraction plastique a pu être calculée en utilisant l'Équation 60.

Comme cela a été montré précédemment, la fraction plastique représente 26,4% de l'échantillon. Selon le type de compteur considéré, des grandes différences en termes de fraction totale de plastique et de nature de plastiques sont observées. Ces matières représentent 50% de la masse des compteurs à boîtiers en plastique blancs, et sont presque absents des compteurs à boîtiers métalliques (Figure 108Figure 108).

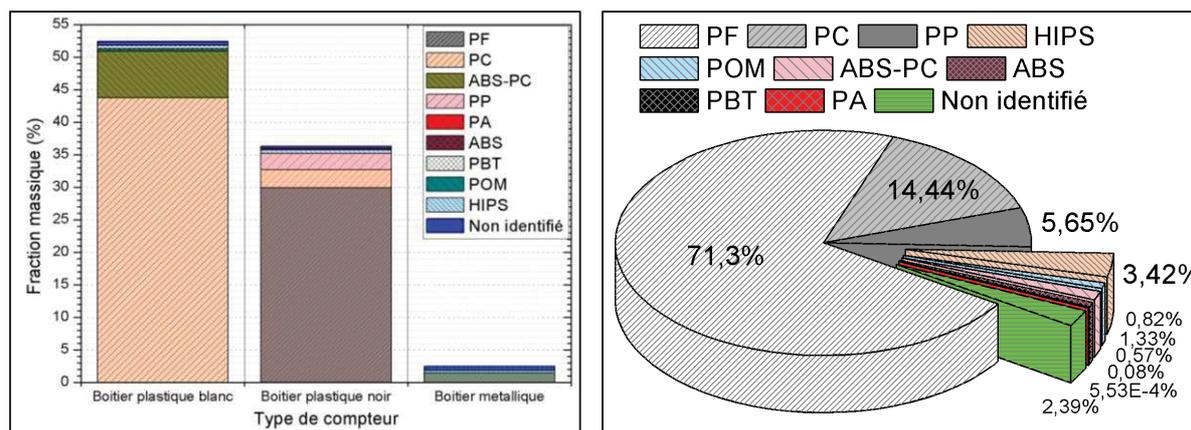


Figure 108 : Fraction massique de plastiques dans les différents types de compteurs (gauche) et dans l'échantillon (droite)

Différents types de plastiques ont pu être identifiés. Les boîtiers en plastiques noirs sont constitués de matières phénoplastes (PF). Ce type de matière constitue 82%<sub>m</sub> des plastiques identifiés dans ce type de compteurs. Les boîtiers en plastiques blancs sont composés de polycarbonate et/ou d'ABS-PC. Aucun échantillon de phénoplastes n'a été identifié dans ce type de compteur. Quelques éléments ont pu être identifiés dans les compteurs à boîtiers métalliques, représentant cependant une fraction massique très faible de ces compteurs. Dans l'ensemble de l'échantillon, les phénoplastes prédominent largement, représentant 71% de tous les plastiques. Cela s'explique par le fait que les compteurs à boîtiers plastique noir constituent la majorité de l'échantillon (65%<sub>m</sub>), et que leur fraction plastique est essentiellement composée de phénoplastes. Le second plastique le plus abondant est le polycarbonate, issu des compteurs à boîtiers plastique blanc. Ces deux types de plastiques constituent ainsi 85%<sub>m</sub> des plastiques analysés dans cet échantillon.

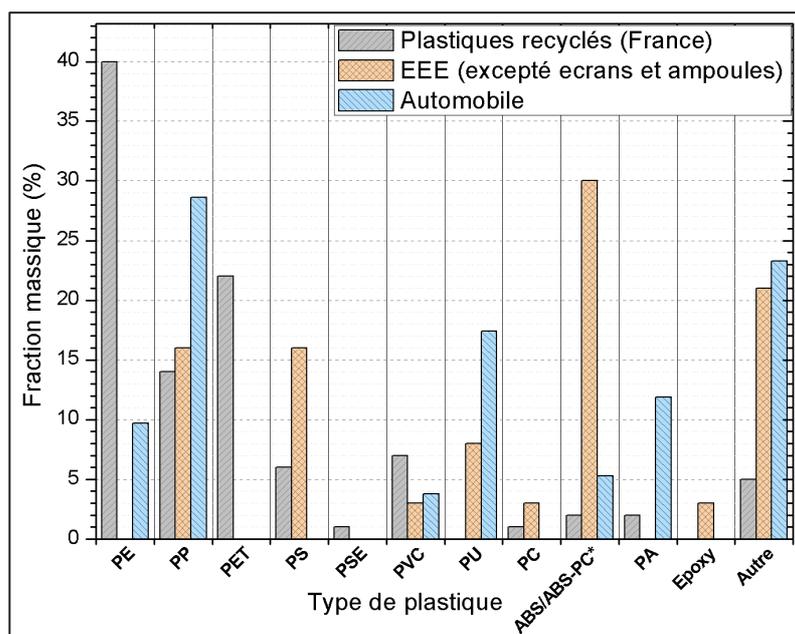


Figure 109 : Types de plastiques dans le flux de plastiques recyclés en France, dans les équipements électriques et électroniques et dans l'automobile [142-144]

La composition des plastiques de ce gisement est très différente de celles d'autres gisements courants tels que les DEEE (déchets d'équipements électroniques) ou VHU (Véhicules Hors d'Usage) (Figure 109). Par exemple, les plastiques utilisés dans l'automobile sont généralement de type polyoléfines (PP, PE), tandis que les plastiques styréniques dominent dans les DEEE (PS, HIPS, ABS, ABS-PC, etc.). Bien que les phénoplastes soient parfois utilisés dans ces applications, ils constituent une fraction très faible de tous les plastiques. C'est une des raisons qui explique l'absence de filière de récupération de ces matériaux, leur faible fraction ne justifiant pas de développement de stratégie de valorisation particulière. Ils finissent donc généralement en enfouissement en mélange avec d'autres matières.

Cette étude a montré la spécificité du gisement de compteurs en termes de composition matière. Afin de maximiser la pureté des matières récupérées, il paraît intéressant de séparer en premier lieu le flux de compteurs en 3 types. Cela peut être réalisé durant la collecte ou durant une étape de pré-tri manuel. En effet, ces trois types (boîtiers métalliques, plastiques noirs et blancs) sont facilement identifiables visuellement et sont très différents en termes de composition matière. Le premier est composé à 97% de métaux, qui peuvent être facilement séparés par des techniques conventionnelles (séparation magnétique, courant de Foucault, etc.).

Une part significative de matière plastique est présente dans les compteurs à boîtiers plastiques noirs et blanc (32% et 51%, respectivement). Le premier est riche en phénoplastes (plus de 80%), ce qui est relativement unique. Le second est riche en PC et ABS-PC (plus de 90%), ce qui peut être comparé aux flux de déchets plastiques trouvés dans les DEEE ou les PAM.

Toutes les pièces en phénoplastes, PC et ABS-PC collectées ont été soumises à une analyse qualitative pour évaluer la présence de substances réglementées REACH ou ROHS. Dans les formulations de phénoplastes, aucune substance de type mercure,

cadmium, brome, chrome ou plomb n'a été identifiée. Le flux de phénoplastes a donc été considéré comme non pollué et réutilisable en tant que ressource, sans conflit avec la législation. Des éléments comme le calcium et le silicium ont été identifiés dans la plupart des formulations, suggérant la présence de charges minérales. Dans le PC et l'ABS-PC, du brome à des concentrations entre 5% et 10% a été identifié dans la plupart des formulations. Seuls deux compteurs contenaient du PC sans retardateur de flamme bromé. Dans l'échantillon de compteurs analysés, 80%<sub>m</sub> des matières PC et ABS-PC issues des compteurs à boîtier plastique blanc contiennent des retardateurs de flamme bromés.

Les plastiques représentent 26,4%<sub>m</sub> des matières triées dans l'échantillon. Deux types principaux ont été identifiés : les phénoplastes et les PC/ABS-PC. Ils représentent 85%<sub>m</sub> de tous les plastiques, et 22,4%<sub>m</sub> des tous les matériaux et composants. Pour le premier type, il n'existe quasiment pas de voie de valorisation industrielle, tandis que les seconds types sont hautement pollués avec des substances réglementées (retardateur de flamme bromé), ce qui limite la possibilité de leur recyclage. Cette fraction plastique pose donc des problèmes intrinsèques de recyclage, et limite la quantité de matière maximale valorisable dans le gisement. Cela peut constituer un problème vis-à-vis de la législation. Pour les plastiques bromés, des solutions comme le recyclage chimique via des techniques de pyrolyse ou de traitement hygrothermiques ont été proposés [145]. Le cas des phénoplastes est l'objet du présent travail.

### **III.1.iii. Caractérisation des phénoplastes du gisement**

Les échantillons de phénoplastes identifiés et isolés précédemment ont été caractérisés par différentes techniques afin de mieux comprendre leur composition. En effet, il est connu de par la littérature que les phénoplastes sont des compounds, c'est-à-dire qu'ils sont constitués d'une matrice en résine phénolique renforcée par différentes charges et additifs. Cette étape de caractérisation est importante pour pouvoir éventuellement définir des sous-étapes de tri(s) supplémentaire(s). Cela peut être nécessaire si certaines formulations contiennent des substances soumises à réglementation, ou si des schémas de valorisation différents peuvent être prescrits pour des formulations différentes (par exemple valorisation matière pour des formulations renforcées fibres de verre, valorisation énergétique pour des formulations chargées de matières organiques, etc.).

Un nombre réduit d'échantillons phénoplastes a été plus complètement caractérisé. Ils sont uniquement issus de compteurs à boîtiers plastique noir. Selon le type d'analyse, un nombre plus ou moins important d'échantillon a été étudié (entre 4 et 9). En effet, il a été montré précédemment que certains compteurs sont plus abondants que d'autres dans le gisement. Ainsi, les échantillons phénoplastes issus de ces compteurs représentent une fraction plus importante du gisement global de matière phénoplastes. Connaissant la fraction massique  $F_{\text{masse}}(\text{Ck})$  de chaque modèle de compteur et la fraction massique de phénoplastes dans chaque compteur, il est possible de calculer la répartition massique de phénoplastes dans le gisement en provenance de chaque modèle de compteurs (PF1, PF2, ...) (Figure 110).

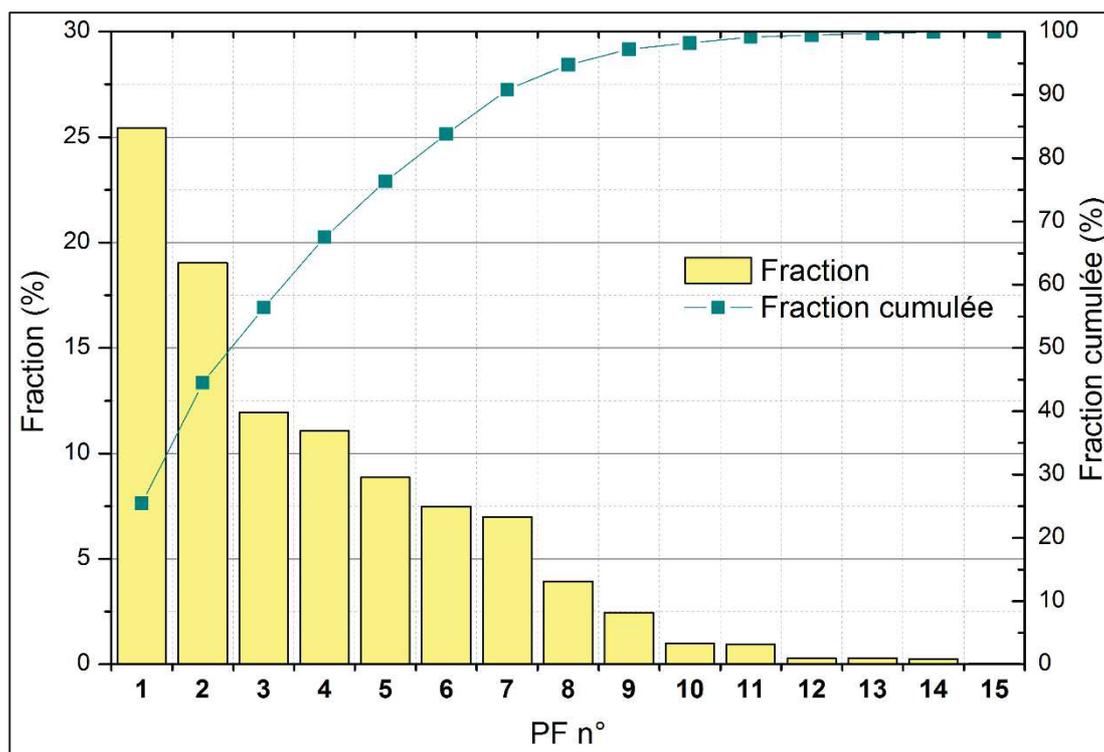


Figure 110 : Fraction massique d'échantillon phénoplastes issus de différents compteurs par rapport au gisement global de phénoplaste

En choisissant les échantillons de phénoplastes issus de 4 modèles de compteurs spécifiques, l'analyse couvre plus de 65%<sub>m</sub> du gisement de phénoplaste. Ces 4 échantillons (n° 1-4) constituent l'échantillonnage de base de l'étude, et ont été soumis à toutes les analyses. Pour certaines analyses particulières, un échantillonnage plus important a été utilisé, permettant d'accroître la représentativité. Ainsi, en choisissant les 8 formulations les plus abondantes, la représentativité passe à 95%<sub>m</sub>.

Dans un premier temps, une analyse chimique plus quantitative a été réalisée par EDX (analyse dispersive en énergie) afin de déterminer les charges minérales présentes dans les formulations. Une quantité très faible d'éléments minéraux a été identifiée dans toutes les formulations, généralement inférieure à 4% (Figure 111). Les autres éléments sont le carbone, l'oxygène et l'azote, qui correspondent à la matrice organique.

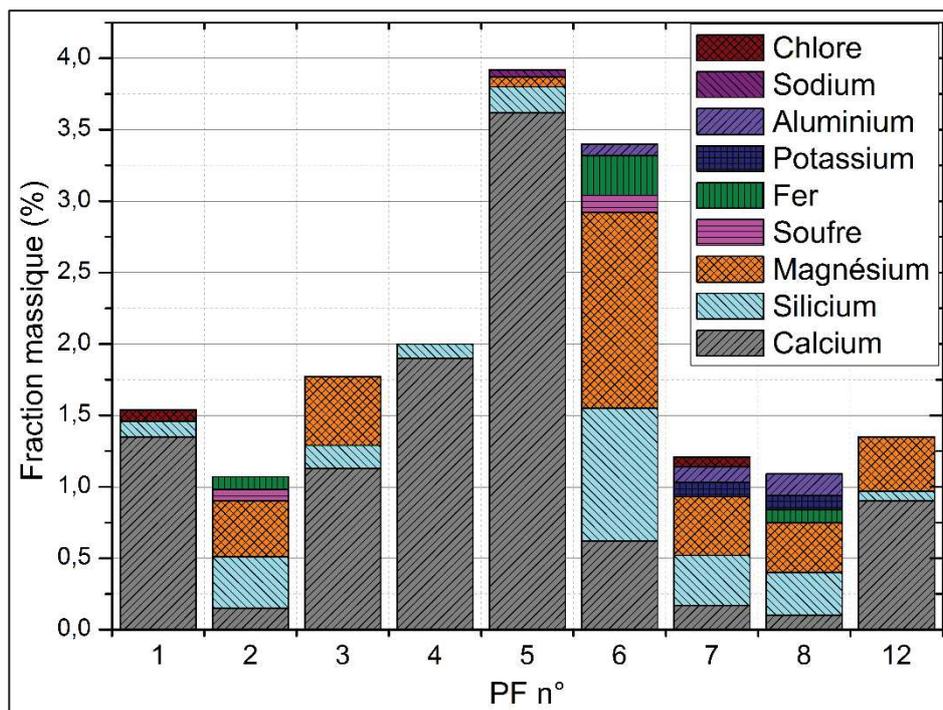


Figure 111 : Composition chimique de formulations de phénoplastes analysée par EDX

Le calcium et le silicium sont trouvés dans toutes les formulations. Certains éléments comme le magnésium sont également courants. Les charges observées sur les surfaces fracturées ont des tailles typiques comprises entre 200 µm et quelques microns (Figure 112). Les charges particulières ont été analysées individuellement afin d'attribuer chaque élément atomique identifié à une espèce minérale particulière. L'oxyde de calcium et la silice sont les charges minérales les plus courantes dans les formulations (Tableau 17).

Charges minérales	Formule	Fraction du gisement de bakélite concernée (%)	Taille typique des particules identifiées (µm)	Taille maximale (µm)
Carbonate/oxyde de calcium	$\text{CaCO}_3/\text{CaO}$	70,6 %	1 - 30	276
Silice	$\text{SiO}_2$	58,7 %	4 - 37	237
Carbonate/oxyde de magnésium	$\text{MgCO}_3/\text{MgO}$	15,6 %	13 - 45	
Stéatites	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	13,1 %	8 - 37	150
Fer	Fe	9 %	12 - 14	
Aluminosilicate	$\text{KM}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2^*$	7,9 %	4 - 39	
Fibre de verre		3,3 %	8 - 115	

Tableau 17 : Identification des charges minérales présentes dans les formulations de phénoplastes

L'oxyde de calcium est utilisé comme catalyseur du durcissement des phénoplastes. Des petites quantités de silice peuvent être utilisées pour modifier les propriétés rhéologiques. Dans certaines formulations, le magnésium n'a pu être identifié dans les charges minérales, suggérant sa présence sous forme moléculaire. Cela peut être sous forme de stéarate de magnésium, un lubrifiant couramment utilisé dans ce type de matériaux. Des petites quantités d'azote ont également été identifiées. Cela suggère que la résine phénolique utilisée dans ces formulations est

de type Novolaque, qui est généralement réticulée à l'aide d'un durcisseur azoté (l'hexaméthylènetetraamine). Cela peut expliquer la présence de chlore dans certains échantillons. En effet, l'acide chlorhydrique est parfois utilisé comme catalyseur dans la réaction de condensation des pré-polymères novolaque.

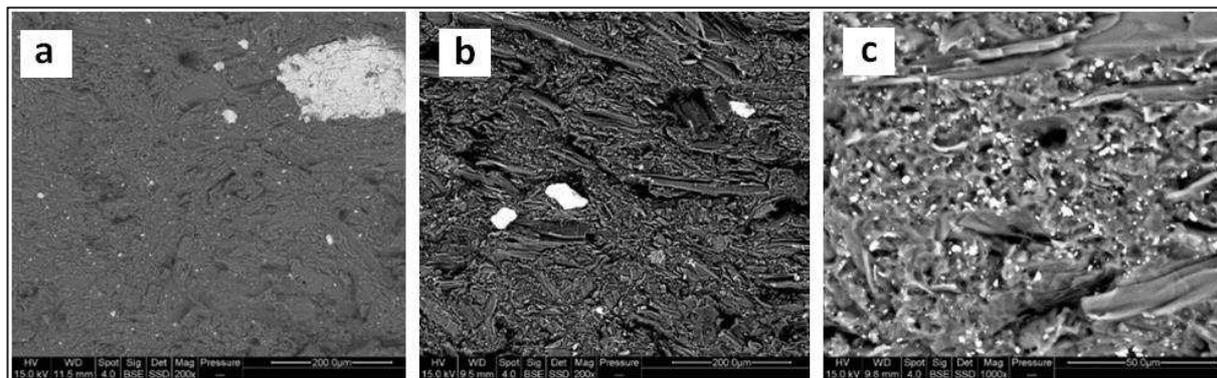


Figure 112 : Image MEBE de surface fracturée d'échantillon de phénoplastes

Des particules organiques allongées sont également observées au microscope électronique à balayage dans toutes les formulations. Elles peuvent être identifiées comme des particules de bois. Afin de mieux apprécier leur présence dans les formulations, des surfaces polies d'échantillons phénoplaste ont été réalisées, et observées sous microscope optique (Figure 113).

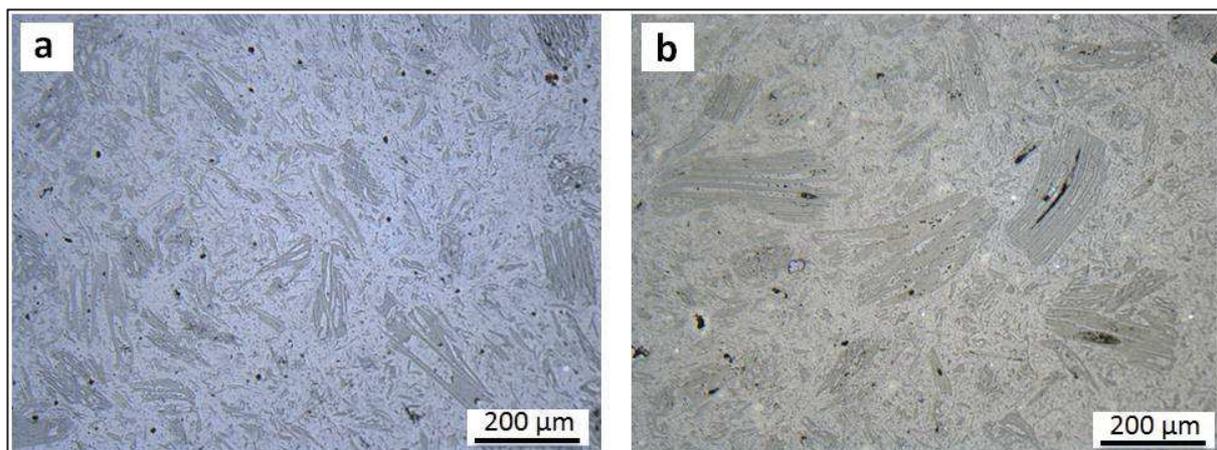


Figure 113 : Surfaces polies d'échantillons de phénoplastes observées au microscope optique

Sur ces images, il peut être observé que la farine de bois représente une fraction importante du matériau. La fraction surfacique de bois mesurée par analyse d'image varie entre 44% et 47%.

Une autre méthode pour quantifier une charge dans ces formulations est de mesurer leur densité (Figure 114). Les densités mesurées sont comprises entre 1,31 et 1,39. Il s'agit d'une fourchette de densité typique pour les phénoplastes chargés farine de bois.

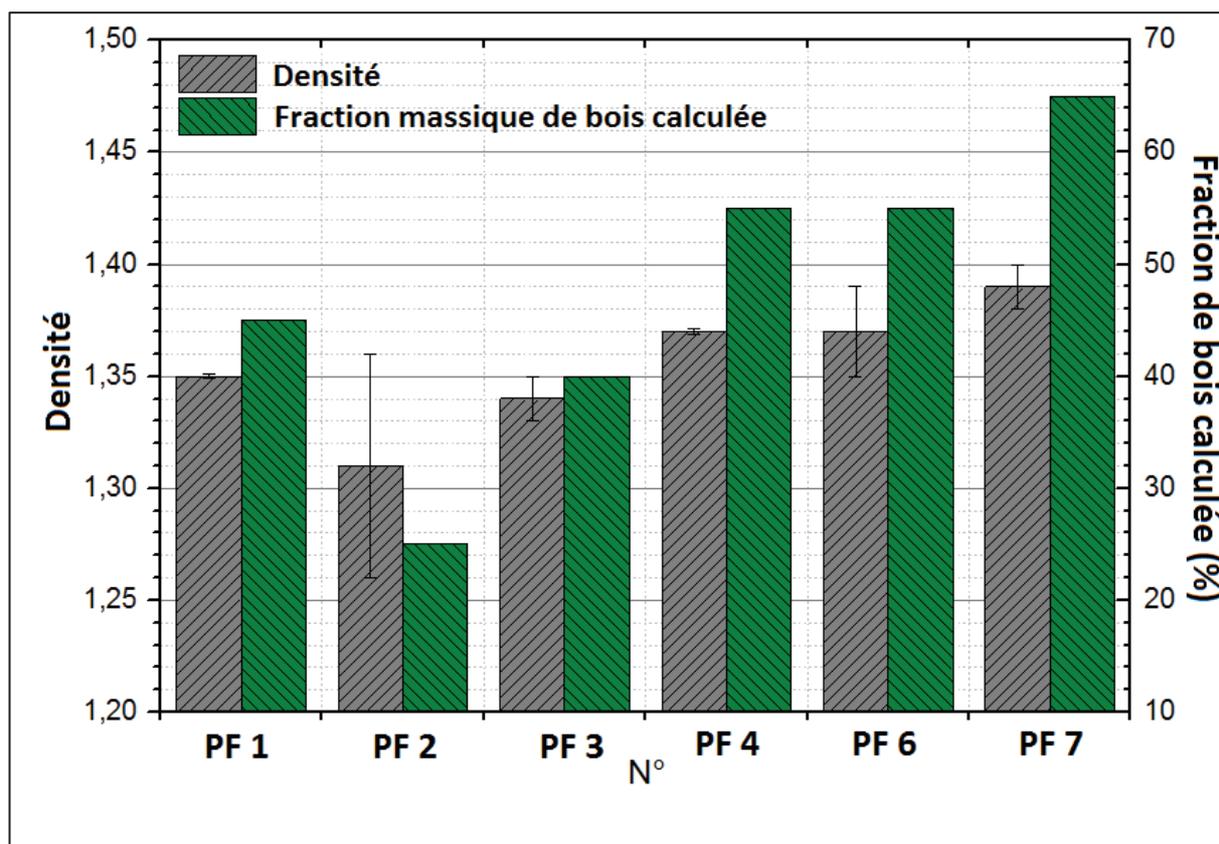


Figure 114 : Densité des phénoplastes mesurée au pycnomètre et fraction de farine de bois correspondante

En supposant connue la densité de la résine phénolique durcie (1,25, 3,5% de minéraux), et celle de la farine de bois (1,47, farine d'épicéa), il est possible de calculer la quantité théorique de farine de bois dans ces formulations de phénoplastes. Des valeurs comprises entre 25% et 65% sont obtenues.

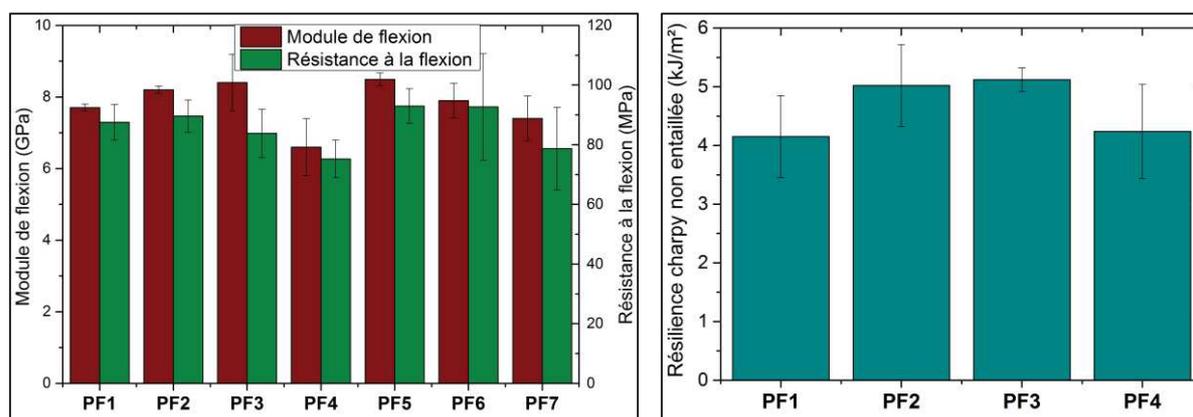


Figure 115 : Propriétés en flexion (gauche) et au choc Charpy (droite) d'échantillons de phénoplastes du gisement

Finalement, les propriétés mécaniques au choc et en flexion de différentes formulations de phénoplastes ont été mesurées (Figure 115). Un module de flexion moyen de  $7,8 \pm 0,7$  GPa et une résistance à la flexion de  $86 \pm 7$  MPa sont obtenus. Ce matériau a un comportement mécanique du type élastique-fragile, avec une déformation à la rupture de 1,1 %. Les valeurs obtenues sont étonnamment proches de celles trouvées dans la littérature étant données les différences d'âge des échantillons

testés (entre 25 et 50 ans) [5]. Cela montre la bonne durabilité de ce type de matériaux.

Une résistance au choc Charpy de  $4,6 \pm 0,5$  kJ/m<sup>2</sup> est mesurée. Cette valeur est très basse en comparaison avec d'autres matières plastiques. Encore une fois, les valeurs mesurées pour les différentes formulations de phénoplastes sont relativement proches, et comparables aux valeurs trouvées dans la littérature [5].

Entre 65 (4 modèles) et 95 % (8 modèles) des formulations de phénoplastes présentes dans l'échantillon ont été caractérisées par différentes méthodes. Tous les résultats tendent à montrer qu'un seul type de formulation a été utilisé dans la production des boîtiers de compteurs sur une période de 40 ans. Il s'agit d'un phénoplaste à base de résine Novolaque, avec moins de 5% de charges minérales et environ 50 % de farine de bois.

Sur un nombre limité de boîtier, un marquage « P21 » était présent. Cela correspond à une formulation de phénoplaste définie par la norme CEMP11, qui a été utilisée en France jusqu'au début des années 80. Il correspond à une résine chargée farine de bois. Dans les normes plus récentes, comme l'ISO 800 ou l'ISO 14526-3, cette formulation correspond aux dénominations PF2A1 ou WD40MD5, respectivement.

Cette étude a permis de montrer l'unicité des formulations de phénoplastes dans le gisement, ainsi que l'absence de substances réglementées. De fait, il n'apparaît pas nécessaire ou utile de réaliser d'autres étapes de tri sur le gisement de phénoplastes issus des compteurs. Dans la suite de l'étude, les phénoplastes issus des différents compteurs sont utilisés de façon indifférente.

#### **III.1.iv. Schéma d'extraction et purification des phénoplastes du gisement**

L'étude approfondie menée sur le gisement peut permettre de définir un schéma d'extraction des matières phénoplastes de celui-ci (Figure 116). Une première étape de tri des équipements peut s'avérer utile pour simplifier la séparation des matières en aval et augmenter leur taux de pureté, en particulier pour les plastiques. En effet, il a été montré qu'il existait trois types de compteurs, avec des compositions matières assez distinctes. Les matières phénoplastes n'ont été identifiées que dans deux types de compteurs, les compteurs à boîtiers plastiques noirs et à boîtiers métalliques. De plus, ces derniers ne sont constitués que d'une fraction négligeable de phénoplastes (inférieure à 2%), et contenant des quantités importantes d'inserts métalliques. Ainsi, en isolant les compteurs à boîtiers plastiques noirs, un flux enrichi en matière phénoplaste est obtenu.

Le démantèlement peut s'effectuer de différentes manières. Dans l'hypothèse d'un démantèlement entièrement manuel, les matières phénoplastes sont facilement isolables. Les pièces d'habillage (boîtiers, borniers, cache-borniers) de ce type de compteurs sont essentiellement constituées de cette matière. Ce sont les premières pièces démontées sur les compteurs. Il est possible de séparer les phénoplastes des

autres plastiques contenus dans ces pièces d'habillages pendant le démantèlement, via un simple test de rupture manuel, les phénoplastes ayant un comportement et un aspect facilement identifiable (rigidité et fragilité importante, aspect de surface et interne).

Dans tous les cas, une opération de purification peut être utile afin d'éliminer les différentes impuretés pouvant subsister. Il peut s'agir d'autres polymères noirs, d'inserts métalliques et de verre. A la suite d'un déchiquetage, les impuretés métalliques peuvent être en grande partie éliminées par des technologies de rouleaux magnétiques et de courants de Foucault. La séparation des polluants métalliques restants, du verre et des autres plastiques peut être réalisée par tri densimétrique. En effet, les polymères ont une densité beaucoup plus faible que les métaux et le verre. D'autre part, les phénoplastes ont une densité plus importante que les autres polymères présents dans le gisement, en particulier dans les boîtiers. Ainsi, un tri densimétrique en deux étapes peut être réalisé. Une première liqueur dense, de densité au moins supérieure à 1,5 (type suspension de ferro-silicium), permet de séparer les métaux et verres, qui coulent, des plastiques, qui flottent. Une deuxième liqueur dense de densité comprise entre 1,3 et 1,35 peut permettre de séparer les phénoplastes (type suspension FeSi ou solution de  $\text{CaCl}_2$ ), qui ont généralement une densité plus élevée et coulent, des autres plastiques plus légers qui flottent.

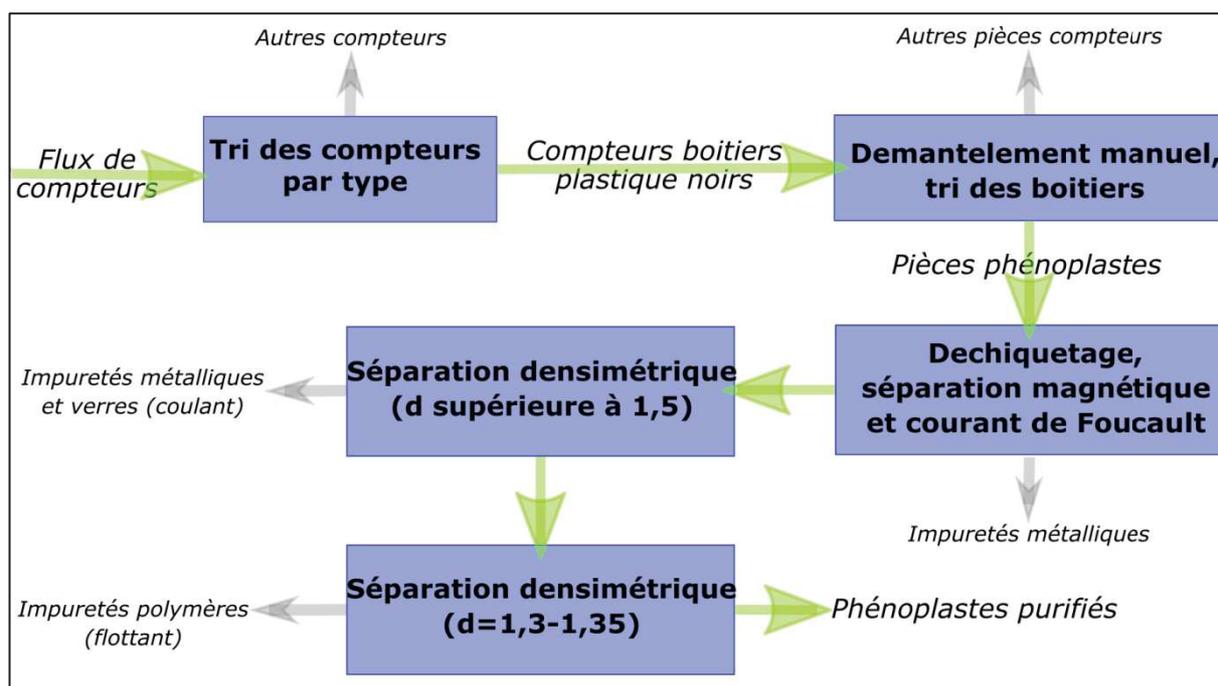


Figure 116 : Proposition de schéma de tri et purification des phénoplastes présents dans le gisement de compteurs ENEDIS

Comme précédemment montré, il n'est pas nécessaire d'effectuer un tri au sein des phénoplastes récupérés du fait de l'unicité des formulations du gisement et de l'absence de substances réglementées. Dans la suite de ce travail, les phénoplastes utilisés ne sont pas issus d'un schéma de traitement industriel comme celui présenté, mais d'un tri et d'une purification manuels, assurant une pureté maximale.

## **III.2. Comminution des phénoplastes**

Afin d'être utilisés comme charge fonctionnelle, les phénoplastes extraits du gisement doivent être broyés. Les charges typiquement utilisées dans la formulation de thermoplastiques se présentent sur une gamme étendue de tailles, allant généralement du dixième de micron à la centaine de microns. Bien qu'il soit globalement admis que les meilleures performances mécaniques sont obtenues avec les charges fines et dispersées, le coût global des opérations de micronisation vient généralement limiter la finesse atteignable. Le but de cette étude est de déterminer la taille de particules atteignable au travers de différents procédés et de quantifier le coût énergétique des opérations.

### **III.2.i. Schéma de comminution et broyeurs utilisés**

Différents types d'équipements ont été utilisés durant cette étude : un broyeur à couteaux pour réduire les pièces en phénoplastes à une taille millimétrique, un broyeur à disque et à boulet pour réduire les particules à une taille micronique.

Les pièces en phénoplastes extraites du gisement ont d'abord été préparées en éliminant les contaminants restants (papiers, inserts métalliques) manuellement ou avec les outils appropriés. Un déchetage grossier des boîtiers a été réalisé avec un broyeur à mâchoire afin d'obtenir des pièces de tailles suffisamment réduites pour les étapes suivantes (< 5 cm en longueur et largeur, 2 – 4 mm en épaisseur). Les pièces ont été rincées dans l'eau afin d'éliminer la poussière et les contaminants restants, puis séchées à 80°C pendant 24h.

Durant la première étape (réduction primaire), les pièces phénoplastes ont été introduites dans un broyeur à couteaux (Retsch SM300) à un débit de 5 kg/h. L'effet de deux paramètres sur la taille des particules broyées a été étudié :

- La taille de la grille : 4, 6 ou 8 mm (maille carrée)
- La vitesse de rotation des couteaux : 1000, 1500 ou 2000 tours/minutes

Les produits broyés ont ensuite été micronisés avec un broyeur à disques (Pallmann PPL18). La matière a été alimentée à un débit constant de 5,5 kg/h. La vitesse de rotation du disque percuteur a été fixée à 10000 tour/min. L'espacement entre le disque stationnaire et le disque rotatif, qui détermine principalement la taille des produits sortant, a été ajusté entre 1,38 et 2,48 mm.

Une sélection a été réalisée sur les produits micronisés. Dans un premier temps, quatre coupes granulométriques supérieures ont été réalisées avec des tamis (mailles de 400, 200, 100 et 40  $\mu\text{m}$ ) afin de réduire la taille des produits micronisés. Des sélections avec deux tamis ont également été réalisées afin de partitionner le produit micronisé de taille inférieure à 200  $\mu\text{m}$  en 5 fractions d'étalement absolu égal (fraction A : 0 - 40  $\mu\text{m}$ , fraction B : 40 - 80  $\mu\text{m}$ , fraction C : 80 – 125  $\mu\text{m}$ , fraction D : 125 – 160  $\mu\text{m}$  et fraction E : 160 – 200  $\mu\text{m}$ ). Via des combinaisons de ces fractions, des lots de produits micronisés

avec des distributions de taille de particules contrôlées ont pu être produites. Plus spécifiquement, des lots avec des étalements et des nombres de modes contrôlés ont pu être conçus par cette méthode.

Finalement, le produit micronisé de taille supérieure à 200  $\mu\text{m}$  a subi une étape de réduction de taille supplémentaire dans un broyeur à boulet (jarre de 5L en alumine). Le but principal était d'évaluer la taille minimale atteignable par cette méthode. Deux types de garnitures différentes ont été utilisées (mélange de billes de 4 et 3,2 mm, et mélange de billes de 2,6 et 1,8 mm) en fonction de la taille initiale du produit à broyer. Un remplissage d'environ 1/3 de garniture et 1/3 de produit à broyer a été utilisé. La vitesse de rotation de la jarre est d'environ 50 tours/min, ce qui permet un régime de chute des boulets en cataracte.

17 produits micronisés avec différentes granulométries ont été obtenus via ce schéma (Figure 117).

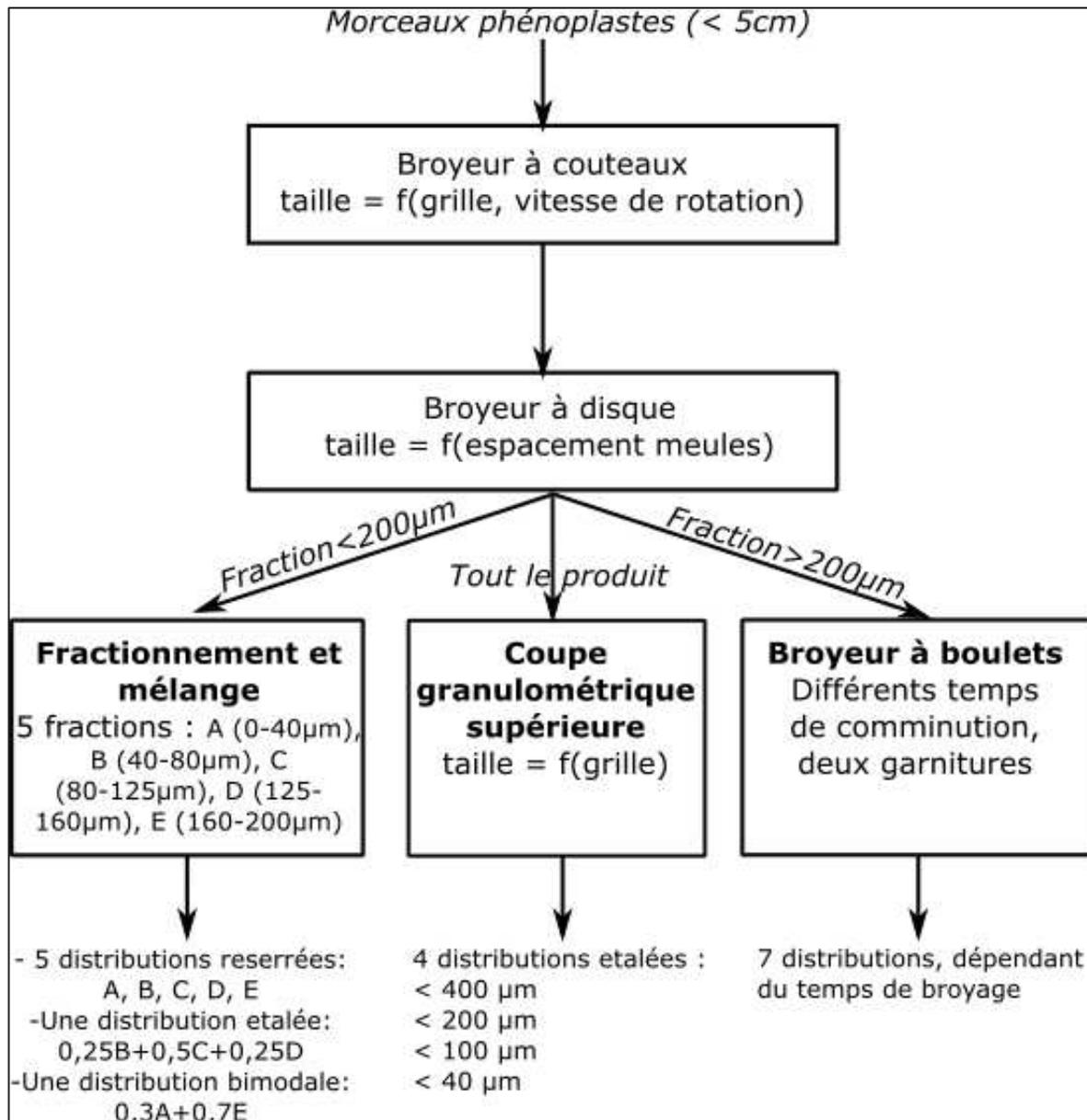


Figure 117 : Schéma de comminution en deux étapes utilisées, avec 3 options : une simple sélection supérieure (coupe granulométrique), une réduction de taille supplémentaire dans un broyeur à boulet, et un fractionnement et recombinaison de population afin d'obtenir des distributions de tailles contrôlées

Pour chaque étape (broyage, micronisation, sélection et recombinaison), un rendement a été déterminé, qui correspond à la quantité de produit récupéré divisée par la quantité initiale (ou entrante). Pour les étapes de comminution, la perte de matière (100%-rendement) correspond essentiellement aux particules volatiles aspirées par le système d'extraction ou à la matière restée dans la chambre de broyage. Pour les étapes de sélection, le rendement correspond à la quantité de matière sélectionnée, la perte à la fraction de taille indésirable.

### III.2.ii. Réduction de taille primaire

L'effet de la taille de la grille utilisée sur la granulométrie obtenue a été étudié lors de la première étape de broyage. La taille maximale des particules obtenues est généralement inférieure de 1 à 2 mm à la taille de la grille utilisée (Figure 118). Cela est dû à la faible résistance à l'impact des phénoplastes, qui se fracturent facilement lors de choc à grande vitesse (comportement fragile).

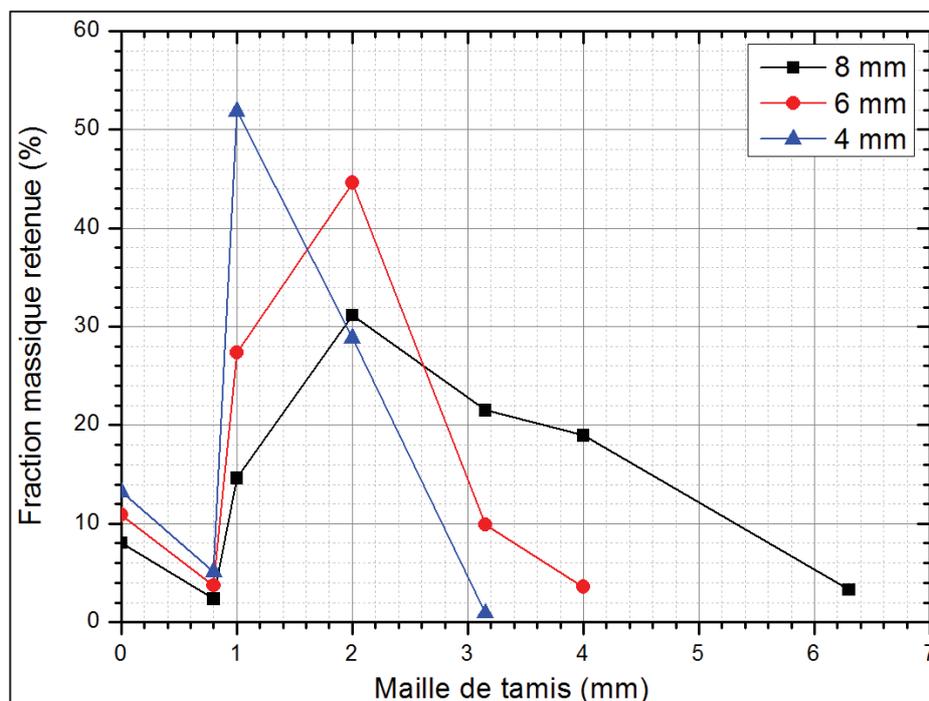


Figure 118 : Distribution granulométrique en masse mesurée par tamisage de phénoplastes broyés avec 3 tailles de grilles (1500 tours/min)

Pour les tailles de grilles de 6 et 8 mm, la majorité des particules broyées ont une taille comprise entre 2 et 3,15 mm. Une distribution de taille plus large est obtenue avec la grille de 8 mm. L'utilisation de la grille de 4 mm permet une réduction significative de la taille des particules broyées, avec plus de 50 % des particules de tailles comprises entre 1 et 2 mm. Cependant, cela mène également à une augmentation importante du temps de résidence dans la chambre de broyage et à des difficultés de broyage (voir de production de fumée). Il n'a pas été possible d'utiliser directement une grille de 2 mm. En effet, les morceaux de phénoplastes entrant ont une largeur et une longueur inférieure à 5 cm, et une épaisseur comprise entre 2 et 4 mm. Afin d'être broyés avec une grille de 2 mm, les morceaux doivent subir une réduction en épaisseur, ce qui conduit à des temps de résidence très long et des échauffements de la matière.

Plusieurs voies ont été explorées pour tenter de maximiser la réduction de taille lors de l'étape de broyage. Un broyage étagé et ménagé peut permettre une telle réduction en limitant la dégradation du matériau. Il consiste à réduire la taille progressivement en effectuant plusieurs passages dans le broyeur avec des grilles de tailles de plus en plus faible. Ce procédé a été mis en place avec des broyages successifs à 6, 4 et 2 mm. Cela n'a pas significativement amélioré l'efficacité du

procédé en termes de temps de résidence et de dégradation. Au contraire, lors du broyage à 2 mm, une fraction significative de la matière (jusqu'à 50%), n'a pu être broyée et est restée bloquée dans la chambre.

Un autre paramètre pouvant affecter la taille des produits broyés obtenus est la vitesse de rotation des couteaux du broyeur. Une augmentation de celle-ci conduit à une production plus importante de petites particules (Figure 119).

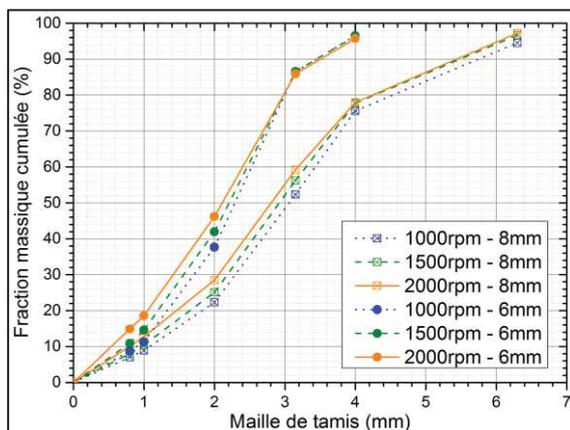


Figure 119 : Distribution massique cumulée de produits broyés au broyeur à couteaux avec différentes tailles de grille et vitesse de couteaux

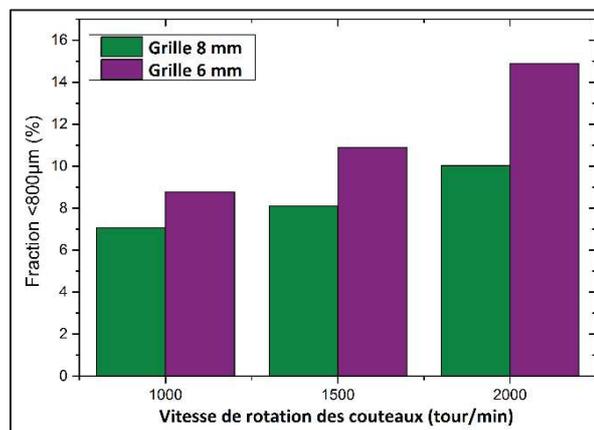


Figure 120 : Fraction fine (<800µm) produite au broyeur à couteaux en fonction de la taille de grille et vitesse de rotation

En particulier, la fraction de taille inférieure à 800 µm (appelée micronisée), augmente de façon proportionnelle à la vitesse de rotation (Figure 120). Jusqu'à 15 % de particules micronisées sont produites en utilisant une grille de 6 mm et une vitesse de rotation de 2000 tour/min. Cela peut s'expliquer par la plus grande force d'impact pour les plus grandes vitesses de rotation, qui conduit à plus de fracturation, et un plus grand nombre d'impacts dans le temps de résidence dans la chambre de broyage. Cela augmente également l'échauffement dans la chambre.

Durant cette étape, les pertes de matière ont été comprises entre 1,1% et 5,7%. Aucun lien avec les paramètres de broyage n'a pu être directement établi.

Ainsi, une étape de broyage n'est pas suffisante pour réduire la taille des phénoplastes à une granulométrie propre à son utilisation comme charge. Le broyage étagé (uniquement avec ce broyeur à couteaux) ne permet pas de descendre significativement en taille sans dégradation et perte de matière importante. L'augmentation de la vitesse de broyage permet une production plus importante de particules fines, mais elles ne constituent qu'une faible fraction du produit broyé (<15 %). Des étapes de micronisation supplémentaires avec d'autres types de broyeurs doivent être réalisées. Un produit broyé avec une grille de 6 mm à 1500 tour/min a été sélectionné pour celles-ci. Ces paramètres permettent d'obtenir des particules de tailles faibles et de granulométrie relativement resserrée (72% des particules de tailles comprise entre 1 et 3,15 mm), et des conditions de broyage ménagées. Une perte matière de 1,1% est prise en compte pour cette étape (98,9 % de rendement).

### III.2.iii. Micronisation

Les phénoplastes broyés ont dans un premier temps été micronisés avec un broyeur à disques. Cette étape permet de réduire l'essentiel du produit à une taille inférieure à 1 mm (Figure 121). La réduction de taille est directement proportionnelle à l'écartement des disques (Figure 122). La valeur  $d_{90}$  des courbes granulométriques est généralement inférieure d'un millimètre à l'écartement des disques, tandis que la taille maximum de particule mesurée correspond à cet écartement.

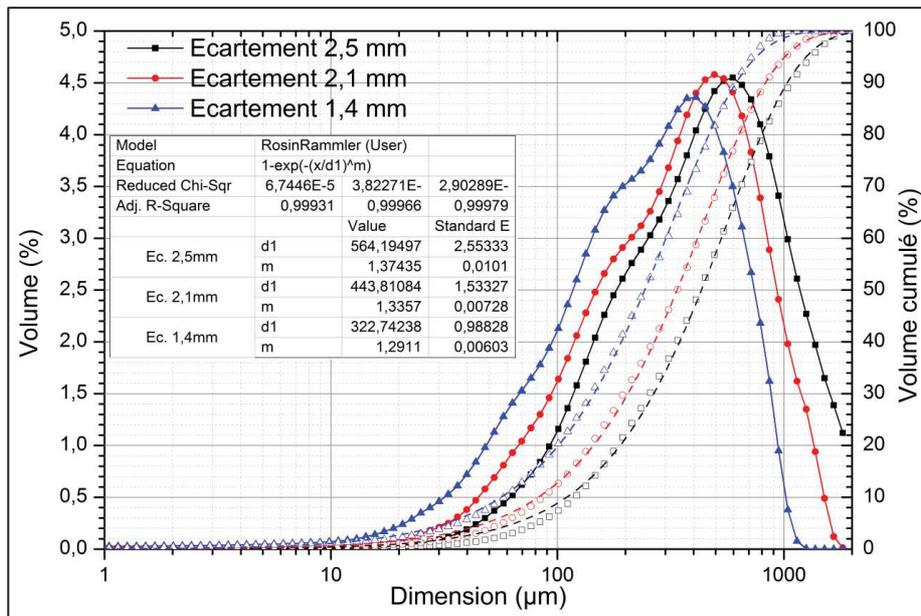


Figure 121 : Granulométrie laser de phénoplastes micronisés avec un broyeur à disques avec différents écartements de disques. Les lignes pointillées représentent la modélisation Rosin Rammler des granulométries cumulées

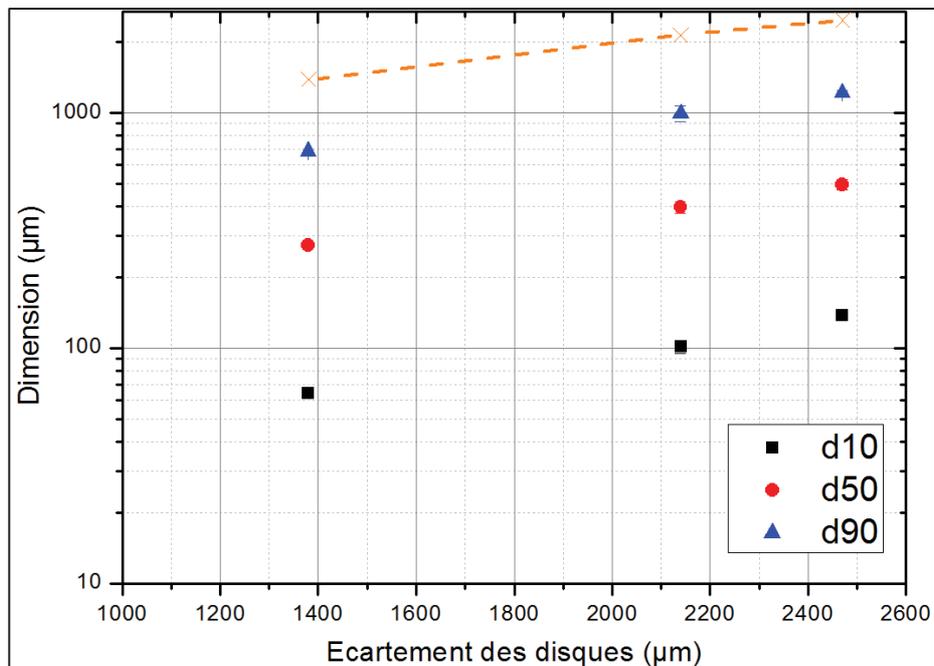


Figure 122 : Dimensions caractéristiques ( $d_{10}$ ,  $d_{50}$ ,  $d_{90}$ ) des produits micronisés en fonction de l'écartement des disques. En orange, l'écartement des disques

Des diamètres médians de particules compris entre 272 et 494  $\mu\text{m}$  sont obtenus via ce procédé. Les granulométries cumulées peuvent être modélisées avec un modèle de Rosin Rammler, avec des paramètres  $m$  compris entre 1,29 et 1,37. Les distributions de taille sont relativement étalées. Ainsi, même pour le produit micronisé avec le plus faible écartement de disques, une valeur du  $d_{90}$  égale à 685  $\mu\text{m}$  est obtenue. Ce produit peut difficilement être directement utilisé comme charge, ne serait-ce que pour des questions de mises en œuvre. Des étapes supplémentaires sont nécessaires afin de préparer des charges phénoplastes. Dans celle-ci, la granulométrie la plus petite obtenue par ce procédé (écartement de 1,4 mm) a été affinée. En effet, le procédé ne semble pas engendrer de dégradation significative de la matière (pas d'échauffement important, temps de résidence court). Une perte de matière de 4,7 % a été considérée pour cette étape.

La technique la plus simple pour réduire la taille des particules d'une population est d'effectuer une coupe granulométrique, c'est-à-dire de sélectionner la fraction de particules inférieure à une certaine taille. Dans cette étude, des coupes ont été réalisées par tamisage, la fraction passante étant sélectionnée, et la taille de mailles de tamis définissant la taille maximum des particules. Des coupes granulométriques ont été effectuées à l'aide de tamis de mailles égales à 400, 200, 100 et 40  $\mu\text{m}$  (Figure 123 et Figure 124).

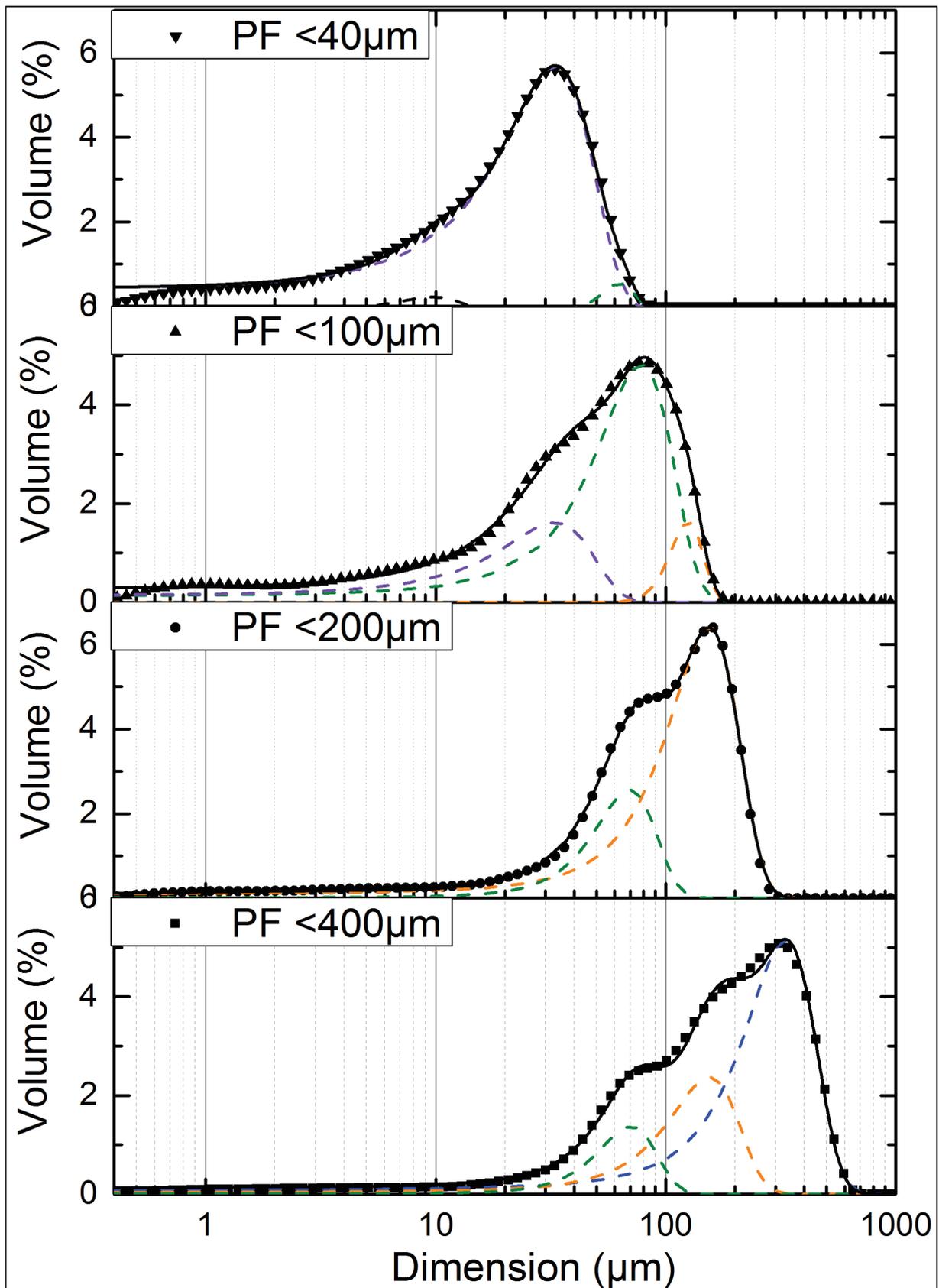


Figure 123 : Granulométrie laser des distributions obtenues après tamisage (points). Les lignes noires correspondent aux modélisations multi-pics, les lignes colorées sont les pics gaussiens unitaires

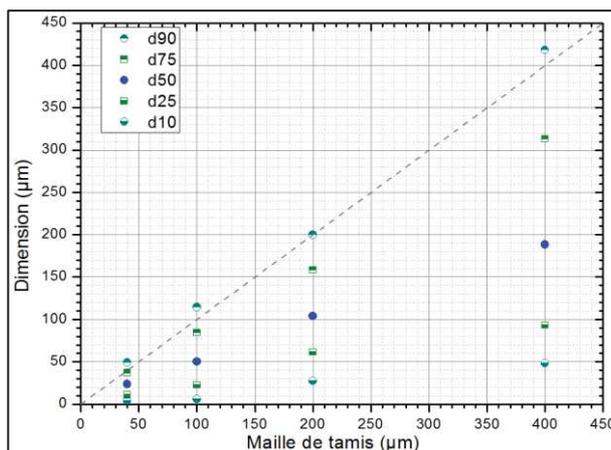


Figure 124 : Dimensions caractéristiques des distributions tamisées à 400, 200, 100 et 40 µm mesurées par diffraction laser

Des granulométries avec des diamètres médians compris entre 188 et 24 µm sont obtenues grâce à cette étape. Le produit tamisé à 400 µm est associé à un rendement de 84 %, celui à 200 µm à un rendement de 56 %, puis 33 % pour le tamisage à 100 µm et enfin 17 % pour celui à 40 µm. En raison de la nature même du procédé, des distributions asymétriques sont obtenues. Des modes multiples sont observés. Il est possible de modéliser les distributions en combinaison des distributions gaussiennes (Tableau 18). Cinq courbes gaussiennes permettent de les modéliser, avec des centres de distributions entre 331 µm et 9,7 µm. Chaque distribution est constituée de 2 à 3 gaussiennes.

PF <400µm		PF <200µm		PF <100µm		PF <40µm	
Pic (µm)	Aire (%)	Pic (µm)	Aire (%)	Pic (µm)	Aire (%)	Pic (µm)	Aire (%)
331	79.5						
155	16.8	154	86.4	125	16.9		
70	3.7	70	13.6	78	71	63	6.9
				33	12.1	33	92.1
						9.7	1

Tableau 18 : Diamètre médian et fraction d'aire totale des distributions gaussiennes unitaires utilisées pour modéliser les granulométries tamisées de phénoplastes

Cela reflète la polymodalité des distributions granulométriques obtenues par micronisation au broyeur à disques. Bien qu'elle puisse être décelée sur les distributions originales, elle devient bien plus évidente et quantifiable après tamisage.

Une autre méthode permettant de quantifier la taille et les caractéristiques de forme et de surface de poudre est la mesure de la surface spécifique, c'est-à-dire la surface totale développée par une quantité donnée de poudre. Pour ces quatre distributions, une augmentation de la surface spécifique BET est mesurée avec la diminution de la taille de tamis utilisée (Figure 125).

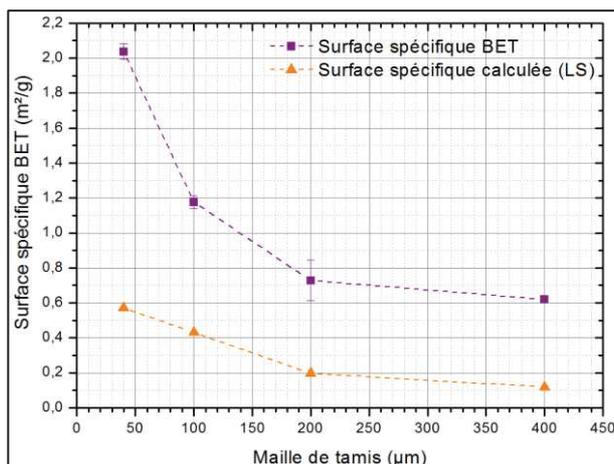


Figure 125 : Surface spécifique BET de phénoplastes micronisés et tamisés (carrés : mesurée ; triangles : surface sphérique équivalente calculée à partir des diamètres de particules mesurés par granulométrie laser)

Cette augmentation est en premier lieu liée à la diminution statistique de la taille des particules. En effet, les particules plus petites développent une surface spécifique plus importante que les particules plus grosses. La surface spécifique BET mesurée est bien plus importante que la surface spécifique théorique de population de sphères de diamètre équivalent. Ces surfaces spécifiques, rapportées à la taille des particules sont également importantes en comparaison avec celles obtenues avec des charges minérales traditionnelles (telle que du  $\text{CaCO}_3$ ). Par exemple, le carbonate de calcium utilisé dans cette étude a une surface spécifique BET de  $0,75 \pm 0,02 \text{ m}^2/\text{g}$  pour un diamètre médian de  $6 \mu\text{m}$ . En comparaison, le phénoplaste micronisé tamisé à  $200 \mu\text{m}$  a une surface spécifique similaire, mais un diamètre médian environ 17 fois supérieur. Cela tend à montrer que les phénoplastes micronisés n'ont pas des surfaces planes et homogènes comme le  $\text{CaCO}_3$ , les porosités et les irrégularités de surface augmentant la surface spécifique. Cela peut également être dû à la fraction bois présente dans les phénoplastes, qui possèdent une structure poreuse.

La granulométrie laser et la surface spécifique donnent des informations importantes sur la distribution de tailles et l'état de surface des particules micronisées. Ils ne renseignent cependant pas directement sur leur forme et morphologie. Ces caractéristiques sont de plus importantes pour comprendre et interpréter les informations données par les deux premières techniques. Afin d'étudier la morphologie des particules micronisées, 5 fractions de tailles comprises entre 40 et 400  $\mu\text{m}$  ont été étudiées par analyse d'images. Les diamètres de Ferret maximum et minimum de particules observées au microscope optique ont été déterminés (Figure 126).

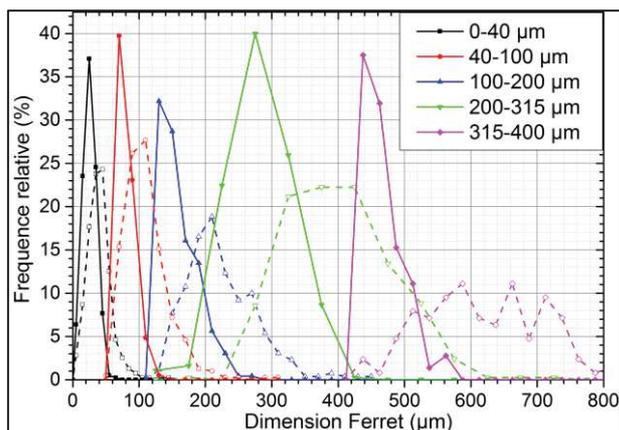


Figure 126 : Diamètres de Ferret minimum (ligne pleine) et maximum (ligne pointillée) de 5 fractions de phénoplastes micronisés mesurés par analyse d'images

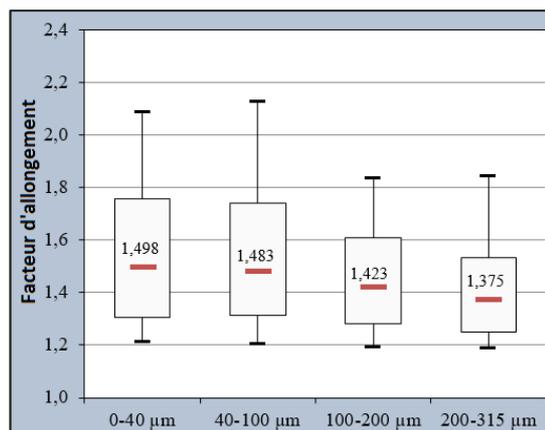


Figure 127 : Facteur d'allongement des différentes fractions de phénoplastes micronisés (ligne centrale : diamètre médian, coin supérieur/inférieur de la boîte :  $d_{75}/d_{25}$ , limite supérieure/inférieure :  $d_{90}/d_{10}$ )

Les diamètres de Ferret minimum et maximum sont décalés, ce qui témoigne de la morphologie allongée et non sphérique des particules. Les distributions de diamètres de Ferret minimum sont comprises dans les tailles de mailles de tamis supérieur et inférieur utilisées pour produire les fractions (à l'exception de la fraction 315-400 µm). Cette dimension correspond en effet à la plus petite dimension susceptible de passer au travers de la maille de tamis. Un facteur d'allongement supérieur à 1 est mesuré pour toutes les fractions (Figure 127). Une augmentation du facteur d'allongement est constatée avec la diminution de la taille des particules. Bien que ces particules ne puissent être considérées comme purement sphériques, elles ne sont pas suffisamment allongées pour être définies comme aciculaires (facteur d'allongement entre 2 et 10) ou fibrillaires. De part ces mesures bidimensionnelles, il n'est pas possible de déterminer si les particules ont une forme de plaquette (c'est-à-dire une épaisseur très inférieure à la largeur et la longueur).

L'explication de ces formes particulières peut être liée au procédé de micronisation utilisé, ou à la microstructure initiale des phénoplastes, qui contiennent des particules allongées de farine de bois de tailles allant de la dizaine à la centaine de micromètres. La taille des particules de phénoplastes micronisée est de l'ordre ou inférieure à la taille des particules de bois qu'elle renferme. Durant la comminution, la fracturation des phénoplastes peut être facilitée par la présence de ces charges, ce qui conduit à une morphologie de particules reflétant la microstructure initiale.

La morphologie de surface des particules micronisées a aussi été observée au microscope électronique à balayage. La forme des particules paraît aléatoire, allant du quasi-sphérique à des particules plus allongées (Figure 128). Les particules les plus allongées ont l'apparence de la farine de bois. Certaines paraissent complètement déchaussées de la matrice thermodurcissable, et parfois partiellement recouvertes. Des charges minérales peuvent également être observées à la surface des particules. Comme cela est montré par les mesures de surface spécifique BET, la surface des particules est irrégulière et texturée. Pour comparaison, le carbonate de calcium a une forme polyédrique, avec des surfaces planes.

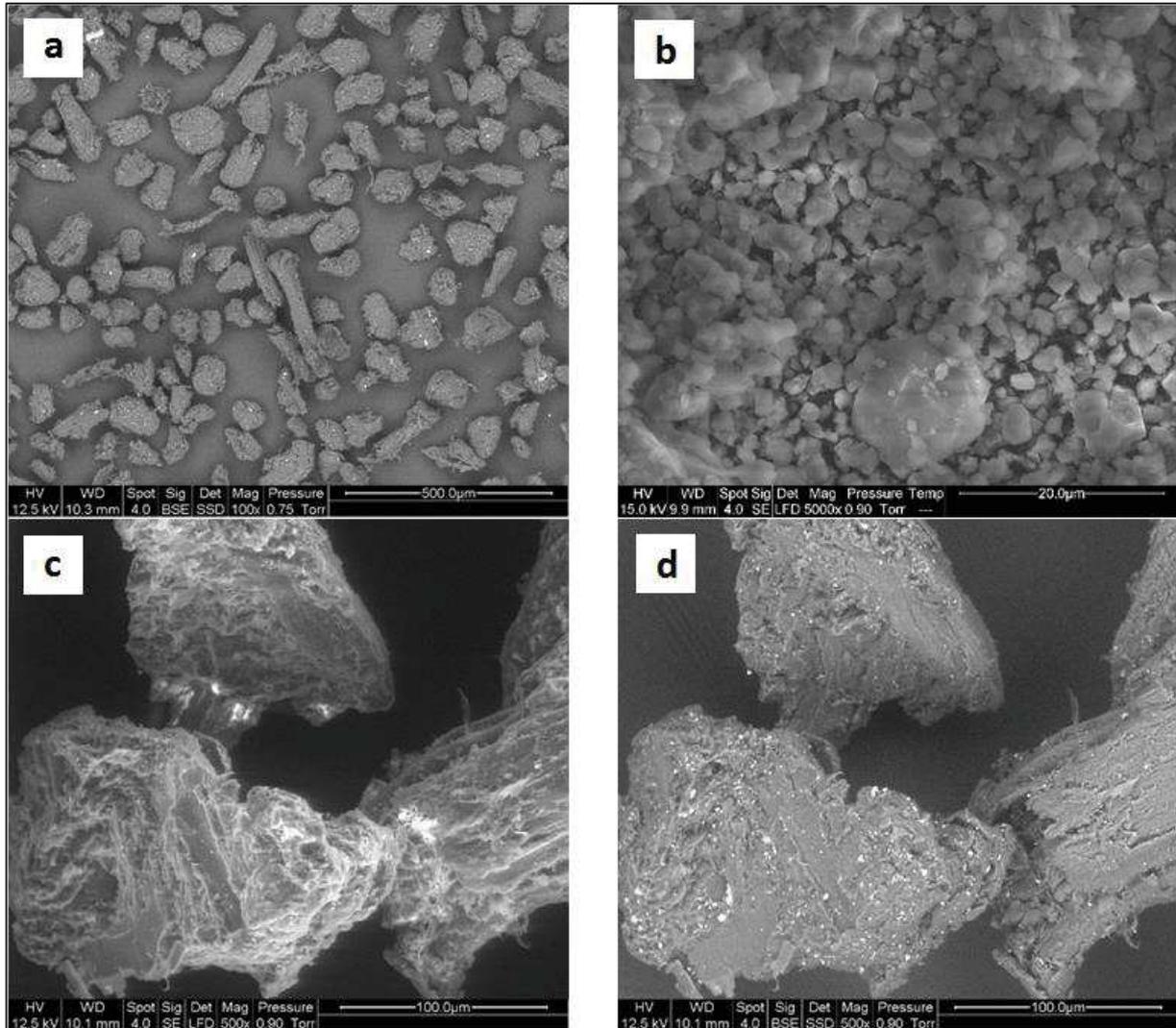


Figure 128 : Images MEBE de particules micronisées (a : PF fraction 40-100  $\mu\text{m}$ , mode électron rétrodiffusé ; ; b :  $\text{CaCO}_3$ , mode électron secondaire ; c : PF fraction 100 – 200  $\mu\text{m}$ , mode électron secondaire ; d : PF fraction 100 – 200  $\mu\text{m}$ , mode électron rétrodiffusé)

L'élongation des particules a un impact direct sur les distributions granulométriques mesurées par diffraction laser. En effet, cette technique fait l'hypothèse de la sphéricité des particules dans le calcul de leur taille à partir des figures de diffraction analysées. Une taille est calculée pour chaque particule (diamètre sphérique équivalent), bien qu'elles aient plusieurs dimensions caractéristiques liées à leur forme (deux dimensions pour une fibre, trois pour une plaque, etc.). L'élongation des particules mène généralement à un étalement de la distribution mesurée par diffraction laser [146]. Pour les facteurs d'allongement important ( $>10$ ), deux ou trois modes présents sur les courbes peuvent correspondre aux différentes dimensions des particules. De façon intéressante, les modes observés sur les courbes granulométriques de phénoplastes micronisés sont environ séparés d'un facteur 2.

On peut considérer que les distributions granulométriques obtenues par diffraction laser sont probablement légèrement surestimées en terme d'étalement et de dimensions absolues. Cela se vérifie par exemple par mesure de distribution granulométrique par tamisage. Par granulométrie laser, le volume de particules de

tailles inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$  est respectivement de 20 %, 42 % et 73 %. Par tamisage, les masses de poudre passant aux tamis de même dimensions sont 33 %, 56 % et 84 %. La distribution granulométrique mesurée par tamisage, qui correspond aux deux plus petites dimensions des particules, est bien inférieure à celle mesurée par granulométrie laser.

Finalement, la densité des différentes fractions a été mesurée avec un pycnomètre à hélium, afin d'évaluer d'éventuelles différences de composition entre elles. En effet, du fait de la nature composite des phénoplastes, la comminution peut conduire à l'extraction de certains composants et leur ségrégation dans des fractions particulières en fonction de leur taille (ségrégation du bois et des charges minérales en particulier). Il s'avère que toutes les fractions ont des densités comprises entre 1,405 et 1,415 (Figure 129).

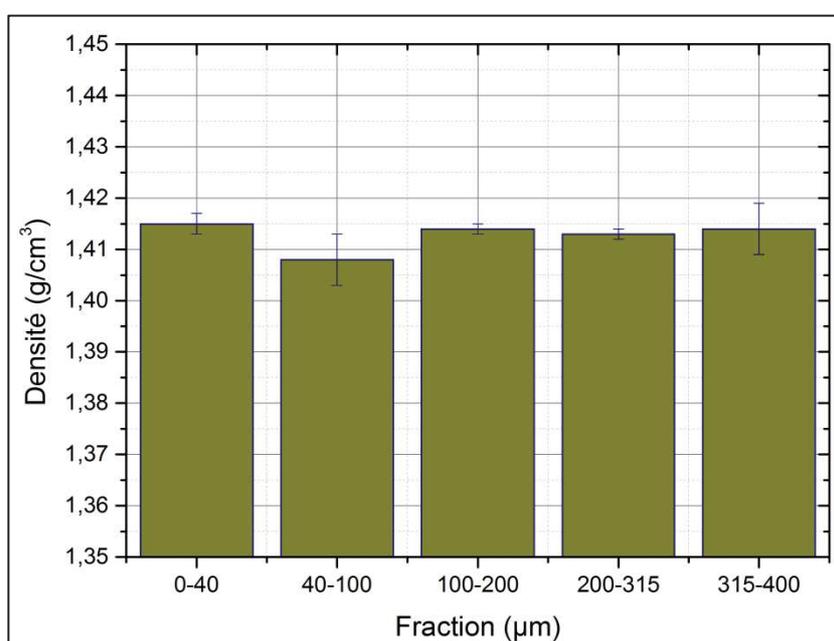


Figure 129 : Densités des fractions micronisées mesurées au pycnomètre à hélium

Ces faibles différences ne relatent pas de façon évidente de changement de composite. Par exemple, la ségrégation de charge minérale (qui, du fait de leur faible taille, pourrait se concentrer dans la fraction de taille la plus fine), devrait conduire à des augmentations significatives de densité, même pour des augmentations de concentration faible. Ce ne semble pas être le cas. Seule la fraction 40 – 100  $\mu\text{m}$  a une densité légèrement plus faible. Cela peut indiquer un léger déficit en composant bois ou charge minérale, mais qui n'est pas directement répercuté sur une autre fraction. De façon plus générale, les densités mesurées sur ces poudres sont plus élevées que celle mesurées précédemment (Chapitre III.1.iii.). Cela peut s'expliquer par la méthode de mesure. Précédemment, il s'agissait de mesures de masse volumique (par mesure de dimension et par pesée), qui prennent un compte le volume poreux. Ce n'est pas le cas par pycnomètre, où le volume poreux ouvert n'est pas pris en compte.

Grâce à la coupe granulométrique, la plus petite distribution obtenue a un diamètre médian de 24  $\mu\text{m}$  et un rendement très faible (17 %). Une autre approche

permettant d'obtenir des populations de particules de tailles faibles avec un rendement élevé consiste à réaliser une troisième étape de comminution. La fraction de taille supérieure à 200  $\mu\text{m}$  a été micronisée dans un broyeur à boulets afin d'évaluer la taille de particule minimale atteignable. Deux garnitures de broyage ont été utilisées en fonction de la taille initiale des particules à broyer.

Après 13h de broyage avec la première garniture, le diamètre médian initial des particules est quasiment divisé par 8 (Figure 130). Le produit initial est la fraction retenue par un tamis de maille 200  $\mu\text{m}$ , ce qui signifie que toute la distribution a une taille supérieure à 200  $\mu\text{m}$ . Après cette étape, tout le produit micronisé est passant à 200  $\mu\text{m}$ . La distribution initiale était monomodale, mais évolue durant le broyage et devient multimodale. Une réduction de taille encore plus importante est obtenue à l'issue du broyage avec la seconde garniture (Figure 131). Une taille minimale est atteinte entre 12h et 18h de broyage, avec un diamètre médian entre 13  $\mu\text{m}$  et 8  $\mu\text{m}$ . Encore une fois, les distributions obtenues sont multimodales (après 24h, deux modes principaux à 24  $\mu\text{m}$  et 6  $\mu\text{m}$ ). Initialement, la distribution semble symétrique, et une asymétrie se développe au cours de la comminution. L'essentiel de la distribution a une taille inférieure au mode principal.

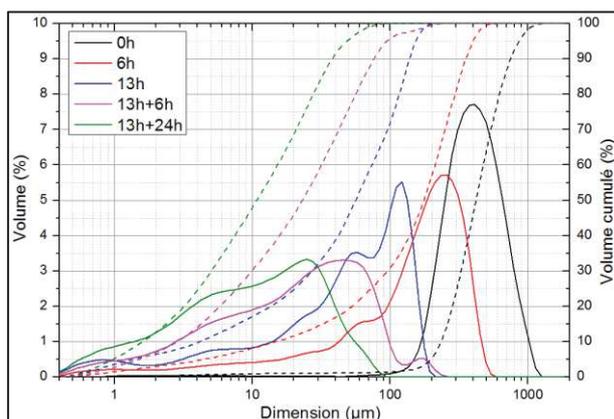


Figure 130 : Granulométrie laser de phénoplastes micronisés dans un broyeur à boulet durant différentes périodes (Temps de broyage première garniture + temps de broyage seconde garniture)

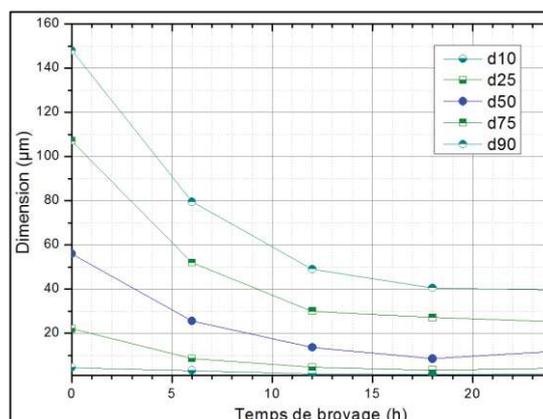


Figure 131 : Dimensions caractéristiques de phénoplastes micronisés au broyeur à boulet avec la seconde garniture (granulométrie laser)

Cette évolution de la granulométrie semble indiquer que la comminution a lieu par un mode de fracture des particules, avec la création de sous particules fracturées avec des tailles très variées. De l'attrition se produit également, comme le suggère l'apparition d'une faible fraction de particules de taille micronique au début du broyage. Ce procédé permet donc une réduction de taille significative, sans perte de matière (rendement proche de 100 %). Cependant, il ne semble pas possible de contrôler la distribution granulométrique obtenue de façon précise, en raison de l'asymétrie et de la multimodalité qui se développent au cours du broyage.

Les observations MEBE des particules micronisés (18h) révèlent une structure différente de celle obtenue après micronisation au broyeur à disque (Figure 132). En effet, il avait précédemment été montré que la structure et les constituants initiaux de phénoplastes étaient retrouvés dans le produit micronisé. Après un broyage à boulet conséquent, il est difficile d'identifier des constituants individuels comme la sciure de

bois ou les charges minérales. La structure est essentiellement détruite et les constituants éclatés. La multimodalité des distributions mesurées au diffractomètre laser ne semble pas liée à une ségrégation des composants.

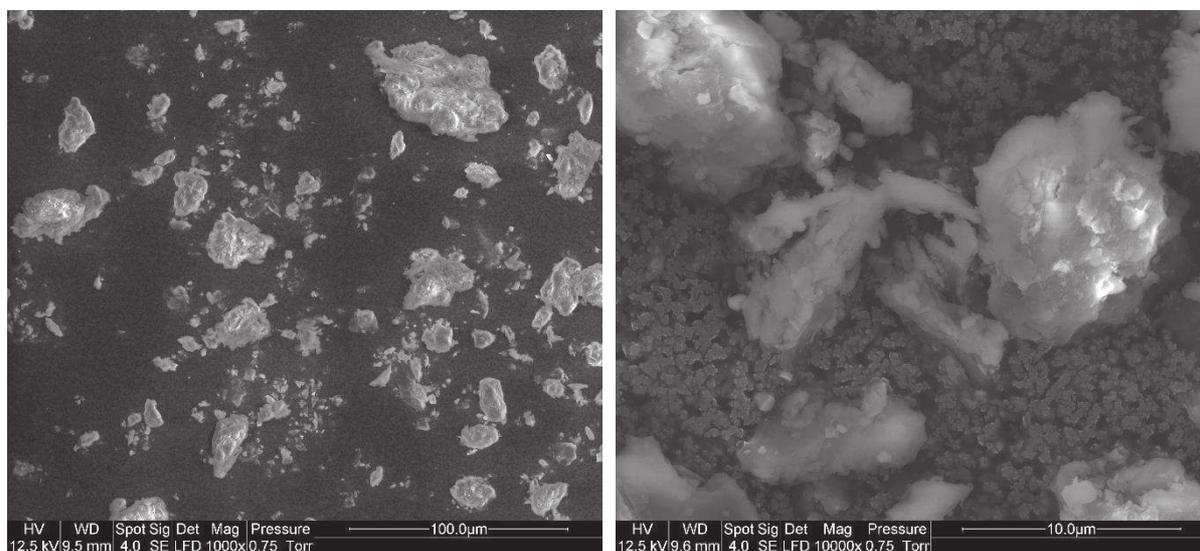


Figure 132 : Images MEBE de phénoplastes micronisés au broyeur à boulet durant 18h (gauche : grossissement x1000 ; droite : grossissement x10000)

Une dernière technique a été mise en œuvre pour obtenir des distributions granulométriques des charges phénoplastes contrôlées de façon précise. Dans un premier temps, le produit micronisé de taille inférieure à 200 µm a été sélectionné. Il a ensuite été fractionné en 5 fractions monomodales resserrées avec un étalement constant de 40 µm (Figure 133 et Tableau 19).

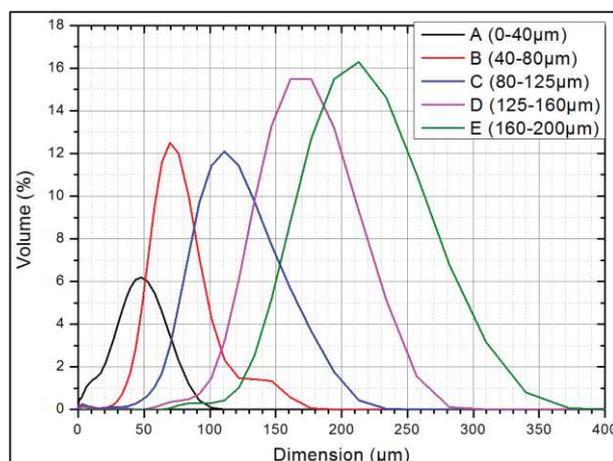


Figure 133 : Granulométrie laser des 5 fractions tamisées de phénoplastes

	0-40µm (A)	40-80µm (B)	80-125µm (C)	125-160µm (D)	160-200µm (E)
d10	3,2 µm	40 µm	65 µm	120 µm	160 µm
d25	12,5 µm	57 µm	90 µm	145 µm	185 µm
d50	33,9 µm	71 µm	113 µm	172 µm	217 µm
d75	51 µm	87 µm	139 µm	200 µm	252 µm
d90	66 µm	104 µm	166 µm	227 µm	285 µm

Tableau 19 : Dimensions caractéristiques des fractions tamisées entre 0 et 200 µm (granulomètre laser)

Ces dernières ont été recombinaées afin de produire des distributions avec des caractéristiques définies. En particulier, une granulométrie symétrique avec un étalement contrôlé a été produite en associant la fraction C ( $d_{50} = 113 \mu\text{m}$ ) avec les deux fractions adjacentes de tailles supérieures et inférieures (Fraction B et D). En combinant un ratio massique de 60% de fraction C avec 20% de fraction B et 20% de fraction D, une distribution symétrique de même diamètre médian mais avec un étalement plus important est obtenue (Figure 134). Un mélange bi-modal a été produit par une méthode similaire. Ce type de granulométrie a été réalisé afin d'évaluer l'effet de la compacité théorique maximale de la poudre sur les propriétés des composites. En effet, il a été montré que pour des mélanges multimodaux, le ratio de tailles de particules et les ratios de volume peuvent être ajustés afin de maximiser la compacité du mélange, qui est généralement supérieure à celle des populations monomodales utilisées. Par exemple, une compacité maximale est atteinte pour un mélange de population de ratio de taille de 10 et un rapport de volume (ou de masse) de 0,7/0,3 (grosses particules/petites particules). Un mélange de ce type a été réalisé avec les fractions A et E (Figure 135).

De façon intéressante, les granulométries monomodales serrées (A, B, C, etc.) mesurées par diffraction laser ne présentent pas de modes multiples (à l'exception de la fraction A, qui a une « queue » de fines particules) contrairement aux distributions plus larges précédentes. L'élongation des particules ne résulte pas en des artefacts comme des pics multiples. Cela confirme la conclusion précédente que les distributions avec une coupe granulométrique supérieure sont bien multimodales.

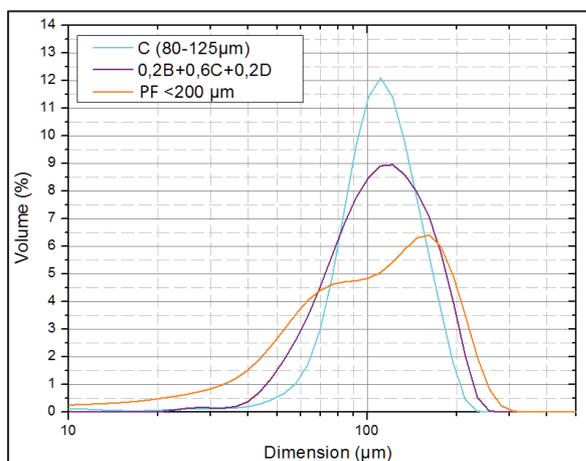


Figure 134 : Granulométrie laser de la fraction C, du produit micronisé coupé à  $200 \mu\text{m}$ , et de l'assemblage de la fraction B, C et D

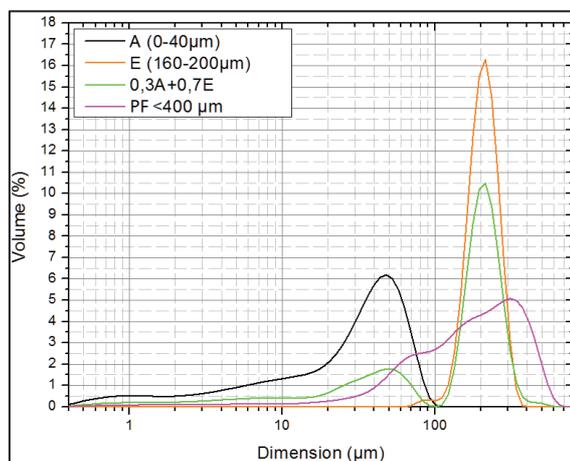


Figure 135 : Granulométrie laser des fractions A et E, du mélange bimodal de A et E, et du produit micronisé coupé à  $400 \mu\text{m}$

### III.2.iv. Conclusion

Ainsi, du fait de la nature fragile des plastiques phénoplastes, des réductions de tailles très importantes sont possibles en un nombre limité d'étape. Par exemple, deux étapes de comminution suivies d'une sélection permettent d'obtenir des granulométries de diamètre médian inférieur à  $100 \mu\text{m}$ . Dans la suite des travaux, ce type de produit sera utilisé pour réaliser des composites. En revanche, il est difficile

d'établir de données plus quantitatives, comme les relations cout énergétique/finesse des produits obtenus. En effet, les moyens de micronisation utilisés (broyeur à disque, à boulet) ne sont pas les moyens les plus adaptés pour ce type de produit, les broyeurs à impact, marteaux ou jets d'air semblant plus indiqués. L'efficacité maximale n'est donc pas atteinte avec ces moyens. De plus, les débits utilisés ont été limités pour assurer la stabilité de l'opération et diminuer les risques de dégradation, et non pas été optimisés en termes de rendement. Un vrai calcul de coût énergétique nécessiterait un débit maximum (sans pour autant poser des risques en terme opératoire ou de dégradation de la matière). De la même façon, les produits obtenus au broyeur à boulet, bien que plus fin, n'ont pas été utilisés par la suite, du fait des risques probables de dégradation de la matière suite au temps de séjour très long, et du mauvais contrôle de la granulométrie exacte.

En termes de risques, bien que les émissions de particules et de gaz n'est pas été directement mesurées lors des opérations de broyage, l'analyse des courbes granulométriques des produits obtenus (après micronisation) montre la présence d'une quantité importante (en nombre) de particules très fines (inférieure à 100 nm). Ce type de particules peut poser des problèmes sanitaires. De plus, différentes analyses (ATG couplé IRTF, Py-GC-MS) réalisées mettent en avant la présence de différentes molécules volatiles, comme le phénol, des dérivés du phénol, le formaldéhyde, etc., particulièrement dangereuses pour la santé humaine. Des mesures appropriées doivent donc être adoptées lors d'opérations de broyage à échelle industrielle, comme l'utilisation de système d'extraction d'air, de filtration, etc.

Le risque d'explosivité de poudre de phénoplaste micronisé a également été évalué au travers d'un essai d'Energie Minimum d'Inflammation (EMI), réalisé par le laboratoire Swissi Process Safety GmbH. Cet essai mesure l'énergie nécessaire à l'inflammation d'un nuage de poussière en suspension. Pour une granulométrie de diamètre médian de 270  $\mu\text{m}$ , des énergies comprises entre 10 et 30 mJ ont été mesurées, qualifiant le produit comme à risque. Encore une fois, cela impose un dimensionnement et un équipement approprié des installations de micronisation à échelle industrielle.

## **Chapitre IV - Propriétés mécaniques de composites PP/phénoplastes**

---

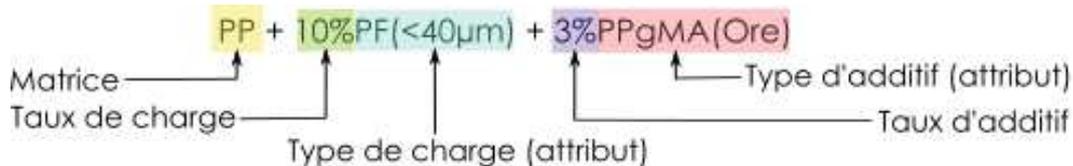
Les charges phénoplastes préparées selon les méthodes décrites dans le chapitre précédent ont été incorporées à différents taux dans une matrice polypropylène. Les modifications induites dans la matrice, les microstructures obtenues, et les propriétés mécaniques qui en découlent sont présentées dans ce chapitre. Les possibilités de modulation de propriétés mécaniques via le contrôle de la granulométrie des charges sont décrites, l'objectif étant de trouver la distribution de tailles de particules optimale. Finalement, la phénoménologie d'endommagement du matériau est étudiée, afin de dégager de nouvelles voies d'amélioration des performances mécaniques des composites chargés phénoplastes.



## IV.1. Formulations réalisées

Un ensemble de formulation a été réalisé afin d'évaluer les effets des changements microstructuraux induits par l'incorporation de phénoplastes (PF) sur les propriétés mécaniques du polypropylène. Elles ont toutes été réalisées à partir de phénoplastes micronisés selon le schéma de comminution exposé dans le chapitre précédent consistant en un broyage primaire (étape de broyage/déchetage) suivi d'un broyage à disques (étape de micronisation), et enfin d'une sélection. Le compoundage (PP/PF) a été réalisé par une extrusion bi-vis.

Dans un premier temps, des formulations ont été produites avec les phénoplastes micronisés ayant subi une coupe granulométrique (PF < 400 µm, PF < 200 µm, PF < 100 µm, PF < 40 µm). Elles ont été mises en œuvre à des taux de charges de 10%, 20% et 40% en masse (Tableau 20). Une dénomination des formulations mettant en évidence la matrice, le taux de charge, le type de charge, et les propriétés de la charge comme sa granulométrie, a été utilisée selon la forme :



Dans les chapitres suivants, des additifs seront également utilisés, et sont indiqués dans les dénominations selon la nomenclature ci-dessus.

	PF < 40µm	PF < 100µm	PF < 200µm	PF < 400µm
<b>10%</b>	PP+10%PF(<40µm)	PP+10%PF(<100µm)	PP+10%PF(<200µm)	PP+10%PF(<400µm)
<b>20%</b>	PP+20%PF(<40µm)	PP+20%PF(<100µm)	PP+20%PF(<200µm)	PP+20%PF(<400µm)
<b>40%</b>	PP+40%PF(<40µm)	PP+40%PF(<100µm)	PP+40%PF(<200µm)	PP+40%PF(<400µm)

Tableau 20 : Formulations de micro-composite PP/PF réalisés avec les phénoplastes micronisés à coupe granulométrique supérieure

Dans un second temps, des phénoplastes avec des granulométries contrôlées ont été incorporés dans des matrices polypropylènes. Il s'agit des granulométries monomodales resserrées (PF(A), PF(B), etc.) ou des combinaisons (PF(0,3A+0,7E), etc.). Ils ont été incorporés à un taux de charge de 20%<sub>m</sub>.

Finalement, pour comparaison, des formulations ont été réalisées avec du carbonate de calcium et du talc à des taux de charges massiques de 10%, 20% et 40%.

## **IV.2. Propriétés microstructurales des composites chargés phénoplastes**

### **IV.2.i. Morphologie des composites**

L'incorporation de charges dans une matrice polypropylène conduit à la formation d'un matériau qui, initialement en apparence monophasé, devient hétérophasé. La nouvelle structure ainsi créée a dans un premier temps été caractérisée en termes de morphologie. Dans le chapitre précédent, les caractéristiques des charges préparées ont été étudiées. Au cours du compoundage et de la mise en forme, elles peuvent être modifiées du fait même du procédé. Il est donc important de vérifier que les caractéristiques des charges précédemment établies sont bien maintenues dans les composites et peuvent être exploitées pour interpréter les propriétés de ces derniers.

L'observation des surfaces polies des composites chargés phénoplastes, CaCO<sub>3</sub> et talc montre un état de dispersion apparent des charges relativement bon, sans présence significative d'agglomérat (Figure 136). La distribution semble également bonne, même si elle est plus difficile à apprécier visuellement, en particulier pour des charges de formes irrégulières.

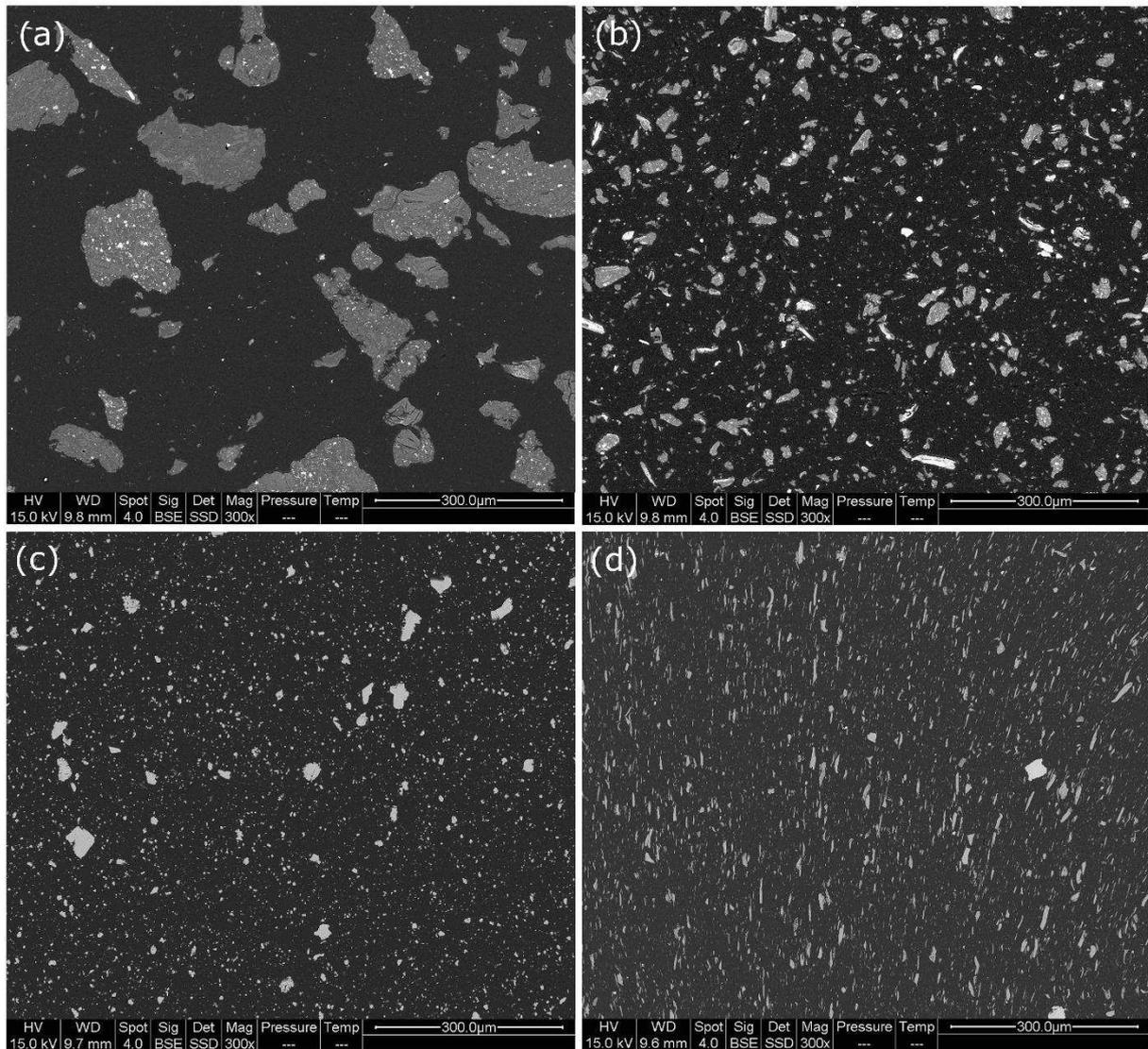


Figure 136 : Images MEBE (x300) de surfaces polies d'éprouvettes de composites matrice PP chargé à 20% (a) phénoplaste (<math><400\mu\text{m}</math>), (b) phénoplaste (<math><40\mu\text{m}</math>), (c)  $\text{CaCO}_3$  et (d) talc

Les différences de morphologie entre les charges précédemment observées sont retrouvées sur ces faciès polis. Les particules de  $\text{CaCO}_3$  possèdent une morphologie polyédrique convexe et régulière, tandis que les particules de phénoplastes ont des formes beaucoup plus complexes et légèrement allongées. La dispersion des granulométries des phénoplastes utilisées, qui a été précédemment caractérisée par diffraction laser, peut aussi être observée directement sur ces sections polies. La dispersion granulométrique du  $\text{CaCO}_3$  est beaucoup plus faible, malgré la présence des quelques agrégats. Une structure différente est observée pour le polypropylène chargé talc, qui est liée à la forme lamellaire de ces charges. La structure créée est anisotrope, avec un haut degré d'orientation des lamelles parallèle à la direction d'injection. Cette direction correspond également à l'axe de sollicitation lors des essais de traction. Ainsi, l'essentiel des interfaces talc/polypropylène sont orientées de façon parallèle à la sollicitation. Ce n'est pas le cas pour les charges phénoplastes et  $\text{CaCO}_3$  qui ne sont pas lamellaires.

Une étude quantitative de la morphologie de ces charges a été menée par analyse d'images. Dans un premier temps, la taille des particules a été étudiée. Un diamètre circulaire équivalent a été calculé à partir des images et comparé à celui obtenu par diffraction laser avant incorporation (voir Chapitre III.2.c) (Figure 137, Figure 138 et Figure 139). Des tailles de particules légèrement plus faibles sont mesurées par rapport à la diffraction laser. C'est cependant attendu, ces mesures étant réalisées sur des sections coupées de particules, qui sont nécessairement plus petites que leur surface projetée totale (qui est mesurée par diffraction laser). Les fourchettes de tailles de particules mesurées sur ces sections polies sont globalement en accord avec les données de diffraction laser. Cela tend à montrer que les particules de phénoplastes ne subissent pas de réduction de taille significative durant les étapes de compoundage et de mise en forme, et qu'elles ne sont pas agglomérées.

Le diamètre médian ( $d_{50}$ ) mesuré pour la population de particules de carbonate de calcium sur les sections polies ( $d_{50} = 8,76 \mu\text{m}$ ) est proche de celui mesuré par diffraction laser ( $d_{50} = 6 \mu\text{m}$ ). Cependant, on note la présence de quelques grosses particules, et d'agrégats de taille non mesurée par diffraction laser. Bien qu'ils ne représentent pas une part importante en nombre, ils représentent une fraction surfacique importante (entre 20 et 30%). Leur taille est comprise entre 30 et 70  $\mu\text{m}$ , ce qui est l'ordre de grandeur de la granulométrie des particules de phénoplastes les plus petites, utilisées dans cette étude. La présence d'agrégats peut être due à un malaxage trop peu important durant le compoundage, et la faible affinité entre le carbonate de calcium et la matrice. La granulométrie du talc mesurée par analyse d'images est très différente de celle mesurée par diffraction laser. La taille des particules mesurées par analyse d'images est plus faible que celle mesurée précédemment ( $d_{50} = 17 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 44 \mu\text{m}$ ). Cela peut être un artefact généré par la forme lamellaire des particules. Sur les surfaces polies, seules la longueur et l'épaisseur des lamelles sont exposées, alors qu'en diffraction laser la largeur (qui peut être de l'ordre de grandeur de la longueur) est également analysée. Le diamètre équivalent mesuré par cette dernière technique est donc plus important.

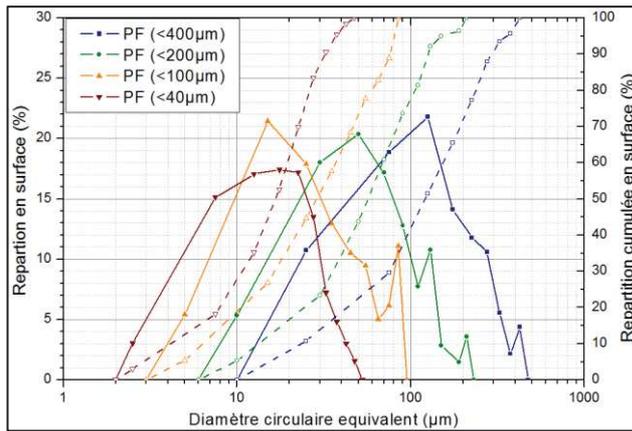


Figure 137 : Répartition exprimée en fraction surfacique des diamètres circulaires équivalents mesurée par analyse d'images de surfaces polies de composites chargés phénoplastes

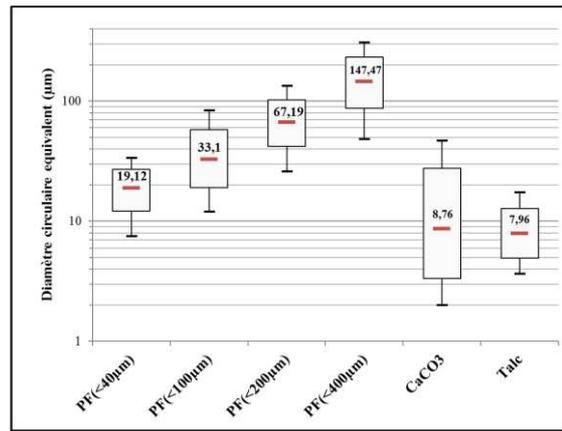


Figure 138 : Dimensions caractéristiques de charges mesurées par analyses d'images sur des surfaces polies (ligne centrale : d<sub>50</sub>, boîte sup./inf. : d<sub>75</sub>/d<sub>25</sub>, limite sup./inf. : d<sub>90</sub>/d<sub>10</sub>)

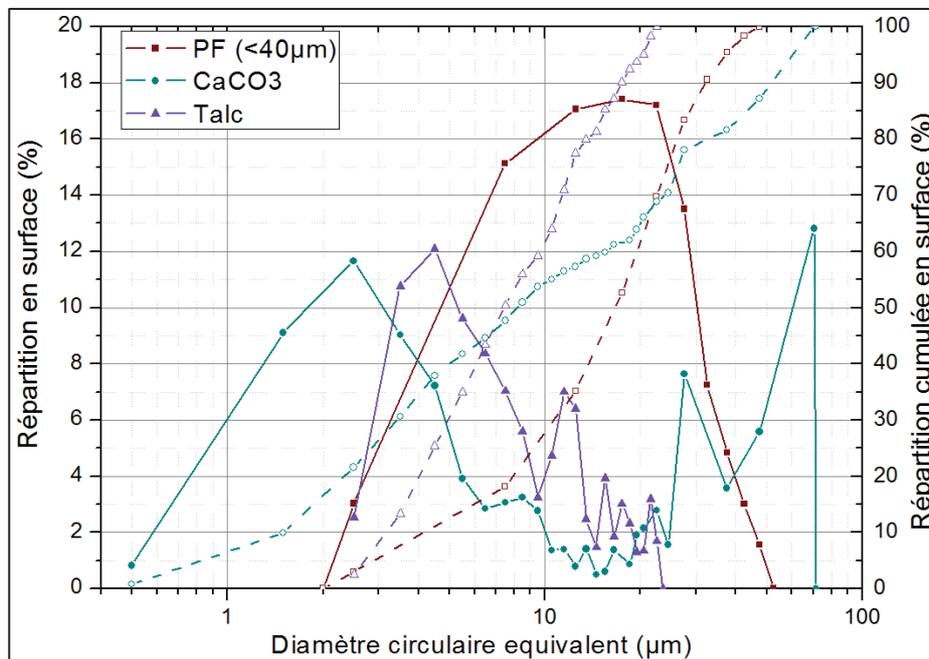


Figure 139 : Répartition exprimée en fraction surfacique des diamètres circulaires équivalents mesurée par analyse d'image de surfaces polies de composites chargés phénoplastes, CaCO3 et talc

En termes de morphologie, ces charges sont différentes à bien des égards. Les phénoplastes et le carbonate de calcium sont particuliers, tandis que le talc est lamellaire. Ces formes différentes se reflètent dans leur facteur d'allongement (Figure 140). Pour les charges phénoplastes, des facteurs d'allongement médian entre 1,74 et 1,53 sont mesurés dans les composites (pour les granulométries tamisées à 100 µm et 200 µm, respectivement). Ces valeurs sont légèrement supérieures à celle mesurées par analyse d'image sur les charges avant leur incorporation (1,5 pour le PF <40 µm, voir Chapitre III.2.c.). Contrairement aux observations précédentes, l'augmentation du facteur d'allongement avec la diminution de la taille des particules n'est pas linéaire pour ces distributions, une discontinuité semble exister entre la granulométrie tamisée à 200 µm et 100 µm. Pour les granulométries tamisées à 400 µm et 200 µm, le facteur médian est compris entre 1,5 et 1,6, tandis qu'il est compris entre 1,70 et 1,75 pour les deux granulométries plus fines. Globalement, les charges phénoplastes ont

des facteurs d'allongement supérieurs au carbonate de calcium. Le talc a une forme beaucoup plus allongée, avec des facteurs d'allongement allant jusqu'à 7.

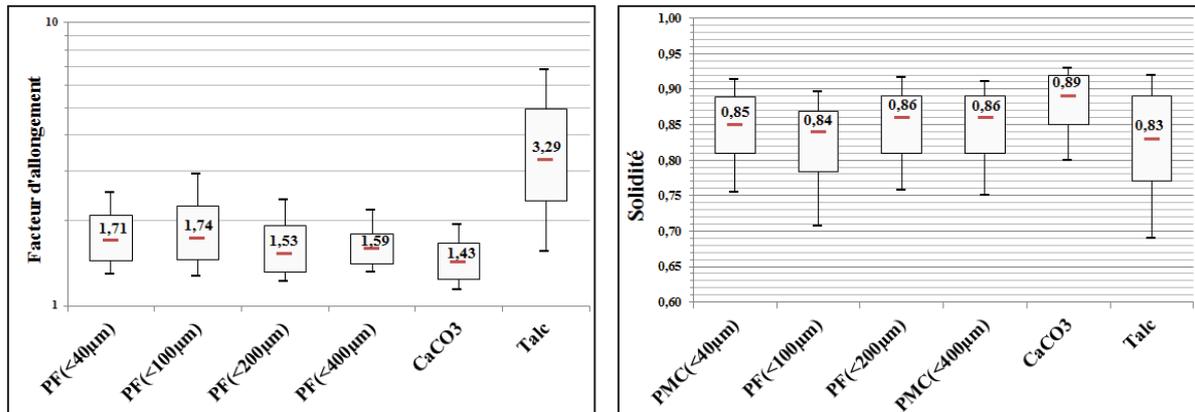


Figure 140 : Facteur d'allongement (gauche) et solidité (droite) de différentes charges mesurées par analyse d'image sur des sections polies de composite

L'irrégularité de la forme d'une particule peut être illustrée par sa solidité, qui correspond au rapport de son aire réelle sur son aire convexe. Par exemple, un cercle ou un cube ont une solidité de 1. La solidité diminue avec l'augmentation de la concavité de la forme de la particule et la présence d'irrégularité de surface. Le carbonate de calcium a la plus grande solidité de toutes les charges considérées. C'est donc la charge la plus sphérique et compacte de l'étude, comme déjà observé sur les images. La solidité médiane des charges phénoplastes est légèrement plus faible. Elles ont toutes des solidités équivalentes, à l'exception des particules issues de la granulométrie tamisée à 100 µm, qui est légèrement plus faible. La distribution de solidité est également plus étalée, ce qui montre que la forme des particules est plus variée. Le talc a une distribution très vaste de solidité, avec des valeurs plus faibles que les autres charges. Pour ces charges lamellaires, la faible solidité vient essentiellement de variation d'épaisseur des lamelles et de leur courbure.

Finalement, l'orientation des particules par rapport à l'axe horizontal des images a été mesurée (Figure 141). Pour les charges phénoplastes et CaCO<sub>3</sub>, bien que de légères préférences d'orientation soient observées, la répartition est globalement isotrope. Pour le talc, 67% des particules sont orientées suivant un angle large de 20°.

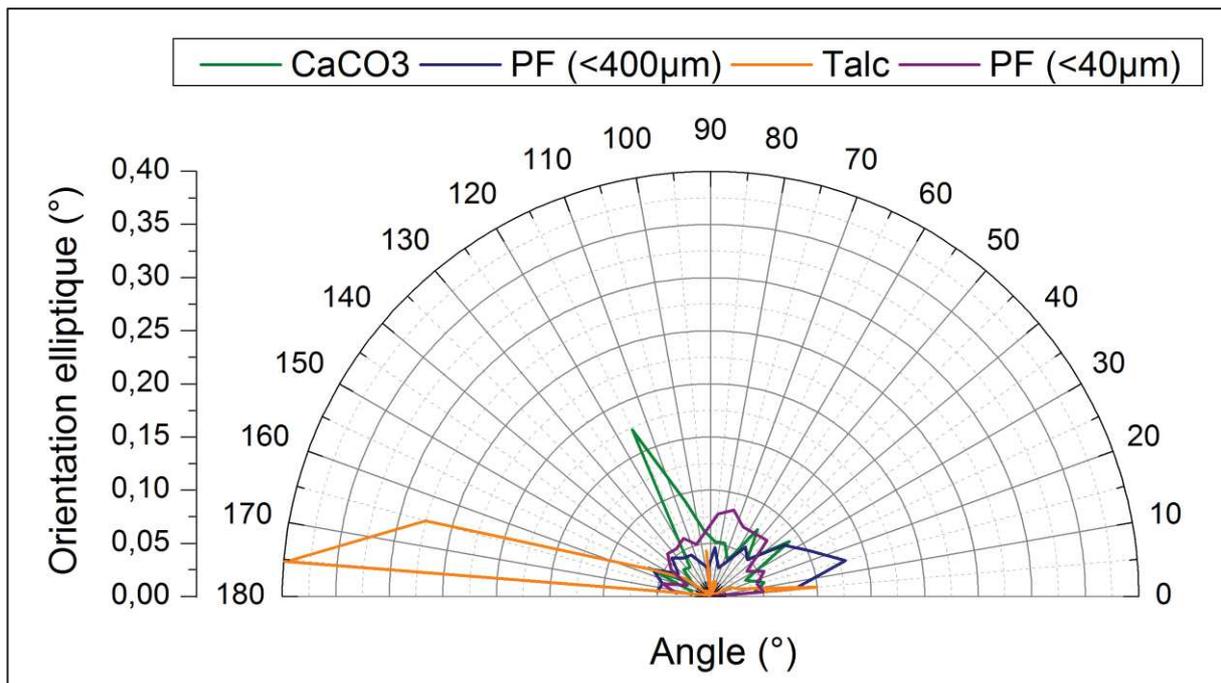


Figure 141 : Orientation des charges (grand axe elliptique) par rapport à l'axe horizontal des images mesurée par analyse d'images sur des surfaces polies de composites

Ainsi, les caractéristiques granulométriques des charges phénoplastes sont essentiellement conservés lors de leur incorporation dans la matrice polypropylène. Une bonne dispersion est obtenue. Ainsi, les caractéristiques mesurées avant incorporation (diamètre médian) seront utilisées dans l'analyse des résultats qui suivent. En termes d'isotropie et d'orientation, bien que les charges phénoplastes possèdent un faible facteur de forme et une légère orientation, elle est négligeable en comparaison avec une vraie charge anisotrope comme le talc.

#### IV.2.ii. Etat de cristallinité de la matrice

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin, ce qui signifie qu'il est composé d'une phase amorphe où les chaînes macromoléculaires sont enchevêtrées de façon aléatoire sans ordre à grande échelle, et d'une phase cristalline où les chaînes sont agencées de façon périodique dans des cristallites. La morphologie cristalline ainsi que le taux global de cristallinité influent sur les propriétés mécaniques (comme la rigidité, etc.). Il est donc important d'évaluer l'état de cristallinité de la matrice polypropylène et l'influence d'incorporation de charge sur celle-ci, afin de pouvoir mieux interpréter les propriétés mécaniques des composites.

Pour le polypropylène pur, un taux de cristallinité de 48 % est mesuré. Pour les composites chargés phénoplastes (à coupe granulométrique supérieure), le taux de cristallinité varie entre 40 % et 50 % (Figure 142a). Le taux de charge et la taille des particules ont un impact clair sur la cristallinité de la matrice.

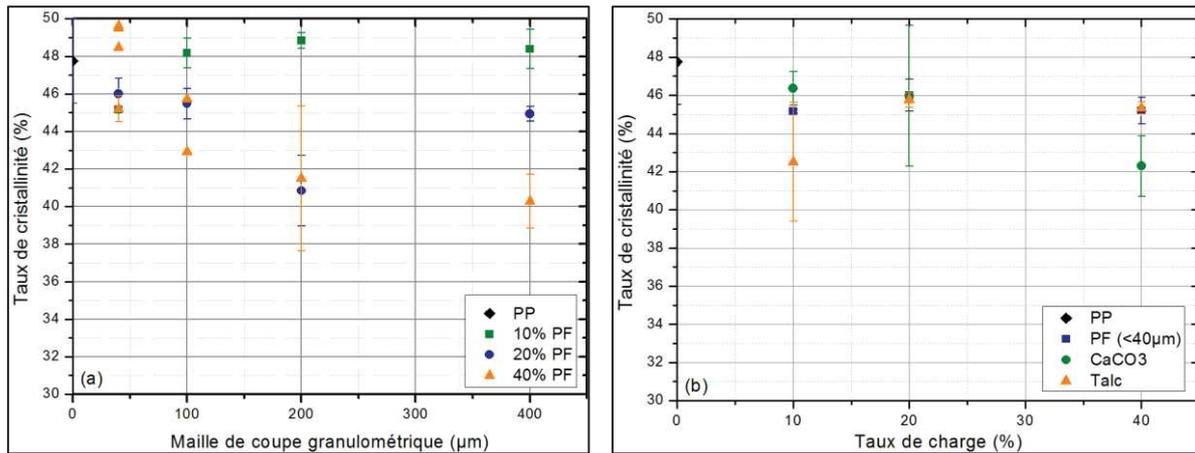


Figure 142 : Crystallinité (mesurée par DSC) de polypropylènes (a) chargés phénoplastes à différents taux massiques et différentes granulométries et (b) chargés à différents taux de phénoplastes (<40 μm), CaCO<sub>3</sub> et talc

A taux de charge faible (10%<sub>m</sub>), la présence de charge phénoplaste modifie faiblement la cristallinité de la matrice. Une légère augmentation peut être observée (inférieure à 1%). Cela peut être dû à la dégradation et à la scission d'une petite fraction des chaînes de polypropylène. Les chaînes plus courtes créées ont une plus grande mobilité, et peuvent passer dans la phase cristalline lors de la cristallisation. Cette dégradation peut être liée aux contraintes de cisaillement supplémentaires induites par la présence de charges lors de l'extrusion.

A taux de charge plus important, une diminution de la cristallinité est observée. Cela peut s'expliquer par la présence plus importante de zones interfaciales dans le composite. Dans ces zones, les mouvements des chaînes polymériques sont restreints par la présence de la surface des charges lors du refroidissement. Elles ne peuvent s'arranger sous forme de cristallites, et restent sous forme amorphe [147]. De façon intéressante, l'effet du taux de charge sur la cristallinité est quasiment inexistant dans le composite avec les charges phénoplastes de plus faible taille (< 40 μm).

Aucune tendance claire du type de charge incorporée (PF, CaCO<sub>3</sub> ou Talc) sur la cristallinité de la matrice n'apparaît (Figure 142b). Toutes les valeurs de cristallinité mesurées sont de l'ordre de 45 %, et varient faiblement avec le taux de charge.

L'effet nucléant des charges incorporées peut être observé sur la température de cristallisation. Elle est plus importante pour tous les composites que pour le PP (Figure 143a). Des tendances générales peuvent clairement être identifiées. En premier lieu, la température de cristallisation augmente avec le taux de charges. Cela peut être dû à l'augmentation de la densité de sites de nucléation avec l'augmentation du taux de charge. La température de cristallisation décroît avec l'augmentation de la taille des charges jusqu'à la granulométrie coupé à 200 μm, où elle se stabilise.

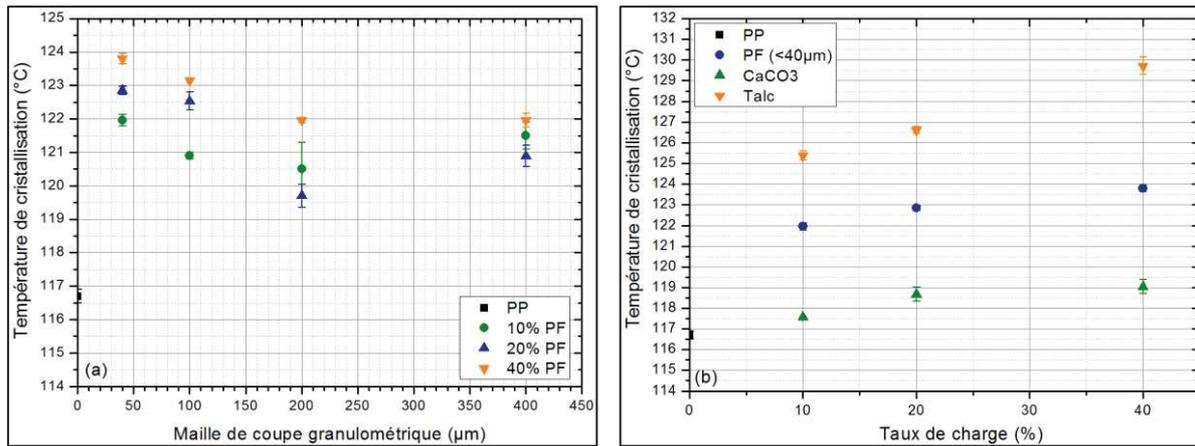
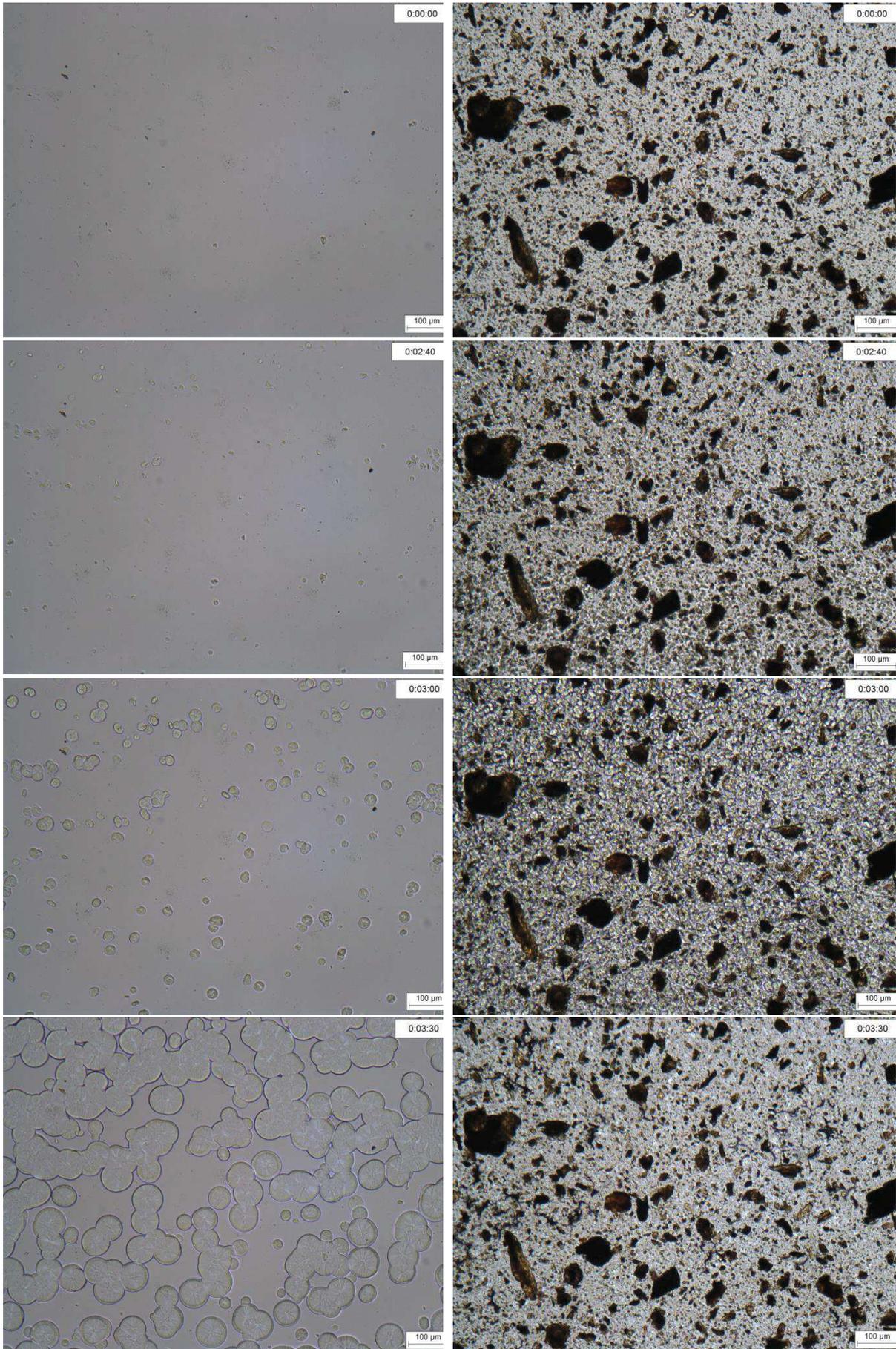


Figure 143 : Température de cristallisation mesurée par DSC de PP (a) chargé phénoplastes (10%, 20% et 40%<sub>m</sub>, et 4 granulométries) et (b) chargé phénoplastes, CaCO<sub>3</sub> ou Talc (10%, 20% et 40%<sub>m</sub>)

Les granulométries les plus faibles ont donc un effet nucléant plus prononcé, jusqu'à une taille donnée. Les granulométries utilisées dans cette étude étant relativement larges, on peut supposer que seule une fraction constituée des particules les plus fines de chaque granulométrie joue le rôle d'agent de nucléation. Cette fraction de fines particules dans les distributions décroît avec l'augmentation du diamètre médian des distributions (ou de la maille de coupe granulométrique), ce qui conduit à une diminution de la température de cristallisation.

Une température de cristallisation plus haute est mesurée pour le polypropylène chargé minéral (Figure 143b). Encore une fois, la température de cristallisation augmente avec le taux de charge. Elle atteint 130°C pour le composite chargé à 40% de talc. Des différences de cristallisation induites par des charges minérales de différentes natures ont déjà été montrées dans la littérature. Elles sont généralement associées à des différences de densité de sites nucléants à la surface des charges [66]. Le talc possède une densité de site par unité de surface supérieure au carbonate de calcium. Il a également été montré que le carbonate de calcium traité avec un agent surfactant organique (acide stérique) a un pouvoir nucléant plus faible que CaCO<sub>3</sub> non traité [66]. La température de cristallisation plus basse des composites chargés phénoplastes peut être expliquée par ce type de phénomène.

La cristallisation du PP et du PP chargé phénoplaste a été observée directement lors d'un refroidissement sous microscope optique (Figure 144). A même température, on observe effectivement une nucléation plus intense en présence de charges. Du fait de la densité de nucléation et du faible espace interparticulaire, la croissance des sphérolites est rapidement stoppée. Ainsi, la cristallisation est beaucoup plus rapide en présence de charge, et les sphérolites sont plus petites et plus nombreuses que dans le PP seul.



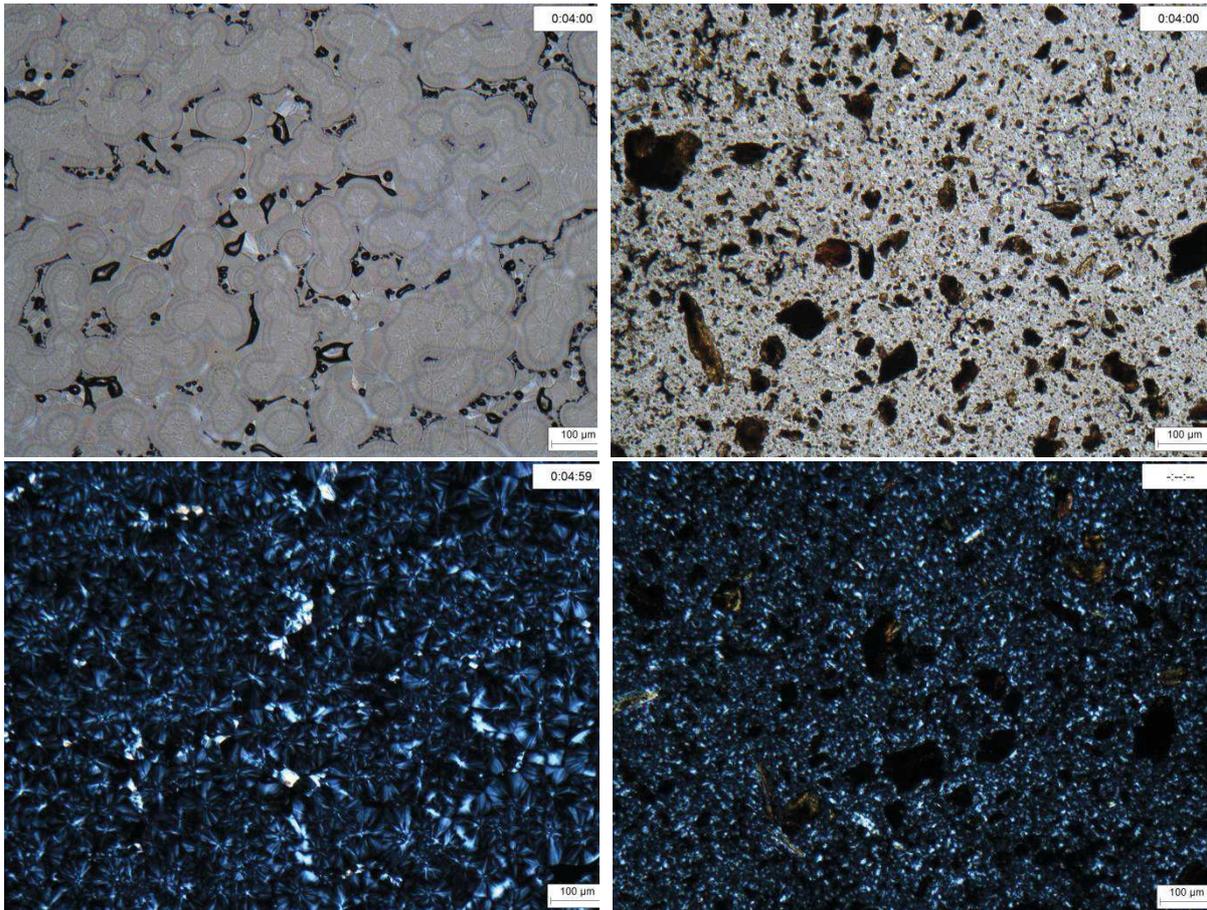


Figure 144 : Observation au microscope optique de recristallisation du PP (gauche) et d'un PP chargé 10% phénoplastes (droite) à différentes températures ( $T_0 = 160\text{ °C}$  ;  $T_{2\text{min}40} = 133\text{ °C}$  ;  $T_{3\text{min}} = 130\text{ °C}$  ;  $T_{3\text{min}30} = 125\text{ °C}$  ;  $T_{4\text{min}} = 120\text{ °C}$ ). Dernière ligne : observation en lumière polarisée de la structure cristallisée finale)

### IV.3. Influence du taux de charge et de la distribution granulométrique

#### IV.3.i. Propriétés en traction et en flexion

L'effet de la taille des particules sur les propriétés quasi statiques des composites a d'abord été étudié avec les quatre granulométries issues de tamisages.

Le polypropylène seul a un comportement en traction élastoplastique avec une forte ductilité. Ainsi, suite à sa striction (entre 15 et 20 % de déformation), son allongement à la rupture peut atteindre 500 %, valeur de déformation non intrinsèque en raison de la forte hétérogénéité des déformations liée à la striction. Son comportement est fortement affecté par l'incorporation de charges phénoplastes. Une réduction de la ductilité et de la contrainte maximale avec le taux de charge est observée (Figure 145). Le comportement du matériau devient quasi-fragile, la rupture du matériau survenant très rapidement après le début de la striction. A 20% de taux de charge, une dépendance de certaines propriétés en traction à la taille des particules peut être remarquée, mais elle n'est cependant pas proportionnelle. C'est le cas pour la contrainte maximale par exemple. Des valeurs similaires sont obtenues pour les granulométries tamisées à 40  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  d'une part, et à 200  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$  d'autre part.

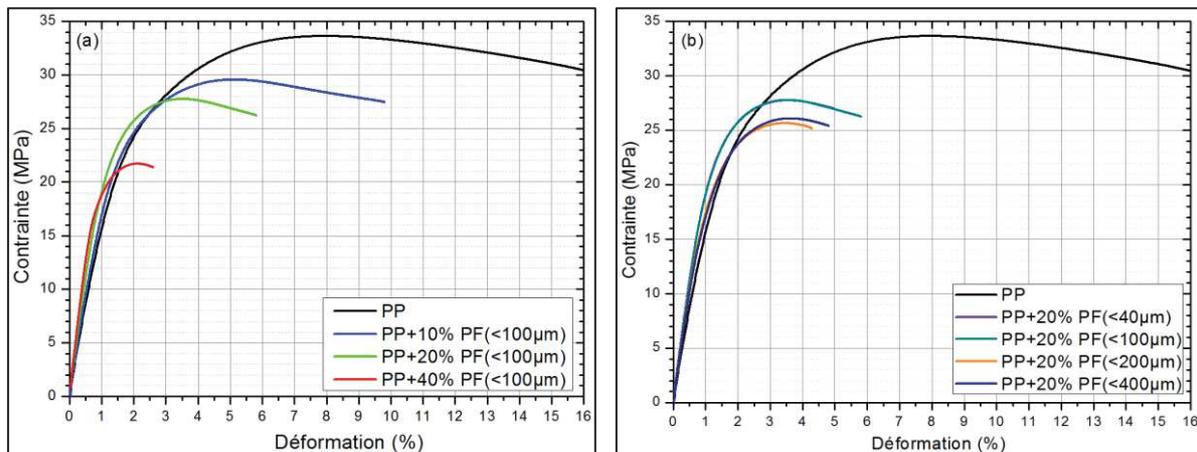


Figure 145 : Courbes d'essais de traction sur composites à matrice polypropylène (a) chargés à 10%, 20% et 40%<sub>m</sub> phénoplastes (granulométrie tamisée à 100  $\mu\text{m}$ ) et (b) chargés à 20%<sub>m</sub> de phénoplastes avec 4 granulométries

Une augmentation du module d'Young est observée avec l'augmentation du taux de charge de phénoplaste (Figure 146). Ce type de comportement est attendu, le phénoplaste ayant un module plus élevé que la matrice (7,8 GPa). De façon intéressante, et contrairement à certains modèles proposés pour les polymères chargés de particules rigides, la relation entre le module et la fraction volumique est quasiment linéaire sur l'intervalle étudié.

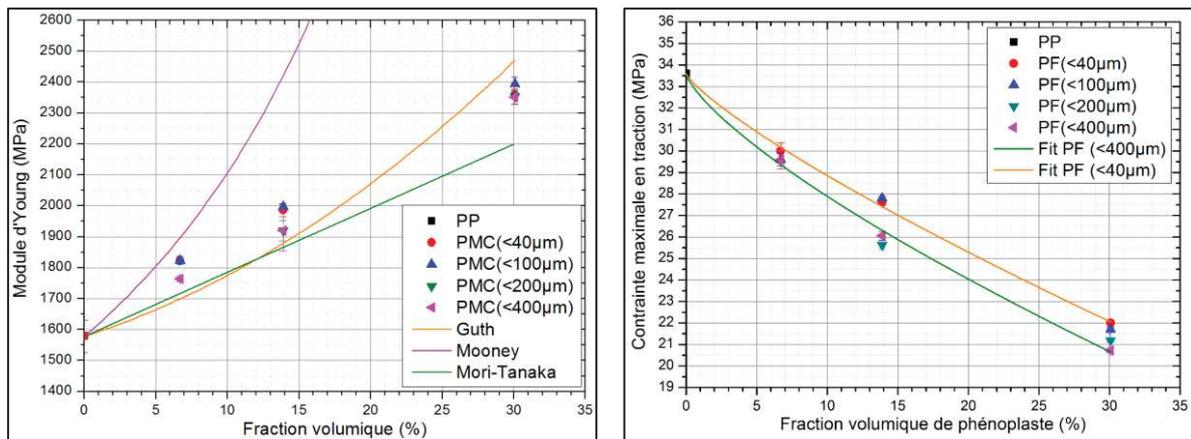


Figure 146 : Module d'Young (gauche) et contrainte maximale en traction (droite) de composites à matrice polypropylène chargés phénoplastes

Des modules très proches sont obtenus pour toutes les granulométries. A 7%<sub>v</sub> et 14%<sub>v</sub> de charge, une discontinuité existe cependant, les valeurs pour les granulométries inférieures à 100 µm et 40 µm étant supérieures aux deux autres granulométries. A 30%<sub>v</sub> de charge, les valeurs de module se rejoignent pour tous les composites. Ces résultats sont relativement étonnants : il est généralement admis que la taille des charges particulières n'a pas d'influence notable sur le module de composite à matrice particulaire (pour des charges de taille micrométrique du moins). L'explication ne semble pas venir de la modification de la cristallinité de la matrice, une discontinuité de cristallinité en fonction de la taille des charges n'étant pas observée. Une telle discontinuité est cependant observée dans les facteurs d'allongements des particules, les deux granulométries les plus petites possédant un facteur d'allongement supérieur aux deux autres. Ce paramètre est connu pour fortement influencer la rigidité des composites, les charges fibrillaire ou aciculaire étant beaucoup plus renforçantes que les charges sphériques. À la vue du faible écart de facteur d'allongement entre les granulométries considérées, l'effet paraît cependant très important.

La plupart des modèles traditionnellement utilisés pour modéliser le module d'Young de polymères chargés de particules ne permettent pas de rendre compte fidèlement de la rigidification apportée par les charges phénoplastes à la matrice polypropylène. Le modèle de Mooney (Équation 61), normalement adapté pour les charges minérales rigides [70], prédit des modules trop élevés. Le modèle de Mori-Tanaka pour des particules sphériques, qui prend en compte les propriétés élastiques de la matrice ( $E = 1578 \text{ MPa}$ ,  $\nu = 0,37$ ) et de la charge ( $E = 7800 \text{ MPa}$ ,  $\nu = 0,44$ ), prédit bien une augmentation du module quasi-linéaire sur l'intervalle considéré, mais fournit une prédiction inférieure aux valeurs mesurées. Cela peut être dû à la forme des particules, qui n'est pas complètement sphérique, ou au module des charges phénoplastes, qui peuvent être différent du matériau composite initial. Finalement, le modèle de Guth donne une tendance intermédiaire aux deux modèles précédents, plus proche des valeurs expérimentales, quoique non linéaire. Ce modèle prend en compte un facteur de forme des particules (Équation 62). Il est égal à 1,4 dans la modélisation réalisée, ce qui est proche de la valeur mesurée.

Équation 61 
$$E_C = E_M \exp \frac{2.5 \Phi}{1-S\Phi}$$

Équation 62 
$$E_C = E_M (1 + 0.67p\Phi + 1.62p^2\Phi^2)$$

Avec  $E_C$  le module du composite,  $E_M$  le module de la matrice ( $E_M = 1578$  MPa),  $\Phi$  la fraction volumique de charge,  $S$  le facteur de compacité (1,35),  $p$  le facteur de forme.

Une diminution de la contrainte maximale en traction est observée avec l'augmentation du taux de charge phénoplastes dans les composites (Figure 146). Ce type de comportement est généralement observé dans les composites particuliers possédant une faible adhésion interfaciale [72]. Comme pour le module d'Young, une contrainte maximale similaire pour toutes les granulométries est observée à faible taux de charge. A plus fort taux de charges, une différenciation en deux groupes de granulométrie est à nouveau observée. Cela confirme l'observation précédente, la variation monotone de taille de particules seule n'est pas suffisante pour expliquer les variations discontinues de propriétés mécaniques en traction de ces composites. Le facteur d'allongement plus élevé des deux granulométries les plus fines peut à nouveau fournir une explication.

Équation 63 
$$\sigma_C = \sigma_M (1 - a \Phi^b)$$

Avec  $\sigma_C$  la contrainte maximale du composite,  $\sigma_M$  la contrainte maximale de la matrice,  $a$  un paramètre lié à l'adhésion interfaciale, et  $b$  un paramètre adimensionnel lié au mode de fraction

Une loi de puissance est généralement utilisée pour décrire la relation entre la contrainte maximale et le taux de charge dans les composites particuliers (Équation 63) [72]. Deux jeux de paramètres permettent de modéliser de façon satisfaisante les contraintes maximales des granulométries les plus fines et grossières. De façon intéressante, le paramètre  $a$ , qui est généralement associé à l'adhésion interfaciale dans le composite, vaut 1,21 quand cette adhésion est nulle (ou très faible), et décroît avec l'augmentation de l'adhésion. Les valeurs obtenues pour ces systèmes sont de 0,91 pour les granulométries tamisées à 40  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  et de 0,94 pour celles tamisées à 200  $\mu\text{m}$  et 400  $\mu\text{m}$ . Cela semble indiquer un certain degré d'adhésion.

Le comportement en traction des composites chargés phénoplastes a été comparé aux composites chargés talc et  $\text{CaCO}_3$  (Figure 147). L'incorporation de talc conduit à une diminution de la ductilité aussi importante que pour la charge phénoplaste. En revanche, la contrainte maximale atteinte n'est pas diminuée par rapport au PP, elle est même légèrement augmentée. L'incorporation de carbonate de calcium conduit à une diminution de la contrainte maximale, en revanche la ductilité est moins diminuée qu'avec les autres charges. Quoique présentant un phénomène de striction prononcé, l'allongement à rupture reste cependant très inférieur à celui du PP pur.

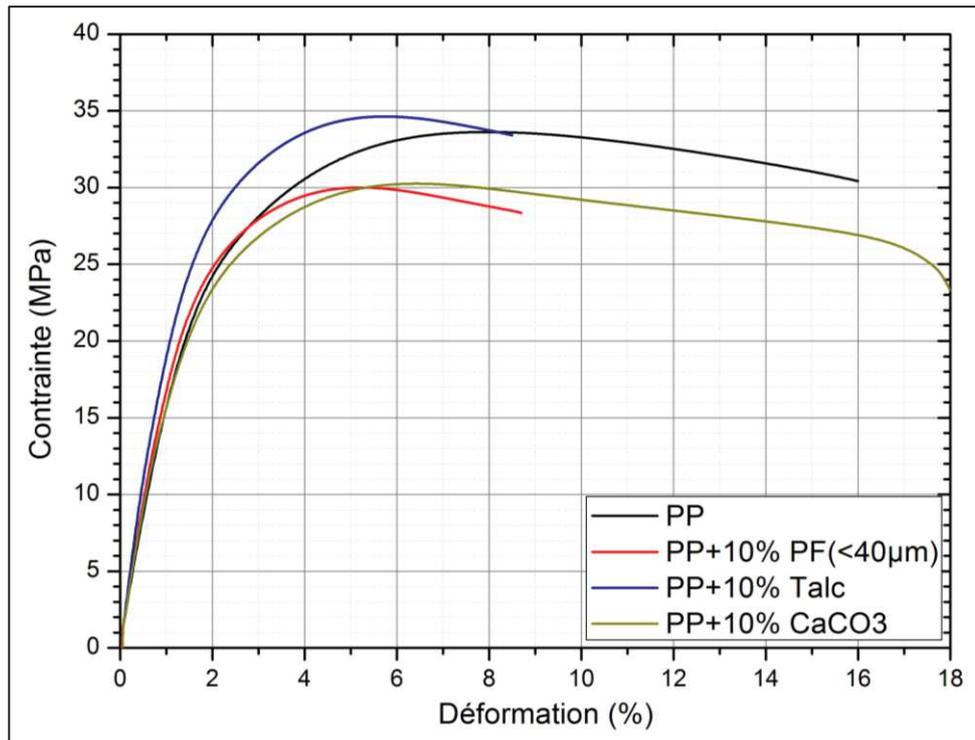


Figure 147 : Courbe de traction de composites à matrice polypropylène chargés phénoplastes,  $\text{CaCO}_3$  et talc

En termes de module d'Young, une augmentation comparable avec le taux de charge est observée entre les phénoplastes et le carbonate de calcium (Figure 148). C'est particulièrement vrai au faible taux de charge. Aux plus hauts taux de charge ( $>15\%_v$ ), le carbonate fournit un renforcement supérieur. On voit donc qu'aux faibles taux de charge ( $<10\%_v$ ), la nature, la morphologie et les propriétés mécaniques différentes de ces deux charges rigides n'affectent que faiblement la rigidité du composite, le principal paramètre étant le taux de charge. Cela montre encore une fois que la charge phénoplaste peut être considérée comme infiniment plus rigide que la matrice. A plus haut taux de charge, la rigidité très supérieure du carbonate ( $E_{\text{CaCO}_3} \approx 80 \text{ GPa}$ ) pourrait expliquer un renforcement supérieur, malgré l'allongement plus faible de ses particules. L'incorporation de talc conduit à un renforcement bien supérieur de la matrice en comparaison des deux autres charges. Cela peut s'expliquer par le facteur d'allongement important de ces particules et par leur haut degré d'orientation dans le sens de la sollicitation.

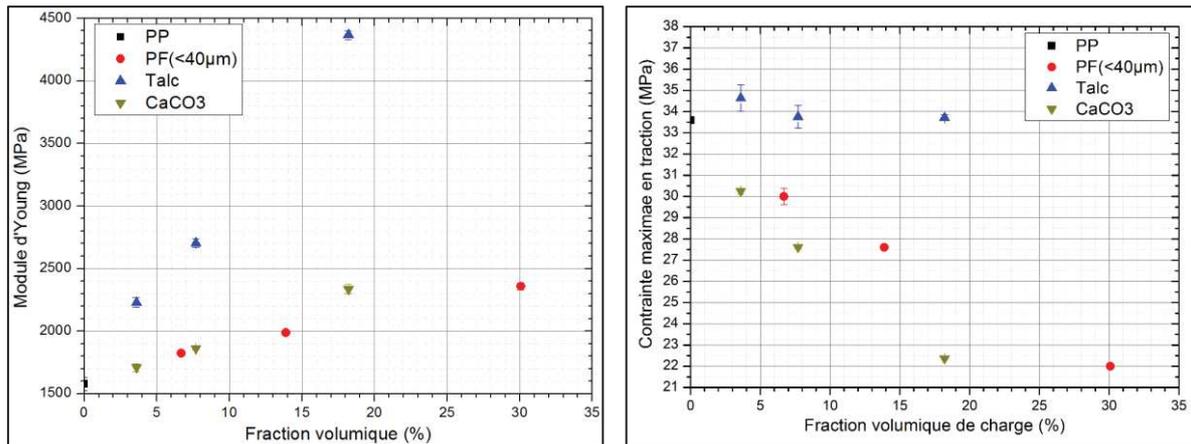


Figure 148 : Module d'Young (gauche) et contrainte maximale en traction (droite) de composites à matrice polypropylène chargés phénoplastes, carbonate de calcium et talc

L'incorporation de ces charges à différents effets sur la contrainte maximale en traction (Figure 148). Pour le talc, un léger renforcement est observé aux faibles taux de charge. Pour des chargements plus élevés, la contrainte maximale du polypropylène n'est pas modifiée. Les particules étant alignées dans le sens de la sollicitation, la décohésion est très faible et se produit essentiellement à leur extrémité, conduisant à un faible volume de cavitation.

Pour le carbonate de calcium, la contrainte maximale diminue avec le taux de charge. Des valeurs plus faibles sont obtenues par rapport aux charges phénoplastes, malgré leur plus faible taille. De toute évidence, et comme déjà mis en avant, la taille ne joue pas un rôle prépondérant dans l'intervalle granulométrique considéré. Il a déjà été montré que la cristallinité de la matrice ne variait pas de façon significative ou systématique pour ces composites. Une bonne dispersion de ces deux charges a également été observée. Il a déjà été montré que ces deux types de charges avaient des surfaces spécifiques très différentes. Pour évaluer l'effet de ce paramètre, la comparaison des contraintes maximales doit être réalisée en fonction du taux de charges massiques (ce qui permet de comparer directement la quantité d'interface introduite dans le composite). A iso-taux de charge massique, les composites chargés avec du carbonate de calcium ont une contrainte maximale égale ou légèrement supérieure à ceux d'une charge phénoplaste tamisée à 40 µm, malgré la surface spécifique quasiment 3 fois supérieure de cette dernière. Le résultat inverse serait attendu, une plus grande surface spécifique permettant une plus grande zone de contact interfaciale entre la charge et la matrice, et une meilleure adhésion (même de type faible).

A ce stade de la comparaison entre les charges phénoplastes et CaCO<sub>3</sub>, il a déjà été noté que la morphologie des particules jouait un rôle prépondérant sur la contrainte maximale en traction des composites, en particulier leur facteur d'allongement. Ce dernier peut éventuellement expliquer ce résultat, le facteur d'allongement du CaCO<sub>3</sub> étant plus faible que celui des phénoplastes. L'irrégularité de forme va également dans ce sens, les particules de CaCO<sub>3</sub> étant beaucoup plus régulières et convexes que les PF. Les irrégularités peuvent constituer des points

d'ancrage mécaniques à la matrice à une échelle microscopique, retardant la décohésion et la cavitation.

Ce dernier point est donc lié à l'adhésion charge/matrice. Outre les aspects d'accroche mécanique, l'adhésion est principalement liée aux liaisons de types physiques ou chimiques qui peuvent se créer entre les fonctions de surface des charges et de la matrice à l'interface. Dans les systèmes considérés, ces liaisons sont supposées être d'énergie très faible, le polypropylène étant un polymère apolaire, avec une faible énergie de surface ( $\gamma_{PP} = 33,4 \text{ mJ/m}^2$  [61]). Le carbonate de calcium est en revanche une charge très polaire ( $\gamma_{CaCO_3}^p = 153,4 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_{CaCO_3}^d = 207,9 \text{ mJ/m}^2$  [61]). L'énergie de surface des phénoplastes est plus proche de celle du polypropylène, avec une composante dispersive importante ( $\gamma_{PMC}^d = 31,6 \text{ mJ/m}^2$ ,  $\gamma_{PMC} = 42,8 \text{ mJ/m}^2$  [148]). Ces questions d'adhésion physico-chimique entre charge et matrice seront reprises et approfondies dans le chapitre V.

Les améliorations possibles des propriétés mécaniques des composites via le contrôle de la dispersion et de la compacité des granulométries a également été évaluée. En traction, les différences de rigidité ou de contrainte maximale entre un composite incorporant une charge à faible dispersion granulométrique C ( $d_{50} = 113 \mu\text{m}$  et fraction d'étalement entre 80 et 125  $\mu\text{m}$ ) et E ( $d_{50} = 217 \mu\text{m}$  et fraction d'étalement entre 160 et 200  $\mu\text{m}$ ) ou avec un plus grand étalement (0,25B+0,5C+0,25D et fraction d'étalement entre 40 et 160  $\mu\text{m}$  ou 0,3A+0,7E et fraction d'étalement entre 0 et 200  $\mu\text{m}$ ) sont minimales (Figure 149).

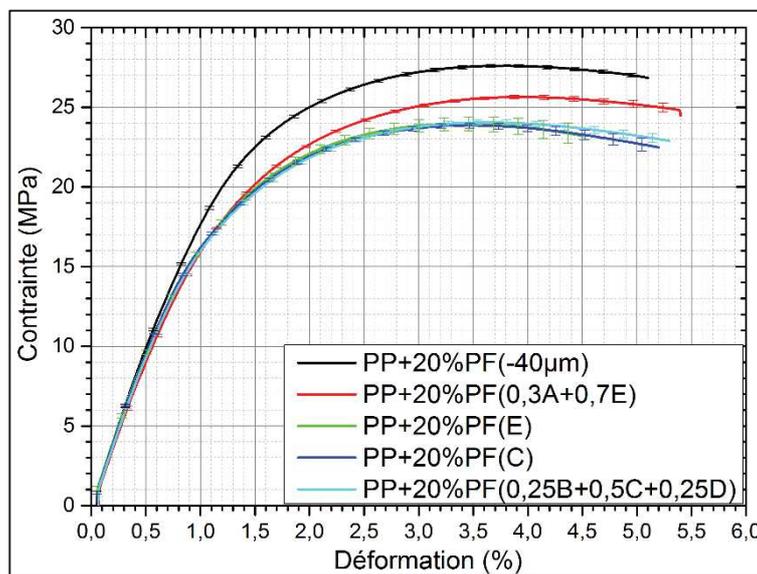
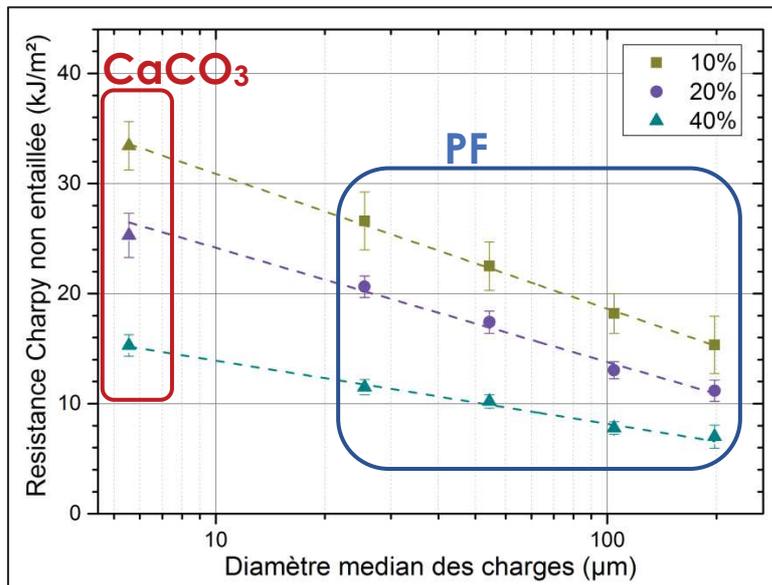


Figure 149 : Courbe contrainte-déformation en traction de polypropylène chargé à 20% phénoplastes avec différentes granulométries

### IV.3.ii. Propriétés aux chocs

Les propriétés à l'impact des composites ont été évaluées par des essais normalisés de choc Charpy. Des essais sur éprouvettes entaillées et non entaillées ont été réalisés, pour mesurer les énergies d'initiation et de propagation de fissure.

L'énergie de rupture mesurée  $a_{cu}$  d'éprouvette non entaillée de polypropylène est de  $92 \pm 12$  kJ/m<sup>2</sup>. L'addition de charges, quelle que soit leur nature ou le taux, conduit à une diminution de la résilience (Figure 150).



Équation 64  $a_{cu} = a - b \times \ln(d)$

Taux de charge	a	b
10%	43	5,3
20%	34	4,5
40%	19,7	2,5

Tableau 21 : Paramètres utilisés pour modéliser la résilience Charpy non entaillée de composite en fonction du diamètre médian des charges

Figure 150 : Résilience Charpy non entaillée de composites chargés CaCO<sub>3</sub> et phénoplastes en fonction du diamètre médian des charges (à 10%, 20% et 40% massique de charge)

Une diminution de la résilience Charpy est mesurée avec l'augmentation du taux de charge, pour tous les types de charges et toutes les granulométries. Contrairement aux essais de traction, l'effet de la granulométrie de la charge sur la résilience est très net. Une diminution de la taille des charges est associée à une augmentation de la résilience. Par exemple, à 10%<sub>m</sub> de charge, la résistance à l'impact du composite incorporant des charges phénoplastes avec un diamètre médian de 24 µm est supérieure de 74% à celles avec un  $d_{50} = 188$  µm. L'effet est moins prononcé à 40%<sub>m</sub> de charges. Des résiliences plus importantes sont mesurées pour les composites chargés avec du carbonate de calcium. Cela peut être directement relié à la taille plus fine de particules.

Il est possible de modéliser la résilience des composites en fonction du diamètre médian des charges avec une loi simple (Équation 64 et Tableau 21). De façon intéressante, les résiliences mesurées pour les composites chargés CaCO<sub>3</sub> sont modélisées par la même équation permettant de rendre compte des données des composites chargés phénoplastes. Cela tend à montrer que pour ces charges rigides, le principal paramètre influant sur la résistance au choc est la taille. La nature, les propriétés mécaniques ou la morphologie ne jouerait qu'un rôle secondaire. Ce modèle empirique est cependant critiquable à bien des égards, à la fois physique et mathématique. D'une part, il se base sur le taux de charge massique de ces différentes charges, ce qui se justifie difficilement. D'autre part, il est difficilement extrapolable sur des gammes plus larges de tailles. Il possède une asymptote en zéro, alors que l'on pourrait s'attendre à ce qu'il tende vers la résilience de la matrice pour de faible taille de charges. Pour des tailles de charges importantes (> 1000µm), l'équation n'est pas asymptotique, des valeurs de résilience négatives sont prédites.

La résilience des composites chargés talc n'est pas représentée sur la Figure 150. En effet, il est délicat de définir une taille de particules unique pour ces charges lamellaires. Des résiliences supérieures sont mesurées pour ces composites ( $43 \pm 2$  kJ/m<sup>2</sup> pour 10%<sub>m</sub>,  $28 \pm 3$  kJ/m<sup>2</sup> pour 20%<sub>m</sub>,  $17,1 \pm 0,5$  kJ/m<sup>2</sup> pour 40%<sub>m</sub>). Cela peut être attribué à la morphologie particulière de ces composites, avec les charges lamellaires orientées perpendiculairement à la sollicitation.

Les résiliences mesurées correspondent aux énergies d'initiation et de propagation de fissures dans les composites suite au choc. Afin de dissocier ces deux phénomènes et de mieux comprendre l'effet de l'incorporation des différentes charges sur la résilience du polypropylène, des essais sur éprouvettes entaillées ont été réalisés.

La résilience entaillée du PP seul est beaucoup plus faible que celle non entaillée (Figure 151). Sa sensibilité à l'entaille, et de façon plus générale à la présence de défauts, est donc très grande. L'introduction de charges se traduit par une diminution de la résilience. Dans le cas des charges phénoplastes, une sensibilité à la taille des particules est à nouveau observée, la granulométrie la plus grossière conduisant à une énergie de rupture plus faible. Le talc induit également une diminution de la résilience, de façon indépendante du taux de chargement.

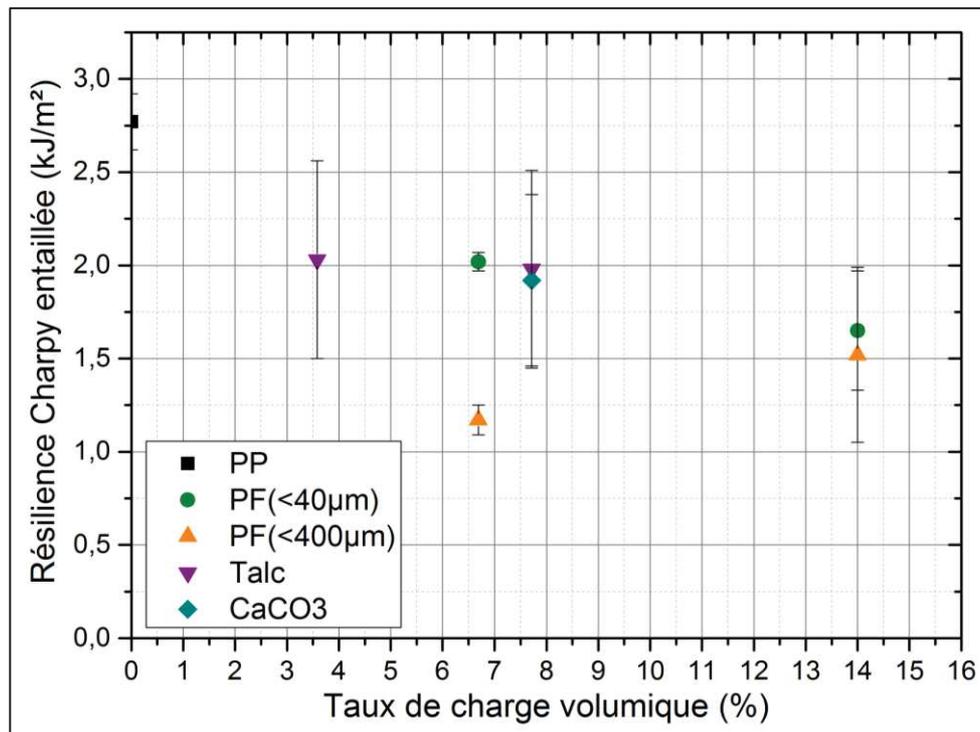


Figure 151 : Résilience Charpy entaillée de composites à matrice PP chargés phénoplaste, talc et carbonate de calcium

Afin de vérifier la décomposition entre amorçage et propagation de la fissure, des essais sur des éprouvettes avec différentes profondeurs d'entailles ont été réalisées (1, 2 et 3 mm) (Figure 152). Dans le cas du PP, l'énergie de rupture est proportionnelle à la section d'éprouvette restante. Cela montre que l'énergie mesurée correspond essentiellement à une énergie de propagation, qui est très faible en comparaison avec l'énergie d'amorçage. La linéarité n'est pas complètement

vérifiée dans le cas d'un composite chargé à 20%. Une contribution de l'amorçage est donc probablement mesurée, liée à la présence de charges.

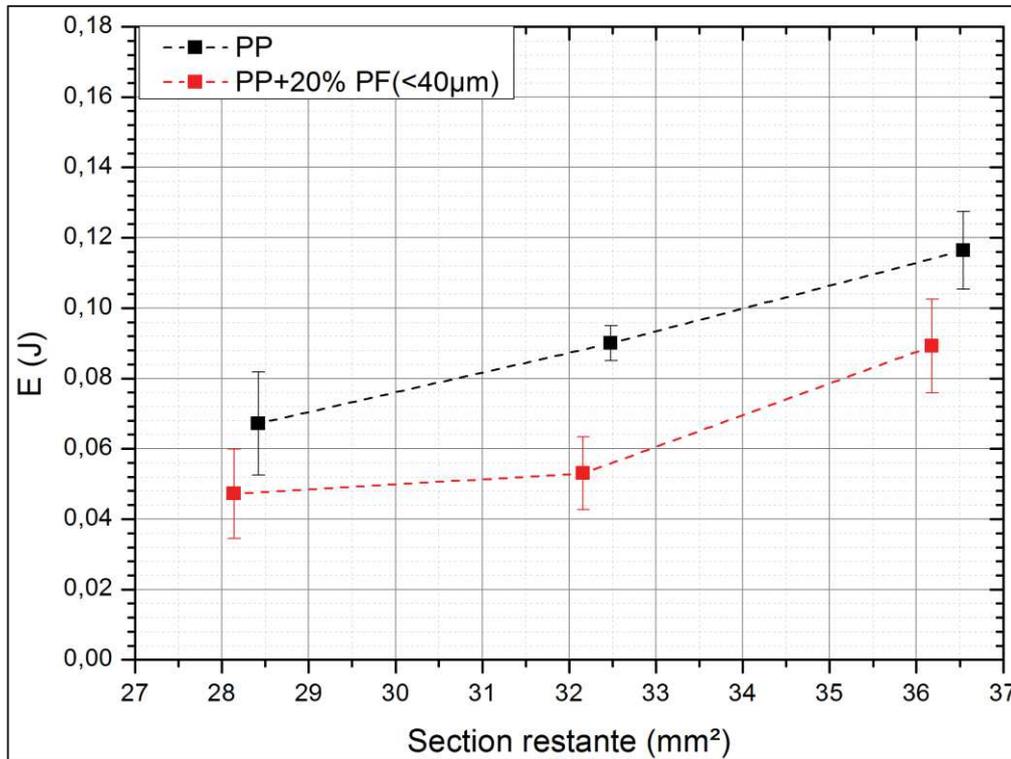


Figure 152 : Energie de rupture Charpy d'éprouvettes entaillées (PP et PP+20%PF(<40µm)) en fonction de la section restante

### IV.3.iii. Phénoménologie d'endommagement

Les résultats d'essais mécaniques ont permis d'évaluer l'effet de l'incorporation de charges phénoplastes sur une matrice polypropylène. Plusieurs points intéressants apparaissent. D'une part, la diminution de la résistance des composites par rapport au polypropylène seul semble indiquer une faible adhésion interfaciale entre la charge et la matrice. D'autre part, les essais précédents témoignent de l'effet de la morphologie des charges, en particulier leur taille, qui est plus sensible pour des essais au choc que pour des essais de traction et flexion. La principale différence entre ces deux types d'essais est la vitesse de sollicitation du matériau, qui est plus importante dans le premier. Ces deux points sont approfondis dans cette partie, afin de mieux comprendre la phénoménologie d'endommagement des composites chargés de particules de phénoplastes.

Une façon simple d'évaluer l'adhésion charge/matrice est d'observer l'interface après une sollicitation mécanique, par exemple en traction. Ce type d'observation a été réalisé sur des faciès de rupture d'éprouvette de traction (Figure 153).

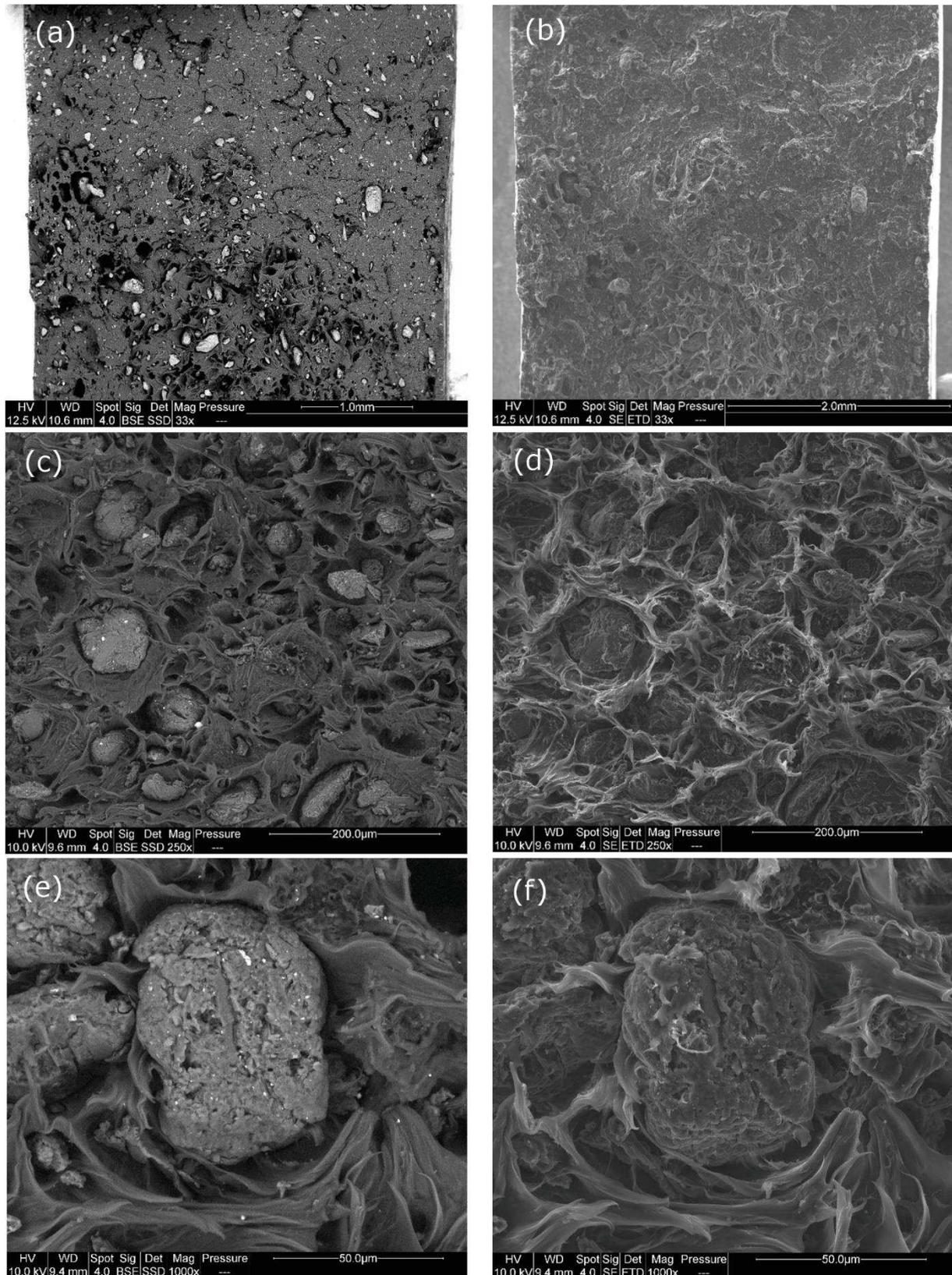


Figure 153 : Image MEBE d'un faciès de rupture d'éprouvette de traction de composite (a) et (b) : PP + 10%PF(<math>< 100 \mu\text{m}</math>) ; (c), (d), (e) et (f) : PP + 20%PF(<math>< 40 \mu\text{m}</math>)

Deux zones distinctes peuvent être observées sur les surfaces de rupture : une zone restreinte avec de fortes déformations localisées de la matrice, avec la formation

de cavités, où la rupture a probablement été initiée, et une zone plus étendue où la matrice semble peu déformée. La rupture dans cette zone semble de nature fragile.

Dans la zone de striction, il ne subsiste plus d'adhésion entre la matrice et la charge. Cela suggère qu'une décohésion complète a lieu lors de l'essai, ou que l'adhésion est très faible. Cette décohésion donne lieu à la formation de cavités autour des charges, et à une réduction de la section effective de matrice supportant le chargement. De fait, la contrainte maximale du polypropylène est atteinte localement plus rapidement, conduisant à une striction locale et des niveaux de déformations de la matrice très importants (observable sur les clichés). Cela résulte en une réduction de la contrainte maximale macroscopique observée à l'échelle de l'éprouvette lors de l'essai de traction, ainsi qu'à une rupture prématurée de celle-ci. Expérimentalement, il apparaît que le principal paramètre jouant sur la diminution de la contrainte maximale est le taux de charge, qui est proportionnel à la réduction de section effective pour des particules de morphologie similaire.

On pourrait s'attendre à ce que l'inhomogénéité de répartition des contraintes dans la matrice, qui conduit à des niveaux de déformation locale très importants et à la rupture prématurée du matériau, soit fortement influencée par la microstructure du matériau. Par exemple, la granulométrie de la charge, qui conditionne la distance inter-particulaire, et également la section effective de matrice, devrait avoir un impact fort sur le niveau de contrainte max macroscopique. Cela ne semble pas être vérifié expérimentalement pour les charges phénoplastes (ou faiblement).

L'examen post-essai du matériau permet de déduire un certain nombre d'éléments sur l'état structurel et les mécanismes de déformations et d'endommagement sous sollicitation. Afin d'approfondir la compréhension de la phénoménologie de déformation du matériau au cours d'un essai de traction, une étude *in situ* a été réalisée sous MEBE pour pouvoir observer les phénomènes précédemment décrits de décohésion et de cavitation (Figure 154).

En début d'essai, un palier de contrainte est observé, qui correspond essentiellement au recalage des jeux de la platine de traction. Une fois ce palier dépassé, une courbe conventionnelle d'essai de traction est obtenue. La contrainte est calculée à partir de la force dans la section entaillée de l'éprouvette (6x4 mm).

Durant le régime de déformation élastique du matériau, aucune modification structurelle importante n'est décelable. A partir de 70 secondes d'essai, la contrainte atteint son maximum. Simultanément, des cavités commencent à s'ouvrir. Elles sont essentiellement liées à des décohésions entre matrice et charge, au contact de l'hémisphère nord ou sud de ces dernières. Certaines cavités ne semblent, cependant, pas liées à des décohésions (partie supérieure droite des images). Une forte augmentation du volume poreux s'amorce, liée à la croissance des cavités, et se traduit par une diminution de la contrainte (105 secondes). Cette croissance conduit à une coalescence des cavités dans la zone de plus faible section (115 secondes), et ultimement à la rupture.

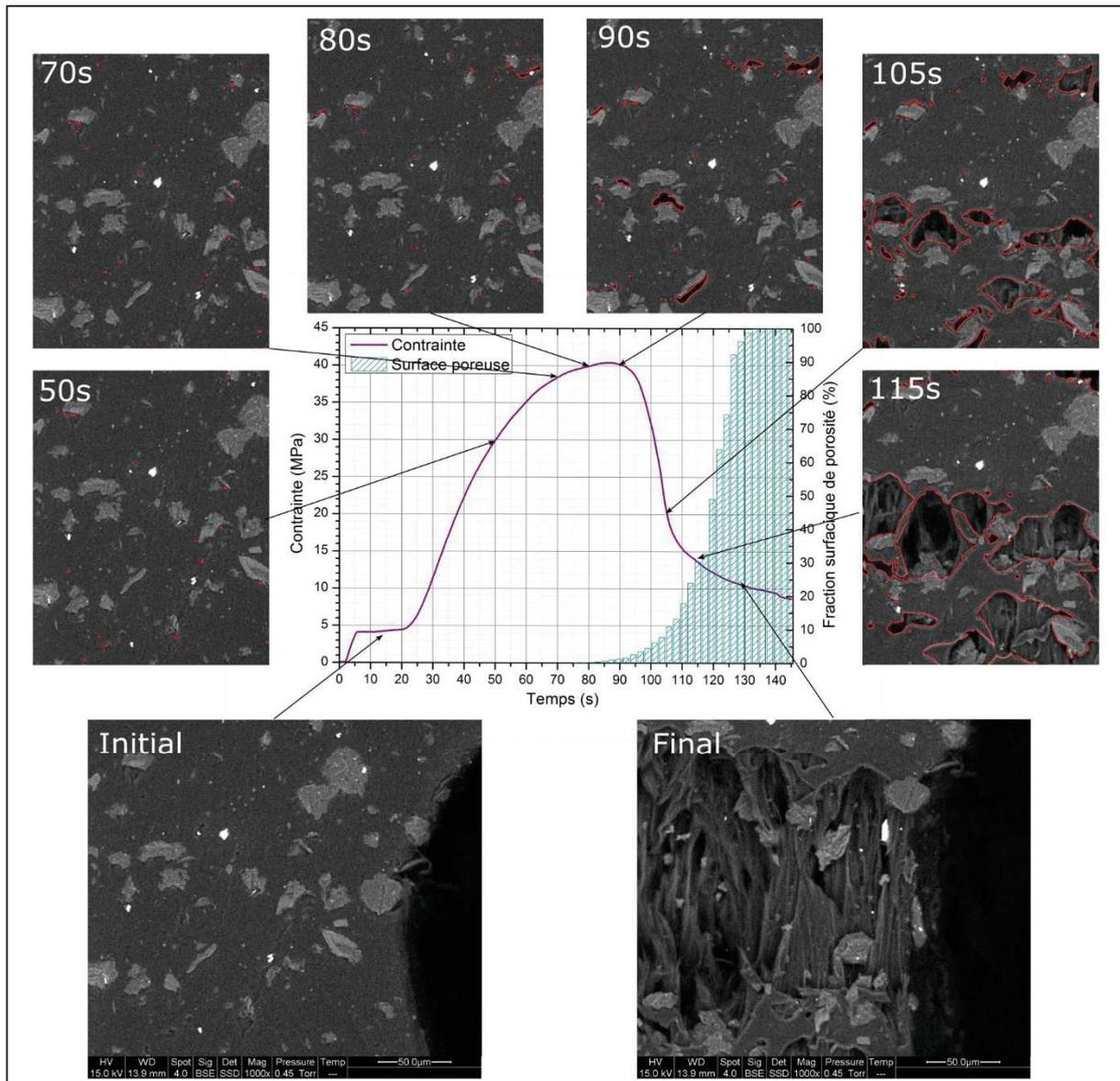


Figure 154 : Courbe de traction sur composite matrice polypropylène chargé à 20% de phénoplaste (<40µm), avec observation MEBE du bord d'entaille. La fraction de pores à la surface de l'éprouvette est mesurée par analyse d'image

L'endommagement dans le matériau et sa rupture prématurée semblent donc principalement dû à des phénomènes de décohésion interfaciale suivie de cavitation. Le début de la striction du composite est lié à l'apparition et la croissance rapide de celle-ci. Cette analyse nous montre donc qu'un problème important réside dans la faible adhésion entre la charge et la matrice. Il ne permet cependant pas de quantifier complètement la porosité (il s'agit d'une analyse de surface). De plus, il n'explique pas les résultats précédents concernant l'effet de la vitesse de sollicitation sur le comportement du matériau.

Des essais de traction à différentes vitesses de déformations ont été réalisés sur la matrice et un composite chargé phénoplaste à 20%<sub>m</sub>. Les déformations planes longitudinales et transverses ont été mesurées par méthode optique de corrélation d'images numériques. A partir de ces données et sur la base d'une hypothèse d'isotropie transverse, la déformation volumique du matériau peut être calculée.

La vitesse de sollicitation a une forte influence sur le comportement en traction du polypropylène (Figure 155a). Une augmentation de la rigidité est observée avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Le niveau de contrainte maximale augmente également avec cette dernière. Le polypropylène a donc un comportement visco-élastoplastique. Ce comportement tire généralement son origine de la nature macromoléculaire du matériau. La mobilité des segments de chaînes macromoléculaires dépend de la vitesse à laquelle ils sont sollicités. A faible vitesse, de longs segments sont susceptibles de changer de conformation et de se déformer, entraînant une réponse mécanique élastique du matériau d'origine essentiellement entropique. A vitesse plus importante, seuls les mouvements de segments plus courts sont possibles, conduisant à un comportement élastique plus rigide, avec une origine enthalpique. Du fait de sa nature bi-phasique (phase amorphe et cristalline), l'origine macromoléculaire exacte du comportement mécanique du polypropylène est difficile à préciser, les déformations pouvant également avoir lieu dans la phase cristalline (via l'élasticité enthalpique et des systèmes de glissement). Cependant, à température ambiante, la phase amorphe est dans un état caoutchoutique, qui se caractérise par une grande mobilité macromoléculaire. On peut supposer que l'essentiel de la déformation macroscopique trouve son origine dans les changements de conformation de cette phase.

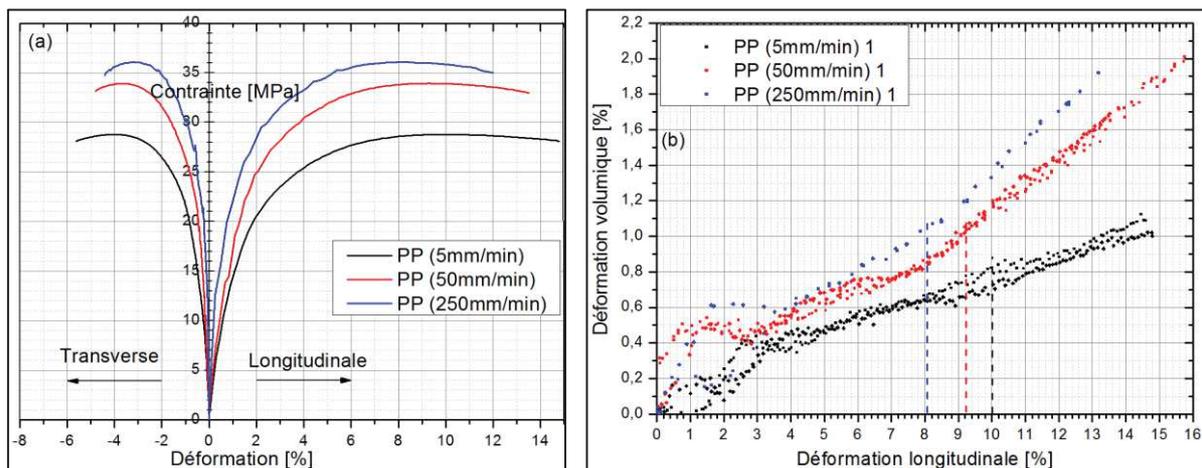


Figure 155 : (a) contrainte et (b) déformation volumique en traction en fonction de la déformation longitudinale (et transverse) de polypropylène à 3 vitesses de sollicitation (5, 50 et 250 mm/min)

Quelle qu'en soit l'origine microscopique, le polypropylène a un comportement plus rigide et fragile lorsque la vitesse de déformation augmente. La vitesse a également un impact sur la déformation volumique (Figure 155b). Globalement, des déformations volumiques plus importantes sont mesurées quand la vitesse augmente. Deux régimes peuvent être observés sur ces courbes : un premier en dessous de 3% de déformation longitudinale correspondant à la réponse élastoplastique, et un deuxième au-delà de 3% correspondant à un mécanisme de plasticité-endommageable. Dans le premier domaine, l'évolution de la déformation volumique varie beaucoup d'un échantillon à l'autre et entre les vitesses, mais des valeurs similaires sont atteintes au seuil des 3% quelle que soit la vitesse de sollicitation. Des différences plus notables sont observées dans le domaine plastique-

endommageable, où l'augmentation de la vitesse conduit à une augmentation de la déformation volumique. Dans le domaine plastique, la déformation volumique devrait cependant être constante (plasticité isochore).

L'apparition de déformation volumique est liée à plusieurs phénomènes compétitifs, certains provoquant des compactions, d'autres des dilatations [149]. La compaction (diminution du volume) est attribuée par certains auteurs à la cristallisation induite sous contrainte. La phase cristalline étant plus dense que la phase amorphe, une diminution du volume en résulte. Dans notre cas, des diminutions transitoires de volume sont observées dans le domaine élastoplastique. Le phénomène n'est cependant que faiblement répétable. Les dilatations sont généralement associées à une destruction des structures cristallines ou la formation de cavités et craquelures. Un comportement dilatationnel est observé dans le domaine plastique-endommageable. Il est difficile de l'attribuer à un phénomène en particulier. On peut supposer qu'à basse vitesse, la fragmentation des cristallites et le réarrangement des chaînes macromoléculaires dans la phase amorphe peuvent avoir lieu, conduisant à une dilatation. Les déformations sont cependant suffisamment accommodées pour éviter la formation excessive de cavités. A plus haute vitesse, l'accommodation des chaînes par changement de conformation n'est plus possible, conduisant à la formation de craquelures et à une augmentation plus importante du volume. Il faut cependant noter que ces cavités n'ont pas pu être significativement observées au MEBE après essai.

L'incorporation de 20% de phénoplaste ne modifie pas la dépendance à la vitesse du comportement du polypropylène. Une augmentation de la rigidité et de la résistance avec la vitesse est à nouveau observée (Figure 156). Une déformation volumique beaucoup plus importante est observée pour toutes les vitesses en comparaison avec le PP seul.

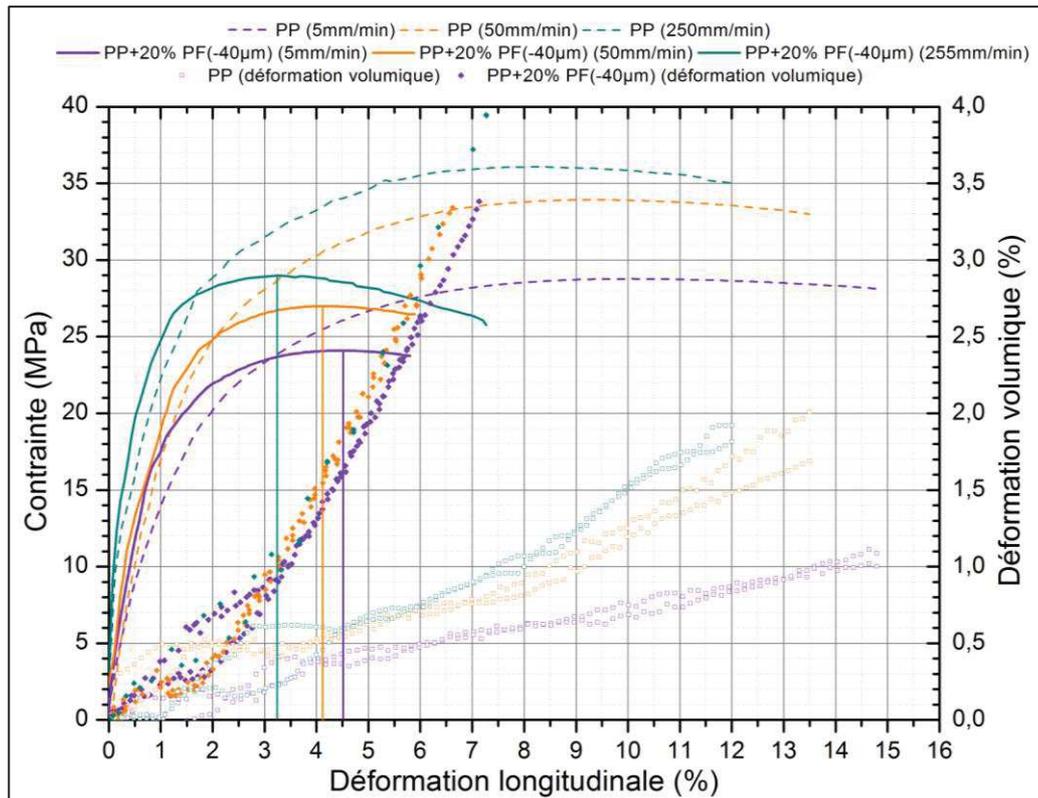


Figure 156 : Contrainte et déformation volumique en fonction de la contrainte longitudinale en traction de polypropylène et de composites chargés à 20% de phénoplastes (< 40 μm) (trois vitesses de sollicitations : 5, 50 et 250 mm/min)

A une vitesse de 5 mm/min, une déformation volumique supérieure à 3% est atteinte à 7% de déformation longitudinale (rupture) pour le composite chargé 20% phénoplaste. Pour le PP seul, elle est d'environ 1% pour une déformation longitudinale de 15%. L'introduction de charges conduit donc à une augmentation très importante du volume lors de l'essai, et de toute évidence à sa rupture prématurée. Comme montré précédemment, la formation de cavités semble être dans ce cas la cause de l'augmentation volumique des éprouvettes. Au maximum de contrainte, la déformation volumique est comprise entre 1% et 1,5%, ce qui est légèrement supérieur au PP seul (entre 0,8% et 1% selon la vitesse). Cette porosité n'avait pas été observée lors des essais de traction sous MEBE avant charge max. La vitesse de sollicitation n'affecte pas l'évolution de la déformation volumique. Les cavités s'ouvrent beaucoup plus rapidement à vitesse élevée, mais demeurent dépendantes de la déformation longitudinale seule.

#### **IV.4. Synthèses des propriétés et conclusion**

Dans ce chapitre, l'influence de la granulométrie des charges phénoplastes incorporées sur les propriétés mécaniques quasi-statique et dynamique de matrice polypropylène a été précisée. La propriété la plus impactée par la présence de charges et la plus sensible à la microstructure induite par celles-ci est la résilience. Une diminution de la taille des particules est souhaitable en vue d'améliorer cette propriété. En effet, en l'absence d'adhésion interfaciale forte, les particules constituent des défauts dans la matrice, et leur taille est inversement proportionnelle à l'énergie de rupture lors d'un choc, la propagation ne représentant qu'une faible contribution et n'étant que faiblement modifiée par la microstructure. La dispersion et la distribution exacte des granulométries, bien qu'influençant légèrement les propriétés au choc, ne jouent pas un rôle majeur.

Les propriétés en traction, aussi bien en termes de résistance que de rigidité, ne sont que faiblement influencées par la granulométrie de la charge.

Les propriétés peuvent être modulées via le taux de charge. La rigidité augmente avec celle-ci, tandis que la résistance maximale et la ductilité diminuent. En flexion, la réduction de la granulométrie se justifie aussi bien en termes de rigidité que de résistance, des propriétés meilleures étant obtenue avec les charges des tailles inférieures à 100  $\mu\text{m}$ . Une amélioration de la résistance et de la rigidité est obtenue jusqu'à 20% de charges, sans diminution de la ductilité.

Au seul regard des propriétés en traction et flexion, les charges phénoplastes (de taille inférieure à 100  $\mu\text{m}$ ) ont un effet similaire au carbonate de calcium. Des propriétés au choc inférieures sont obtenues, pour une augmentation de la taille des particules (Figure 157).

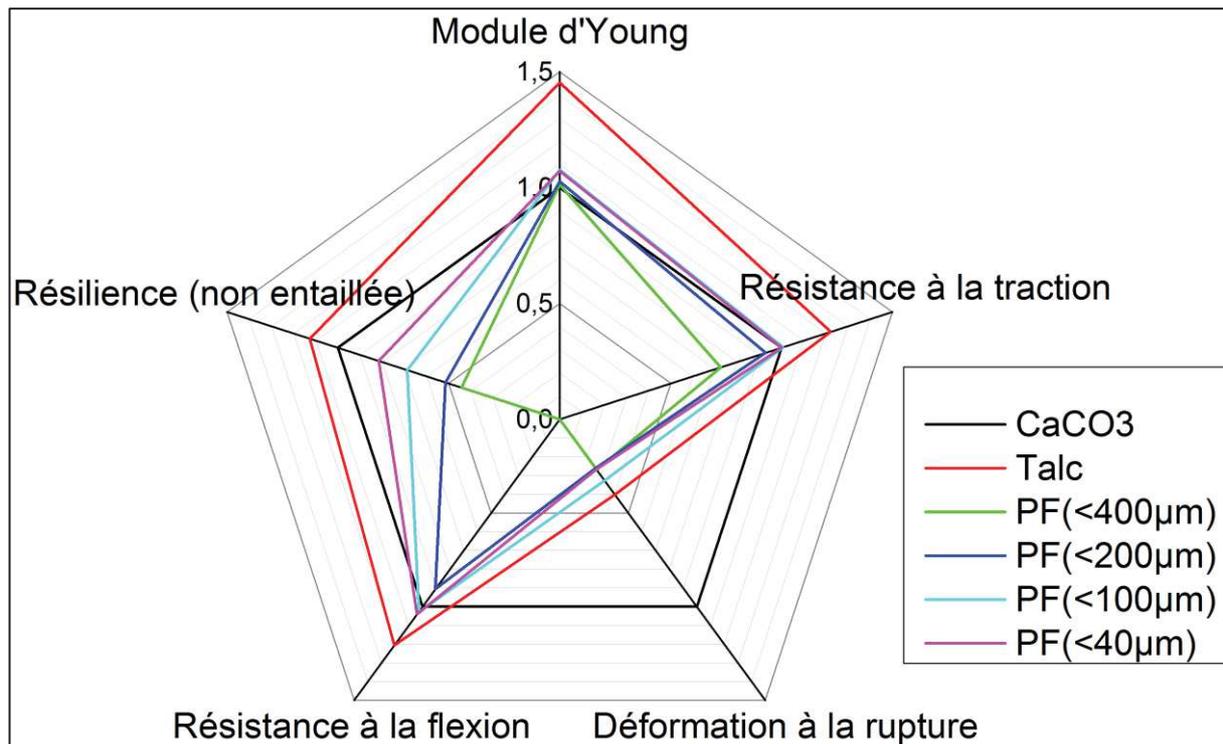


Figure 157 : Diagramme en radar des propriétés mécaniques (traction, flexion, choc) de composites à matrice polypropylène chargés à 20%<sub>m</sub> de CaCO<sub>3</sub>, talc et phénoplaste (4 granulométries)

Ainsi, les charges phénoplastes, dans cette gamme de granulométrie, peuvent être comparées à des charges de CaCO<sub>3</sub>. Ce type de charge est essentiellement incorporé pour réduire le coût final du compound, en raison du prix faible de celle-ci (~150 €/t).

L'étude de l'endommagement dans les composites chargés phénoplastes présentée dans ce chapitre permet d'entrevoir des voies d'amélioration de la structure du matériau pouvant déboucher sur de meilleures propriétés mécaniques. Il est apparu que, du fait de la faible adhésion interfaciale entre les charges phénoplastes et la matrice, des décohésions survenaient de façon prématurée durant le chargement, conduisant à des cavitations importantes autour des charges et à la rupture précoce des composites. En traction, cela se traduit par une diminution de la contrainte maximale atteinte dans le matériau. En choc, cela se traduit par une diminution de la résilience. Afin de palier à ce problème, des traitements de surface permettant d'améliorer l'adhésion charge/matrice ont été entrepris. C'est l'objet du chapitre V.

## Chapitre V - Développement de systèmes compatibles

---

Dans le chapitre précédent, l'étude de la microstructure et des mécanismes d'endommagement des matériaux composites a montré qu'une des causes principales de la baisse des propriétés mécaniques induites par la présence des charges était une faible cohésion interfaciale. Afin d'optimiser les propriétés mécaniques de ces matériaux, et ainsi pouvoir valoriser les déchets phénoplastes, différentes stratégies ont été mises en place pour améliorer l'adhésion entre charges et matrice. C'est le sujet de ce chapitre. Dans un premier temps, la structure chimique des phénoplastes est étudiée plus en détail, afin de déterminer les fonctions réactives susceptibles d'être exploitées pour le greffage de molécules compatibles avec la matrice. Différentes modifications, via des traitements physiques et/ou chimiques, sont ainsi dégagées. Dans la deuxième partie, les charges phénoplastes modifiées sont caractérisées afin de déterminer l'efficacité et les effets des greffages. Dans la troisième partie, les propriétés mécaniques de composites incorporant des charges phénoplastes compatibles sont mesurées. Pour le traitement des charges, deux voies principales sont étudiées : une voie additive, où la compatibilisation est réalisée lors du compoundage par l'ajout d'agent de couplage, et une voie réactive, où les agents de couplage sont greffés sur les charges avant compoundage. Additionnellement à ces deux voies, des systèmes mixtes réactif/additifs sont évalués.



## V.1. Fonctionnalisation des charges phénoplastes

### V.1.i. Stratégies générales de fonctionnalisation

Afin de mettre au point des stratégies de modification de la surface des phénoplastes permettant d'améliorer leur adhésion avec la matrice utilisée, la structure chimique des phénoplastes micronisés ainsi que leur chimie de surface ont été étudiées plus en détail. Trois techniques ont été utilisées pour obtenir des informations directes : la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), la résonance magnétique nucléaire du carbone 13 ( $^{13}\text{C}$  RMN) et la spectroscopie de photoélectrons X (XPS).

Les analyses IRTF et RMN du carbone révèlent une structure dominée par des arrangements phénoliques et dérivées (Figure 158). La structure de base des résines phénoliques réticulées est généralement constituée de groupements phénols liés par des ponts méthylènes. Ce type de structure peut être observé clairement :

- Par spectroscopie infrarouge (élongation et déformation des liaisons O-H phénoliques à  $3344\text{ cm}^{-1}$  et  $1379\text{ cm}^{-1}$ , élongation et déformation des liaisons C-H<sub>2</sub> à  $2916\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$  et  $1460\text{ cm}^{-1}$ , et déformation des liaisons C=C-C aromatique à  $1595\text{ cm}^{-1}$  et  $1511\text{ cm}^{-1}$ )
- Par spectroscopie  $^{13}\text{C}$  RMN (carbones aromatiques à 152 ppm, 129 ppm, 117 ppm et 105 ppm, carbones méthyléniques à 33 ppm) (Tableau 22).

Ces liaisons peuvent également être attribuées à la farine de bois, donc la structure est essentiellement basée sur des arrangements de molécules phénoliques.

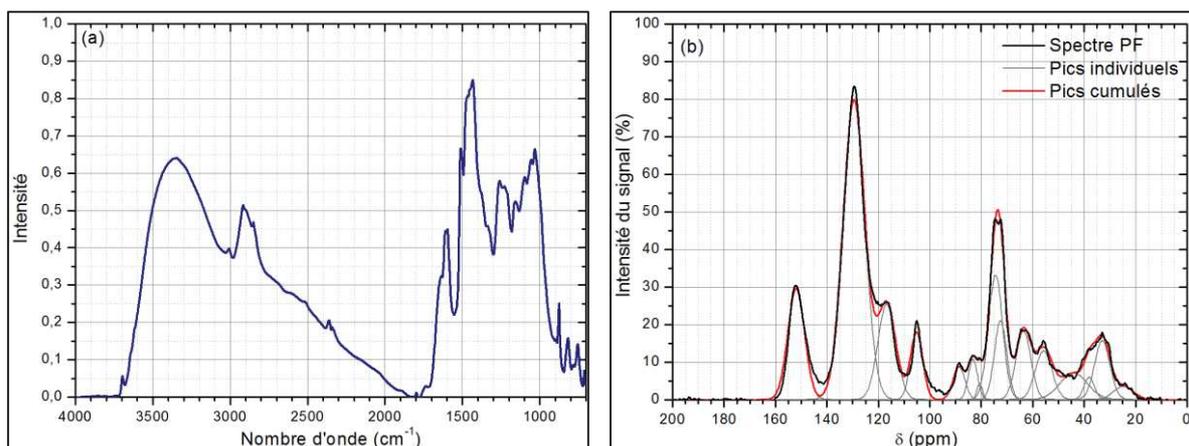


Figure 158 : Spectre infrarouge en transmission (a) et  $^{13}\text{C}$  RMN (b) d'un échantillon de poudre phénoplaste (granulométrie  $< 100\ \mu\text{m}$ )

Des liaisons éthers ont également été identifiées, à la fois aromatiques et aliphatiques. Elles sont présentes dans le bois (à la fois dans la cellulose, la lignine et l'hémicellulose). La formation de liaisons éthers entre les phénols a également été rapportée lors de la réticulation des résines phénoliques. Finalement, des fonctions carbonyles et hydroxyles aliphatiques sont également présentes. Elles font partie de la structure du bois (C=O et OH dans la lignine, OH dans la cellulose).

Spectre infrarouge			Spectre RMN		
Nombre d'onde (cm-1)	Liaison	Réf	Depl. chimique (ppm)	Structure	Réf
3344	O-H élongation	[150]	152	C1 (C. phénolique)	[14]
3011	C-H élong. aromatique	[150]	129	C2, C3, C4, C5 sub./non sub.	[14]
2916	CH <sub>2</sub> élong. asym.	[150]	117	C6 non sub.	[14]
2850	CH <sub>2</sub> élong. sym.	[150]	105	C6 non sub.	[151]
1798			89	C4 (cristalline cellulose)	[151]
1736	C=O élong.	[150]	83	C4 (amorphes cellulose)	[151]
1638	C=C élong.	[150]	74	-CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -	[14]
1609	C=C-C élong. arom.	[14]	72		
1595	C=C-C élong. arom.	[14]	63	-CH <sub>2</sub> OH	[14]
1511	C=C-C élong. arom.	[14]	56	-O-CH <sub>3</sub> (lignin)	[151]
1460	CH <sub>2</sub> déformation	[14]	33	-CH <sub>2</sub> -	[14]
1433	CH <sub>3</sub> déformation	[14]	25	-CH <sub>3</sub>	[14]
1379	O-H phénolique déf.	[14]			
1333					
1260	Elong. C-O diphényle éther	[14]			
1160	Elong. C-O alkyl phénolique	[14]			
1055	Diméthyle éther C-O def.	[14]			
1031	Hydroxy méthylène C-O def.	[14]			
875	C-H arom. sub 1, 2, 4, 6	[152]			
817	C-H arom. sub 1, 2, 4 & 1, 4	[152]			
754	C-H arom. sub 1, 2, 6 & 1, 2	[152]			

Tableau 22 : Identification des liaisons et des environnements chimiques du carbone dans les spectres IRTF et <sup>13</sup>C RMN de poudre phénoplaste

Des analyses ont également été réalisées par XPS afin d'établir la composition de surface de la poudre micronisée. Les raies d'énergies caractéristiques des atomes de carbone, d'oxygène, d'azote, de calcium et de silicium sont identifiées (Figure 159). Les trois premières sont attribuables à la résine phénolique, les deux dernières aux charges minérales.

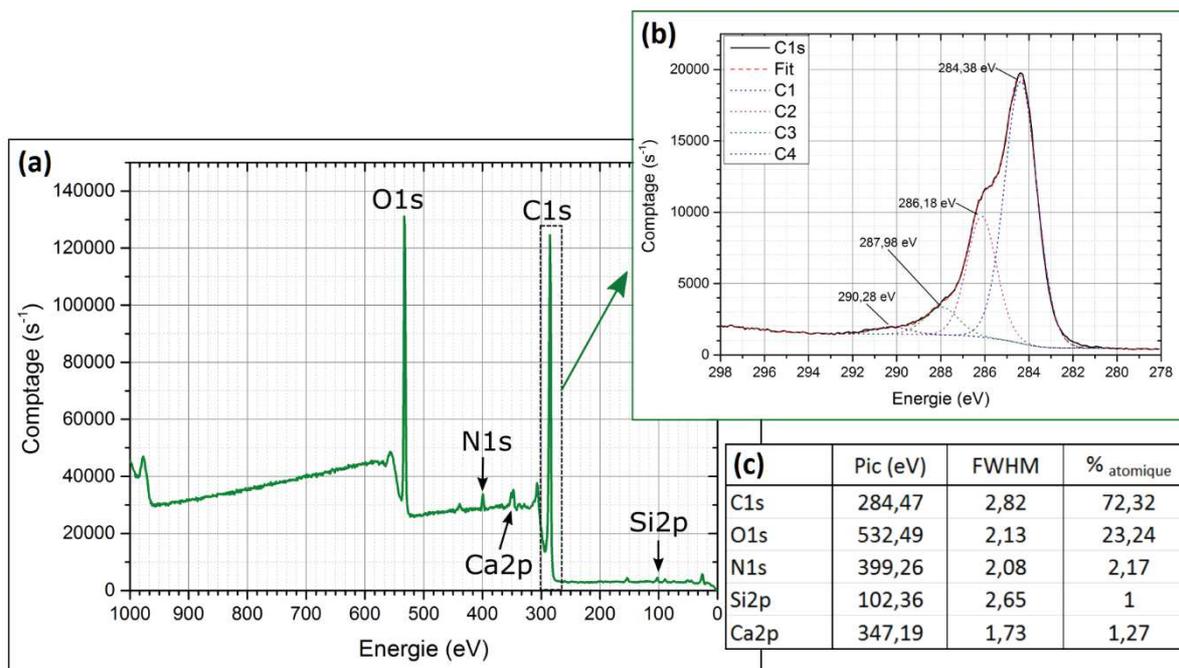


Figure 159 : Analyse XPS d'un échantillon de poudre phénoplaste ((a) : scan global en énergie ; (b) : pic des carbones ; (c) : paramètres de fit des pics des différents éléments détectés)

Le signal du carbone C1s a pu être décomposé en quatre pics, correspondant à des environnements différents [153]. Le pic C1 (284,4 eV) peut être attribué aux carbones liés uniquement à d'autres carbones ou hydrogènes (C-C, C-H). Ils correspondent à la fois aux cycles aromatiques et ponts méthylènes de la résine phénolique, à ceux de la lignine ou encore à ceux des impuretés (types acide gras, etc.). Le pic C2 (286,1 eV) correspond aux carbones liés aux atomes d'oxygène (alcools et éthers), présents dans la matrice phénolique et dans les charges ligno-cellulosiques. Le pic C3 (287,9 eV) est lié aux groupements acétal (carbones liés à deux oxygènes), attribuable à la cellulose, et le groupe C4 (290,2 eV) aux carbones des groupes carbonyles (lignine, hémicellulose). Les carbones simples C1 sont les plus présents à la surface de l'échantillon, représentant 46,3 %<sub>atomique</sub> de tous les éléments, suivis des alcools et éthers (19,6 %<sub>atomique</sub>).

La présence d'azote en surface peut être liée au durcisseur azoté utilisé pour la réticulation des résines phénoliques. Le pic principal à une énergie de 399 eV, caractéristique d'un groupe amine de type C<sub>2</sub>NH [26]. Ce type de structure peut être attribué à des ponts N-méthylène ou des benzoxazine [154]. Il s'agit de structures intermédiaires qui peuvent être formées durant la réticulation de la résine.

Ces analyses permettent de mieux comprendre la structure du phénoplaste. Sa nature composite rend l'interprétation quelque peu ambiguë, la matrice phénolique et les charges ligno-cellulosiques partagent a priori de grandes similitudes de compositions. Les principales structures et groupes chimiques présents sont cependant identifiés (Figure 160).

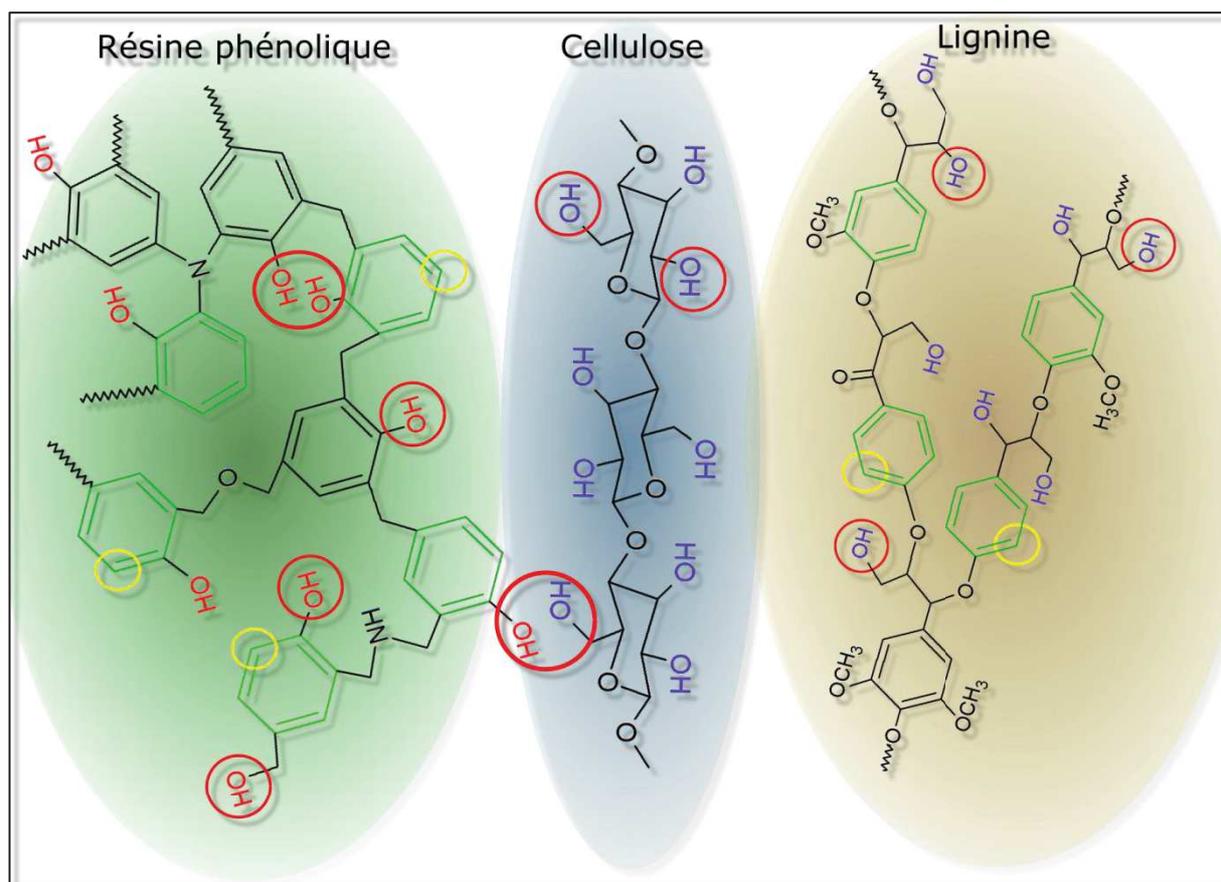


Figure 160 : Représentation des structures chimiques de trois composants principaux des phénoplastes

Dans le cadre de ce travail, la réactivité potentielle de deux groupes présents dans la structure chimique des phénoplastes a été exploitée. Des fonctions alcools, aussi bien phénolique que primaire, sont présentes dans tous les composants du matériau (matrice phénolique et charge lignocellulosique). D'après les résultats de composition atomique précédemment étudiés par XPS, ces fonctions alcool constituent, avec les éthers, quasiment 20%<sub>atomique</sub> des fonctions présentes à la surface des charges.

Deux types de greffage ont été entrepris vis-à-vis de ces fonctions.

Une réaction d'estérification des alcools par des fonctions anhydrides maléiques a été réalisée. Ces dernières étant greffées sur des chaînes polypropylène (PPgMA), les charges fonctionnalisées obtenues sont théoriquement à même d'avoir une adhésion interfaciale améliorée dans une matrice polypropylène. D'autre part, une silanisation avec un organosilane (APTES) a également été réalisée. Ce type de fonctionnalisation n'est pas supposé améliorer directement l'adhésion entre la charge et la matrice polypropylène (cette dernière n'ayant pas de fonction réactive). Cependant, elle est susceptible de réagir avec des fonctions type anhydride maléique présentes sur un PPgMA par exemple. Les conditions opératoires mise en place pour réaliser ces deux réactions sont décrites dans le paragraphe V.1.iii. de ce chapitre.

Un autre groupe potentiellement réactif présent dans la structure des phénoplastes a également été évalué. Comme montré par IRTF et RMN, une partie des carbones ortho et para aromatiques des phénols ne sont pas substitués (ils sont porteurs d'hydrogènes). Des réactions de substitution des hydrogènes de ces carbones ont été tentées. Deux types de réaction ont été réalisés : une hydroxyméthylation visant à introduire de nouvelles fonctions alcools sur les cycles aromatiques, et une réaction de Mannich visant à introduire des fonctions amine. Les protocoles et résultats obtenus sont présentés en Annexe 2.

Finalement, des traitements physiques ont été réalisés afin d'augmenter la réactivité des charges phénoplastes, via l'augmentation en surface de la densité de fonctions réactives précédemment décrites ou de la création de nouveaux groupements fonctionnels. Deux types de traitements ont été réalisés : des *traitements ionisants* par électrons accélérés et des *traitements thermiques*.

### **V.1.ii. Modification de la réactivité par traitements physiques**

Deux traitements physiques ont été utilisés pour tenter d'augmenter la réactivité chimique de surface des particules micronisées de phénoplastes. Le premier est le *traitement ionisant*, et le second est le *traitement thermique*.

Les *traitements ionisants* ont été réalisés par un bombardement d'électrons accélérés par la société Ionisos. Ce type de traitement (traitement par rayonnement BETA) consiste à soumettre un matériau à un rayonnement corpusculaire (en l'occurrence constitué d'électrons possédant une énergie de  $9,8 \pm 0,2$  MeV). Cela provoque l'ionisation des atomes du matériau via l'éjection d'électrons par le rayonnement incident (électrons secondaires), qui provoquent à leur tour l'ionisation d'autres atomes (ionisation en cascade). Les ions ainsi générés sont susceptibles de réagir chimiquement afin de modifier la structure du matériau. Ils peuvent également être exploités pour effectuer du greffage de molécules en surface. L'énergie du rayonnement incident étant généralement fixe, le principal paramètre de ce type de modification est le temps de traitement, qui détermine la dose d'énergie reçue, exprimée en kilogray (kGy). Dans le cadre de l'étude, des traitements à 50 et 150 kGy ont été réalisés sur des échantillons de 20g de poudres. Après traitements, ils ont été stockés au congélateur pour ralentir la recombinaison des radicaux générés, et utilisés dès la réception. Une dénomination reprenant comme attributs la granulométrie et la dose reçue est utilisée par la suite (e.g. PF (<100 $\mu$ m, EB150kGy)). Le greffage de molécules d'APTES a été entrepris sur ces échantillons traités, selon le protocole décrit dans la partie V.1.iii. de ce chapitre.

Des *traitements thermiques* ont également été réalisés. En effet, comme vu en chapitre I.1.ii.c, des changements structuraux associés à des pertes en masse ont lieu à différentes températures (Figure 161). Ces traitements ont été réalisés à 140°C, 180°C, 210°C et 250°C durant 15 min, 30 min, 60 min et 120 min sur des échantillons de poudres séchés (Tableau 23). Certains traitements ont également été réalisés sur des

barreaux découpés de phénoplastes de dimensions 80 x 10 mm, afin d'évaluer l'effet du traitement sur les propriétés mécaniques de ces matériaux.

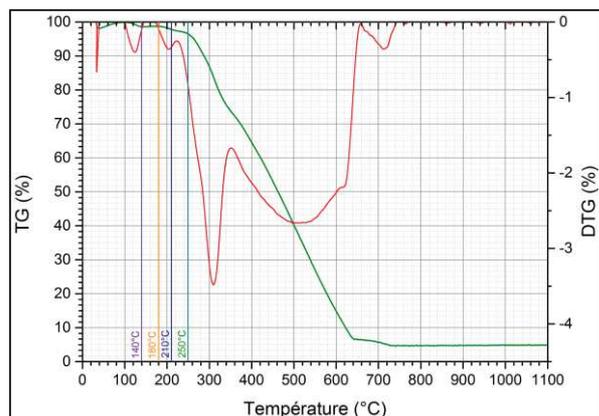


Figure 161 : Perte en masse de poudre de phénoplaste mesurée sous air à 10°C/min

		Temps (min)			
		15	30	60	120
Température (°C)	140		*	*	
	180		*	*	
	210		*	*	
	250				

Tableau 23 : Traitements thermiques réalisés sur poudres phénoplastes (vert : traitements ayant été exploités ; rouge : inflammation des échantillons ; \* : barreaux traités pour essais mécaniques)

A 250°C, une combustion incandescente des échantillons de poudres a été observée entre 15 minutes et 30 minutes de traitement, cette température n'a donc pas été exploitée. Après traitement, les échantillons ont été refroidis à température ambiante dans un dessiccateur. Une dénomination reprenant comme attributs la granulométrie, la température et le temps de traitement thermique est utilisée par la suite (e.g. PF(<100µm,TT180°,1h)).

### V.1.iii. Greffage de fonctions spécifiques par traitements chimiques

Comme montré en partie V.1.i., deux types de sites potentiellement réactifs ont été identifiés sur les poudres phénoplastes. Pour chacun de ces sites, deux types de modifications ont été entreprises. Le greffage sur les cycles aromatiques est décrit en Annexe 2. Dans ce chapitre, les protocoles utilisés pour modifier les fonctions hydroxyles (avec des anhydrides maléiques et des silanes) sont présentés.

Une modification avec une molécule organo-silane (APTES) a été entreprise. Les réactions ont été réalisées dans un solvant composé à 90%<sub>v</sub> d'éthanol et 10%<sub>v</sub> d'eau distillée sur des poudres de phénoplastes tamisées à 100 µm préalablement séchées. Elles ont été effectuées dans un ballon tri-col équipé d'une sonde de température et d'un agitateur magnétique. Dans un premier temps, 200 mL de solvant sont introduits dans le ballon. L'APTES est ensuite introduit à l'aide d'une micropipette, et la solution est agitée à température ambiante durant 30 min. 10 g de poudres phénoplastes sont alors introduites, et le solvant est chauffé jusqu'à ébullition. Il est maintenu sous ébullition sous reflux durant toute la réaction. A l'issue de celle-ci, la solution est filtrée au Büchner, puis rincée deux fois à l'éthanol pur (1h à température d'ébullition). Trois rapports massiques APTES/PF ont été mis en œuvre, ainsi que trois temps de traitement (Tableau 24).

Identification d'échantillons	Ratio massique APTES/PF	Temps de réaction (h)
APTES[2%,15h]@PF(<100µm)	2%	15h
APTES[4%,15h]@PF(<100µm)	4%	15h
APTES[6%,15h]@PF(<100µm)	6%	15h
APTES[4%,2h]@PF(<100µm)	4%	2h
APTES[4%,6h]@PF(<100µm)	4%	6h

Tableau 24 : Condition de greffage de l'APTES sur les charges phénoplastes

Ce traitement a essentiellement été testé et caractérisé sur des poudres de phénoplastes tamisées à 100 µm. Il a aussi été évalué sur des produits d'autres granulométries (e.g. APTES[X,X]@PF(<40µm)), ou ayant subi un traitement physique préalable, comme un traitement thermique (e.g. APTES[X,X]@PF(<100µm,TT180°,1h)) ou ionisant (e.g. APTES[X,X]@PF(<100µm,150kGy)). Les détails des autres formulations réalisées seront présentés au fil du développement.

L'estérification des hydroxyles des phénoplastes a également été entreprise avec des fonctions anhydrides maléiques greffées sur des chaînes polypropylènes (PPgMA). Du toluène pur a été utilisé comme solvant. 200 mL ont été introduit avec les granulés de PPgMA dans un ballon tri-col équipé d'une sonde de température et d'un agitateur magnétique. Le mélange a été chauffé à température d'ébullition sous reflux jusqu'à dissolution complète du PPgMA (environ 1h). Une fois la dissolution effectuée, 10 g de poudre phénoplaste est introduite dans le ballon. Les réactions ont été effectuées durant 15h sous reflux. A l'issue de celle-ci, la solution a été filtrée à l'aide d'un Büchner, puis rincée deux fois avec du toluène pur. La poudre obtenue est alors séchée à 80°C durant 24h. L'étude a principalement été menée sur la poudre tamisée à 100 µm avec un PPgMA Orevac CA100 (Ore). Trois rapports PPgMA/PF ont été évalués : 10%, 20% et 30% (Tableau 25). Une dénomination des échantillons mettant en avant le type de PPgMA utilisé et le rapport PPgMA/PF sont utilisés par la suite (e.g. PPgMA[Ore,10%]@PF(<100µm)).

Identification produit	Proportion massique PPgMA/PF	Temps de réaction (h)
PPgMA[Ore,10%]@PF(<100µm)	10%	15h
PPgMA[Ore,20%]@PF(<100µm)	20%	15h
PPgMA[Ore,30%]@PF(<100µm)	30%	15h

Tableau 25 : Condition de greffage du PPgMA sur les charges phénoplastes

Certains traitements ont été réalisés avec d'autres types de PPgMA (Bondyram par exemple, désigné Bond) ou avec des phénoplastes préalablement traités. Le type de dénomination précédemment décrit est alors utilisé.

## V.2. Caractérisation des charges modifiées

### V.2.i. Charges traitées physiquement

Les modifications de structure chimique induites par les traitements physiques ont été caractérisées essentiellement par IRTF. Dans le cas du traitement thermique, des modifications notables sont observées après traitement à 180°C et 210°C (Figure 162).

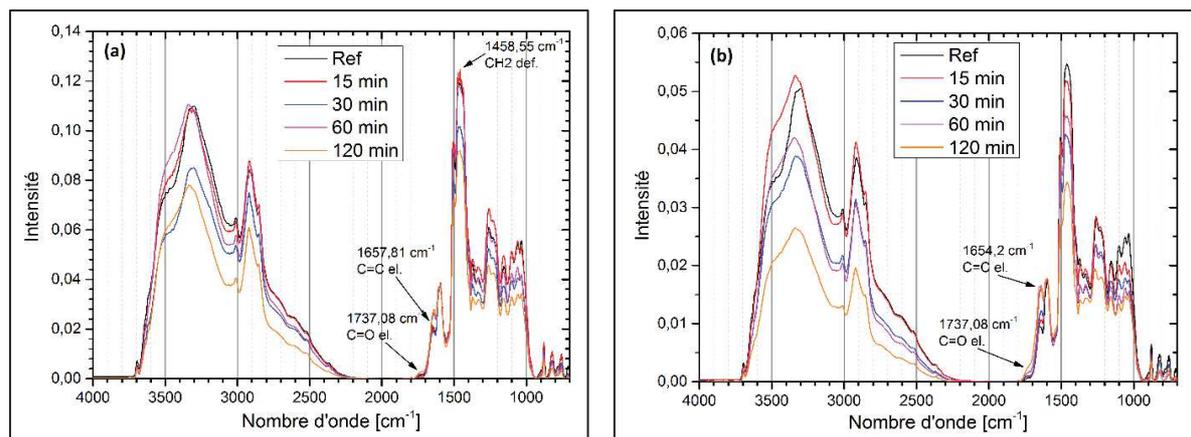


Figure 162 : Spectre IRTF (DRIFT) d'échantillons de phénoplastes (<100µm) traités entre 15 min et 2 h à (a) 180°C et (b) 210°C

A 180°C, peu de modifications ont lieu dans les 30 premières minutes. A partir de 60 minutes, une augmentation de l'absorption à 1657 cm⁻¹ et 1737 cm⁻¹ est observable, qui peut être attribué respectivement aux liaisons vinyliques (C=C) et carbonyles (C=O). Cela peut correspondre à une oxydation du matériau. Une diminution de l'absorption des liaisons CH₂ (1460 cm⁻¹) est aussi observée. Les mêmes phénomènes sont observés à 210°C, de façon plus intense. Le traitement thermique semble donc essentiellement conduire à une thermo-oxydation du matériau. Une analyse en surface a été réalisée par XPS sur un échantillon traité à 180°C durant 1h (Figure 163). Le traitement conduit à une baisse de la quantité d'oxygène en surface (22,68 % après traitement contre 23,24% avant) et une baisse du ratio O1s/C1s (0,309 après traitement contre 0,321 avant). En revanche, des changements d'environnement des carbones relatifs à des phénomènes d'oxydations sont observés (Tableau 26). La quantité de carbones C2 liés à un seul oxygène diminue, tandis que les fonctions de type carbonyles sont quasiment multipliées d'un facteur deux.

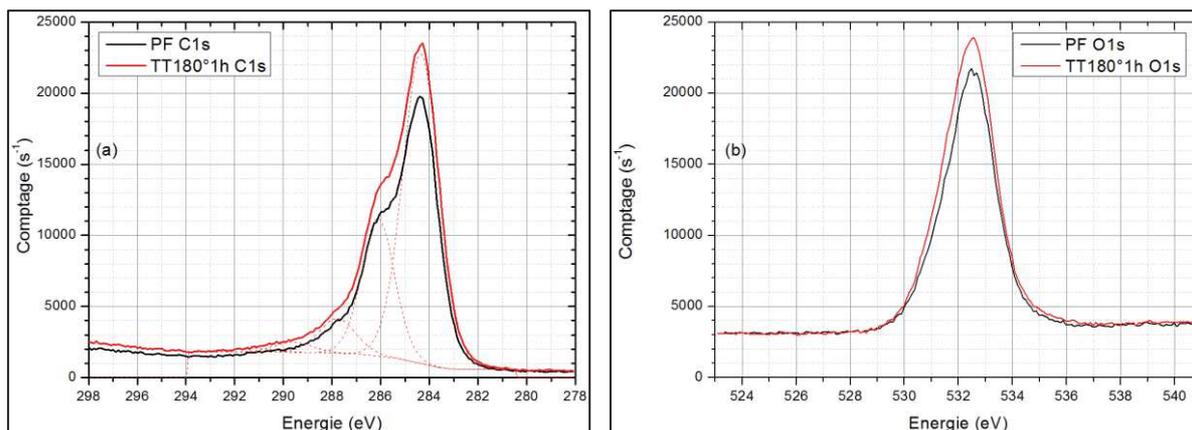


Figure 163 : Analyse XPS (a) du carbone et (b) de l'oxygène d'échantillons de phénoplastes traités thermiquement ou non

Echantillon	Energie de liaison (eV)			
	C1	C2	C3	C4
PF ref	46,28 %	19,59 %	5,04 %	1,34 %
PF(TT180°C,1h)	46,99 %	18,82 %	5,33 %	2,16 %

Tableau 26 : Quantification par XPS des différents types de carbones en surface d'échantillons de phénoplastes traités thermiquement ou non

Le traitement thermique conduit donc à des modifications de la structure chimique du matériau, en particulier à la création de fonctions carbonyles de type acide, via des réarrangements impliquant les alcools et éthers déjà présents.

Des échantillons ont également été soumis à certains traitements thermiques puis testés en flexion afin d'identifier d'éventuelles modifications des propriétés mécaniques. Une diminution du module de flexion est globalement observée avec les traitements, allant jusqu'à 10% (Figure 164). A 140°C le traitement diminue également la résistance en flexion. A plus haute température, elle tend augmenter jusqu'à 20%.

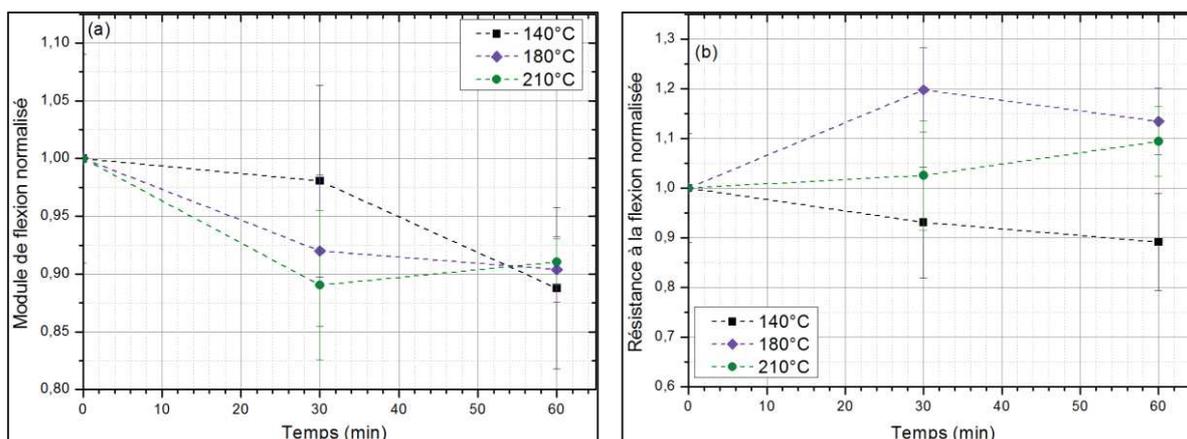


Figure 164 : (a) Module et (b) résistance à la flexion d'échantillons de phénoplastes traités thermiquement à 140°C, 180°C ou 210°C pendant 30 min ou 60 min

Le traitement thermique peut éventuellement être assimilé à une post-cuisson (au demeurant tardive). Dans ce cas, des résultats inverses seraient attendus (une augmentation du module et diminution de la résistance), liés à une augmentation de la densité de réticulation. Les modifications structurales précédemment décrites à partir de 180°C et 1h de traitement peuvent éventuellement expliquer ce résultat, la

rupture des ponts méthylènes et éthers conduisant à une moins grande densité de réticulation et une baisse de rigidité.

Ces résultats montrent que ce type de traitement peut être utilisé pour améliorer l'adhésion entre charges et polymères fonctionnalisés en raison de la création de groupes fonctionnels carbonyles ou acides carboxyliques. Les modifications de propriétés mécaniques induites sont mineures, voire bénéfiques, et un comportement moins rigide est globalement observé après ce traitement.

Les poudres de phénoplastes traitées par ionisation ont également été caractérisées par IRTF (Figure 165). Après un traitement à 50 kGy, les modifications sont mineures. Une légère augmentation des fonctions hydroxyles peut être observée.

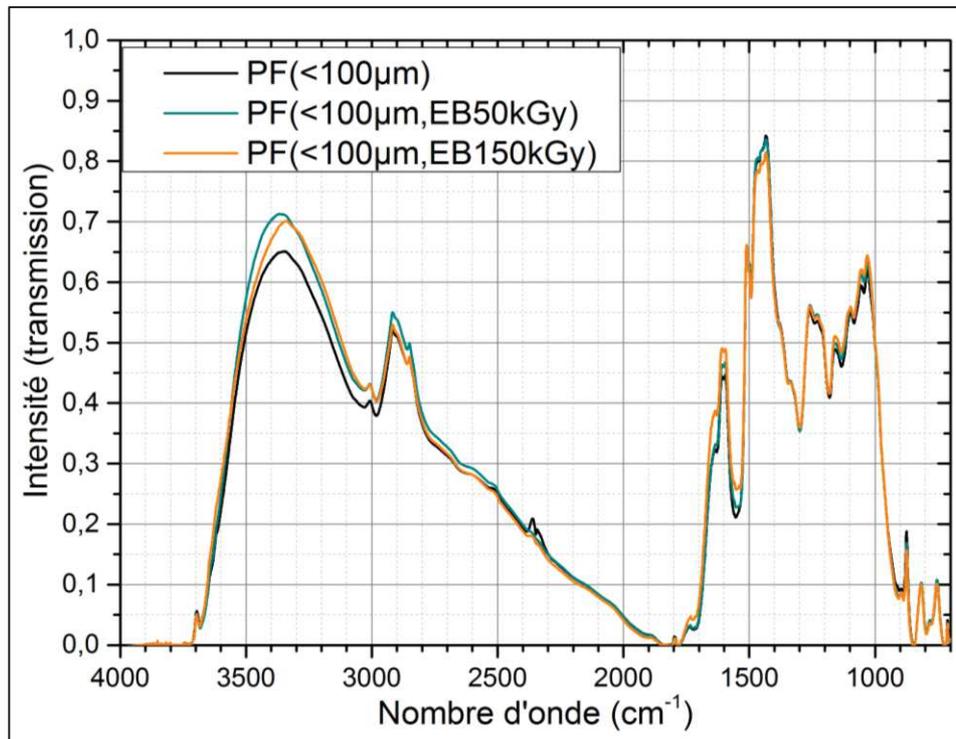


Figure 165 : Spectre infrarouge de phénoplastes ionisés avec une dose de radiation de 50 kGy et 150 kGy

A 150 kGy, des modifications plus importantes sont observées. Comme dans le cas des traitements thermiques, une augmentation de l'absorption des fonctions vinyliques et des carbonyles apparaît, ainsi qu'une diminution des liaisons CH<sub>2</sub>, suggérant une oxydation. Elle est beaucoup moins marquée que dans le cas du traitement précédent.

### V.2.ii. Charges greffées silanes

L'analyse par EDX des charges ayant subi un greffage APTES montre une augmentation du taux de silicium dans les échantillons, dépendant à la fois du temps de traitement et de la quantité utilisée (Figure 166).

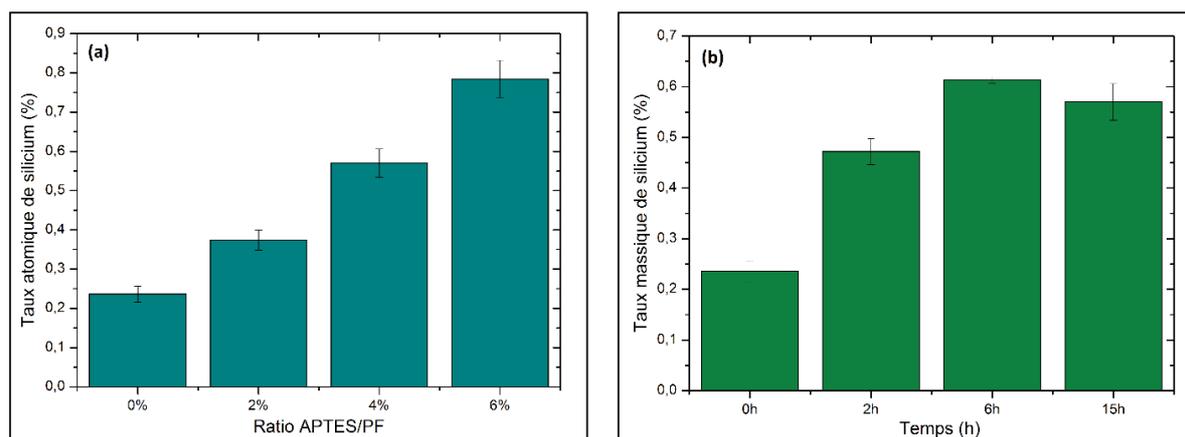


Figure 166 : Quantification par EDX de la quantité de silicium dans les échantillons traités (a) à différents taux d'APTES (15h de réaction) et (b) entre 2h et 15h (4% d'APTES)

L'augmentation de la quantité de silicium dans l'échantillon est directement proportionnelle à la quantité utilisée pour le traitement. Comme déjà montré, une petite quantité de silicium est présente initialement dans les échantillons sous forme de charge silice. En la soustrayant à la quantité mesurée, une quantité atomique greffée peut être calculée. Elle est toujours inférieure à la quantité maximale correspondant à la quantité d'APTES utilisée pour le traitement (0,25%<sub>atomique</sub> pour 2%, 0,51%<sub>atomique</sub> pour 4%, et 0,76%<sub>atomique</sub> pour 6%). Le temps de réaction joue cependant un rôle. Pour un ratio APTES/PF de 4%, une augmentation du taux de greffage est observée entre 2 et 6 heures de réaction, suivie d'une légère baisse au bout de 15 heures. Un temps trop long peut induire une hydrolyse des liaisons entre silane et phénoplastes, conduisant à un relargage de l'APTES dans le milieu réactionnel et une baisse du taux de greffage.

L'analyse XPS d'un échantillon traité avec 4% d'APTES durant 15h révèle un taux équimolaire d'azote et de silicium en surface d'échantillon (Figure 167). Cela tend à montrer une couverture des charges par l'APTES, le rapport de ces éléments étant également équimolaire dans celui-ci. L'élément calcium présent dans les charges minérales est toujours observé après traitement à la surface de l'échantillon, ce qui peut signifier que le greffage n'opère pas complètement dessus.

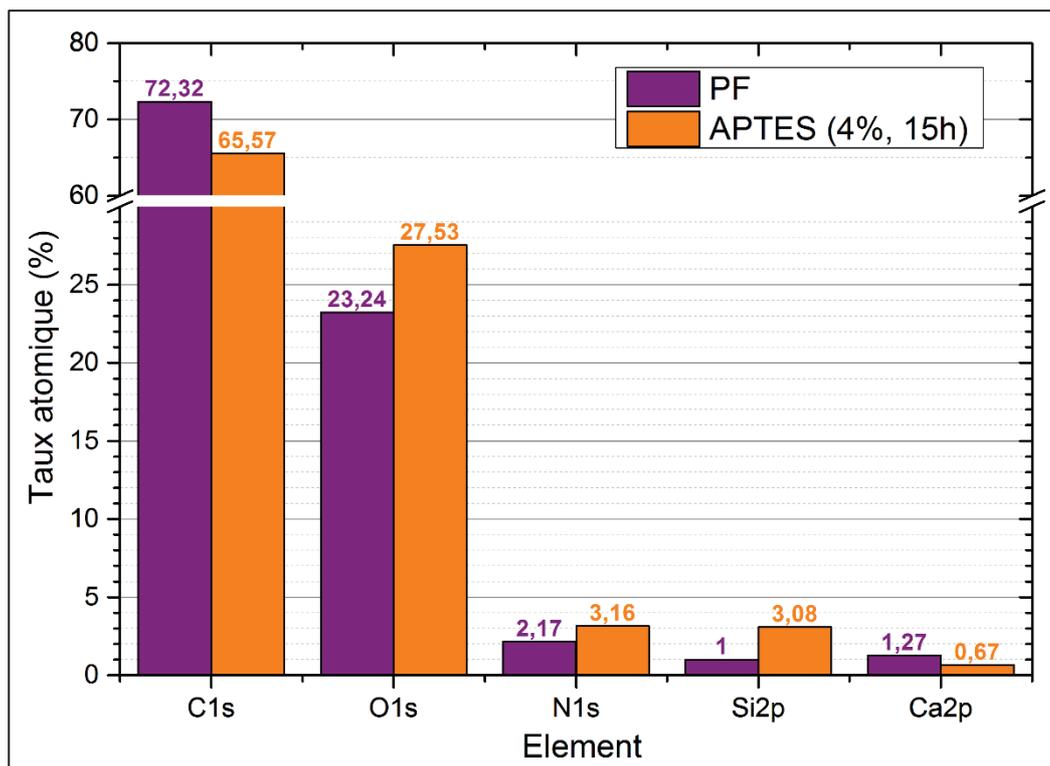


Figure 167 : Pourcentage atomique d'éléments mesuré par XPS sur des échantillons de phénoplastes avant et après traitement APTES

Le ratio atomique théorique des éléments de l'APTES (hors hydrogène) est de 64% pour le carbone, 21% pour l'oxygène, 7% pour l'azote et 7% de silicium. On ne retrouve pas exactement ce ratio. Cependant, il correspond à la molécule non hydrolysée (avec ses groupements éthyles). Pour une molécule complètement hydrolysée (ne comportant plus que trois carbones), la quantité théorique d'éléments azote et silicium serait de 12,5%. La quantité plus faible mesurée suggère que la couverture par l'APTES n'est pas totale, ou que la profondeur d'analyse dépasse l'épaisseur de la couche APTES. Cette dernière étant de 10 à 12 nm, cette hypothèse est très probable. Bien que cette analyse montre clairement le greffage de la molécule sur le phénoplaste, la typologie exacte du greffage est difficile à identifier (couverture complète des charges monocouche, multicouche, greffage en îlot, etc.).

Echantillon	Energie de liaison (eV)					
	C1 (284)	C2 (286)	C3 (288)	C4 (290)	N1 (399)	N2 (401)
PF réf	46,28 %	19,59 %	5,04 %	1,34 %	1,75 %	0,27 %
APTES(4%,15h)	30,77 %	25,21 %	6,8 %	1,28 %	2,64 %	0,46 %

Tableau 27 : Pourcentage atomique de carbones et d'azote avec différents environnements atomiques avant et après traitement APTES (mesure XPS)

Des changements sont observés dans l'environnement des carbones, en particulier une diminution des carbones C1 (liés à d'autres carbones ou hydrogènes) (Tableau 27 et Figure 168). Parallèlement, la quantité de carbones liés à un seul oxygène augmente. Ce résultat est cohérent avec le greffage d'APTES sur le phénoplaste, l'APTES ne contenant qu'un carbone C1, et trois carbones C2. Pour savoir si des liaisons Si-O-C sont créées, le signal du silicium Si2p a été séparé en ses

deux principales contributions, à savoir un pic à 102 eV correspondant aux liaisons Si-O-C, et un pic à 103 eV correspondant aux liaisons Si-O-Si [155].

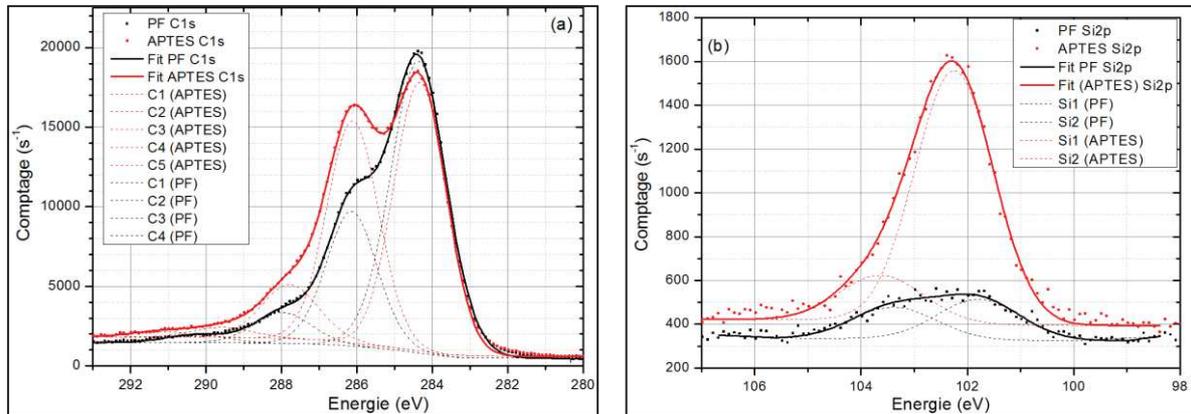


Figure 168 : Analyse XPS du (a) carbone et (b) silicium d'échantillons de phénoplastes traités APTES

Dans l'échantillon non traité, les deux types de silicium sont présents en quantité quasiment égale (0,56% pour Si1 et 0,44% pour Si2). Ce résultat est relativement surprenant, le silicium présent initialement n'ayant été attribué jusqu'à présent qu'aux charges de silice, correspondant au pic Si2 (SiO<sub>2</sub>). On peut supposer l'existence de liaisons chimiques entre les charges de silice et la matrice phénolique, formées durant la réticulation du matériau. Après traitement APTES, la quantité de silicium Si1 augmente fortement (2,59% pour Si1, 0,49% pour Si2), indiquant la présence de liaisons Si-O-C. L'autocondensation des silanes est relativement faible (ratio Si2/Si1=0,19). Finalement, l'azote est présent à la fois sous forme d'amine (N1, 399 eV) et d'amide (N2, 401 eV) à la surface des échantillons traités APTES (Figure 169a) [156]. La présence d'amine est attendue du fait du greffage. L'augmentation du pic des amides suggère une réaction partielle des amines de l'APTES avec des fonctions présentes dans les phénoplastes (des acides par exemple). Les fonctions amines restent cependant très majoritaires (ratio N2/N1 de 0,17).

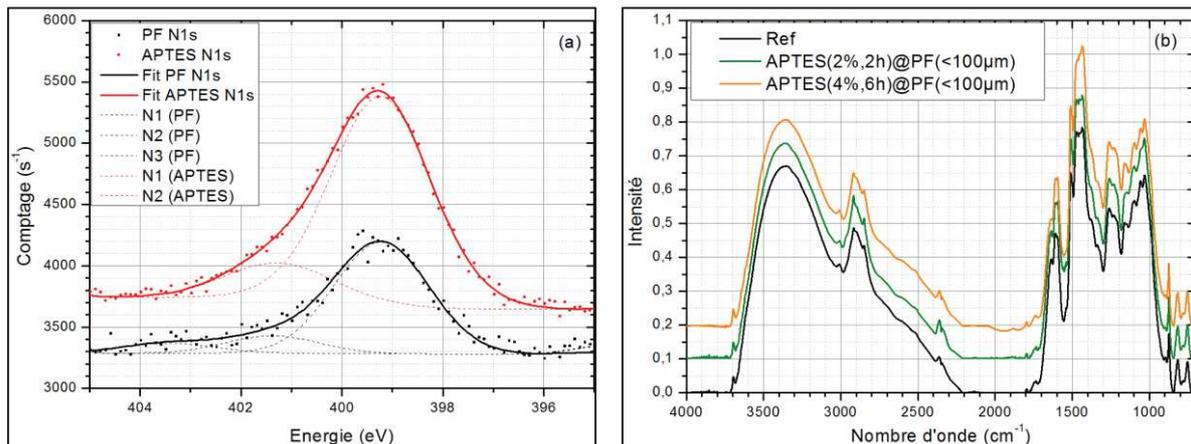


Figure 169 : (a) Analyse XPS de l'azote et (b) analyse IRTF (transmission) d'échantillons de phénoplastes traités APTES

Les analyses par IRTF des échantillons traités ne montrent pas de modifications significatives (Figure 169b). La présence de liaisons Si-O-Si et Si-O-C devrait augmenter l'absorption dans les régions 1095-1020 cm<sup>-1</sup> et 1110 -1080 cm<sup>-1</sup> respectivement. C'est

difficilement perceptible du fait de l'absorption déjà intense de la charge dans ces bandes. Il est difficile de conclure par cette analyse.

Le traitement ionisant par électrons accélérés affecte le taux de greffage (Figure 170). A 50 kGy, une légère diminution du taux d'APTES greffées est observée. Elle n'est pas corrélable à des modifications de fonctions chimiques induites par le traitement, comme vu précédemment. En revanche, une augmentation significative (15%) du taux de greffage est mesurée après traitement à 150 kGy.

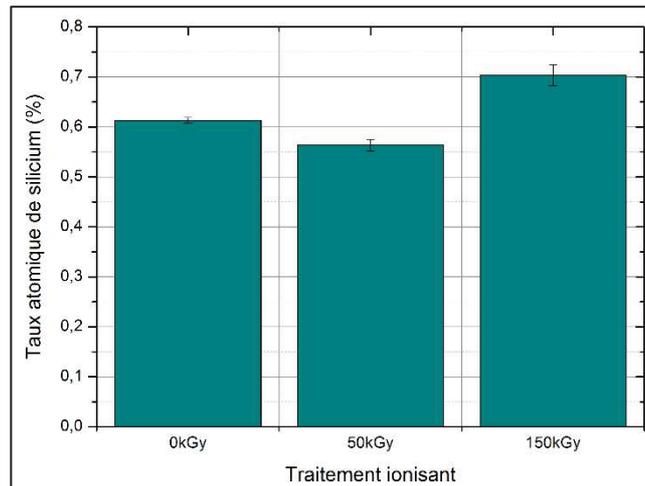


Figure 170 : Taux atomique de silicium mesuré par EDX sur des échantillons traités par rayonnement ionisant puis silanisés (APTES, 4%, 6h)

### V.2.iii. Charges greffées PPgMA

Dans un premier temps, le greffage à des taux massiques de 10% à 30% de PPgMA (Orevac) sur les charges phénoplastes a été étudié. Les analyses DSC montrent l'apparition d'un pic endothermique à 160°C et d'un pic exothermique à 120°C (Figure 171). Cela correspond aux températures de fusion et de cristallisation de la phase cristalline du polypropylène, ce qui démontre la présence de polypropylène cristallisé sur les phénoplastes. Pour le traitement à 10% en masse de PPgMA, les pics ne sont pas observés. Cela signifie que soit le PPgMA n'est pas présent sur les charges, soit il est en quantité ou épaisseur trop faible pour former une phase cristalline.

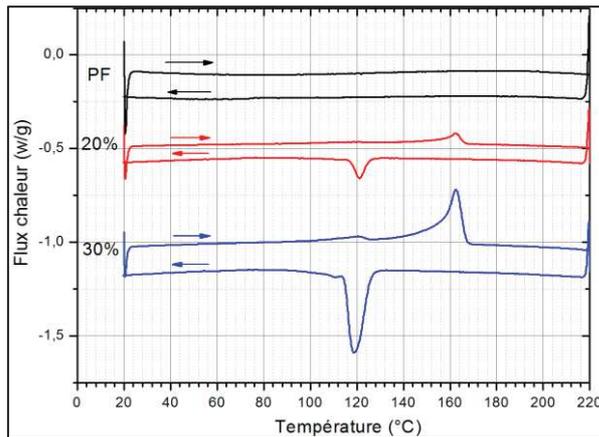


Figure 171 : Courbe DSC (10°C/min, azote) de phénoplastés traités PPgMA (ratio 20 et 30%)

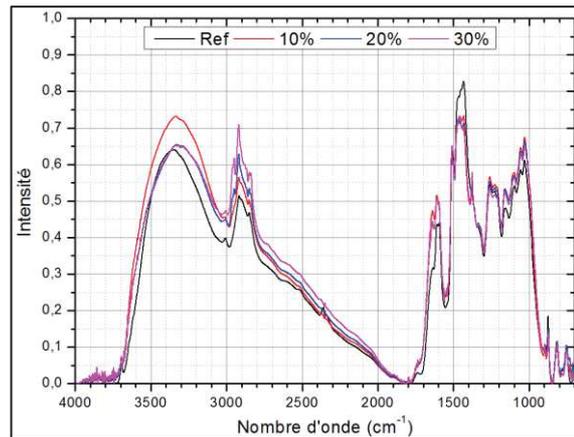


Figure 172 : Spectre infrarouge de phénoplastés traités PPgMA (ratio 10, 20 et 30%)

Certaines modifications de l'absorption dans l'infrarouge sont observées après traitement (Figure 172). L'apparition d'un pic à 2950  $\text{cm}^{-1}$  correspond aux fonctions  $\text{CH}_3$  des chaînes polypropylènes. Une augmentation de l'absorption du  $\text{C}=\text{O}$  à 1737  $\text{cm}^{-1}$  confirme également la présence de fonction carbonyles issues des anhydrides maléiques, et l'absorption à 1160  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux liaisons  $\text{C}-\text{O}$  liées à des phénols semble indiquer la formation d'ester entre le PPgMA et les hydroxyles phénoliques. Un greffage chimique aurait donc bien lieu entre le PPgMA et les particules de phénoplaste.

### V.3. Propriétés mécaniques de composites compatibles

#### V.3.i. Propriétés de composites chargés phénoplastes en présence de PPgMA

L'effet de l'utilisation de PPgMA par voie additive sur les propriétés mécaniques de composites polypropylène/phénoplaste a été étudié dans un premier temps et montre une possible fonctionnalisation avec la charge phénoplaste. Dans cette approche, le PPgMA est ajouté comme additif lors du compoundage du matériau. Différents taux ont été utilisés, en fonction du taux de charge et de la granulométrie, ainsi que trois types de PPgMA.

Dans un premier temps, le PPgMA Orevac CA100 a été ajouté dans un composite chargé à 10% de phénoplastes tamisés à 100  $\mu\text{m}$  à des taux de 1, 3 et 5 %<sub>m</sub>. Le comportement en traction est modifié dès l'ajout de 1% de PPgMA (Figure 173). Une augmentation de la contrainte maximale est observée par rapport au composite sans PPgMA. A 3% et 5% de PPgMA, une contrainte maximale équivalente à celle du PP vierge est obtenue. Elle est atteinte pour une déformation plus faible que ce dernier. En revanche, la rupture survient à une déformation plus faible en présence de PPgMA ( $11,4 \pm 1,5$  % sans PPgMA,  $7,9 \pm 0,7$  % avec 1 % de PPgMA,  $9,6 \pm 0,5$  % avec 5 %). Un comportement similaire est observé dans les composites chargés à 20% de phénoplastes, avec des taux de PPgMA de 3, 5 et 6%.

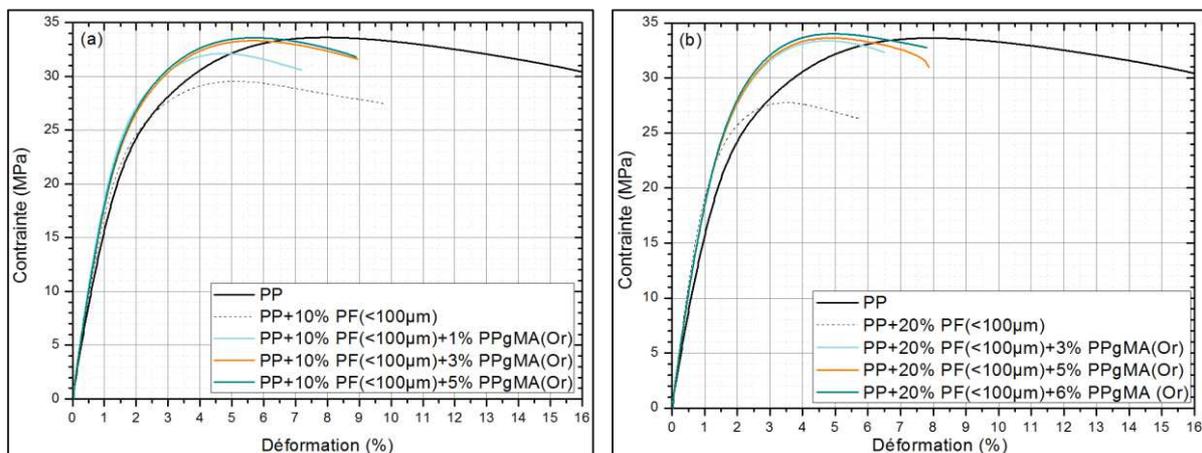


Figure 173 : Courbes d'essais de traction sur composites à matrice polypropylène chargés à (a) 10% de phénoplastes (< 100  $\mu\text{m}$ ) et (b) 20% de phénoplastes (< 100  $\mu\text{m}$ ), avec ou sans PPgMA Orevac

Le PPgMA est utilisé comme agent compatibilisant. S'il joue effectivement ce rôle en se plaçant à l'interface charge/matrice, une question importante est la quantité optimale d'agent à utiliser. Elle dépend de la quantité d'interface dans le matériau, qui est fonction du taux de charge et de la surface spécifique de la charge. Dans les deux cas ci-dessus, la granulométrie et la surface spécifique sont les mêmes, les quantités utilisées peuvent donc être comparées en utilisant le rapport massique PPgMA/PF (Figure 174a).

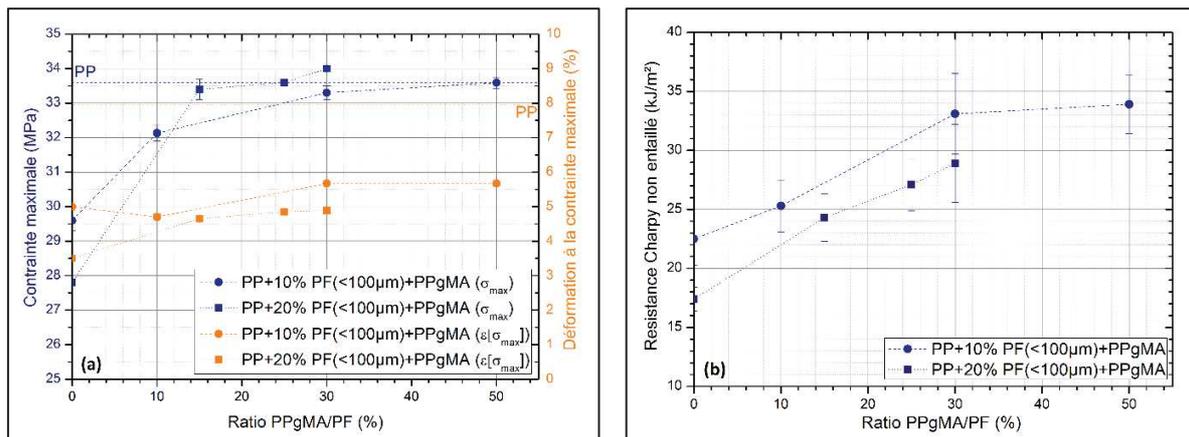


Figure 174 : (a) Propriétés en traction et (b) au choc Charpy non entaillé de composites à matrice polypropylène chargés phénoplastes (<100µm) pour différents ratio PPgMA/PF

A taux PPgMA/PF équivalent, des contraintes maximales légèrement supérieures sont obtenues pour 20% de charges phénoplastes, montrant que l'augmentation du taux de charge conduit à un renforcement. Une asymptote semble exister, tendant vers une valeur de contrainte maximale similaire au PP, à partir d'un ratio PPgMA/PF de 30%. La déformation à la contrainte maximale augmente également avec l'ajout du PPgMA, ce qui pourrait montrer que l'endommagement des composites est retardé. La résilience Charpy augmente également avec l'ajout de PPgMA, pour les deux taux de charges (Figure 174b). A iso ratio PPgMA/PF, les résiliences sont cette fois-ci inférieures pour les composites chargés à 20%, mais la tendance d'augmentation est similaire pour les deux taux de charge. Pour le rapport PPgMA/PF de 30%, bien que la valeur absolue du composite chargé à 10% soit supérieure, le renforcement relatif par rapport aux matériaux sans PPgMA est supérieure pour le composite chargé à 20% (+47% de résilience pour le composite PP+10%PF(<100µm)+3%PPgMA, +66% de résilience pour le composite PP+20%PF(<100µm)+6%PPgMA). Au-delà d'un ratio PPgMA/PF de 30%, une stabilisation de la résilience est observée pour le composite chargé à 10%PF, suggérant encore une fois un taux de PPgMA optimal. Les valeurs de résiliences obtenues sont cependant inférieures d'un tiers à celle du PP seul.

Comme dans le cas de l'étude de l'effet de la taille des particules, les essais au choc sont bien plus sensibles à la composition des composites, et notamment au taux de compatibilisant ajouté. En première approche, il s'agirait ici d'un effet d'amélioration de l'adhésion interfaciale entre charges et matrice. Cette étude réalisée avec une granulométrie donnée (<100 µm) tend à montrer qu'un taux de PPgMA permettant des propriétés mécaniques optimisées existe, correspondant à un ratio PPgMA/PF de 30%. Cela correspond à 3% de PPgMA pour 10% de PF et 6% de PPgMA pour 20% de PF. Ces quantités peuvent être rapportées à une masse de PPgMA par unité d'interface  $M_{PPgMA/m^2}$  en prenant en compte la surface spécifique (Équation 65), ou en quantité de fonction anhydride maléique par unité d'interface  $N_{MA/nm^2}$  (Équation 66).

Équation 65 
$$M_{PPgMA/m^2} = \frac{M_{PPgMA}}{M_{PF} \times S_{BET}} = \frac{R}{S_{BET}} \quad \text{avec} \quad R = \frac{M_{PPgMA}}{M_{PF}}$$

Équation 66 
$$N_{MA/nm^2} = \frac{R \times C_{MA} \times N_A}{S_{BET} \times M_n \times 1.10^{18}}$$

Avec  $S_{BET}$  la surface spécifique de la charge,  $C_{MA}$  la concentration massique de fonction anhydride maléique du PPgMA (1%),  $N_A$  le nombre d'Avogadro ( $6,02E23 \text{ mol}^{-1}$ ) et  $M_n$  la masse molaire de l'anhydride maléique (98,06 g/mol).

Il est plus commode d'exprimer le nombre de molécules greffées en surface par  $\text{nm}^2$ . Dans le cas de la charge phénoplaste tamisée à  $100 \mu\text{m}$ , une surface spécifique BET de  $1,18 \text{ m}^2/\text{g}$  avait été mesurée. Cela correspond à des quantités de molécules greffées de  $5,2 \text{ nm}^{-2}$ ,  $15,6 \text{ nm}^{-2}$  et  $26 \text{ nm}^{-2}$  pour des ratios R de 10%, 20% et 30%, respectivement.

Ce calcul a été utilisé pour extrapoler le ratio optimal PPgMA/PF à des charges phénoplastes avec d'autres granulométries. Pour celle tamisée à  $40 \mu\text{m}$ , avec une surface spécifique de  $2,04 \text{ m}^2/\text{g}$ , la quantité de PPgMA pour un composite chargé à 20% de phénoplaste est de 10,4%. Pour ce composite, un comportement en traction assez similaire est obtenue par rapport à celui incorporant la charge tamisée à  $100 \mu\text{m}$ , avec une contrainte maximale atteinte supérieure de 2 MPa (Figure 175a). Une résilience beaucoup plus importante (augmentation de plus de 100%) est cependant mesurée (Figure 175b).

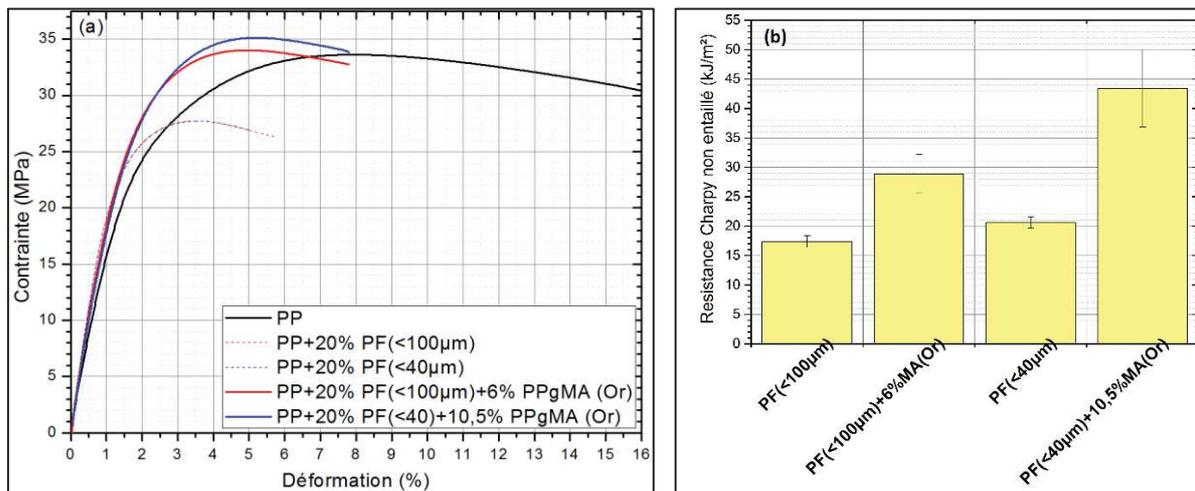


Figure 175 : (a) Courbe de traction et (b) résilience Charpy non entaillée de composites à matrice polypropylène chargés à 20%PF (<40µm) et (<100µm) avec et sans PPgMA

L'ajout du PPgMA ne modifie pas significativement la rigidité (1957 MPa pour le composite chargé à 20 % PF(<40µm) sans PPgMA, contre 1939 avec 10,4% de PPgMA). Les déformations à la contrainte maximale et à la rupture sont sensiblement les mêmes que pour le composite incorporant les charges de  $100 \mu\text{m}$ . Un léger renforcement est observé en termes de contrainte maximale. Les améliorations sont cependant mineures au regard de la taille divisée par deux de la charge. L'effet est très important en termes de résilience. A taux de PPgMA par unité de surface équivalent, une résilience beaucoup plus importante est obtenue avec la charge de diamètre médian de  $24 \mu\text{m}$ . La résilience de ce type de composite mécaniquement rigide dépendrait donc à la fois de la compatibilisation et de la taille des charges.

En chapitre IV, il avait été conclu que les diminutions de résilience observées étaient essentiellement dûes au fait que, de par leur faible adhésion interfaciale avec la matrice, les charges jouaient le rôle d'amorce de rupture lors de l'essai. Leur taille était donc directement reliée aux résiliences mesurées. Le PPgMA, en améliorant l'adhésion charge/matrice, augmenterait l'énergie nécessaire pour initier la rupture. On peut se demander si l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure est modifiée, par exemple du fait de la modification des propriétés de la matrice par l'additif. Dans le composite avec 20% de PF(<40 $\mu$ m) et 10,4% de PPgMA, une résilience Charpy entaillée similaire à celle de PP seule est mesurée (Figure 176).

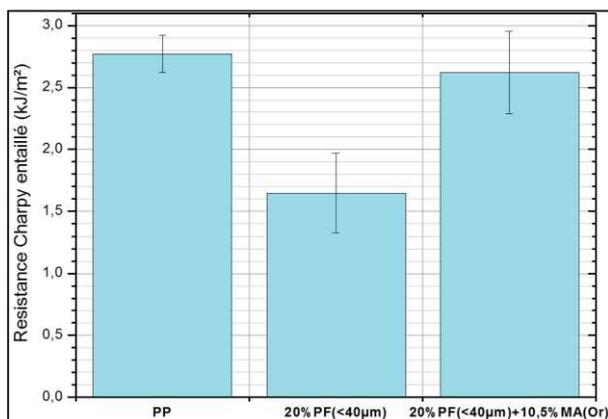


Figure 176 : Résilience Charpy entaillée (2 mm) d'un polypropylène et de composites chargés 20%PF (<40  $\mu$ m) avec ou sans PPgMA

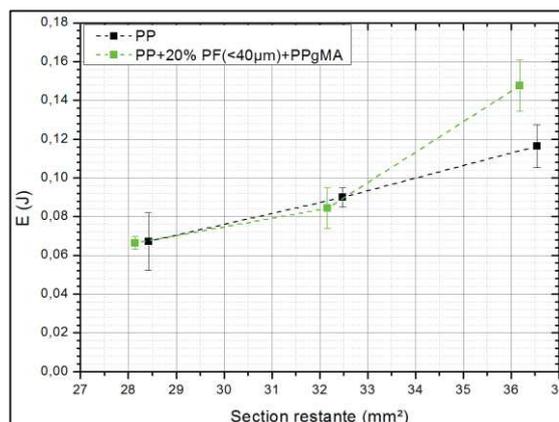


Figure 177 : Energie de rupture Charpy d'éprouvettes entaillées (PP et PP+20%PF(<40  $\mu$ m)+PPgMA) en fonction de la section restante

Cela pourrait suggérer que la rupture survient suite à une propagation de fissure essentiellement matricielle et trans-granulaire. La résilience Charpy non entaillée se corrèlerait à une mesure de l'énergie d'amorçage de rupture, qui dépendrait principalement de la taille des charges et de l'état de l'interface. La mesure de l'énergie de rupture en fonction de la profondeur d'entaille montre cependant à nouveau une non-linéarité (Figure 177). Les résiliences mesurées ne sont donc pas directement liées à la propagation de fissure.

En plus de l'Orevac CA100, deux autres types de PPgMA ont été évalués : le Bondyram 1001 (Bond) et le Licocène 1332 TP (Lico). Un taux de 3%<sub>m</sub> a été utilisé. En effet, bien que ce taux ne garantisse pas nécessairement des propriétés optimales comme montré précédemment, il permet de limiter l'augmentation du coût final du composite. A iso-taux de charge, des propriétés en traction similaires sont obtenues avec les PPgMA Orevac et Bondyram. En revanche, l'utilisation de Licocène détériore les propriétés du composite (Figure 178 et Tableau 28).

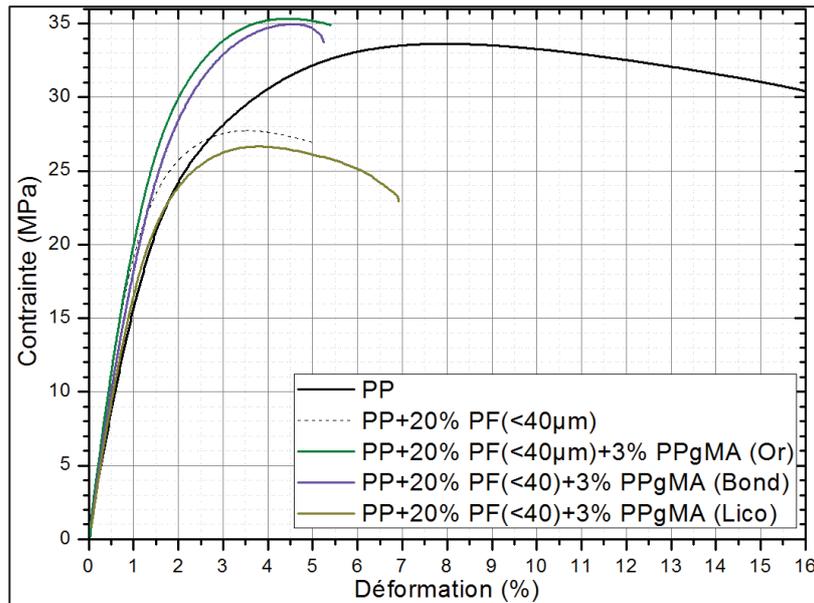


Figure 178 : Courbe de traction de composites à matrice PP chargés à 20% de phénoplastes (< 40 µm) avec trois différents PPgMA (3%)

Une légère augmentation du module d'Young est mesurée avec les PPgMA Orevac et Bondyram, ainsi qu'une contrainte maximale similaire pour les deux. La principale différence entre ces deux additifs est la résilience : elle est beaucoup plus importante avec le Bondyram. C'est quelque peu surprenant, ces deux agents ayant des caractéristiques similaires d'après les fiches techniques (1%<sub>m</sub> d'anhydride maléique). A priori, seuls deux paramètres caractérisent un additif comme le PPgMA : le taux de greffage en anhydride maléique, et la distribution de masse moléculaire des chaînes de polypropylène. Le premier étant théorique similaire pour les deux agents, la différence provient probablement du deuxième paramètre. Cette hypothèse est vérifiée par la suite.

	E (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon$ ( $\sigma_{max}$ ) (%)	$\epsilon$ (rupture) (%)	$\alpha_{cu}$ (kJ/m <sup>2</sup> )
PP	1449 ± 16	33,6 ± 0,3	7,96 ± 0,04	-	92 ± 12
PP+20%PF(<40µm)	1957 ± 15	27,6 ± 0,1	3,75 ± 0,02	5,2 ± 0,2	20 ± 1
PP+20%PF(<40µm) +3%PPgMA(Ore)	2004 ± 32	35,2 ± 0,4	4,3 ± 0,2	5,4 ± 0,8	29 ± 2
PP+20%PF(<40µm) +3%PPgMA(Bond)	2023 ± 20	35 ± 0,2	4,54 ± 0,09	5,2 ± 0,4	37 ± 5
PP+20%PF(<40µm) +3%PPgMA(Lico)	1820 ± 38	26,6 ± 0,1	3,7 ± 0,1	6,8 ± 1,4	23,9 ± 0,8

Tableau 28 : Propriétés mécaniques en traction et choc Charpy de composites à matrices PP chargés phénoplastes et compatibles avec 3 types de PPgMA (3%)

En revanche, le Licocène conduit à une diminution légère du module d'Young ainsi qu'une diminution de la contrainte maximale. Une plus grande ductilité est également observée. Cet agent est différent des deux précédents : il s'agit d'un copolymère PP-PE greffé anhydride maléique. Il est donc moins rigide qu'un PP seul, et semble conduire à une légère plastification de la matrice. Une légère augmentation de la résilience est mesurée avec cet agent, mais cependant inférieure aux deux autres PPgMA.

Comme déjà précédemment postulé, l'ajout d'un additif peut éventuellement modifier les propriétés mécaniques de la matrice, en particulier s'il se trouve sous forme dispersé ou soit sous forme nodulaire dans celle-ci et non à l'interface charge/matrice. Pour évaluer l'impact du premier cas de figure, des matériaux uniquement composés de polypropylène et de PPgMA (3%) ont été réalisés et testés mécaniquement (Tableau 29 et Figure 179a). En traction, la présence de PPgMA Orevac et Bondyram ne modifie pas significativement le module et la contrainte maximale. Avec 3% de PPgMA Orevac, une résilience similaire au PP est mesurée. En revanche, l'ajout de Bondyram tend à augmenter la résilience, la rupture n'étant pas systématiquement observée sur les éprouvettes testées. Cela peut jouer sur l'augmentation de la résilience observée dans les composites chargés bakélite compatibilisés avec cet agent. L'ajout du Licocène conduit quant à lui à une légère baisse du module et de la contrainte maximale en traction. C'est cohérent avec les mesures réalisées sur les composites. Une non-rupture des éprouvettes est observée à nouveau, suggérant une amélioration de la résilience par cet additif. C'est encore une fois cohérent avec un effet plastifiant.

	E (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon$ ( $\sigma_{max}$ ) (%)	$\epsilon$ (rupture) (%)	$a_{cu}$ (kJ/m <sup>2</sup> )
PP	1449 ± 16	33,6 ± 0,3	7,96 ± 0,04	-	92 ± 12
PP+3%PPgMA(Ore)	1484 ± 22	33,6 ± 0,2	8,0 ± 0,1	-	90 ± 10
PP+3%PPgMA(Bond)	1502 ± 3	33,3 ± 0,01	7,74 ± 0,004	-	-
PP+3%PPgMA(Lico)	1375 ± 25	31,9 ± 0,3	8,24 ± 0,08	-	-

Tableau 29 : Propriétés mécaniques en traction et choc Charpy de PP additivés avec 3 types de PPgMA (3%)

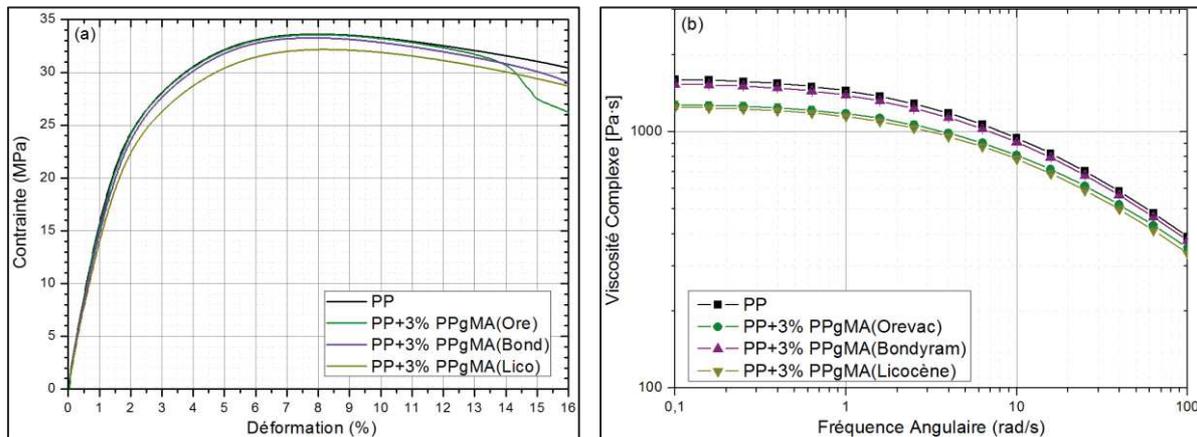


Figure 179: (a) Courbe de traction et (b) viscosité de polypropylènes additivés avec trois différents PPgMA (3%)

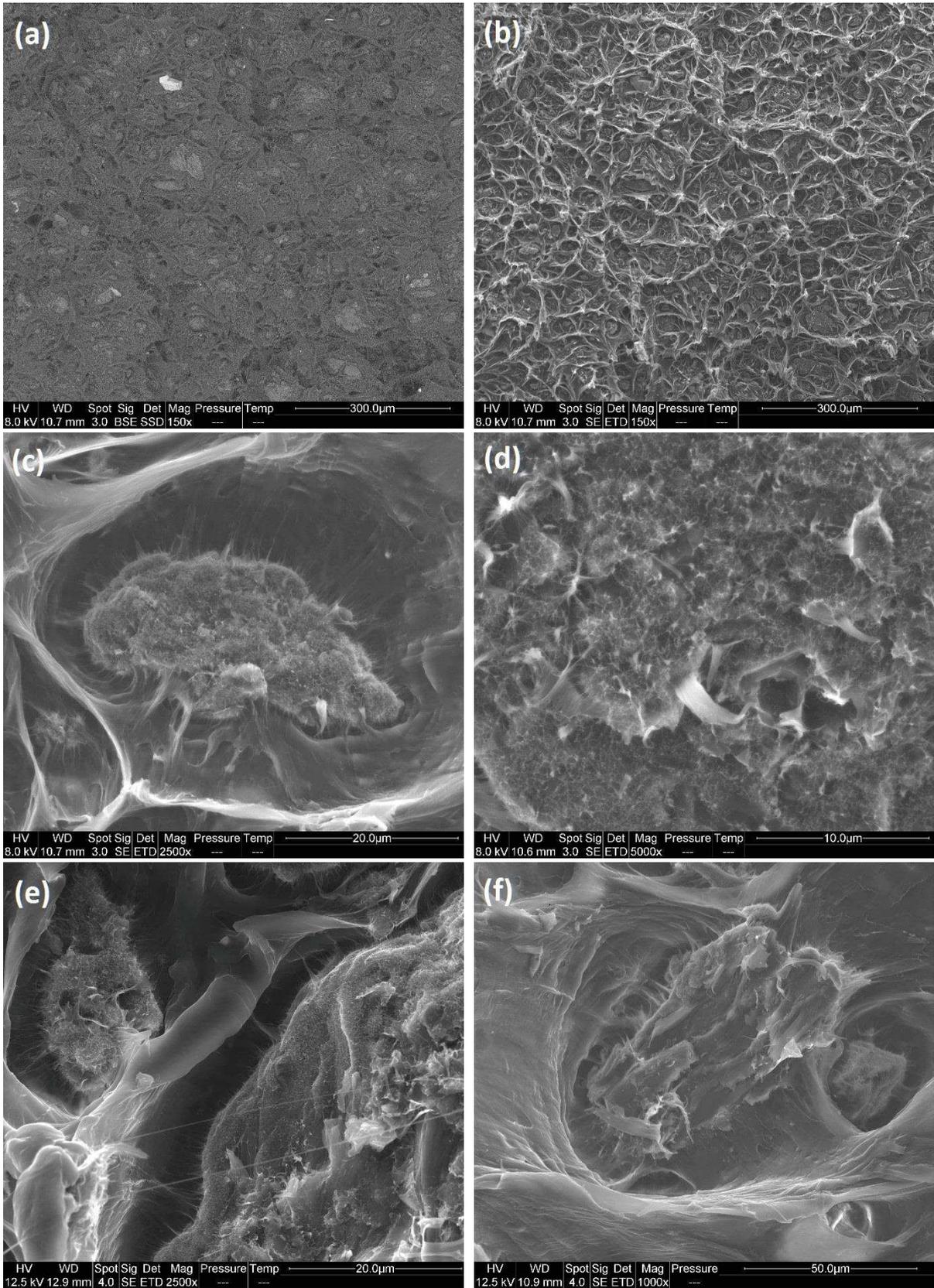
Afin de vérifier si des différences de distributions de poids moléculaires existent entre ces différents PPgMA, des mesures de viscosité ont été réalisées sur des PP additivés à 3% à l'aide d'un rhéomètre (Figure 179b). On constate qu'une différence existe bien entre l'Orevac et le Bondyram, l'ajout du premier conduisant à une plastification beaucoup plus importante de la matrice. On peut donc supposer qu'il est constitué de chaînes plus courtes. L'ajout de Bondyram ne diminue pas significativement la viscosité du PP. De façon intéressante, une viscosité quasi-identique est mesurée pour les PP additivés Orevac et Licocène. Ce paramètre ne permet pas à lui seul d'expliquer les différences de propriétés mécaniques des

composites. La nature chimique (taux de MA, nature des monomères) et l'architecture macromoléculaire jouent un rôle combiné.

L'influence des propriétés physico-chimique du PPgMA sur les propriétés mécaniques de composites a déjà été étudié par des auteurs comme *Danyadi et al.* [157]. En particulier, ce dernier a montré que l'utilisation d'un PPgMA à haute masse moléculaire et basse fonctionnalité permettait d'obtenir un composite avec une meilleure résistance.

Il est donc observé que ces additifs, en particulier les agents d'interface Orevac et Bondyram permettent une amélioration des propriétés mécaniques des composites chargés phénoplastes, en particulier de la contrainte maximale en traction et de la résilience. Pour vérifier si cette amélioration est due en partie ou complètement à une augmentation de l'adhésion interfaciale charge/matrice, les méthodes de caractérisation déjà présentées en chapitre IV ont à nouveau été utilisées.

En présence de PPgMA Orevac (à différents taux), des modifications notables sont observées sur les faciès de rupture d'éprouvette de traction. La structure générale est conservée, à savoir une zone localisée de forte déformation, et une zone plus globale de rupture fragile. Dans la zone de striction, une cavitation moindre est observée par rapport aux composites sans PPgMA (Figure 180 a et b). Aux interfaces, des filaments de matrices toujours attachés aux particules peuvent être observés (Figure 180 c, d et e). La sollicitation mécanique conduit tout de même à la création de cavités autour des particules, en particulier autour des plus grosses. A la surface des particules, des fibrilles de polymères sont observées après décohésion avec la matrice (Figure 180 d). Cela suggère fortement une adhésion interfaciale entre charge et matrice, et une décohésion dans une zone cohésive autour des particules, laissant le polymère fibrillaire à la surface des particules.



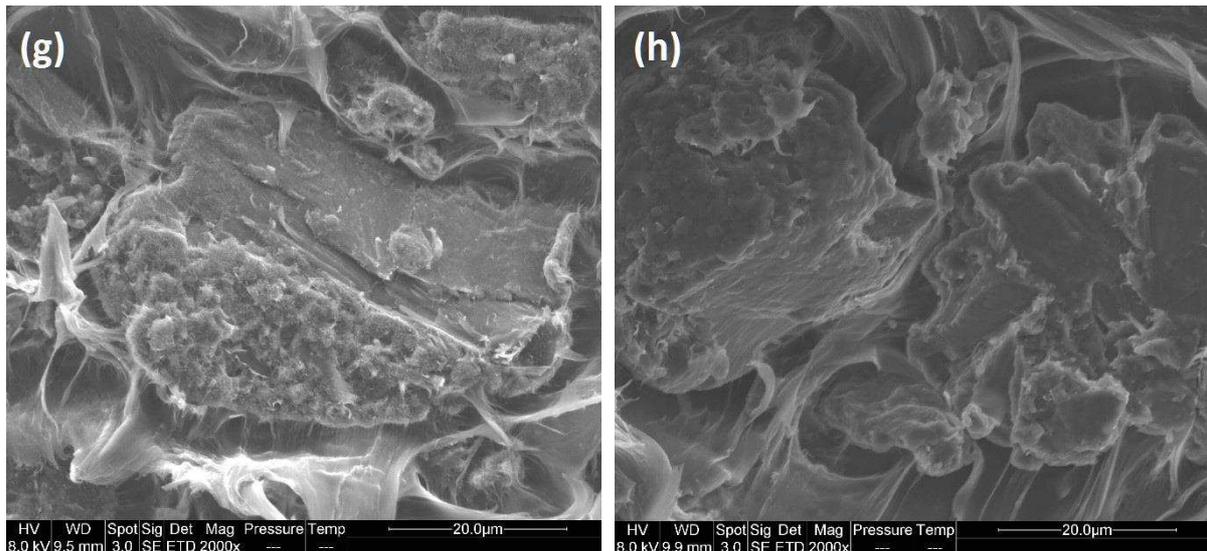


Figure 180 : Images MEBE de faciès de rupture d'éprouvette de traction de composite  
(a), (b), (c) et (d) : PP+20%PF(<40µm)+10,4%PPgMA(Ore)  
(e) : PP+20%PF(<100µm)+6%PPgMA(Ore)  
(f) : PP+10%PF(<100µm)+3%PPgMA(Ore)  
(g) : PP+20%PF(<40µm)+3%PPgMA(Bond)  
(h) : PP+20%PF(<40µm)+3%PPgMA(Lico)

Une phénoménologie similaire est observée dans le composite avec le PPgMA Bondyram (Figure 180g). Certaines surfaces de particules ne sont pas couvertes de fibrilles (ce qui avait déjà été observé avec le PPgMA Orevac). Cela suggère une absence d'adhésion du compatibilisant dans ces zones, ou une rupture des particules. L'ajout de PPgMA Licocène ne conduit quant à lui pas à une augmentation notable de l'adhésion entre charge et matrice, un faciès très similaire à celui observé sans PPgMA est obtenu (Figure 180h). Cela suggère que cet agent ne joue pas de rôle de compatibilisant.

Une étude plus poussée des composites chargés à 20% de phénoplastes (<40 µm) additivés PPgMA Orevac (10,4%) a été réalisée. Un essai de traction a été effectué sous observation par microscopie électronique à balayage pour comparer avec le cas sans PPgMA décrit en Chapitre IV. Un renforcement est à nouveau constaté, avec une contrainte maximale atteinte, supérieure quand le PPgMA est ajouté (Figure 181). Une rupture fragile est observée durant cet essai.

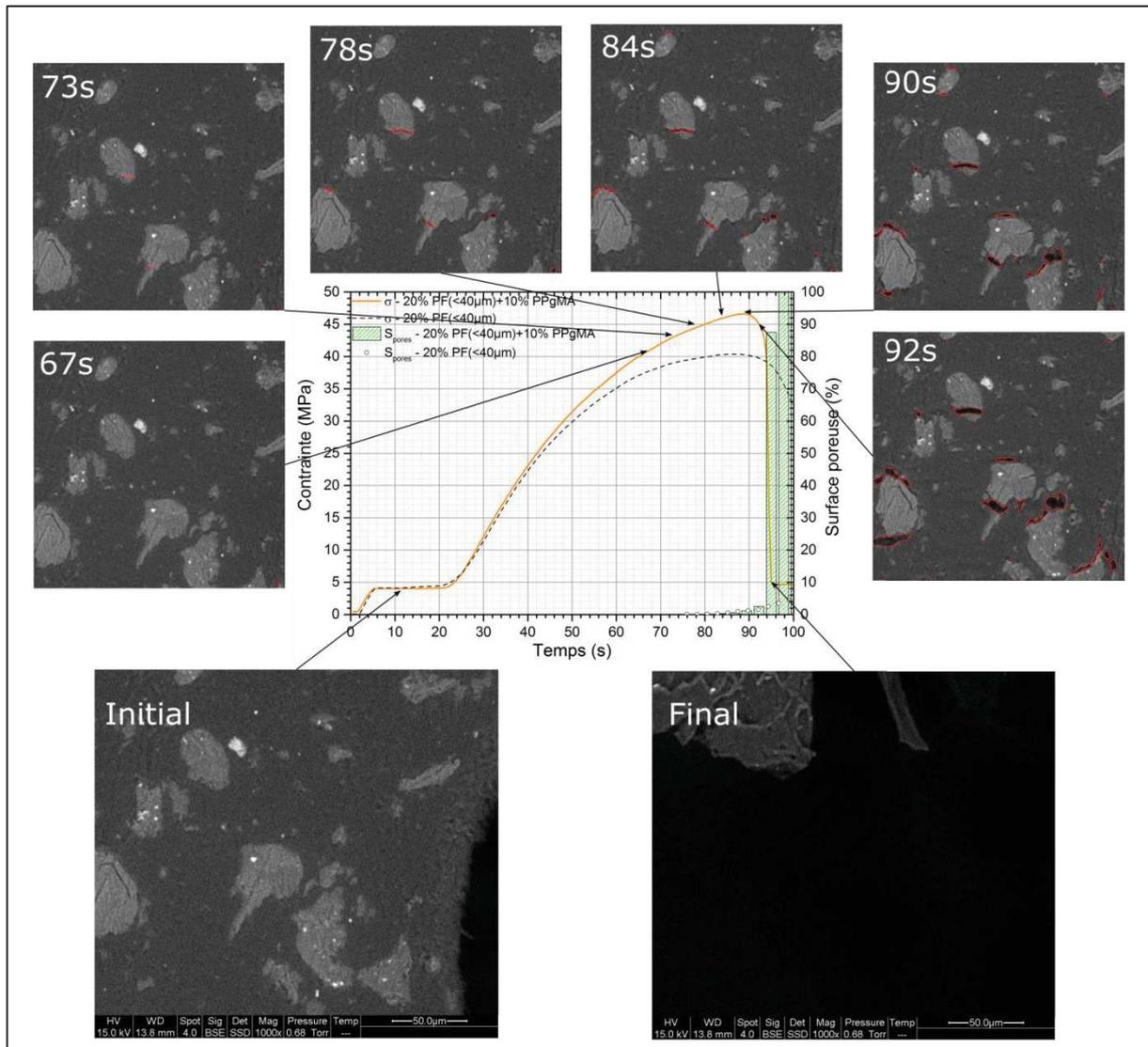


Figure 181 : Essai de traction sous MEBE sur éprouvette composite PP+20%PF(<40µm)+10,4%PPgMA(Ore), avec mesure par analyse d'image du taux de porosité surfacique

Avant rupture, le niveau de porosité de surface n'est que de 2,5%. Elle se manifeste de façon différente par rapport aux composites sans PPgMA. En effet, les premiers signes d'endommagement apparaissent à un niveau de contrainte d'environ 43 MPa (soit un niveau supérieur au niveau maximal atteint lors de l'essai sur composite sans compatibilisant) sous la forme de rupture de charge (deux d'entre elles se rompent à 73s). De la cavitation aux pôles des particules apparaît également très rapidement après. La croissance des cavités, aussi bien polaires qu'intra-granulaires, est faible avant la rupture.

La rupture de particules lors de l'essai tend à montrer qu'un transfert de charge a bien lieu entre la matrice et les charges phénoplastes, probablement du fait de l'amélioration de l'adhésion interfaciale par l'agent PPgMA, conduisant également au renforcement. Leur rupture peut s'expliquer par la résistance relativement faible des phénoplastes en traction, généralement de l'ordre de 35 à 50 MPa [5]. Du fait de leur plus grande rigidité, ce niveau est atteint rapidement du fait des concentrations de contraintes.

Bien que cet essai montre certains aspects de la phénoménologie d'endommagement, il ne montre pas la cause réelle de la rupture, du fait de sa rapidité. Un autre essai a été réalisé pour confirmer les observations réalisées. Dans celui-ci, de la décohésion polaire est à nouveau observée, mais pas de rupture de charge (Figure 182). En revanche, la rupture survient suite à l'apparition et la croissance de porosités dans la matrice apparemment non liées à de la décohésion des charges.

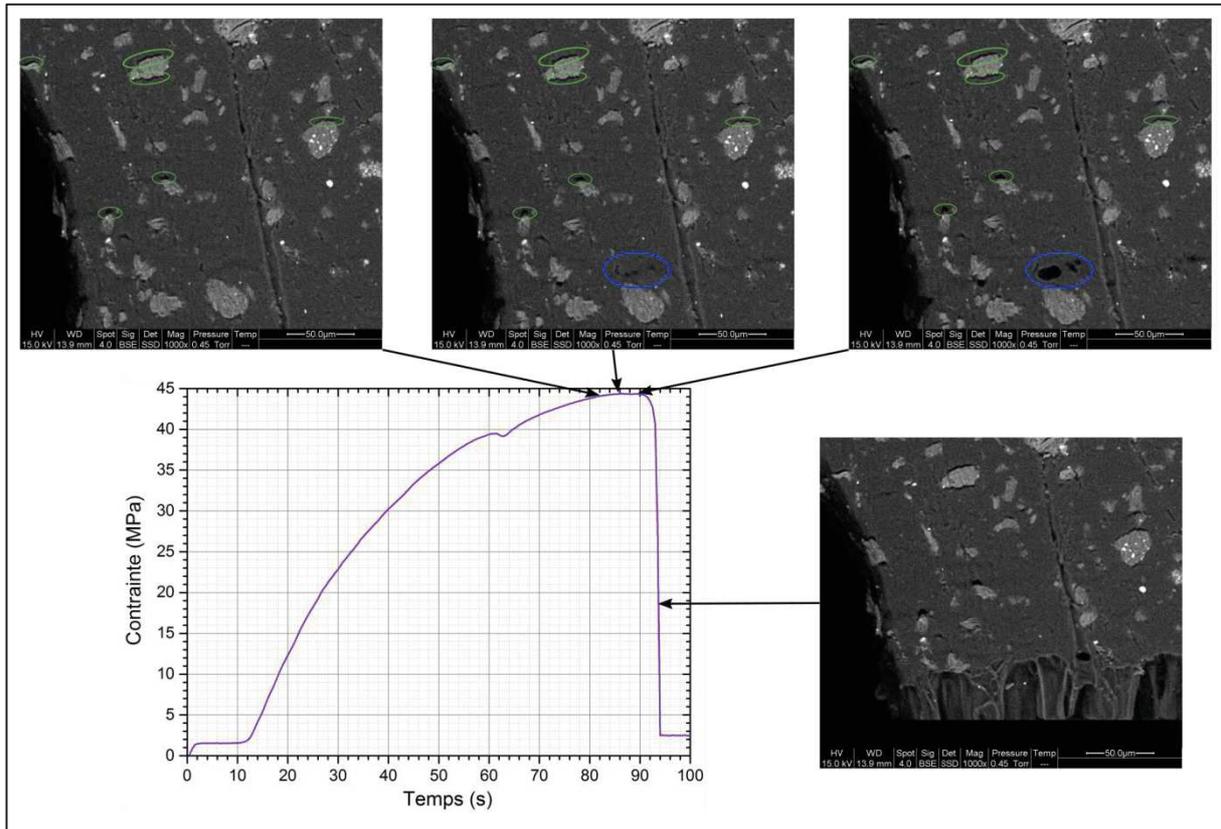


Figure 182 : Essai de traction sous MEBE sur éprouvette composite PP+20%PF(<40µm)+10,4%PPgMA(Ore) (en vert, les décohésions charge/matrice ; en bleu, les cavités non liées à des charges)

Encore une fois, cela ne donne pas l'origine de la rupture. Après essai, l'éprouvette présente un effet de peau marqué, avec une rupture complète à l'intérieur, et des bords toujours liés par des fibrilles de polymères. Seul le stade final de la propagation de la rupture est donc étudié par cette méthode. Cependant, cela montre que l'endommagement n'est pas uniquement induit dans les charges. Les contraintes locales dans la matrice autour des charges peuvent également conduire à un endommagement de celle-ci par des mécanismes de cavitations.

Finalement, la déformation volumique d'éprouvettes a également été mesurée au cours d'essai de traction à différentes vitesses de sollicitation. A 50 mm/min, une réduction de la déformation volumique à même taux de déformation longitudinale est observée après ajout de PPgMA (Figure 183). Cela suggère une réduction de la cavitation par décohésion entre la charge et la matrice à l'origine de ce gonflement. Cette meilleure cohésion charge/matrice permet un meilleur transfert de la sollicitation jusqu'à rupture des charges.

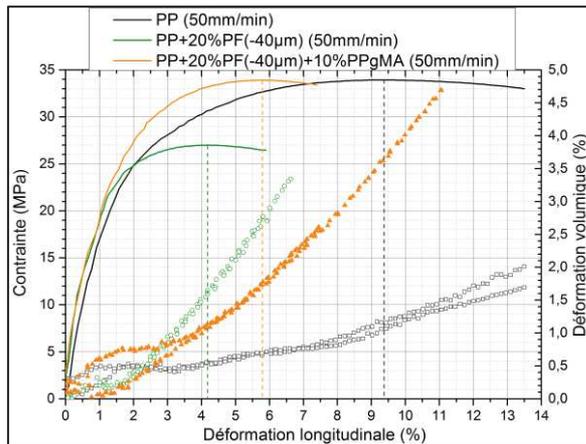


Figure 183 : Courbe de contrainte et de déformation volumique en fonction de la déformation longitudinale à 50 mm/min d'un PP et de composites chargé à 20% de phénoplastes (<40µm) avec ou sans PPgMA

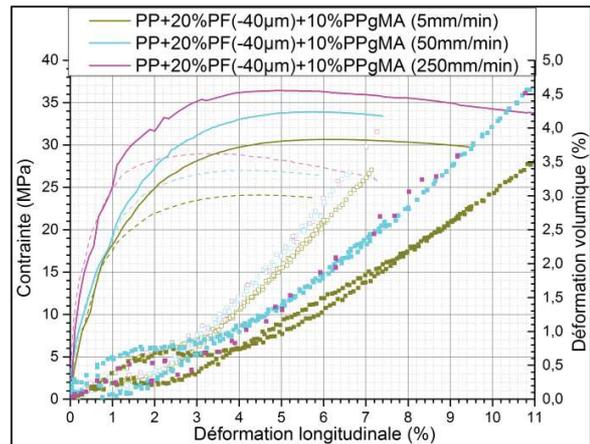


Figure 184 : Courbe de contrainte et de déformation volumique en fonction de la déformation longitudinale à 5, 50 et 250 mm/min de composite chargés 20% phénoplastes avec PPgMA (lignes et points pleins) et sans (lignes pointillées et points vides)

La contrainte maximale est atteinte pour un taux de déformation volumique similaire dans les composites avec et sans PPgMA. Elle est, cependant, atteinte pour une déformation longitudinale plus faible dans le second cas. La vitesse de sollicitation a également un impact sur l'évolution de la déformation volumique (Figure 184). Dans le cas sans PPgMA, une invariance de la déformation volumique en fonction de la vitesse avait été mesurée, attribuable à la même accommodation de la matrice à la présence de charge via des phénomènes de cavitation sur toute la plage de taux de déformation étudiée. En présence de PPgMA, une augmentation du taux de déformation volumique entre 5 mm/min et 50 mm/min est mesurée, suivi d'une stagnation à 250 mm/min. Les mécanismes d'accommodations liés à la présence de PPgMA sont donc dépendants de la vitesse de sollicitation, avec visiblement une valeur seuil. Ils peuvent être liés aux propriétés de l'interface/interphase entre charge et matrice, susceptible de se déformer aux basses vitesses, mais ayant un comportement moins ductile aux plus hautes vitesses, conduisant à une décohésion plus rapide. De même un comportement plus rigide de l'interphase conduirait également à un transfert de charge plus important, et plus de rupture de particules.

### V.3.ii. Effet du traitement thermique des phénoplastes en présence de PPgMA

Nous avons vu en Chapitre V.1.ii. que les traitements thermiques (TT) modifiaient à la fois la structure chimique des charges phénoplastes, via des réactions d'oxydations, et leurs propriétés mécaniques. Afin d'évaluer l'impact de ce traitement sur les propriétés mécaniques de composites, des charges (<40µm) traitées thermiquement à 180°C durant 1h ont été incorporées dans du polypropylène à un taux de 20% avec ou sans PPgMA Orevac (3%).

L'utilisation de charges traitées thermiquement (avant incorporation), avec ou sans PPgMA, induit un comportement mécanique en traction différent par rapport

aux charges non traitées (Figure 185). Un module de traction légèrement inférieur est mesuré (1957 MPa pour le composite incorporant des charges non traitées, contre 1801 MPa pour les charges traitées thermiquement, et 1782 MPa pour les charges TT avec du PPgMA). Cela est cohérent avec la diminution du module de flexion observée après traitement thermique sur les éprouvettes de phénoplaste.

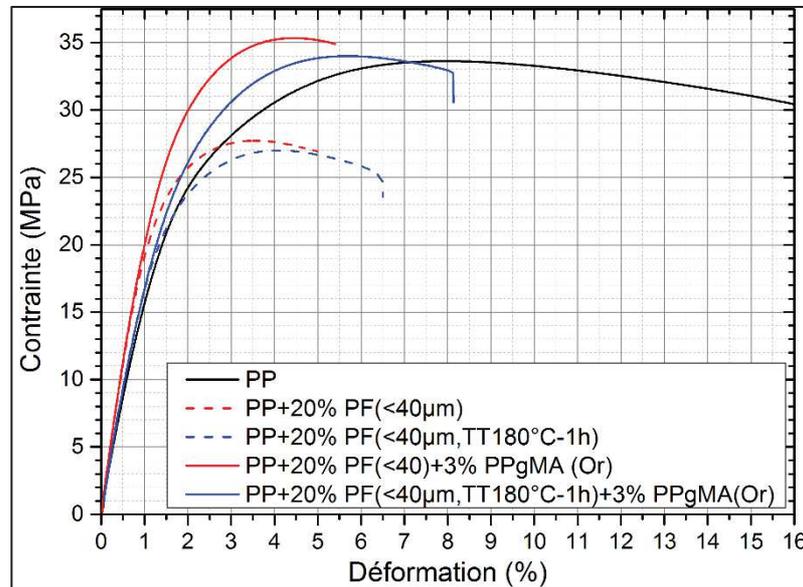


Figure 185 : Courbe de traction de composites chargés à 20% de phénoplaste traités thermiquement ou non et compatibles par voie additive (PPgMA)

Le traitement thermique des charges est également associé à une légère diminution de la contrainte maximale et une amélioration de la ductilité, avec et sans PPgMA. Cela ne semble pas être lié aux modifications du comportement mécaniques des charges (le traitement induisait une augmentation de la contrainte à la rupture). Une modification des propriétés interfaciales peut être invoquée, mais reste difficile à justifier. On peut supposer que ce type de comportement peut être induit par une interphase de type « molle », limitant les transferts de charge, les ruptures de particules et accordant une plus grande souplesse au système. L'oxydation de surface des particules, conduisant à une rupture des ponts entre phénols, peut éventuellement conduire à une moins grande densité de réticulation et à une plus grande souplesse des chaînes phénoliques.

La résilience Charpy des composites non compatibles est légèrement améliorée par le traitement thermique (Figure 186). Avec du PPgMA, la résilience du composite avec charges traitées thermiquement passe à 34,3 kJ/m<sup>2</sup> contre 28,6 kJ/m<sup>2</sup> sans traitement.

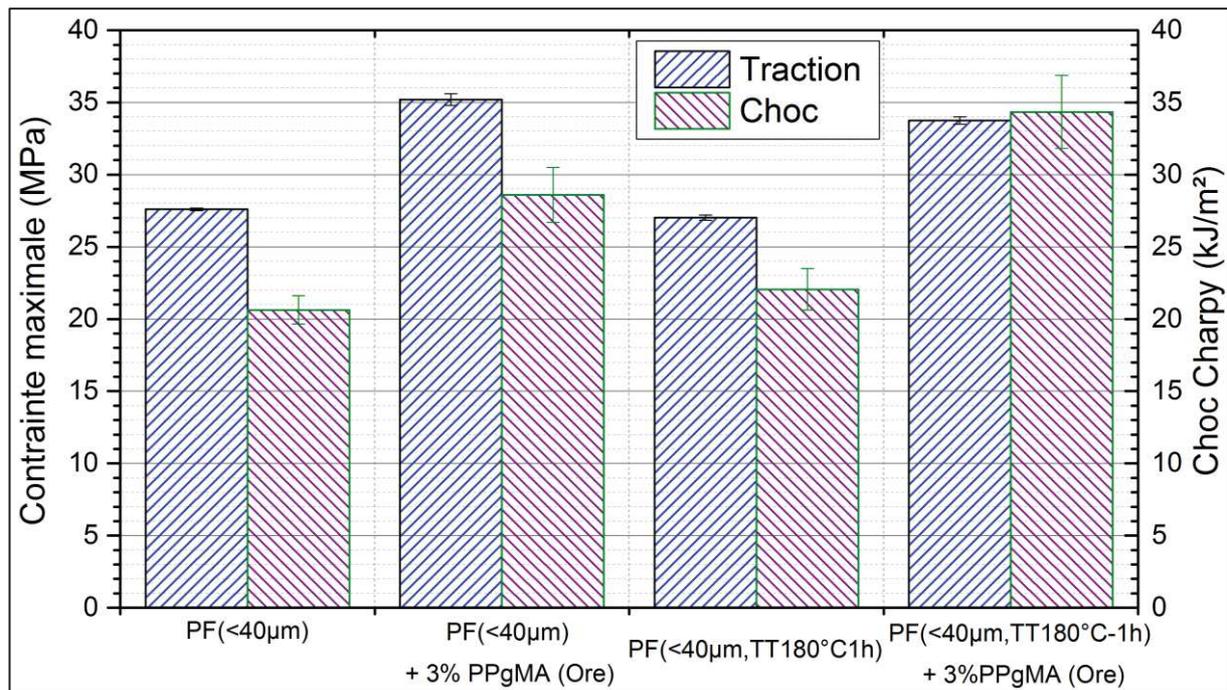


Figure 186 : Contrainte maximale en traction et résilience Charpy non entaillée de composites chargés 20% phénoplaste traités thermiquement ou non et compatibles par voie additive (PPgMA)

Il a été vu précédemment que l'amélioration de l'adhésion charge/matrice conduisait à une augmentation importante de la résilience des composites. Dans le cas présent, il est difficile de conclure uniquement sur cette seule cause de par les modifications de propriétés mécaniques induites par le traitement thermique. Les propriétés aux chocs des phénoplastes n'ont pas été mesurées post-traitement. Cependant, une simple amélioration de l'adhésion par le TT aurait dû conduire à une contrainte maximale en traction similaire voir supérieure à celle mesurée sans TT, ce qui n'est pas le cas. En revanche, l'hypothèse d'une surface des charges dégradée et plus souple du fait du TT va dans le sens du résultat obtenu, une interphase « molle » étant supposée dissiper plus d'énergie lors de sollicitation rapide.

### V.3.iii. Propriétés des composites incorporant des particules fonctionnalisées silane et PPgMA

Les propriétés mécaniques des composites incorporant des charges phénoplastes (< 100 µm) traitées à différents taux de PPgMA ont été comparées avec celles de composites où le PPgMA est ajouté par voie additive.

En traction, le greffage de PPgMA tend à augmenter la contrainte maximale en comparaison avec des charges non traitées (Figure 187). Elle atteint une valeur plateau, similaire à celle du PP seul, pour 20% de traitement PPgMA. Un résultat similaire est obtenu par voie additive. Des valeurs de module d'Young légèrement inférieures sont obtenues pour les charges traitées en comparaison avec les composites à charges non traitées avec/sans PPgMA (1824 ± 71 MPa pour 20%PF, 1935 ± 44 MPa pour 20%PF+3%PPgMA, 1757 ± 93 MPa pour 20% PPgMA(10%)@PF, 1687 ± 4 MPa pour 20% PPgMA(30%)@PF). Cela peut s'expliquer par le fait que pour les charges

traitées PPgMA, le taux de phénoplastes réellement incorporé est inférieur à 20% (les 20% incorporés incluent la charge phénoplaste et le greffage PPgMA).

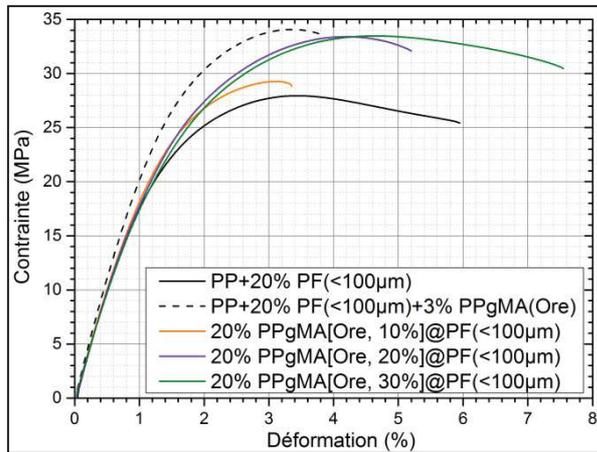


Figure 187 : Courbe de traction de composites incorporant 20% de phénoplastes, avec ou sans compatibilisation PPgMA par voie additive ou réactive

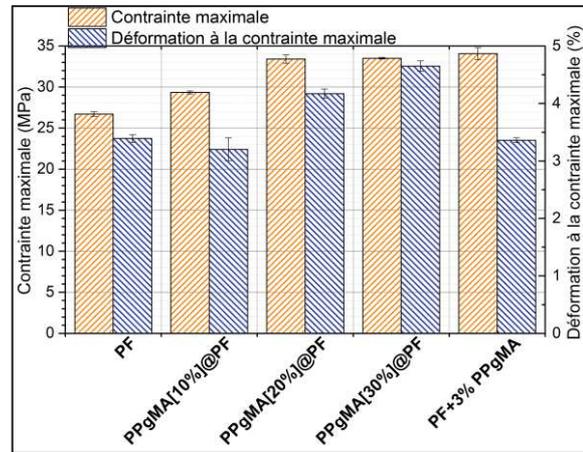


Figure 188 : Contrainte maximale et déformation à la contrainte maximale en traction de composites incorporant 20% de phénoplastes, avec ou sans compatibilisation PPgMA par voie additive ou réactive

La quantité de traitement est également directement liée à la ductilité du composite, représentée par l'évolution des propriétés de déformation à la contrainte maximale ou à la rupture (Figure 188). C'est la principale différence dans cette série d'essais avec le composite compatible par voie additive, qui a un comportement beaucoup plus fragile. Cependant, en considérant le rapport PPgMA/PF (qui vaut 0,15 pour le composite avec 3% de PPgMA pour 20% de phénoplastes), la déformation à la rupture mesurée par voie additive est proportionnelle à celle par voie réactive.

Une proportionnalité entre le taux de PPgMA utilisé pour le traitement et la résilience est également observée (Figure 189). Les énergies de rupture sont légèrement supérieures à celles mesurées pour les composites compatibles par voie additive.

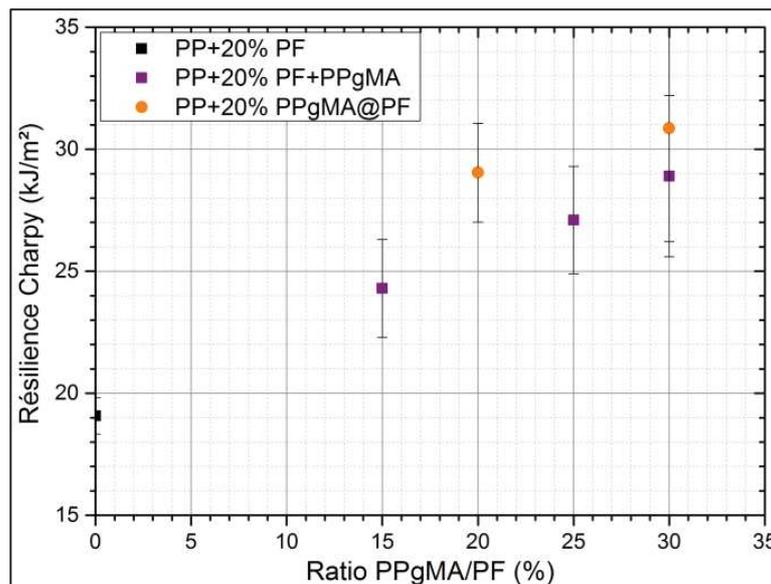


Figure 189 : Résilience Charpy non entaillée des composites chargés à 20% de phénoplastes, avec compatibilisation PPgMA par voie additive ou réactive

Cela peut venir d'une meilleure adhésion entre charge et matrice induite par le traitement, ou d'un taux de charge phénoplaste effectif plus faible. En effet, il a été vu en Chapitre V.3.i. qu'à même ratio PPgMA/PF en voie additive, une baisse du taux de charge se traduisait par une augmentation de la résilience.

Les utilisations de PPgMA par voie additive ou réactive via greffage sur les charges phénoplastes avant incorporation conduisent à des composites avec des propriétés mécaniques relativement similaires, suggérant une adhésion interfaciale du même ordre dans les deux cas et une faible modification des propriétés de la matrice par l'agent compatibilisant.

L'effet sur les propriétés mécaniques de la fonctionnalisation avec l'organo-silane APTES a également été étudié. Deux composites représentant deux schémas possibles ont été réalisés : un composite avec des charges phénoplastes fonctionnalisées APTES avec un ajout de PPgMA par voie additive (PP+20%APTES[4%]@PF(<100µm)+3%PPgMA(Ore)), et un avec des charges successivement traitées avec de l'APTES et du PPgMA (PP+20%(APTES[4%]+PPgMA[Ore,30%])@PF(<100µm)).

En traction, les charges greffées APTES conduisent à un comportement mécanique quasiment identique quand elles sont utilisées avec le PPgMA par voie additive (i.e. PPgMA ajouté lors du compoundage) ou réactive (i.e. PPgMA greffé sur la fonctionnalisation APTES) (Figure 190a). Un renforcement est obtenu par rapport aux charges non compatibilisées. Cependant, la ductilité de ces composites est moindre que ceux incorporant des charges modifiées seulement avec du PPgMA.

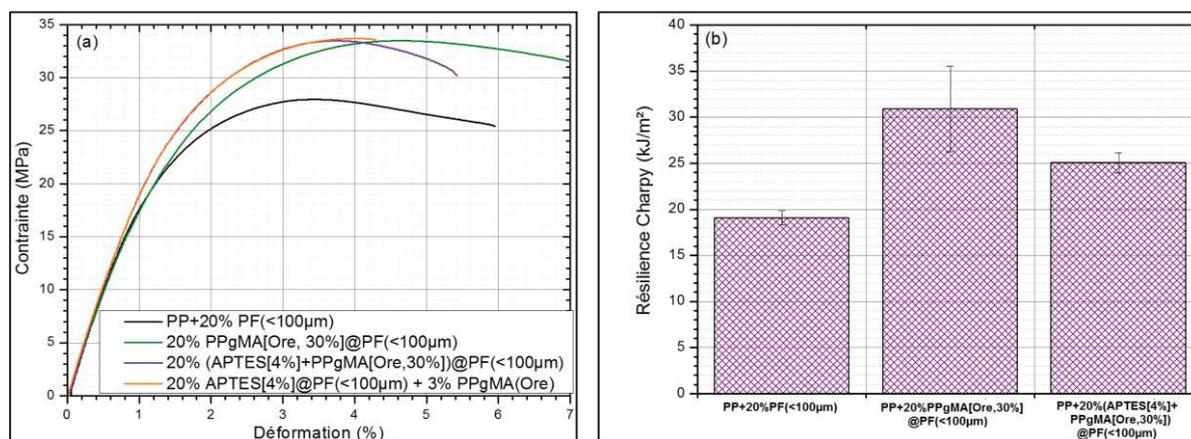


Figure 190 : (a) Courbe de traction et (b) résilience Charpy non entaillé de composite à matrice PP chargé phénoplastes traités organo-silane ou non

L'utilisation d'une fonctionnalisation APTES et d'un greffage PPgMA conduit également à une augmentation de la résilience Charpy (Figure 190b). Elle est cependant moindre que pour les charges traitées uniquement PPgMA.

L'augmentation de la contrainte maximale en traction et de la résilience tend à montrer une augmentation de l'adhésion interfaciale via la fonctionnalisation APTES. Il est difficile de dire si l'adhésion est meilleure par rapport aux systèmes greffés seulement PPgMA. Le comportement est plus fragile, avec une ductilité et une

résilience plus faible. Cela peut éventuellement être dû à la formation d'une interphase siloxane rigide.

#### **V.3.iv. Synthèse et comparaison des propriétés mécaniques des systèmes**

En chapitre IV, il avait été montré qu'il est possible de moduler les propriétés mécaniques des composites chargés phénoplastes en jouant sur la granulométrie. Les propriétés dynamiques, par exemple de résistance à l'impact, étaient particulièrement affectées par cette dernière. L'amélioration de celles-ci passait essentiellement par une diminution de la taille statistique de charges, la distribution n'ayant qu'une faible influence. Cependant, des propriétés mécaniques inférieures à la matrice vierge et à des matières chargées conventionnelles (talc,  $\text{CaCO}_3$ ) ont été globalement observées.

Dans cette partie, il a été montré qu'il était possible de moduler les propriétés mécaniques de composites en jouant sur l'adhésion interfaciale, via différents schémas de traitement et compatibilisation. Son amélioration permet une augmentation des propriétés mécaniques, aussi bien quasi-statiques que dynamiques.

L'utilisation de PPgMA par voie additive a permis une amélioration importante des propriétés mécaniques. Une dépendance au taux utilisé a été observée, avec l'existence d'un optimum. Il est cependant dépendant à la fois du taux de charge et de la surface spécifique des charges. De façon intéressante, il a également été montré qu'à iso-ratio de compatibilisant, les propriétés mécaniques mesurées (en particulier au choc) pour différentes granulométries de charges n'étaient pas les mêmes, les charges plus fines permettant d'obtenir des propriétés supérieures. Cela tend à montrer que la compatibilisation ne permet pas de s'affranchir de l'effet taille démontré précédemment.

Cependant, cela laisse entrevoir des compromis intéressants en termes de coût. En effet, la réduction de taille des particules se traduit par une augmentation importante du coût, tandis qu'une meilleure compatibilisation passe par une augmentation du taux de PPgMA, et donc d'un coût également supérieur. On peut ainsi trouver des équivalences en termes de propriétés mécaniques entre tailles de charge et taux de PPgMA (Figure 191).

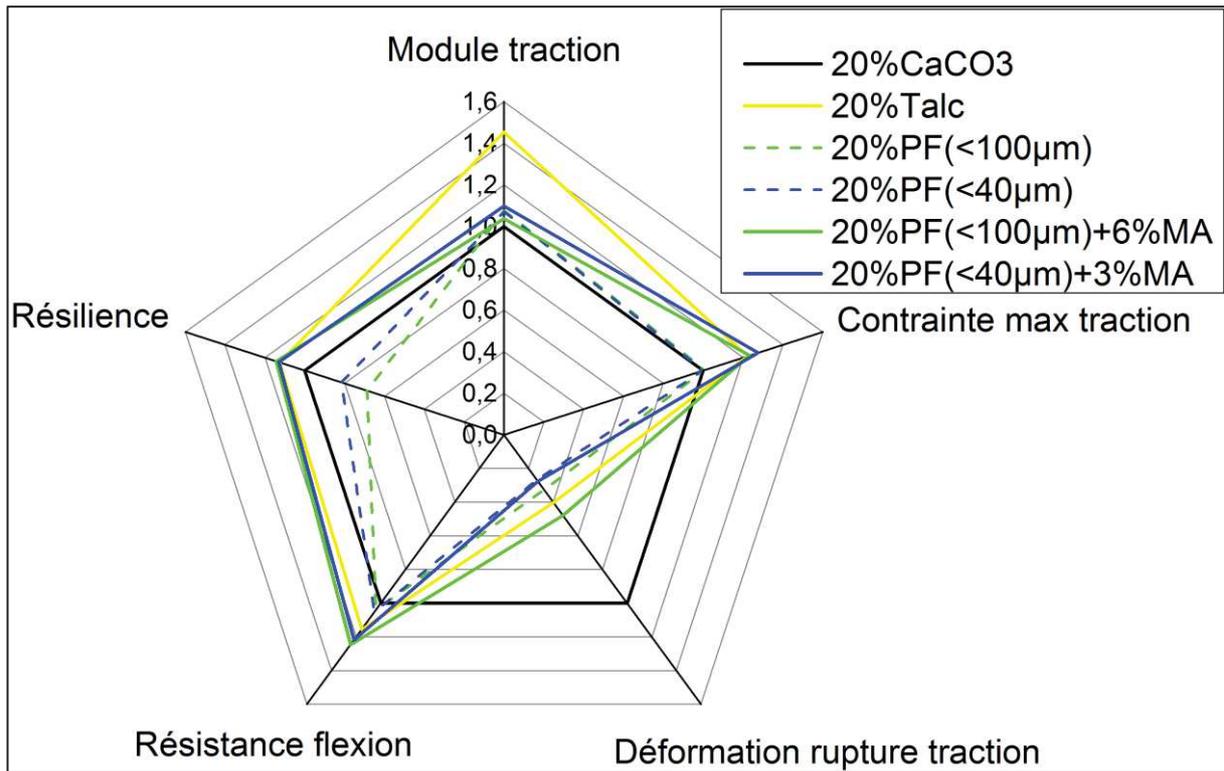


Figure 191 : Diagramme radar des propriétés mécaniques (traction, flexion, choc Charpy) de composite à matrice PP chargé CaCO<sub>3</sub>, talc et phénoplastes de différentes granulométries, avec ou sans compatibilisant PPgMA

Par exemple, des propriétés mécaniques très similaires sont obtenues pour un composite chargé à 20% de phénoplastes (<40µm) et 3% de PPgMA (Orevac) et pour un composite chargé au même taux de phénoplaste de granulométrie (<100µm) avec 6% de PPgMA. Le coût du PPgMA étant connu, il est ainsi possible de calculer l'écart de coût final du matériau entre la diminution de granulométrie et l'ajout de 3% supplémentaire d'additif, et de déterminer la stratégie la plus intéressante. En revanche, des propriétés mécaniques similaires sont mesurées quand le PPgMA est utilisé par voie additive ou réactive. Le seconde voie est plus complexe à mettre en œuvre, et plus couteuse. La voie additive est donc plus intéressante.

L'utilisation de fonctionnalisation APTES a eu un impact négatif sur les propriétés mécaniques des composites, en particulier en termes de résistance au choc. Le traitement thermique des charges associé à un faible taux de PPgMA permet quant à lui une augmentation importante de la résilience (Figure 192).

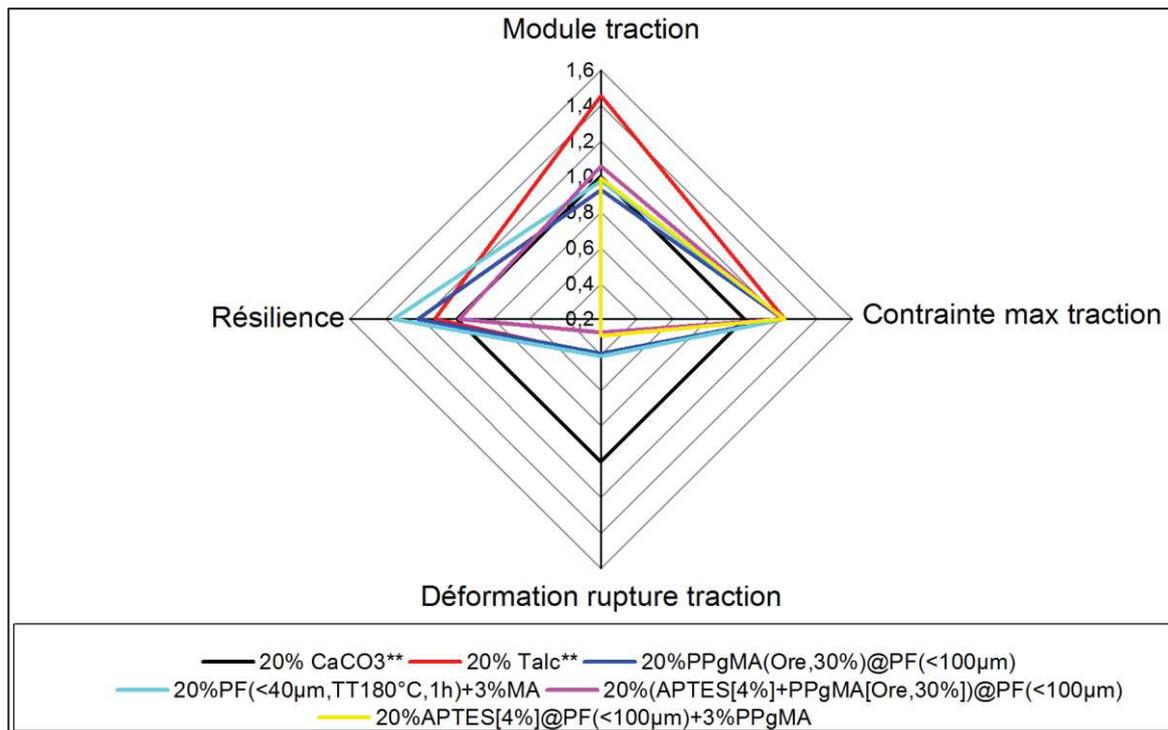


Figure 192 : Diagramme radar des propriétés mécaniques de composite à matrice PP chargé CaCO<sub>3</sub>, talc et phénoplastes traités organo-silane ou non

Il a été montré dans l'étude de la compatibilisation par voie additive que le PPgMA Bondyram permettait d'obtenir des propriétés mécaniques en choc supérieures à celles obtenues avec l'Orevac. En combinant le traitement thermique des charges et le greffage du PPgMA Bondyram, une résilience significativement augmentée a ainsi pu être obtenue (Figure 193).

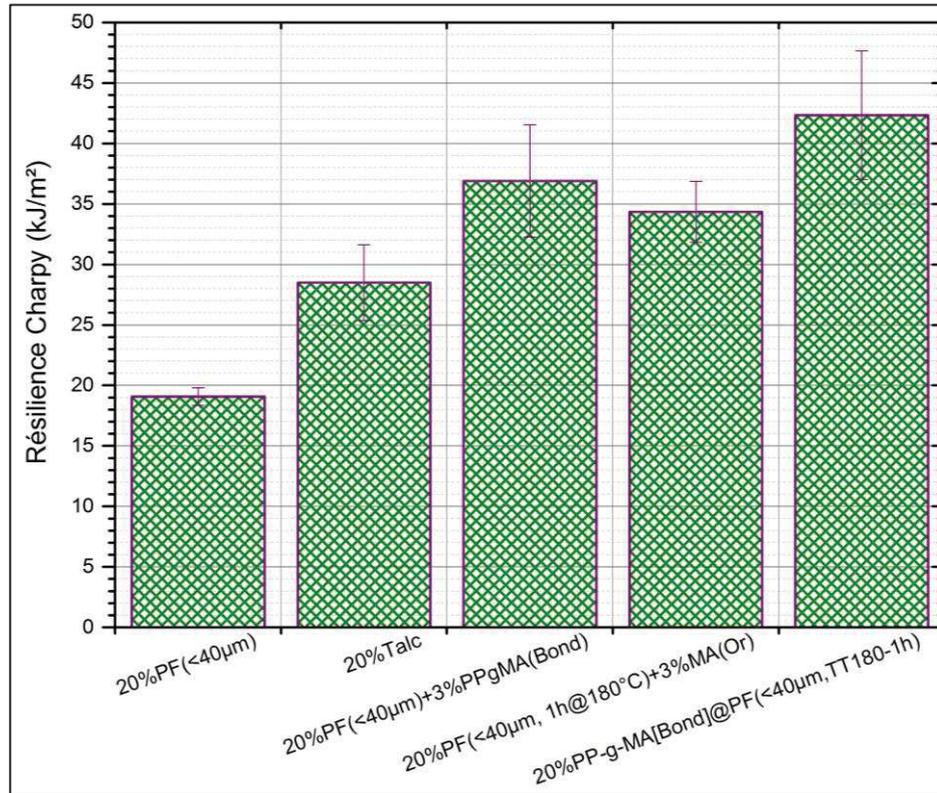


Figure 193 : Résilience Charpy non entaillée de composites à matrice PP chargés 20% talc et 20% phénoplastes ayant subis différents traitements

Ainsi, en comparaison avec le composite chargé à 20% de phénoplastes non compatibles, une augmentation de la résilience de plus de 100% est mesurée. Bien que la résilience du composite soit inférieure à celle de la matrice seule, elle est supérieure d'un facteur 10 par rapport à celle de la charge utilisée.

En termes de résistance et de résilience, les composites incorporant des charges phénoplastes compatibles sont comparables à des composites chargés talc. Ces charges peuvent donc être qualifiées de semi-renforçantes [56].

Certains résultats expérimentaux restent difficiles à expliquer. Par exemple, l'analyse de l'effet de certains traitements (silanisation, traitements thermiques) sur les propriétés mécaniques est hypothétique. De plus, bien qu'une étude approfondie de l'effet de la granulométrie ait été réalisé pour les systèmes non compatibles (Chapitre IV), seulement deux granulométries ont été utilisées dans des systèmes compatibles, et l'étude n'a pas été réalisée de façon systématique. Pour tenter de fournir des explications supplémentaires aux résultats et approfondir l'étude paramétrique, des simulations numériques du comportement mécanique des composites ont été réalisées et sont présentées dans le chapitre suivant.



# Chapitre VI - Modélisation du comportement mécanique des composites

---

L'objectif de cette partie est de modéliser numériquement par des méthodes d'éléments finis le comportement mécanique en traction de différentes microstructures correspondant à celles caractérisées expérimentalement dans les parties précédentes, à la fois afin de comprendre les phénomènes locaux se produisant et de prédire des voies potentielles d'amélioration. En effet, ce type de modélisation peut permettre de cibler les paramètres microstructuraux optimaux pour maximiser les propriétés mécaniques de composites chargés bakélite, comme la granulométrie optimale, le type d'interface charge/matrice adapté, etc.

Le but de ces modélisations est donc de mesurer l'influence de plusieurs paramètres afin de pouvoir ensuite optimiser les performances du nouveau matériau composite créé. Les paramètres ayant été étudiés sont :

- Le diamètre moyen des particules
- La distribution granulométrique (diamètre médian et écart type)
- L'ajout d'une interface cohésive/non cohésive/molle entre la matrice et la charge

Le logiciel Zebulon (Mines Paristech) a été utilisé pour réaliser ces modélisations [158].

Une méthode KUBC (*Kinematic Uniform Boundary Conditions*) a été utilisée, associé à un calcul en déformation plane.



## VI.1. Méthodologie de calcul et paramètres microstructuraux étudiés

La méthode KUBC (*Kinematic Uniform Boundary Conditions*) a été utilisée pour réaliser les calculs. Elle utilise une théorie d'homogénéisation classique : la déformation homogène au contour. Il s'agit d'une méthode où les résultats de calcul sur le VER sont généralisables au matériau entier. La contrainte moyenne sur l'ensemble du matériau est égale à la contrainte moyenne sur le VER, ce qui facilite les calculs et permet une modélisation du comportement macroscopique du matériau.

Le calcul en KUBC effectué représente un essai de traction empêchée, dans lequel les déplacements verticaux sur le contour sont bloqués, dû au déplacement imposé (Figure 194). Le calcul se fait en déformations planes. La méthode de résolution est la méthode de Newton.

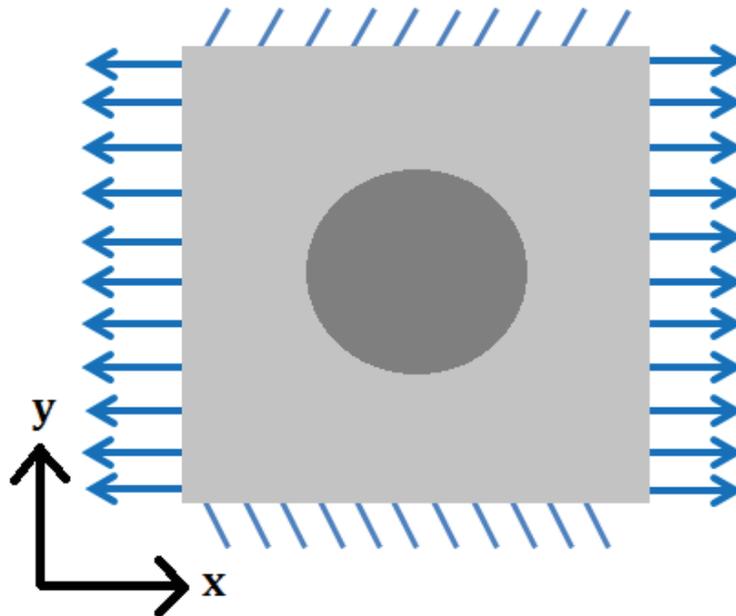


Figure 194 : Schéma de modélisation de l'essai de traction

Il est imposé en chaque nœud du contour du VER un déplacement proportionnel à sa position, de la forme :

$$\vec{u} = \underline{E} \cdot \vec{x}$$

$$\text{Avec } \underline{E} = \begin{pmatrix} 0.1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Il est possible de prouver que dans ce cas,  $\langle \underline{\varepsilon} \rangle = \underline{E}$ , ce qui permet de tracer des courbes ayant toutes un même niveau de déformation moyen final de 10%, et qui sont donc plus facilement comparables.

Les VER ont dans un premier temps été modélisés directement sous Zebulon. Une étude de l'effet du taux de charge a été effectuée en faisant varier la taille d'un disque dans un carré de taille fixe ( $a = 80$ ) (Figure 195 et Tableau 30). Au-delà de la

contrainte et de la déformation intégrée sur l'ensemble du VER (assimilée à la réponse en traction macroscopique du matériau), des informations locales (liés à des nœuds particuliers) ont également été extraites. Par exemple, les informations sur le niveau de contrainte maximale atteinte par pas de temps (dans tout le VER, dans l'inclusion, etc.) ou la limite élastique le long d'un axe ont pu être exploitées.

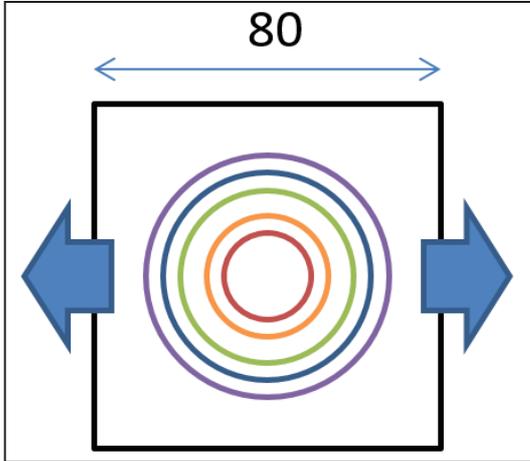


Figure 195 : Illustration de la géométrie utilisée pour évaluer l'effet taux de charge

Diamètre	% <sub>surf</sub> acique
20,19	5 %
28,55	10 %
40,37	20 %
49,44	30 %
57,09	40 %

Tableau 30 : Tailles d'inclusions utilisées et fractions correspondantes

L'effet de la taille et de la surface développée par les inclusions a également été étudié avec des VER contenant plusieurs inclusions (1, 4 ou 16). Ces VER ont été dimensionnés afin de maintenir une fraction surfacique de charge constante de 40% (Figure 196).

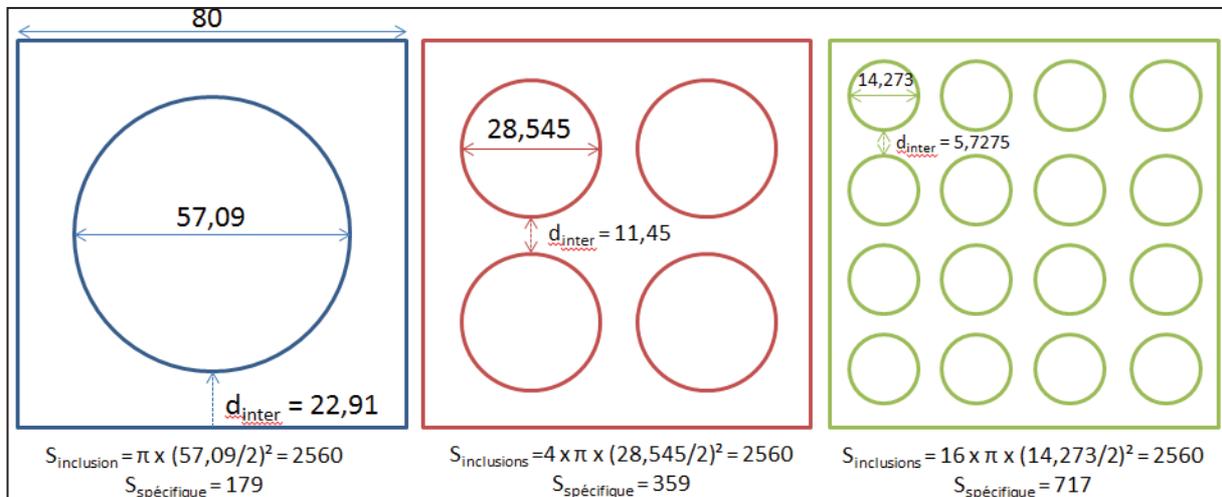


Figure 196 : Géométrie 2D utilisée pour modéliser l'effet de la taille des particules

Ainsi, avec l'augmentation du nombre d'inclusions, la surface développée varie du simple au quadruple (Figure 197). Elle est également corrélée avec une diminution de la distance inter-particulaire.

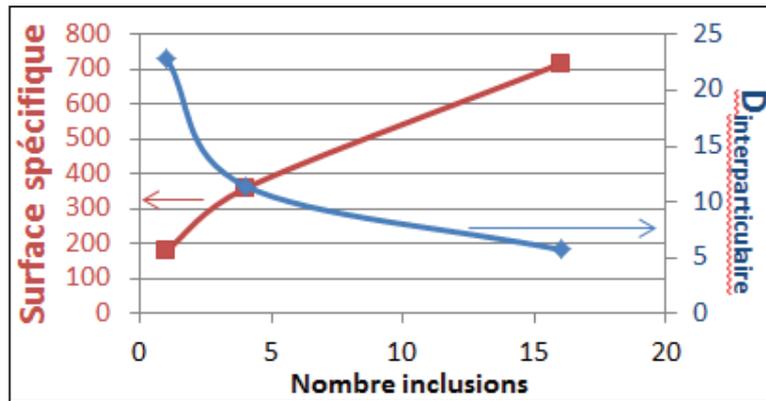


Figure 197 : Relation entre nombre d'inclusions modélisées, surface spécifique et distance interparticulaire

Ces différents VER représentent des microstructures composées d'inclusions de tailles uniques parfaitement distribuées, ce qui n'est à priori jamais le cas dans la réalité. Afin d'introduire plus de réalisme dans les microstructures modélisées, des VERs contenant des inclusions avec des distributions de tailles gaussiennes et une distribution spatiale aléatoire ont été créés. Le logiciel Digimat a été utilisé dans ce but. Il permet en effet de générer automatiquement des VER à partir de données d'entrées, comme la taille du VER, le nombre d'inclusion, la fraction d'inclusion, la distribution de taille des inclusions, leur forme, l'état de dispersion, etc (Figure 198).

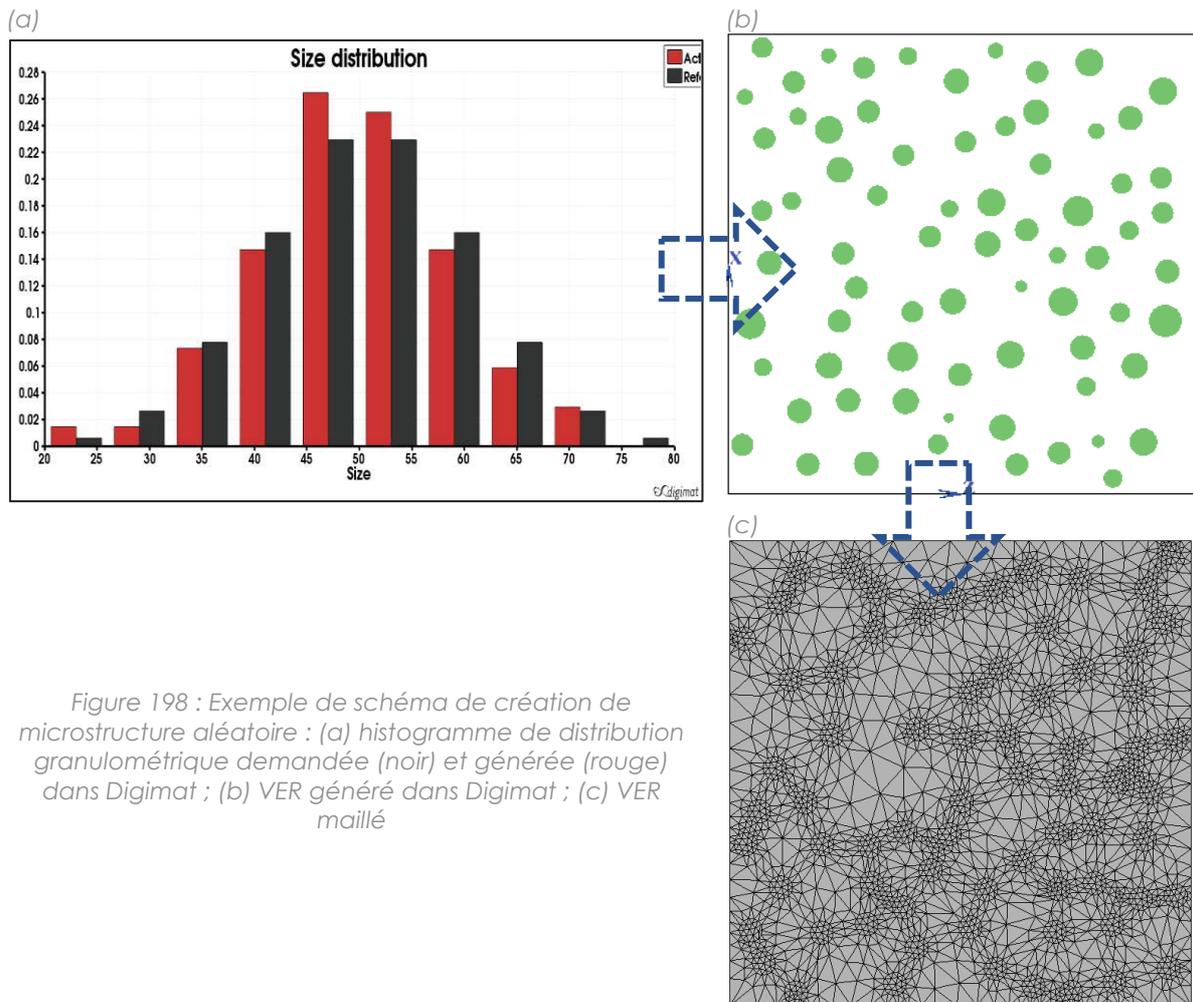


Figure 198 : Exemple de schéma de création de microstructure aléatoire : (a) histogramme de distribution granulométrique demandée (noir) et générée (rouge) dans Digimat ; (b) VER généré dans Digimat ; (c) VER maillé

Les VER générés sur Digimat ont été maillé en éléments finis à l'aide du logiciel Ansys. Des éléments de type « Solid 8 node 183 » ont été utilisés. Pour chaque microstructure étudiée, entre 2 et 6 VERs ont été générés afin d'évaluer la dispersion des résultats.

Afin d'évaluer de façon plus réaliste l'effet de la taille de particules, trois distributions gaussiennes avec des diamètres médians de 10, 50 et 100  $\mu\text{m}$  ont été générées, avec un écart-type constant égal à 0,2 fois la moyenne (Figure 199). Un critère de dispersion a été établi dans la construction des VER : la distance entre deux inclusions est nécessairement supérieure à 0,5 fois le rayon de la plus grande.

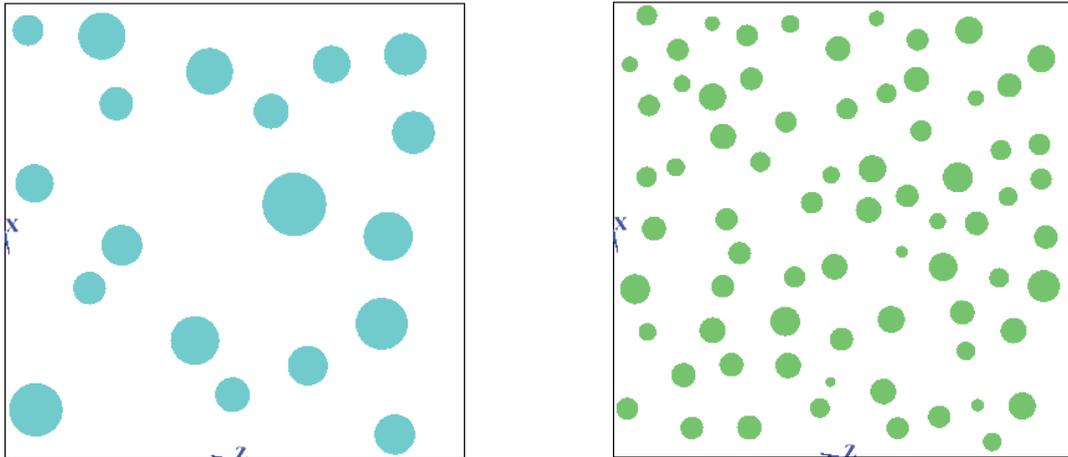


Figure 199 : Exemple de VER avec des distributions de taille d'inclusion (gauche :  $d_{50} = 100 \mu\text{m}$  ; droite :  $d_{50} = 50 \mu\text{m}$ )

L'effet de la dispersion de taille des distributions a également été étudié. Trois distributions de diamètre médian de  $100 \mu\text{m}$  ont ainsi été générées, avec écart type nul (taille fixe), égal à 20% de la moyenne ou 40% de la moyenne (Figure 200 et Figure 201).

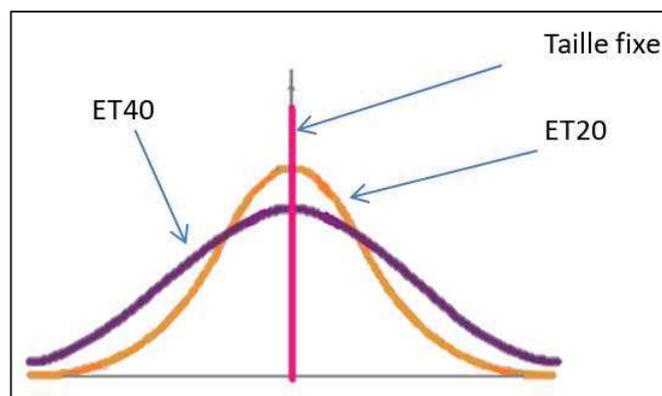


Figure 200 : Illustration des distributions utilisées pour l'étude de l'effet de l'écart type

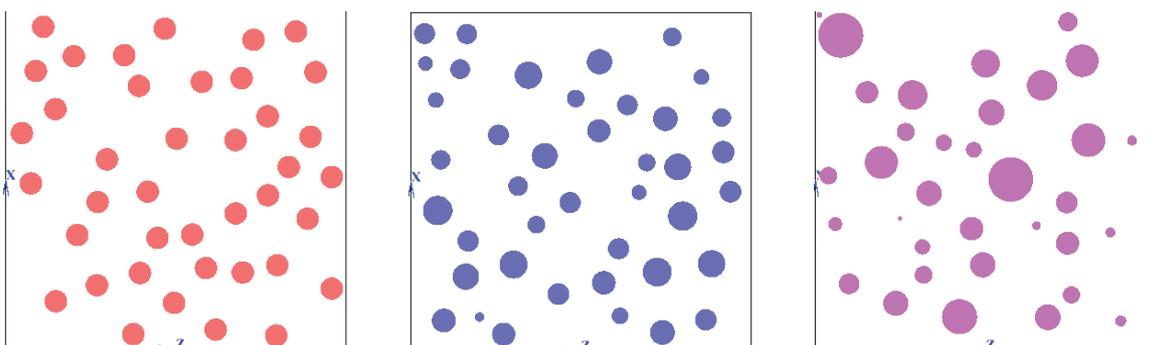


Figure 201 : Exemple de VER constitués de distribution de tailles d'inclusion avec différents écart-type (gauche : taille fixe ; centre :  $0,2 * d_{50}$  ; droite :  $0,4 * d_{50}$ )

Les 5 géométries modélisées permettent de représenter des microstructures plus réalistes, et d'évaluer l'effet de la taille et de la dispersion granulométrique (Tableau 31).

Nom du tirage	Taille du VER	Diamètre médian $d_{50}$	Ecart type de la distribution
Taille10	250	10	0,2*d <sub>50</sub>
Taille50	1000	50	0,2*d <sub>50</sub>
Taille100 (ET20_Taille100)	1000	100	0,2*d <sub>50</sub>
Taille_Fixe_100	1000	100	0
ET40_Taille100	1000	100	0,4*d <sub>50</sub>

Tableau 31 : Paramètres de modélisation de VER utilisés dans Digimat

Toutes les modélisations précédemment introduites considèrent une interface parfaite entre inclusions et matrice, avec un transfert de charge complet et pas de décohésion. Comme vu dans les chapitres précédant, ce n'est pas le cas d'un point de vue expérimental. Différentes modélisations ont été mises au point afin de rendre compte des effets interfaciaux. Elles se basent toutes sur une géométrie composée d'une inclusion centrée dans la matrice.

Un modèle de zone cohésive a dans un premier temps été utilisé pour simuler une décohésion interfaciale. Un comportement de type Crisfield a été utilisé [159]. Les deux variables principales de ce modèle sont  $\lambda$  l'ouverture relative de la fissure et T la force de traction entre les surfaces de l'interface (Équation 67 et Équation 68).

$$\text{Équation 67} \quad \lambda = \frac{1}{\eta} \frac{\langle \kappa \rangle}{1 + \langle \kappa \rangle}, \quad \kappa = \sqrt{\left(\frac{u_N}{u_{0N}}\right)^2 + \left(\frac{\|\vec{u}_T\|}{u_{0T}}\right)^2} - 1, \quad \eta = 1 - \frac{u_{0N}}{\delta_N} = 1 - \frac{u_{0T}}{\delta_T}$$

$$\text{Équation 68} \quad T_N = \frac{u_N}{u_{0N}} F(\lambda_{max}), \quad \vec{T}_T = \alpha \frac{\vec{u}_T}{u_{0T}} F(\lambda_{max}), \quad F(\lambda) = \sigma_{max}(1 - \lambda)$$

Les paramètres permettant de régler les propriétés de l'interface sont  $\sigma_{max}$ , qui définit la contrainte maximale supportable par un élément de l'interface avant rupture,  $u_{0N}$  et  $u_{0T}$ , qui définissent les déplacements normal et tangentiel atteint à la contrainte maximale,  $\delta_n$  et  $\delta_t$ , correspondant au saut maximal de déplacement admissible,  $\alpha$  impose la magnitude relative de la force  $\|\vec{T}_T\|$  par rapport à  $T_N$ , et finalement  $\alpha_c$  un facteur intervenant dans les efforts de compression à l'interface.

Une modélisation avec un  $\sigma_{max}$  égal à 0 a été réalisée, ce qui correspond à une interface avec une adhésion nulle (Tableau 32). Les éléments sont rompus aux premiers efforts, ainsi aucune force de traction n'est transmise aux charges.

$\sigma_{max}$	$u_{0N}$	$u_{0T}$	$\delta_n$	$\delta_t$	$\alpha$	$\alpha_c$
0	1.e-2	1.e-2	1.e-2	1.e-2	1	1000

Tableau 32 : Paramètres utilisés dans la zone cohésive Crisfield

Une géométrie particulière a également été réalisée afin d'évaluer l'impact d'une interphase avec des propriétés mécaniques données entre inclusion et matrice. Elle est composée d'une inclusion de diamètre 57 (fraction surfacique équivalente de 40%) entourée d'un disque d'épaisseur 5 (correspondant à une fraction surfacique de 7%) (Figure 202). Un comportement élastique très souple a été appliqué à cette interphase, proche d'un élastomère, avec un module d'Young de 5 MPa et un coefficient de poisson de 0,5.

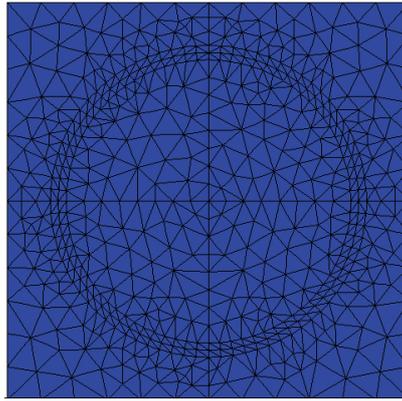


Figure 202 : Géométrie de VER incluant une interphase entre charge et matrice

En termes de comportement matériaux, deux types de matrices (polypropylène et polycarbonate) et un type de charge (PF2A2) ont été utilisés (Tableau 33). Les matrices ont un comportement élastoplastique parfait défini par 3 paramètres, tandis que la charge a un comportement élastique (2 paramètres).

Comportement	Paramètre	PF2A2	PP	PC
Elasticité	E	7500 MPa	1540 MPa	2350 MPa
	$\nu$	0,33	0,3	0,3
Plasticité	R0	-	33,6 MPa	63 MPa

Tableau 33 : Paramètres utilisés pour modéliser le comportement des différentes phases

## VI.2. Effet de la taille et du taux d'inclusions monomodales

Les calculs sur l'effet du taux de charge ont été réalisés pour modéliser des systèmes avec les matrices (PP et PC) et le phénoplaste (PF2A2) utilisés expérimentalement. Quelle que soit la matrice, on observe une rigidification proportionnelle au taux de charge, et une augmentation de la résistance pour des taux de charge important (>30%) (Figure 203 et Figure 204).

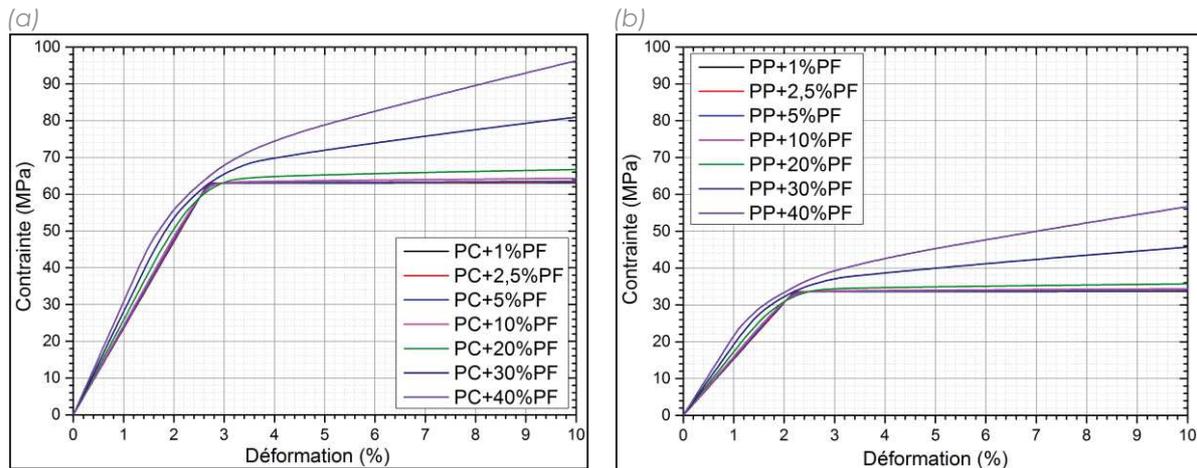


Figure 203 : Courbe contrainte-déformation calculée numériquement pour un système (a) PC-PF et (b) PP-PF à différents taux de charge

Globalement, les tendances sont très similaires pour les matrices PP et PC, et ne permettent pas d'orienter un choix de matrice particulier.

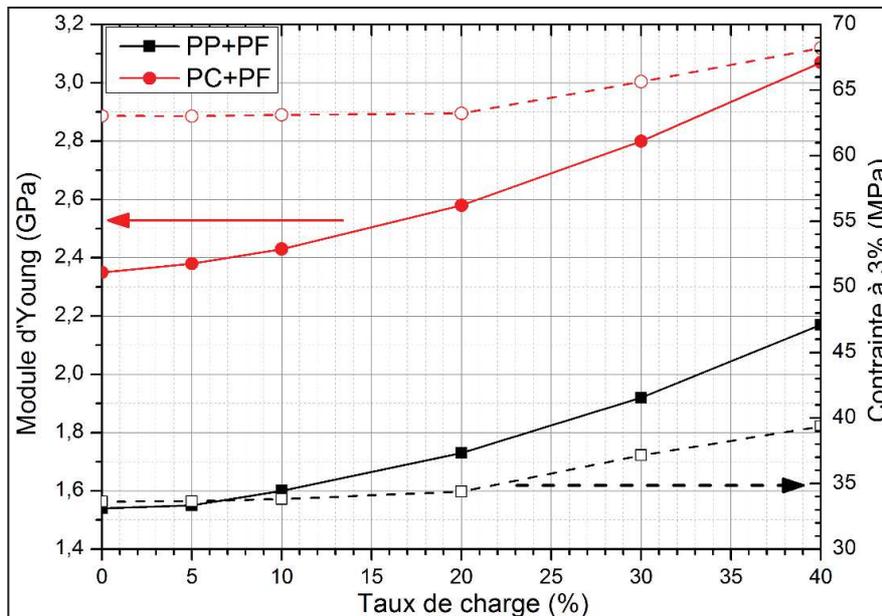


Figure 204 : Module d'Young et contrainte à 3% de déformation déterminés numériquement pour des systèmes PC-PF et PP-PF

Afin de mettre en évidence d'éventuelles différences entre ces systèmes et de mieux comprendre leur comportement, une analyse à une échelle locale a été

entreprise. Par exemple, les états de contraintes dans le VER et le niveau de plasticité dans la matrice pour différents niveaux de déformation globale ont été étudiés (Figure 205). Il apparaît qu'une concentration de contrainte importante se produit dans l'inclusion, du fait de sa plus grande rigidité. A 6% de déformation globale pour un système PP/PC (40%), le niveau de contrainte peut atteindre 170 MPa dans la charge. Parallèlement, la déformation et la plastification de la matrice sont renforcées. Ainsi, la plasticité cumulée peut atteindre localement 20% pour 6% de déformation globale.

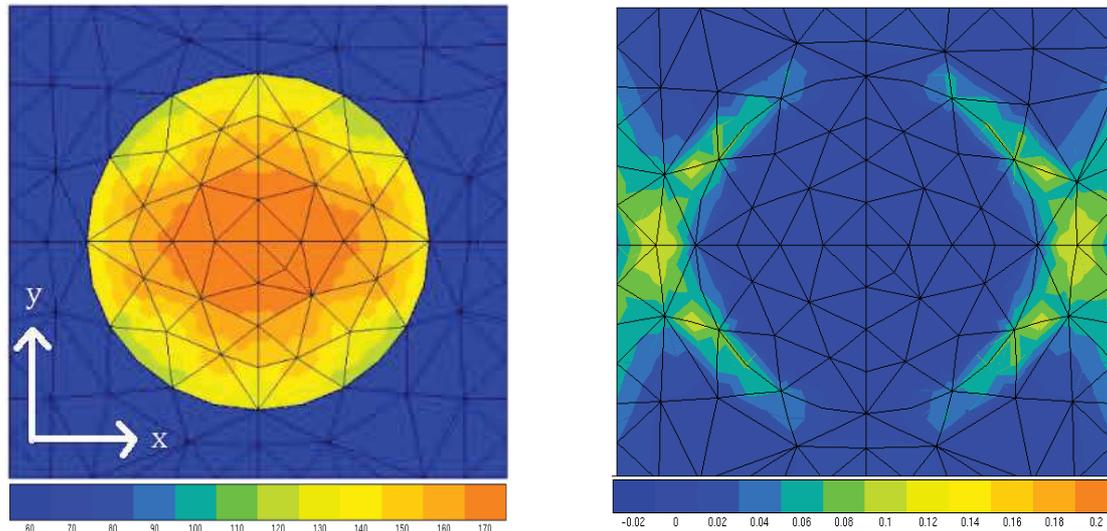


Figure 205 : Contrainte Von Mises (gauche) et plasticité cumulée (droite) dans un VER déformé à 6%

Cette forte plastification locale de la matrice est sans doute associable à de l'endommagement dans la réalité. Par ailleurs, les concentrations de contraintes dans la charge paraissent importantes au regard de leur relativement faible résistance à rupture (de l'ordre de 50 MPa). Elles peuvent à priori conduire à la rupture de la charge.

Les niveaux de contrainte maximale dans la charge durant l'essai dans les VER PP/PF et PC/PF ont été extraits (Figure 206). Une augmentation continue selon deux régimes distincts est observée : le premier correspond au régime élastique de la matrice, et le second au régime plastique. L'augmentation de la contrainte dans la charge est beaucoup plus intense dans le premier, une part importante étant dissipée par la plastification de la matrice dans le second.

On peut voir que la résistance maximale en traction des charges est atteinte très rapidement pour les deux systèmes, vers environ 1% de déformation du VER. Cela correspond environ à la moitié du régime dans la matrice PC, et à la limite élastique pour le PP.

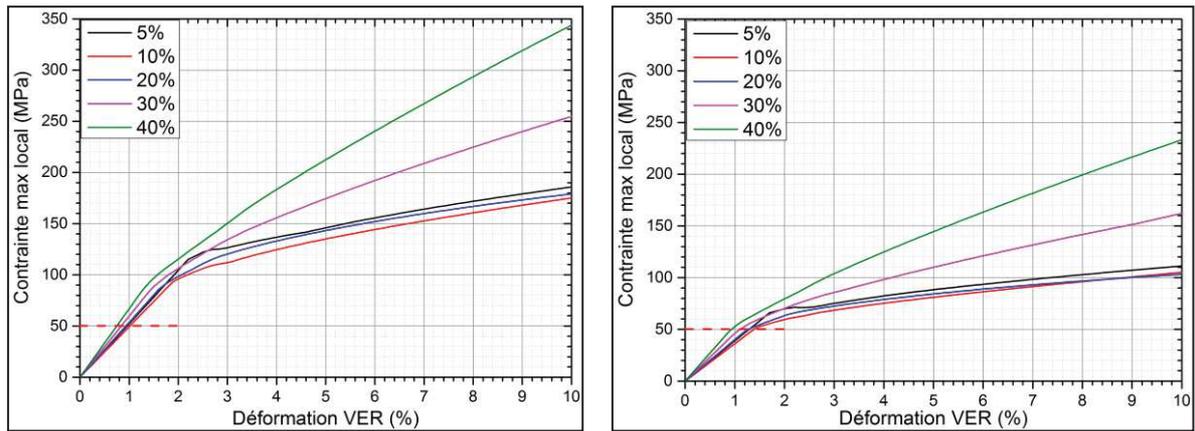


Figure 206 : Contrainte maximale dans la charge au cours de la déformation du VER pour des systèmes PC/PF (gauche) et PP/PF (droite) à différents taux de charge

Quantitativement, la déformation macroscopique à la rupture de la charge diminue avec l'augmentation du taux de charge, tandis que la contrainte macroscopique reste quasiment constante (Figure 207). Les niveaux de déformation sont légèrement plus élevés pour la matrice PP que pour la matrice PC. Cette phénoménologie n'est pas représentative de ce qui est observée expérimentalement, une chute de contrainte maximale étant observée avec l'augmentation du taux de charge (Chapitre IV).

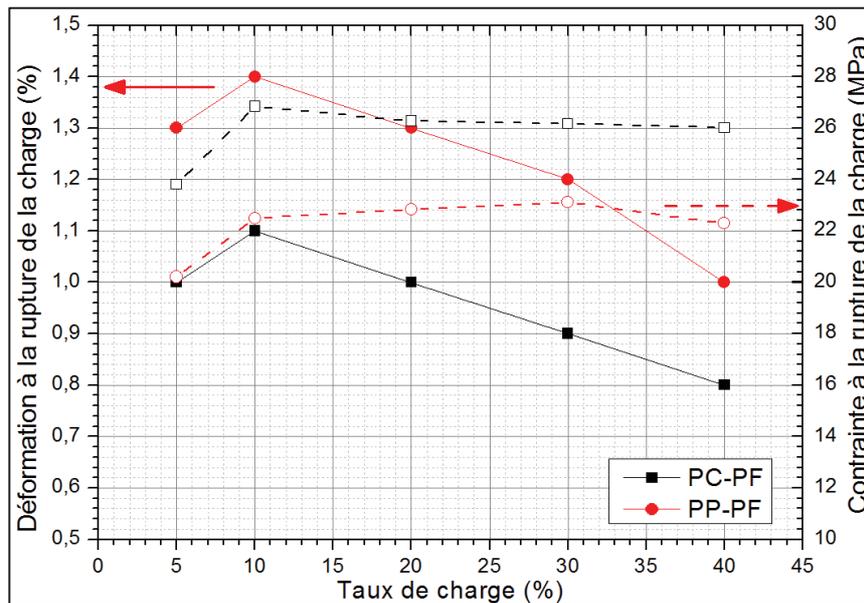


Figure 207 : Déformation et contrainte macroscopiques atteintes dans le VER lors de la rupture théorique de la charge

Il est difficile d'évaluer l'effet de ces ruptures de charge précoces sur le comportement global du matériau de part ces seuls résultats de calculs. On peut au moins supposer que les charges rompues ne contribuent plus à la réponse mécanique du matériau et ne peuvent plus jouer un rôle de renforts. Dans le pire scénario, elles pourraient jouer le rôle d'amorce de rupture du matériau. Dans tous les cas, compte tenu des paramètres de modélisation utilisés (calcul périodique avec distribution parfaite, interface continue entre inclusion et matrice), le potentiel renforçant d'inclusions phénoplastes semble peu probable, quelle que soit la matrice considérée. La raison principale serait la faible résistance des charges associée à une

rigidité importante. De plus, bien que l'analyse des courbes contrainte/déformation suggérait qu'un renforcement significatif était atteignable à partir de 30% de charge, l'analyse locale montre que l'augmentation du taux de charge conduit à une fragilisation et une rupture encore plus précoce des charges, dû à un transfert de charge plus important.

Ces résultats suggèrent que la matrice la plus avantageuse soit le PP. En effet, la rupture de charges survient à une contrainte macroscopique inférieure de 32% à la contrainte maximale de matrice seule, contre 58% pour le PC. A défaut d'être renforcés, la matrice PP serait moins fragilisée que le PC. Ces prédictions ne sont cependant pas en accord avec les résultats expérimentaux (voir Chapitre V et Annexe I).

Des différences en termes de comportement mécanique sont calculées pour les VER avec des inclusions de différentes tailles (illustration pour la formulation PC/PF sur la Figure 208).

L'augmentation du nombre d'inclusions (et donc la diminution de leur taille et l'augmentation de la surface interfaciale) ne modifie pas le régime élastique du VER. En revanche, une diminution du renforcement dans le domaine plastique est observée. Pour comprendre ce résultat, le comportement local des phases a été étudié.

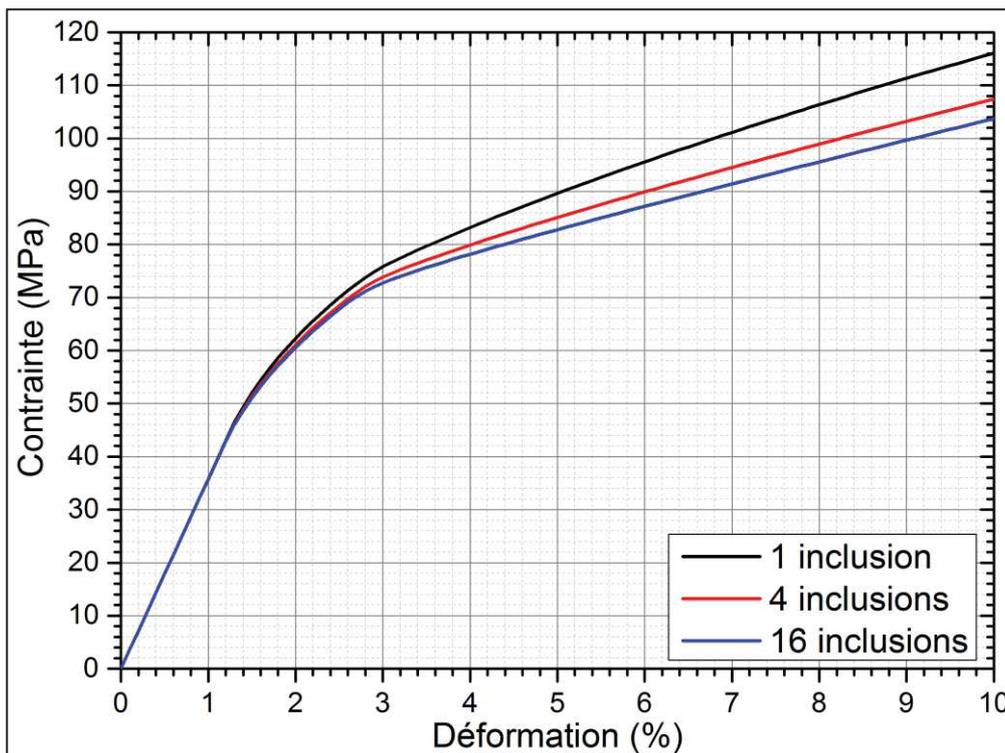


Figure 208 : Courbe contrainte/déformation du VER pour des systèmes PC/PF avec 1, 4 ou 16 inclusions (taux de charge de 40%)

Dans le domaine élastique (1% de déformation du VER), la contrainte est répartie entre charge et matrice (Figure 209). La contrainte se concentre dans l'axe de sollicitation au sein et entre les charges, les régions aux pôles des inclusions n'étant

quasiment pas sollicitées. L'augmentation du nombre d'inclusions ne modifie pas significativement le profil de répartition des contraintes.

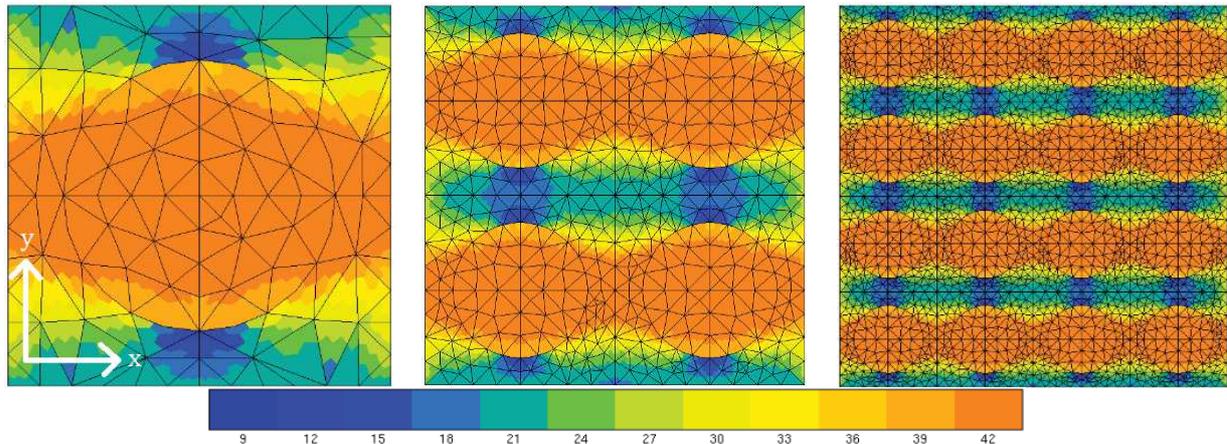


Figure 209 : Contrainte dans les VER pour 1% de déformation macroscopique (système PC/PF)

A 6% de déformation globale, une contrainte homogène est observée dans la matrice, correspondant à un régime plastique (Figure 210 et Figure 211). Le niveau de contrainte est beaucoup plus élevé dans les inclusions. Graphiquement, il peut être observé que la contrainte diminue dans les charges avec l'augmentation de leur nombre. Cela traduit une répartition de la charge entre les inclusions. Pour le système à 16 inclusions, il peut être observé que la contrainte ne soit pas répartie de façon homogène entre celles-ci, les inclusions sur les bords droit/gauche étant plus sollicitées.

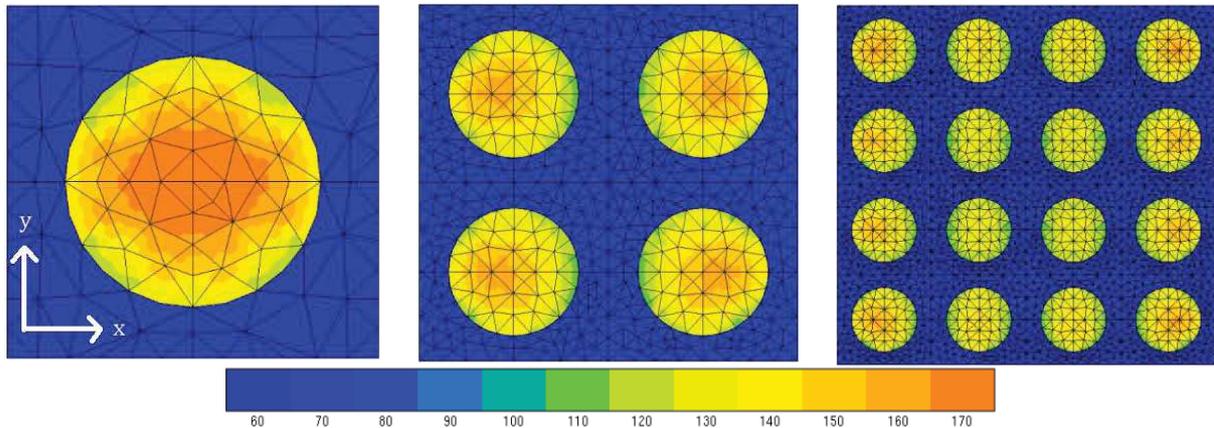


Figure 210 : Contrainte dans les VER pour 6% de déformation macroscopique (système PC/PF)

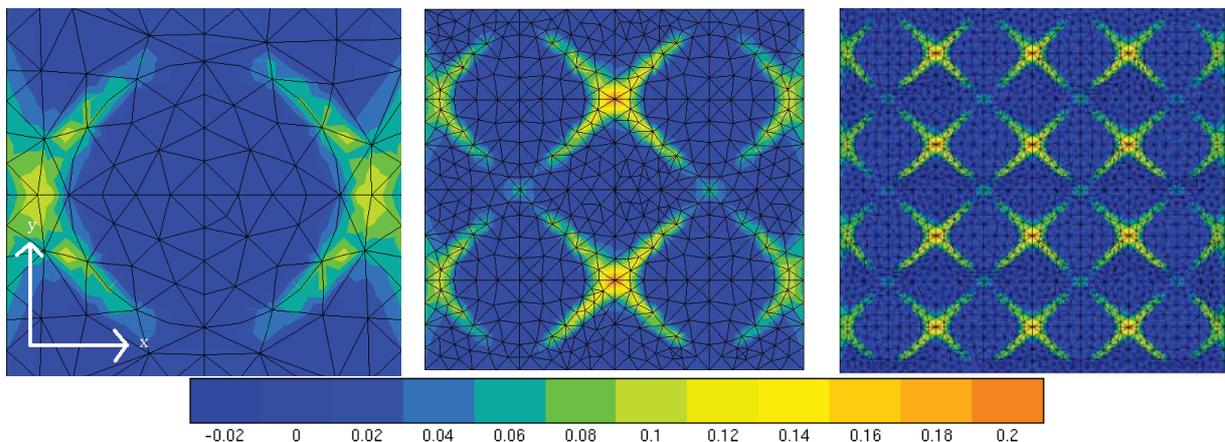


Figure 211 : Plasticité cumulée dans les VER pour 6% de déformation macroscopique (système PC/PF)

La matrice est plus plastifiée entre les inclusions, dans l'axe de sollicitation. A nouveau, des différences sont observées selon le nombre d'inclusions, la plasticité cumulée maximale atteinte diminuant avec l'augmentation de celui-ci.

Les profils de déformation et de contrainte le long de l'axe horizontal central (où les contraintes et déformations sont les plus intenses) ont été extraits pour différents niveaux de déformation du VER afin de préciser les observations réalisées sur les VER.

A 1% de déformation macroscopique, les différences sont quantitativement faibles entre les VER (Figure 212). La déformation atteinte dans la matrice est deux fois supérieure à celle du VER, ce qui montre bien que celle-ci se déforme prioritairement (du fait de sa plus faible rigidité). Les différences de niveaux de contraintes sont faibles le long de l'axe central, et comprises entre 45 MPa et 55 MPa. On peut noter que pour les VER à 4 et 16 inclusions, la contrainte dans la matrice est plus importante que pour le VER à 1 inclusion.

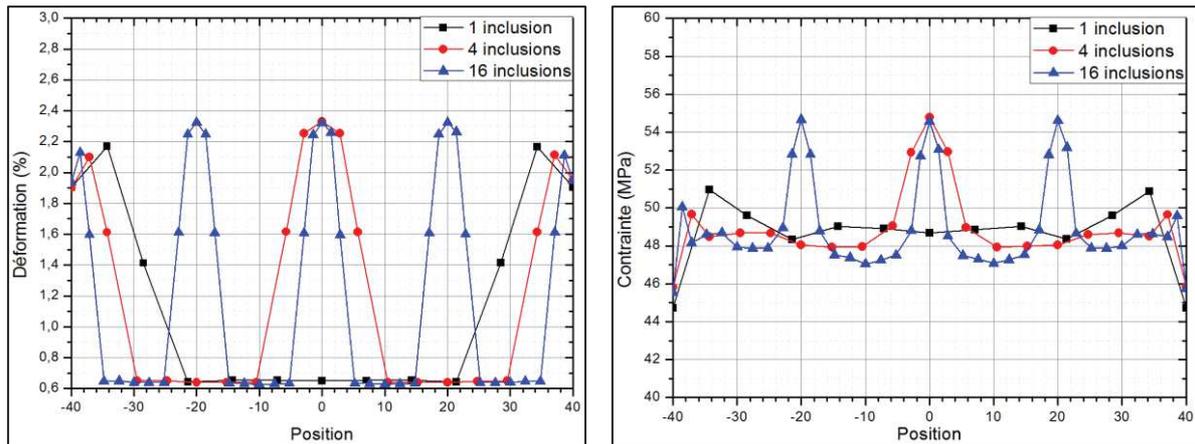


Figure 212 : Profil de déformation (gauche) et de contrainte (droite) le long de l'axe horizontal central des VER à 1% de déformation macroscopique

A 6% de déformation globale, l'augmentation du nombre d'inclusions conduit à une déformation plus importante de la matrice, et à une diminution du niveau de contraintes dans les charges (Figure 213). Cela peut éventuellement s'expliquer par la plus faible distance inter-inclusion, qui conduit à une sollicitation plus importante de la matrice et à sa plastification. Les inclusions sont ainsi moins sollicitées.

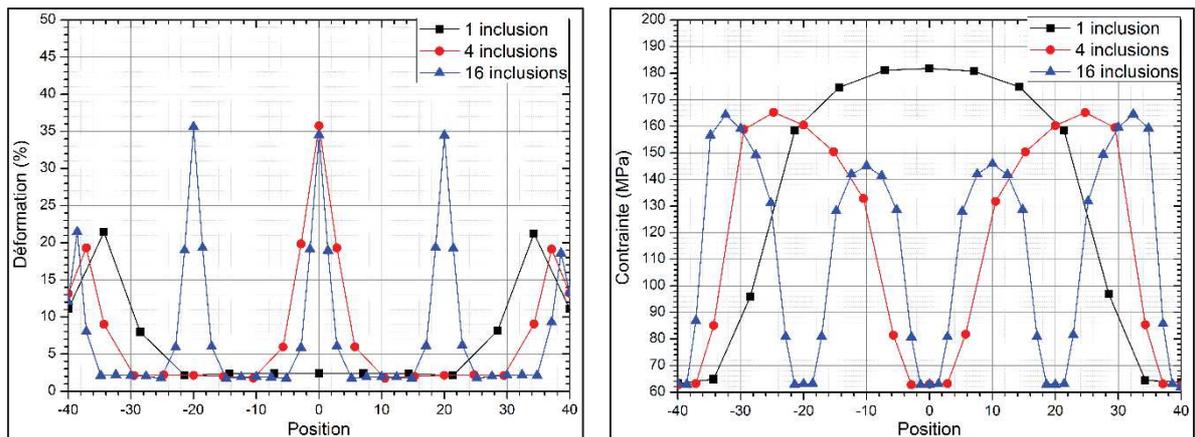


Figure 213 : Profil de déformation (gauche) et de contrainte (droite) le long de l'axe horizontal central des VER à 6% de déformation macroscopique

Ainsi, bien que la diminution de la taille des inclusions permette un meilleur transfert de charge vers la matrice qui se plastifie davantage, le phénomène reste à la marge et ne modifie pas significativement les conclusions précédentes.

### VI.3. Effet du diamètre médian et de l'écart type de distributions granulométriques

Dans la partie précédente, les VER étudiés ne comportaient que des inclusions de taille unique distribuées de façon parfaitement périodique. Dans cette partie, des VER plus représentatif de microstructures réelles sont étudiées, avec des distributions granulométriques de type gaussienne et des distributions spatiales aléatoires.

Dans un premier temps, l'effet du diamètre médian des distributions à écart type constant a été étudié au travers de trois granulométries (10  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ ).

En termes de réponse macroscopique (courbe contrainte Von Mises moyenne-déformation), il n'y a pas ou peu de différences entre les différentes granulométries (Figure 214).

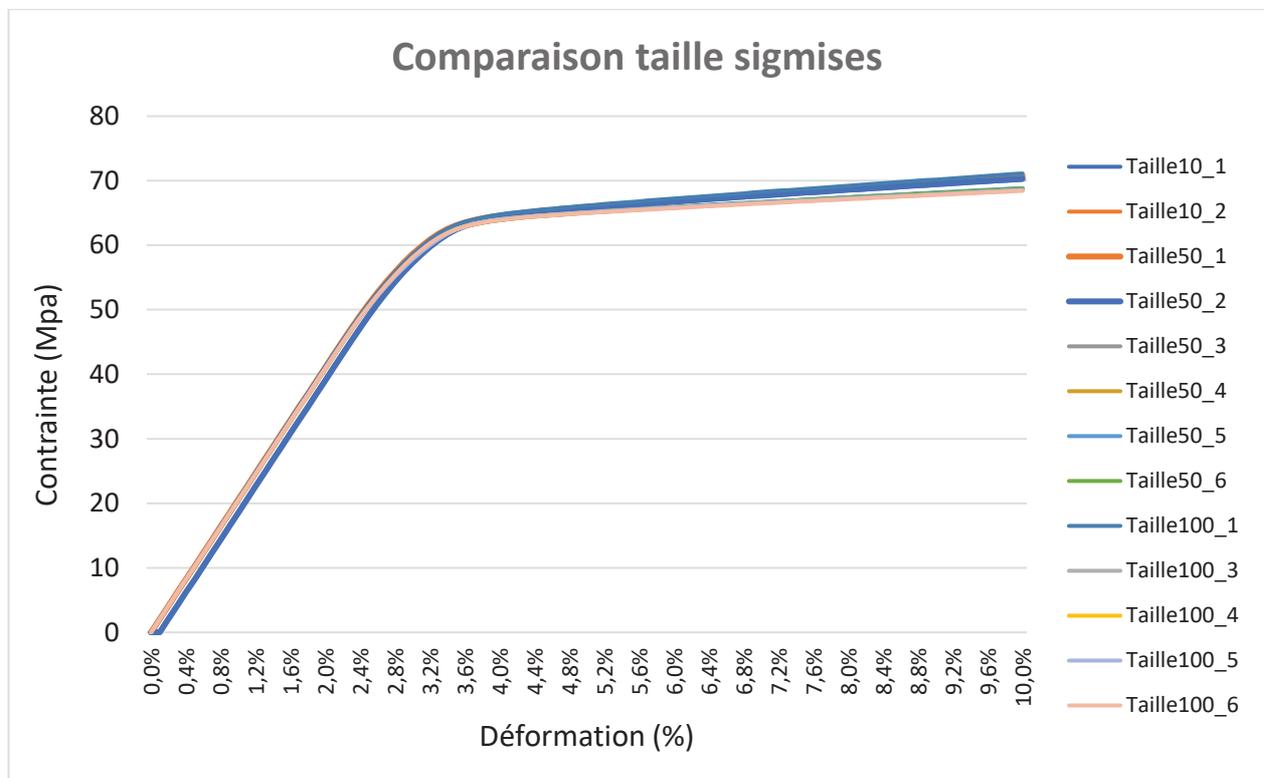


Figure 214 : Courbes contrainte Von Mises – déformation pour des distributions gaussiennes avec différents diamètres médians (10  $\mu\text{m}$ , 50  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ ) et un écart type constant

Au niveau local, l'étude ne montre pas de différences dans le domaine élastique, mais quelques différences dans le domaine plastique, ce qui n'est pas très représentatif étant donné le niveau de contrainte maximal, jamais atteint dans la réalité.

Cette étude ne montre pas de réelle différence au niveau de la contrainte de Mises moyenne en fonction de la taille des inclusions. Ce n'était pas le cas dans la partie précédente pour un nombre d'inclusion faible, de taille fixe et parfaitement distribué. En effet, une diminution de la contrainte dans le domaine plastique avait été observée avec la diminution de la taille des inclusions, associée entre autres à une

plus grande plastification de la matrice. Pour ces VER plus complexe, la taille moyenne statistique ne joue pas un rôle prépondérant. Une étude sur l'écart type des distributions a donc été effectuée afin d'observer d'éventuels changements.

En contrainte et en plasticité moyenne, les courbes ne montrent une nouvelle fois aucune différence en fonction de l'écart type (Figure 215).

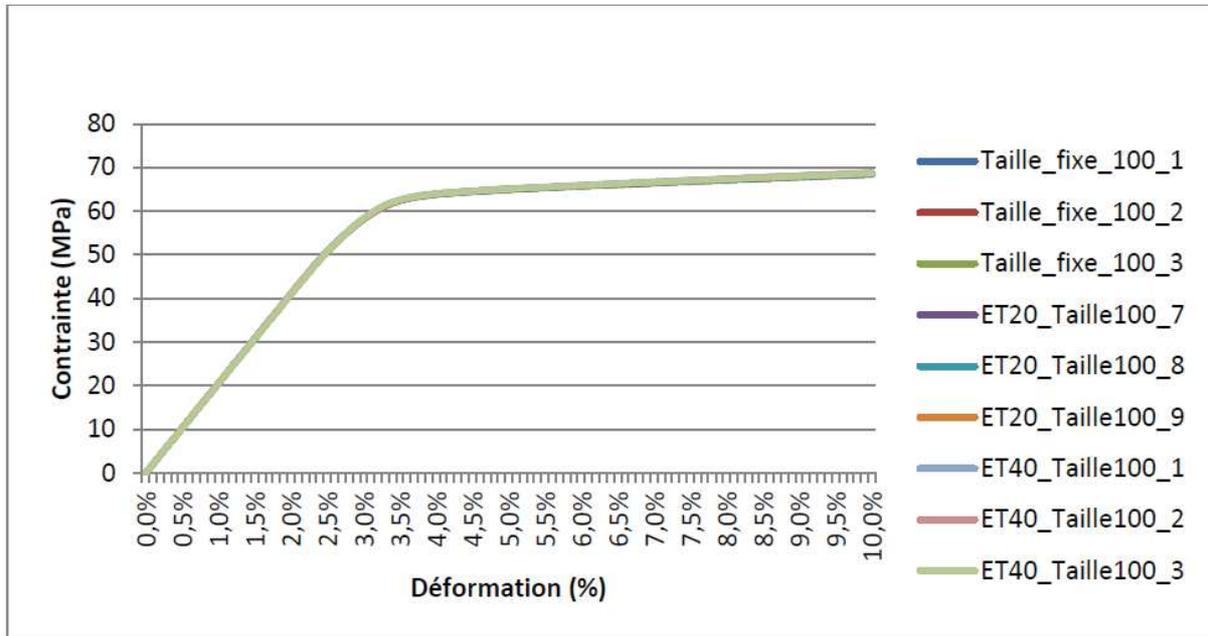


Figure 215 : Courbe contraintes Von Mises – Déformation pour des distributions gaussiennes avec différents écart types (nul, 0,2 moyenne, 0,4 moyenne)

Il faut observer localement le comportement pour trouver des différences, au niveau de la plasticité maximale (Figure 216).

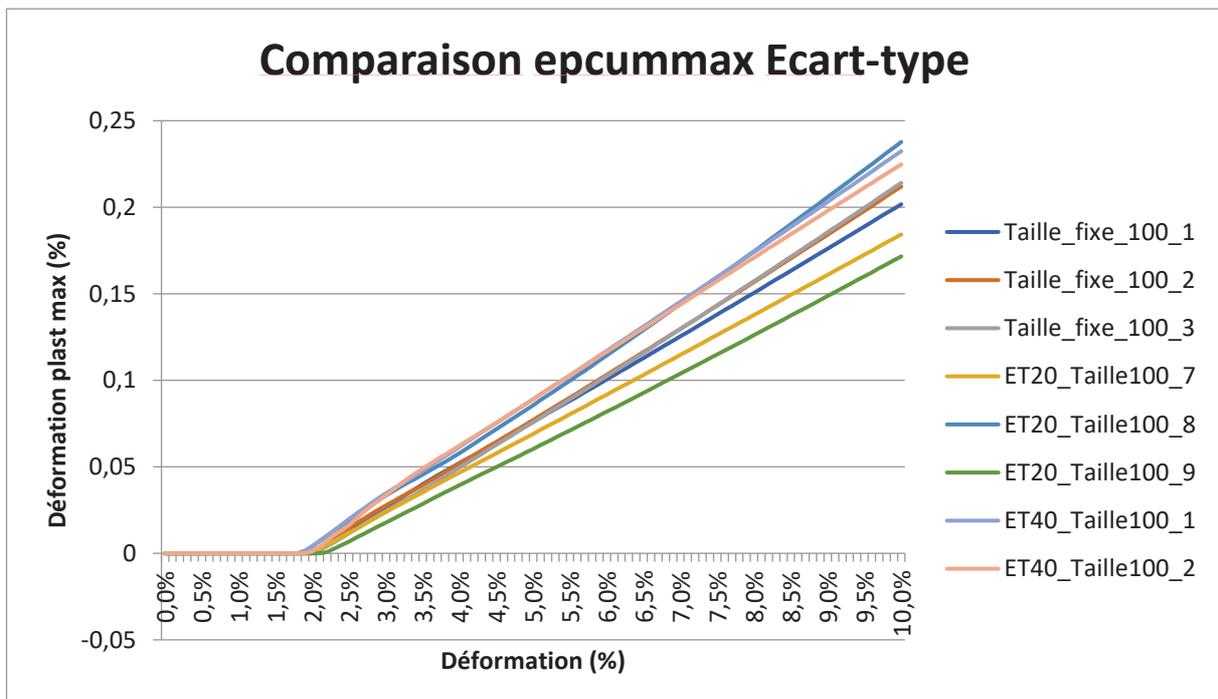


Figure 216 : Etude de l'écart-type - Graphe de plasticité moyenne

Aucune tendance claire ne semble se dégager, néanmoins la surface spécifique de chaque modèle a été calculée afin d'essayer de trouver une loi de comportement (Tableau 34).

Charge	Surface spécifique/taille du carré
Taille fixe 1	0,01257
Taille fixe 2	0,01257
Taille fixe 3	0,01257
ET20 1	0,01251
ET20 2	0,01241
ET20 3	0,01255
ET40 1	0,01059
ET40 2	0,01156

**Tableau 34 : Calcul de la surface spécifique des modèles**

Au regard des valeurs trouvées, la surface spécifique ne semble pas jouer un rôle prépondérant, alors qu'il est pourtant connu dans la bibliographie qu'une surface spécifique plus élevée augmente normalement les transferts de charge entre la charge et la matrice.

En observant la cartographie représentant la plasticité du VER, il est possible d'observer que la distance entre 2 charges a vraisemblablement une influence sur la plasticité (Figure 217).

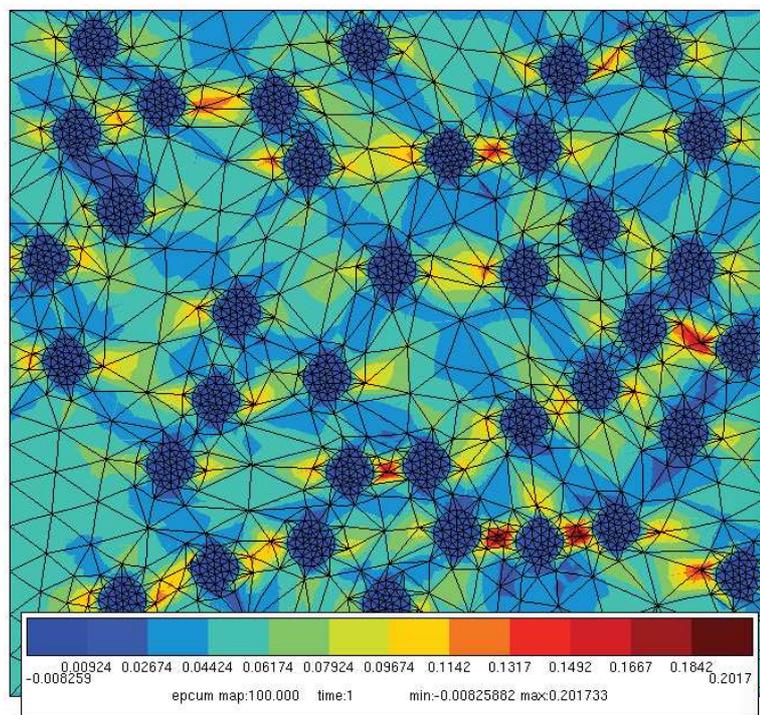


Figure 217 : Etude de l'écart-type - Cartographie de plasticité cumulée

En effet, il semble que les distances les plus petites soient le siège de la plasticité la plus élevée. Le pourcentage cumulé des distances aux plus proches voisins de

chacun des modèles a donc été tracé afin de vérifier cette hypothèse (Figure 218 et Figure 219).

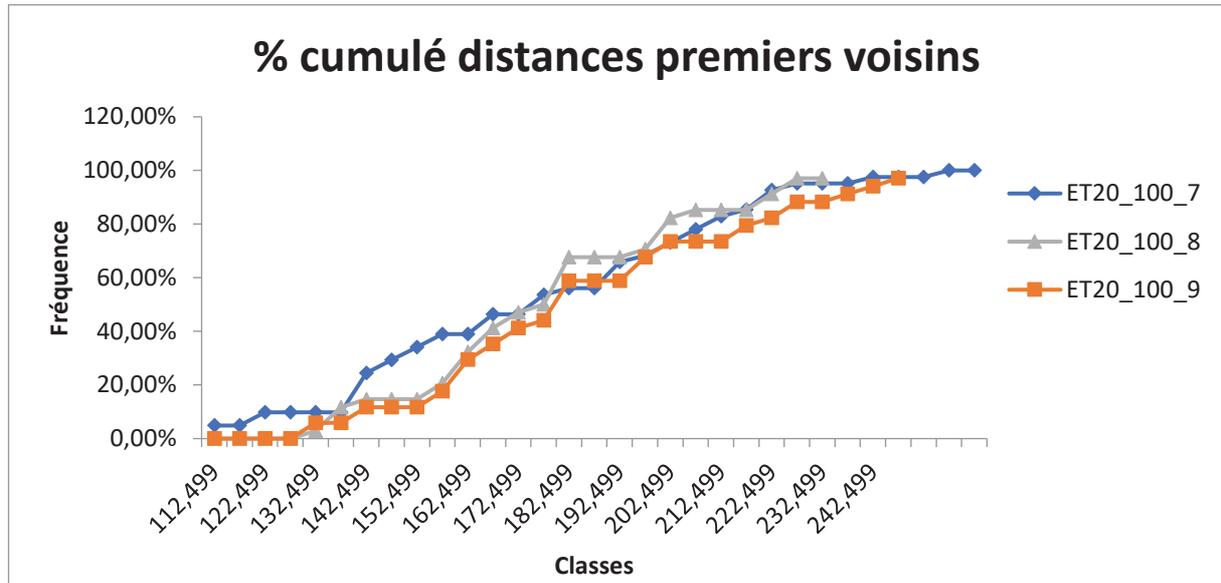


Figure 218 : Etude de l'écart-type - Graphe des pourcentages cumulés aux plus proches voisins

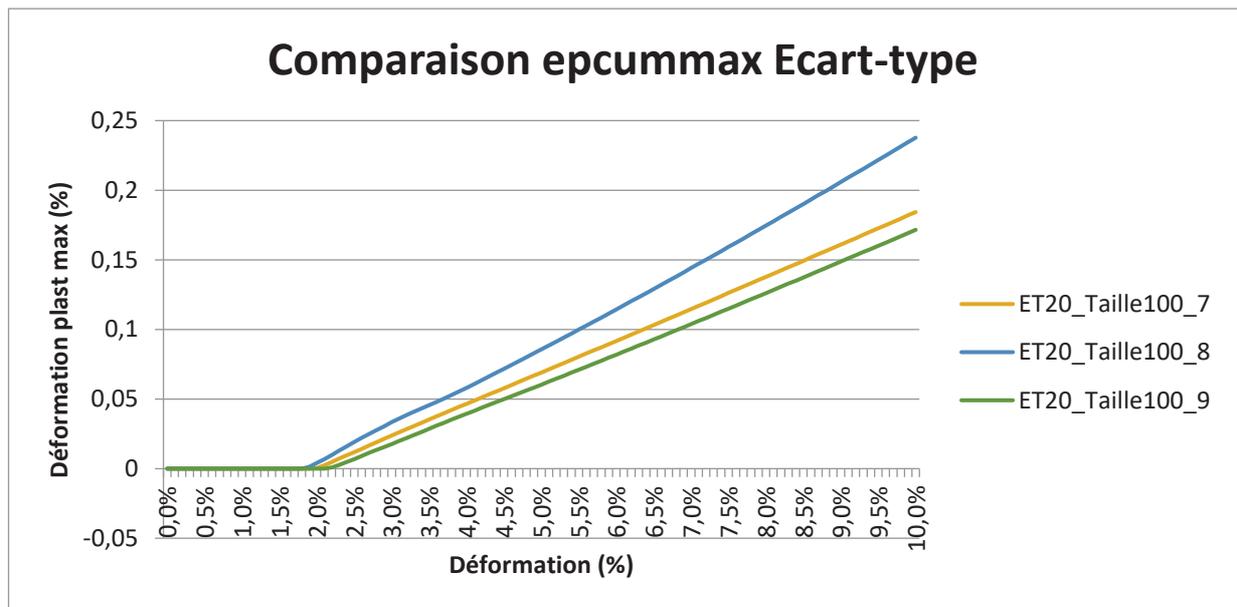


Figure 219 : Etude de l'écart-type - Graphe de la plasticité maximale

Cette loi ne se vérifie pas, le modèle ET20 Taille 100\_7 possède les plus petites distances, mais pas la plasticité la plus élevée. Ces résultats se vérifient sur la plupart des autres modèles, prouvant que cette modélisation est fausse.

Néanmoins, il a été observé sur les différentes cartographies que ce n'est pas la distance réelle qui importe complètement, mais aussi l'orientation des 2 charges. En effet, nous pouvons observer que la plasticité la plus élevée se situe entre 2 charges ayant environ la même ordonnée, soit deux charges alignées dans l'axe de sollicitation. Cette localisation des contraintes a déjà été démontrée par d'autres auteurs [84].

En présence d'une interface continue, assurant un transfert complet de charge entre matrice et inclusions rigides, une concentration de contrainte très importante a lieu dans ces dernières. L'inhomogénéité de la répartition des inclusions tend à exacerber cet effet, et à augmenter la plastification de la matrice. Dans le cas de système PP/PF et PC/PF, la faible résistance des phénoplastes se traduit par une rupture des charges dans le domaine élastique de la matrice, pour de faible déformation macroscopique (de l'ordre de 1%) et des contraintes inférieures à la contrainte au seuil de la matrice. De façon générale, cela traduit une fragilisation et une baisse de la résistance de la matrice. Ce n'est pas exactement observé expérimentalement dans le cas où une stratégie d'amélioration de l'adhésion interfaciale est mise en place (fonctionnalisation, ajout de PPgMA, etc.). Des contraintes maximales de l'ordre ou légèrement supérieures à celle de la matrice sont mesurées. Des ruptures de charges sont effectivement observées, à des niveaux de contraintes de l'ordre de la résistance de la matrice PP. Elles sont rapidement suivies par la ruine des éprouvettes. Des décohésions interfaciales sont également observées, qui ne sont pas prise en compte dans cette modélisation.

#### **VI.4. Influence de l'interface entre charge et matrice**

Afin de mieux prendre en compte les différentes phénoménologies expérimentales mises en avant dans les deux chapitres précédents, deux types d'interfaces entre charges et matrice ont été modélisés. D'une part, une interface décohésive a été simulée. Elle est censée rendre compte d'une absence totale d'adhésion entre charges et matrice (en première approximation, cas d'une incorporation de charges dans la matrice sans traitement, ni additif). D'autre part, une interphase souple (avec un comportement élastique et une rigidité proche d'un élastomère) a été modélisée afin d'évaluer son potentiel comme solution au problème de concentration de contraintes dans la charge.

La présence d'une interface décohésive, ne transférant aucune charge entre matrice et inclusion, conduit à une répartition des charges très différentes de celle calculée pour l'interface continue (Figure 220). Comme attendu, la charge ne subit relativement aucune contrainte ni déformation, et ne participe pas à la réponse du matériau composite. Contrairement au cas précédent, la matrice ne se plastifie pas dans l'axe de sollicitation, du fait de l'absence de concentration de contraintes aux interfaces. En revanche, une plastification au pôle est observée, dûe aux conditions de déplacement empêché sur les bords supérieurs et inférieurs, qui créent une sollicitation en traction perpendiculairement à l'axe de déformation principal.

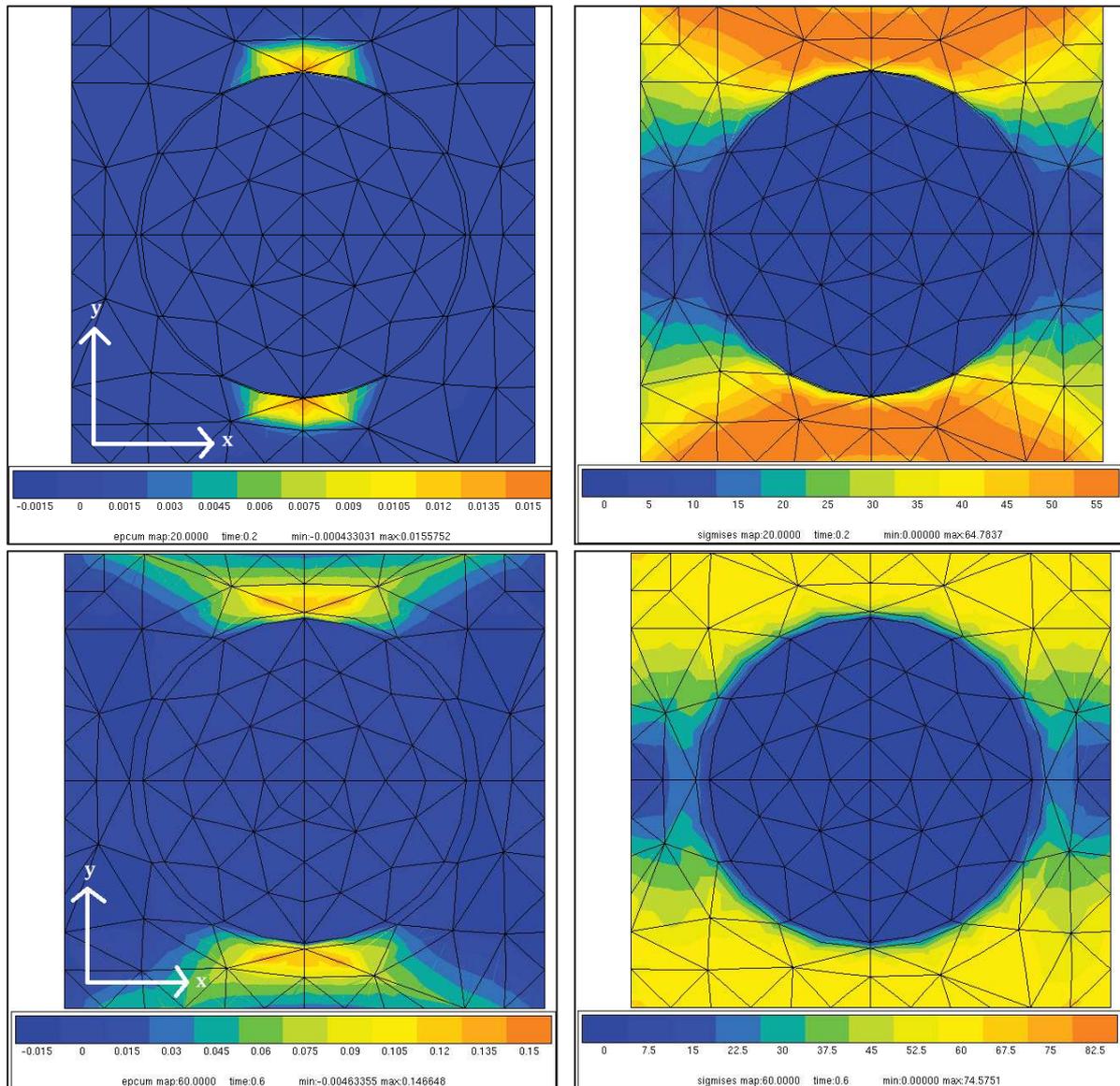


Figure 220 : Plasticité cumulée (gauche) et contrainte Von Mises (droite) à 2% (haut) et 6% (bas) de déformation du VER pour un système avec une interface décohésive

Dans le cas d'une interphase élastomérique, l'essentiel des déformations est supporté par cette dernière (Figure 221). Cela permet une plus faible sollicitation à la fois de l'inclusion et de la matrice.

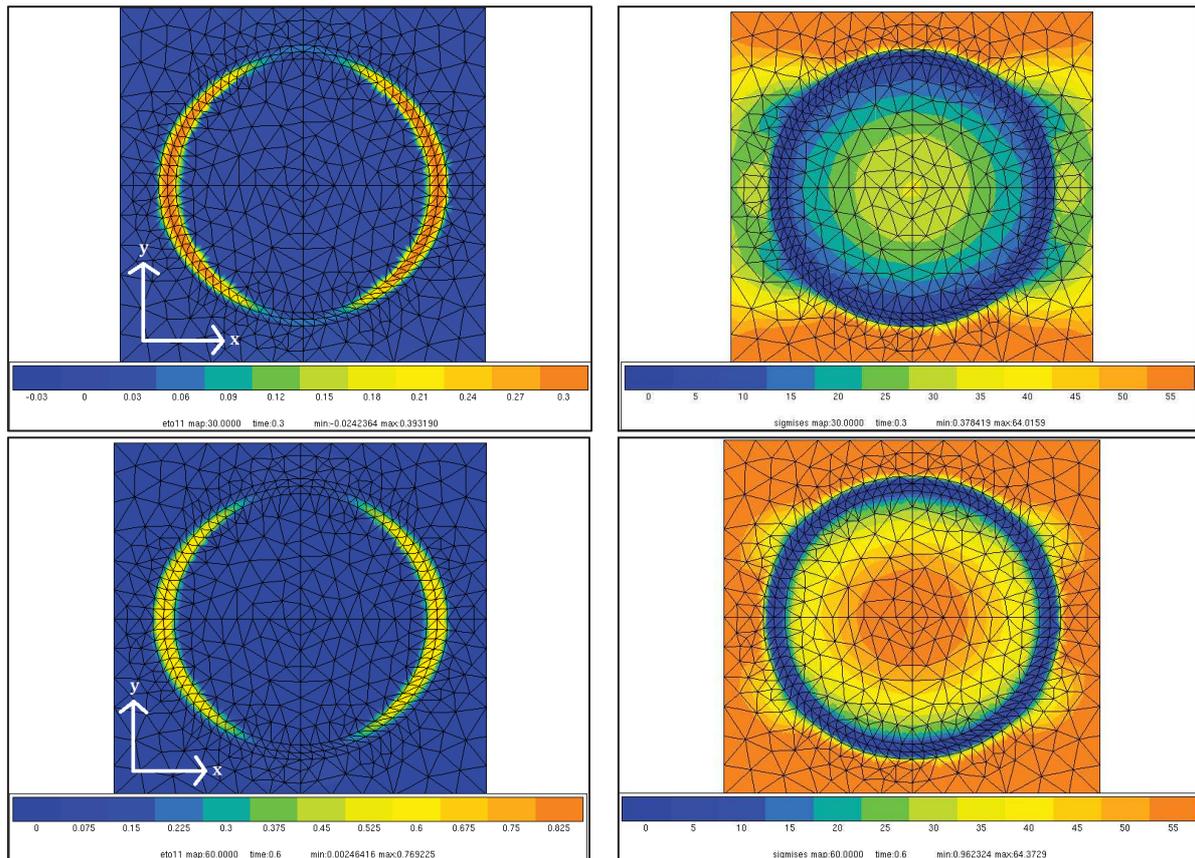


Figure 221 : Déformation dans l'axe de sollicitation (gauche) et contrainte Von Mises (droite) à 3% (haut) et 6% (bas) de déformation du VER pour un système avec une interphase souple

En termes de réponse mécanique macroscopique, l'utilisation d'une interface décohésive conduit à une diminution très importante de la contrainte atteinte dans le VER (Figure 222). Par ailleurs l'intégration de la déformation sur le VER ne conduit qu'à une déformation totale de 5% du fait de la présence de cavité. La rigidité n'est pas modifiée par rapport au PC seul. Ce résultat de calcul ne correspond pas au comportement expérimental des composites sans traitement interfacial. En effet, une rigidification due à l'ajout de charge est observée dans tous les cas (de façon indépendante du traitement). Cela peut suggérer qu'une adhésion, même faible, existe dans le régime élastique des composites, conduisant à la rigidification du composite.

L'introduction d'une interphase molle conduit à un comportement mécanique très différent. La rigidité et la résistance sont grandement diminuées en comparaison avec le PC seul. À la vue des cartographies de contrainte/déformation précédemment présentées, ce résultat n'est pas surprenant, l'essentiel de la déformation survient au niveau de l'interphase du fait de sa faible rigidité. Les autres constituants participent faiblement à la réponse du matériau composite.

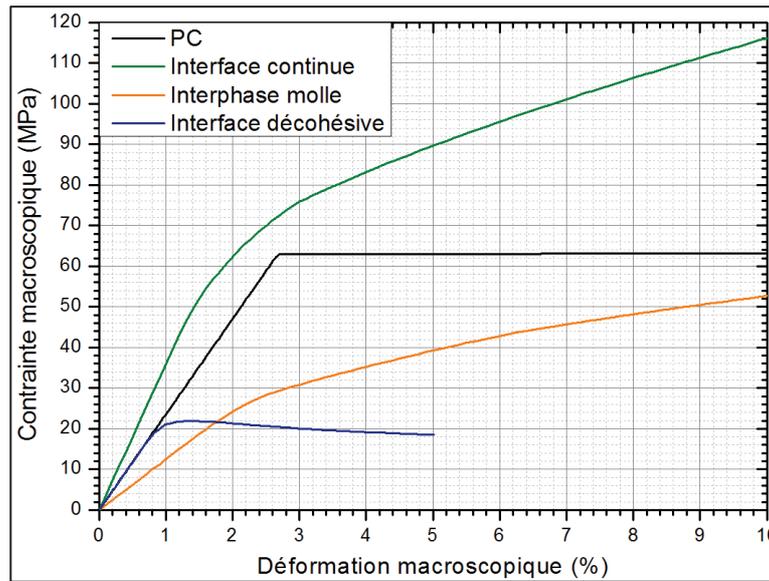


Figure 222 : Courbe contrainte-déformation macroscopique de VER PC-PF (40%) avec différents types d'interface/interphase

L'analyse de la contrainte maximale locale dans la charge dans le cas d'une interphase souple montre que celle-ci est en effet beaucoup moins sollicitée en comparaison avec une interface continue (Figure 223). Le niveau de contrainte correspondant à la rupture du phénoplaste est tout de même atteint au cours de l'essai, mais pour une déformation de 4,5%, contre 1% pour un transfert de charge complet. La rupture de la charge s'en trouve donc fortement retardée.

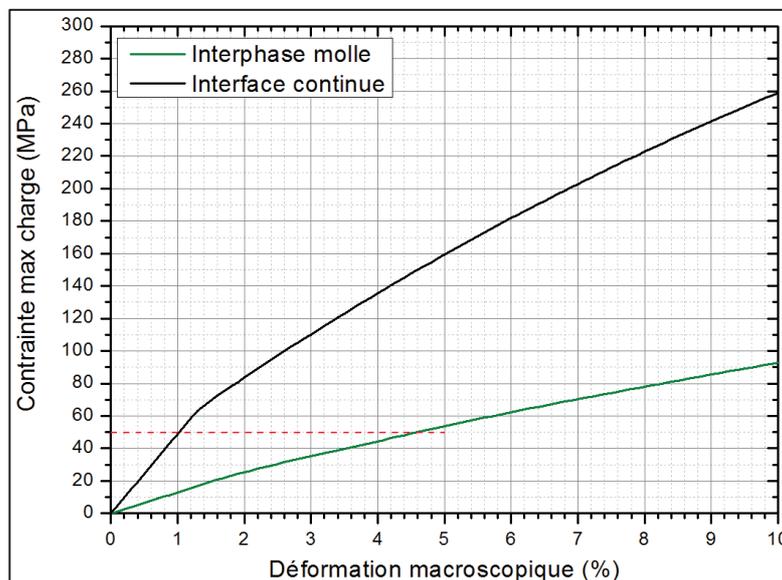


Figure 223 : Contrainte local maximale dans l'inclusion pour des VER (PC-PF) (40%) avec une interphase souple ou une interface continue (trait rouge : contrainte à la rupture des phénoplastes)

## **VI.5. Synthèse et conclusion**

Ainsi, il est possible de montrer par le calcul que l'état de l'interface entre inclusion et matrice influe très notablement sur la réponse mécanique macroscopique du VER. Cela est dû à la modulation des transferts de charge entre les différentes phases du VER induite par l'interface/interphase. Même avec une microstructure parfaitement distribuée et périodique, la modélisation montre qu'une interface parfaitement adhésive conduit à une concentration de contrainte dans les inclusions de telle sorte qu'une rupture précoce de celle-ci a lieu compte tenu de leur faible résistance à la rupture observée expérimentalement. Ceci se produit généralement dans le domaine élastique du composite (à la fois pour les matrices PP et PC). Plusieurs solutions permettant de limiter cette concentration peuvent être proposées. Une diminution de la taille des inclusions permet par exemple une meilleure répartition des contraintes entre charge et matrice. Il est également possible de jouer sur l'état de cohésion et les propriétés interfaciales. Une interface décohésive à seuil, s'ouvrant (ou cavitant) de façon contrôlée avant la rupture de la charge, peut éviter la rupture brutale de cette dernière et la ruine incontrôlable du matériau. Une autre solution consisterait à introduire une interphase souple absorbant la déformation et retardant la concentration de contrainte dans la charge. Dans tous les cas, les modélisations montrent qu'une bonne distribution des charges est nécessaire afin d'homogénéiser les contraintes dans le matériau.

L'effet de l'adhésion interfaciale sur les propriétés mécaniques des composites chargés phénoplastes a également été étudié expérimentalement (pour la matrice PP, chapitre IV et V). Dans le cas où aucun traitement spécifique n'est réalisé, une faible adhésion est observée entre charge phénoplaste et polypropylène, ce qui se traduit par la formation de cavités autour des inclusions lors de la déformation. Cette phénoménologie est effectivement observée numériquement. En revanche, la réponse mécanique calculée ne correspond pas complètement aux résultats obtenus expérimentalement par les essais de traction. Bien qu'une diminution de la contrainte maximale soit effectivement prédite par le calcul (qui résulte de la réduction de section de matrice supportant la charge), le module d'élasticité n'est que peu modifié par rapport à la matrice seule. Expérimentalement, le module des composites est indépendant de l'interface et augmente avec l'incorporation de charges. Cela peut éventuellement s'expliquer expérimentalement par une certaine adhésion mécanique dans les petites déformations assurant un transfert de charge.

Dans le cas où un traitement améliorant l'adhésion charge/matrice est utilisé, une augmentation de la contrainte atteinte par rapport au composite sans traitement est effectivement observée expérimentalement. Cependant, cela ne se traduit pas par une fragilisation significative du matériau. A la contrainte maximale du composite (qui correspond à celle du PP seul), des ruptures de charges sont effectivement observées, ce qui montrent qu'un niveau de contrainte important est atteint dans celles-ci et qu'elles jouent effectivement un rôle de renfort. Parallèlement, des décohésions à l'interface ont lieu, favorisant la relaxation des contraintes dans les

charges et retardant ainsi la ruine de cette phase. Ainsi, une interface partiellement cohésive est produite, permettant un renforcement relatif sans pour autant conduire à une rupture prématurée des charges phénoplastes.

Plusieurs améliorations peuvent être apportées pour rendre ce modèle plus réaliste, comme un comportement plus fidèle des phases (viscoélasticité endommageable de la matrice, comportement élastique-fragile des charges). Expérimentalement, l'essentiel de l'endommagement est observé à l'interface charge/matrice, cette phénoménologie devrait donc aussi être prise en compte.

Plusieurs voies d'améliorations peuvent être proposées pour augmenter les propriétés des composites incorporant des charges phénoplastes. L'une d'elles a partiellement été étudiée au travers des traitements thermiques. En effet, il apparaît que le principal problème des charges phénoplastes comme renfort mécanique est leur faible résistance. Ainsi, une augmentation de cette dernière pourrait permettre une amélioration de leur potentiel de renfort. C'est a priori ce qui se passe lorsqu'un traitement thermique est réalisé sur les charges avant incorporation. Une autre voie d'amélioration consiste à renforcer directement la matrice. Par exemple, des nanocharges peuvent être utilisées (nanotubes de carbones, silice, etc.), ou des fibres. Cela peut permettre à cette phase de supporter une part plus importante des chargements, et ainsi de limiter l'endommagement des charges phénoplastes.

Bien qu'il soit à priori possible d'améliorer les propriétés mécaniques des composites, d'autres propriétés fonctionnelles potentielles peuvent également être étudiées et développées afin de viabiliser le procédé. C'est l'objet du chapitre VII, où les améliorations des propriétés thermiques et de réaction au feu de matrice PP par incorporation de charges phénoplastes sont détaillées.



## Chapitre VII - Comportement thermique de composites PP/phénoplastes

---

Comme vu en chapitre I, la littérature montre que les matières phénoplastes ont un bon comportement thermique et une excellente résistance en feu. De plus, les résines phénoliques (sous forme de pré-polymère non durci) sont utilisées comme agent de charbonnement en synergie avec d'autres produits dans la formulation de retardateur de flamme intumescent.

Dans ce chapitre, le potentiel des charges phénoplastes pour améliorer le comportement en température du polypropylène est exploré. En effet, il peut s'agir d'une application apportant une valeur ajoutée importante à cette charge. Les améliorations potentielles étudiées concernent la stabilité en température (gravimétrique), la résistance à la thermo-oxydation aux températures de mises en œuvre, et la réaction au feu.

De façon plus générale, bien que la littérature montre que des produits chimiquement proches des phénoplastes sont utilisés pour améliorer le comportement en température de polymère, ils sont généralement utilisés dans ces applications sous forme d'additifs (macro)moléculaires dispersés (molécules ou oligomères de faible masse moléculaire, ne formant pas de phase distincte/significative dans la matrice). Dans cette étude, ils sont utilisés sous forme particulière et réticulée. Ainsi, l'intérêt scientifique de ce travail porte sur l'incidence de cette morphologie particulière, aussi bien en termes de fonctionnalité (amélioration significative et/ou comparable du comportement thermique par rapport à des produits traditionnels) que de formulation (comparaison des taux utilisés, de la granulométrie, des synergies... avec des produits traditionnels).



## VII.1. Propriétés thermiques de systèmes PP/phénoplastes

### VII.1.i. Stabilité thermique des composites

La stabilité thermique des différentes formulations précédemment présentées a été quantifiée par analyse thermogravimétrique. Dans un premier temps, la perte en masse en fonction de la température (10°C/min) des deux constituants des composites (le polypropylène et les charges phénoplastes) a été mesurée sous atmosphère air et azote (Figure 224)

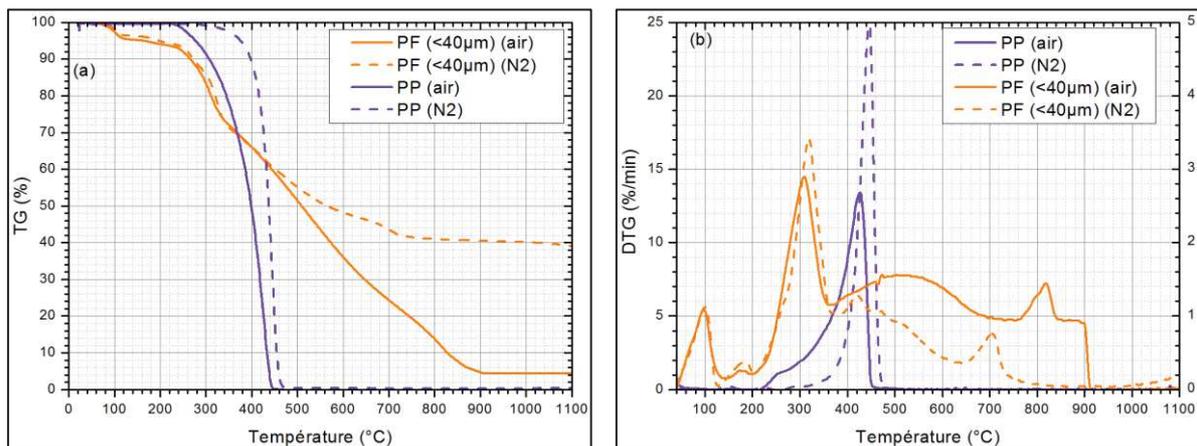


Figure 224 : Analyse thermogravimétrique (gauche) et dérivé de la perte en masse (droite) de polypropylène et phénoplaste sous air et sous azote (10°C/min)

Le polypropylène se dégrade de façon relativement simple, l'intégralité de la perte en masse ayant lieu en une étape aussi bien sous air que sous azote (avec un maximum à 425°C et 445°C, respectivement). Aucun résidu ne subsiste au-delà de 500°C. Le mécanisme de dégradation de ce matériau est la scission aléatoire des chaînes macromoléculaires [60], qui conduit à la libération de produits volatiles (type éthyles, méthyles). Sous air, la perte en masse débute à une température plus basse (220°C) qu'en condition de pyrolyse anaérobie (280°C). Cela témoigne de phénomènes de thermo-oxydation conduisant à des ruptures précoces de chaînes.

Les phénoplastes se dégradent par pertes de masse successives entre 200°C et 800-900°C. Ce schéma de dégradation, composé d'au moins trois phases, est complexe à expliquer du fait de la nature composite des phénoplastes (résine phénolique et farine de bois). Cependant, les comportements thermiques de la farine de bois [160][161] et de matières phénoplastes [19][26][15] ont été étudiés individuellement, ce qui peut éclairer ces résultats.

La première perte en masse importante a lieu entre 200°C et 370°C sous air et sous azote, représentant environ 24% de la masse initiale des échantillons. Sous atmosphère inerte, cela correspond à la température principale de dégradation du bois (jusqu'à 73% de perte de masse entre 200 et 405°C pour la farine de pin [160]). Il s'agit de la plage de décomposition de la cellulose et de l'hémicellulose. Des pertes en masse attribuées à des formations de réticulations supplémentaires (et libérant de l'eau) dans la résine phénolique sont également rapportées dans cette gamme de

température. Une seconde phase de perte en masse est mesurée entre 370°C et 650°C (azote) ou 700°C (air). Il s'agit de la plage principale de dégradation des résines phénoliques, associée à la rupture des ponts méthylènes. Des dégradations de la lignine sont également rapportées dans cette plage de température [160]. A 1100°C, un résidu inférieur à 5% est pesé sous air, correspondant essentiellement à la phase minérale des formulations (et éventuellement à un faible résidu du bois). Sous azote, le résidu est de 40%. Cette valeur est légèrement inférieure à celles rapportées dans la littérature pour les résines phénoliques pures [26]. Cela peut s'expliquer par le résidu plus faible formé par la farine de bois, qui diminue la masse globale du char [160].

L'ajout de charges phénoplastes conduit à une modification de la stabilité thermique sous air du composite en comparaison avec le polypropylène seul, avec l'apparition d'une deuxième phase de dégradation à partir de 450°C (Figure 225). Le comportement de la matrice en elle-même n'est pas modifié, elle se dégrade à la même température qu'en absence de phénoplaste. L'apparition de la seconde phase est due à la stabilité de la charge aux températures supérieures à 450°C. Une augmentation de la stabilité est observée avec le taux de charge. Avec 40% de phénoplaste, la température de dégradation finale est augmentée de 200°C. Ainsi, le composite a bien un comportement différent de la matrice seule, mais qui est essentiellement dû à la dégradation à plus haute température des charges phénoplastes en comparaison avec la matrice. La dégradation de cette dernière ne semble pas modifiée.

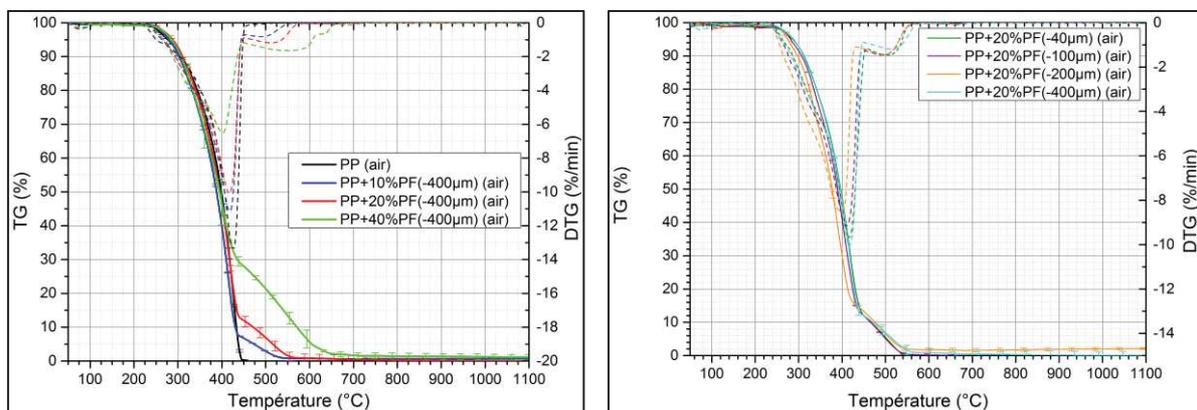


Figure 225 : Analyse thermogravimétrique de composites à matrice polypropylène chargés à différents taux de phénoplastes (gauche) et différentes granulométries (droite) sous air (10°C/min)

La granulométrie de la charge ne modifie pas significativement le comportement thermique du composite à taux de charge égal (Figure 225 et Figure 226). La température de dégradation initiale augmente très légèrement avec le taux de charge, tandis que la température de vitesse de dégradation maximale diminue légèrement. Pour comprendre cette phénoménologie, une loi des mélanges peut être appliquée au comportement thermique des deux composants et comparée aux courbes expérimentales (Équation 69 et Figure 227).

Équation 69  $TG_{composite} = \Phi_{PP}TG_{PP} + \Phi_{PF}TG_{PF}$

Avec TG la masse au cours de l'essai, et  $\Phi$  la fraction massique des composants dans le composite.

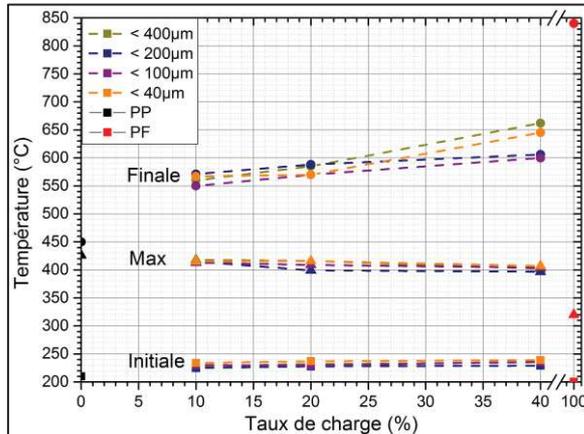


Figure 226 : Température de dégradation initiale, maximale et finale de composite à matrice polypropylène chargés à différents taux de phénoplastes et différentes granulométries (air, 10°C/min)

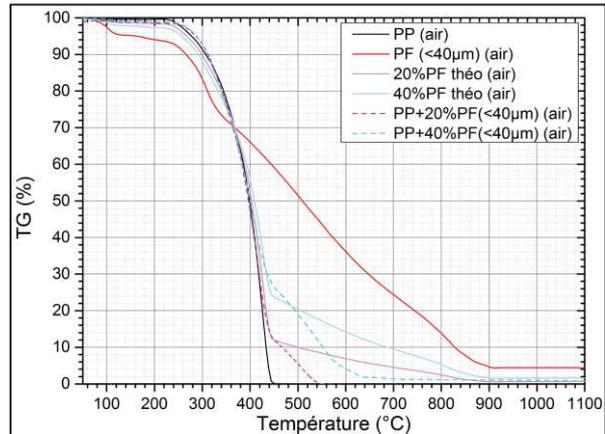


Figure 227 : Comparaison entre les courbes thermogravimétriques (air, 10°C/min) théoriques et expérimentales de composites chargés phénoplastes

Ce modèle prévoit un début de dégradation des composites plus précoce qu'observé expérimentalement. Cela est dû au fait que l'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur un échantillon de phénoplaste non séché, ce qui se traduit par une légère perte en masse aux alentours de 100°C, et se répercute sur les courbes calculées par la loi des mélanges. Expérimentalement, les charges phénoplastes sont séchées avant mise en œuvre, et la perte en masse à 100°C est quasi-nulle dans les composites. Les courbes expérimentales et loi des mélanges se différencient essentiellement au-delà de 450°C. Avant cette température, les masses prédites et mesurées sont très proches. Cela indique que la matrice est complètement dégradée, et que la perte en masse des charges phénoplastes n'est pas modifiée par la pyrolyse de la matrice. Une perte en masse beaucoup plus rapide est mesurée dans les composites aux températures supérieures en comparaison avec la loi des mélanges. Avec cette dernière, une température de dégradation finale de l'ordre de 900°C devrait être mesurée, correspondant à celle de la charge phénoplastes seule. Ce n'est pas le cas. Cela tendrait à montrer qu'une modification des phénoplastes a lieu, conduisant à une stabilité thermique inférieure. Il est bien connu que la stabilité thermique de ce type de matériau est dû à des réarrangements (de type cyclisation) conduisant à des structures stables aux hautes températures. On peut supposer que ces mécanismes sont empêchés ou limités par la dégradation du polypropylène entre 250 et 450°C. Il y a donc bien une interaction entre matrice polypropylène et charge phénoplastes dans les composites, mais elle est négative, la stabilité thermique du matériau final étant inférieure à la simple somme pondérée de ses deux composants.

Sous atmosphère inerte (azote), les composites se dégradent essentiellement en une phase entre 300°C et 450°C (Figure 228). En comparaison avec le polypropylène seul, la perte de masse débute à des températures plus basses dans les composites, et ce de façon proportionnelle au taux de charge. Cela peut s'expliquer par le comportement thermique propre des phénoplastes. Au-delà de

450°C, un char relativement stable en température est formé. Sa masse est proportionnelle au taux de charge. Le comportement thermique est relativement indépendant de la taille des charges utilisées.

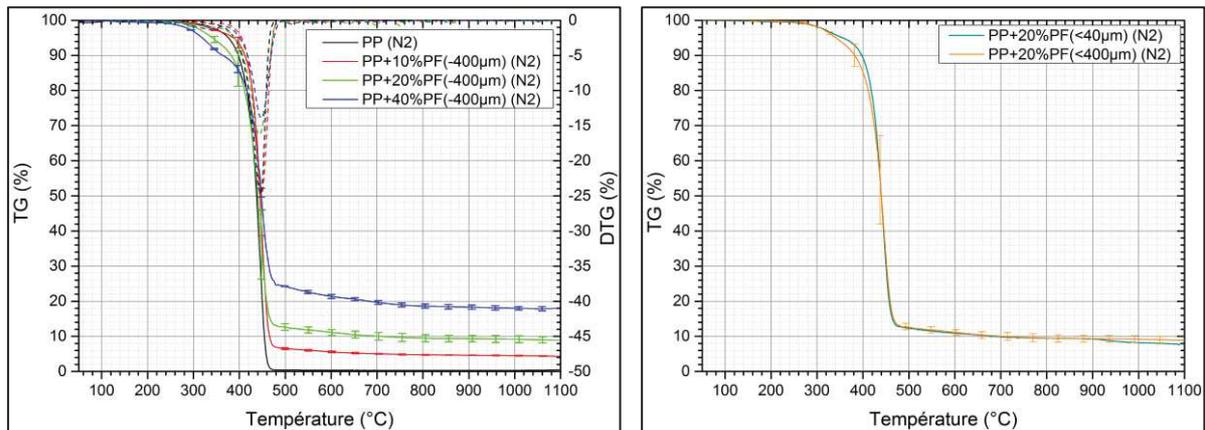


Figure 228 : Analyse thermogravimétrique de composites à matrice polypropylène chargés à différents taux de phénoplastes (gauche) et différentes granulométries (droite) sous azote (10°C/min)

Les résultats expérimentaux peuvent être comparés à nouveau avec un comportement calculé à partir d'une loi des mélanges (Figure 229). Des courbes similaires sont observées. En particulier, le taux de char final est conforme aux prédictions. Cela montre que les dégradations thermiques anaérobies (hors phénomènes oxydatifs) des composants (PP et PF) dans les composites sont indépendantes et qu'il n'y a pas (ou peu) d'interactions.

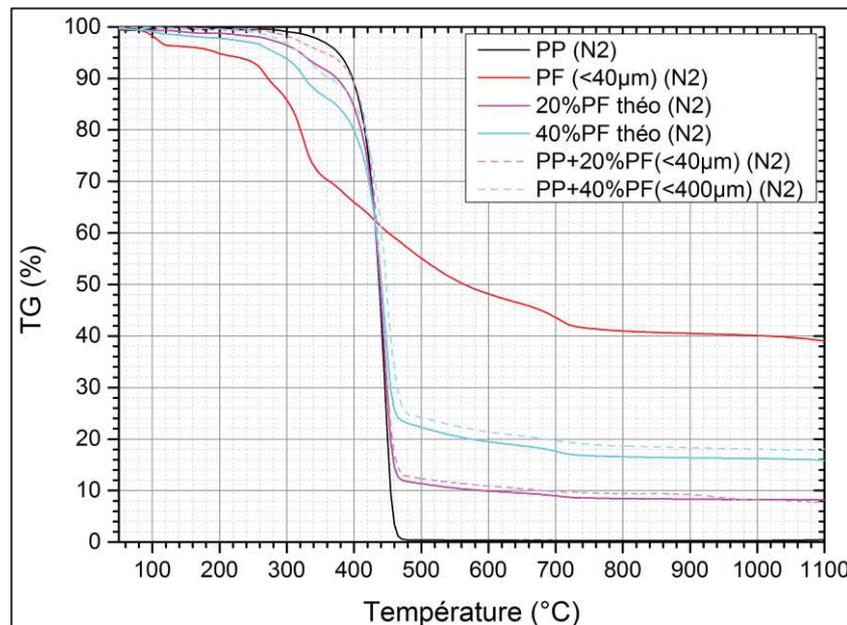


Figure 229 : Comparaison entre les courbes thermogravimétriques (azote, 10°C/min) théoriques et expérimentales de composites chargés phénoplastes

Ainsi, l'incorporation de phénoplastes tend à améliorer la stabilité thermique du composite, en particulier aux hautes températures. En l'absence d'atmosphère oxydante, le comportement thermique des composites peut directement être déduit du comportement des composants (loi des mélanges). Contrairement au polypropylène, un char est obtenu suite à la dégradation des composites, dont la masse est proportionnelle à la fraction de phénoplastes utilisée. La loi des mélanges

n'est pas applicable dans une atmosphère oxydante, en particulier aux températures élevées. Cela suggère une interaction défavorable entre phénoplastes et polypropylène durant leur dégradation, conduisant à des structures moins stables en température.

### VII.1.ii. Résistance à la thermo-oxydation

Les composites ont donc un comportement thermique différent en présence d'oxygène ou non. Une méthode permettant d'évaluer la résistance à la thermo-oxydation d'un matériau est la mesure du temps ou de la température d'induction de l'oxydation. Ces mesures sont réalisées à des températures relativement basses (en dessous des températures de dégradation dynamiques mesurées par ATG), de l'ordre de celle de mise en œuvre. Ce type de phénomène n'est pas observable par analyse thermogravimétrique.

Le temps d'oxydation est fortement dépendant de la température (Figure 230). Pour le polypropylène, il est multiplié par un facteur supérieur à dix entre 180°C et 220°C.

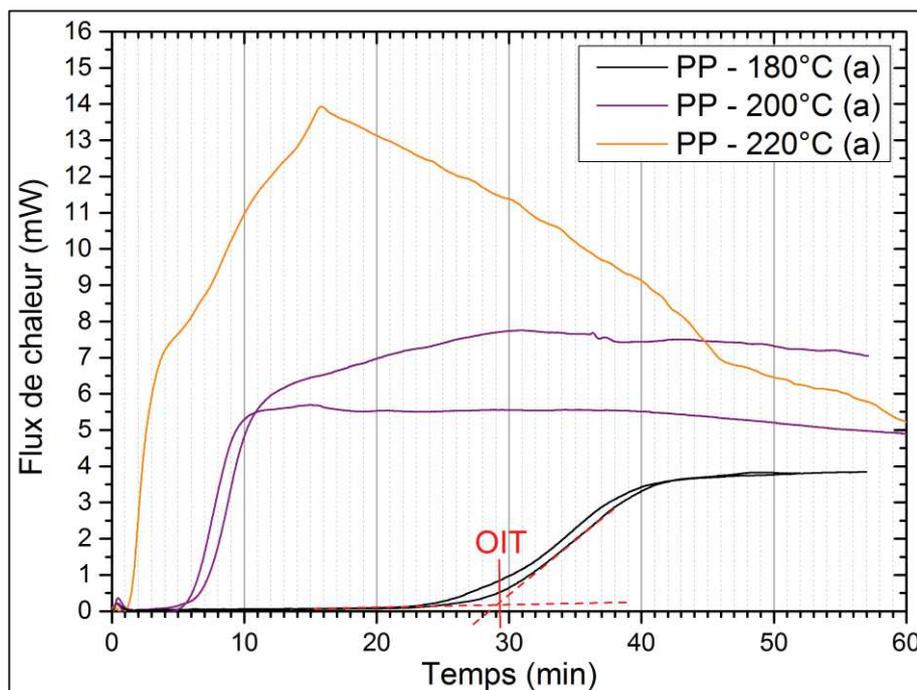


Figure 230 : Mesure de temps d'induction d'oxydation (OIT) par DSC du polypropylène à trois températures (le temps 0 minute correspondant au passage à l'atmosphère oxydante)

L'ajout de charges phénoplastes conduit à une augmentation importante de l'OIT (Figure 231). Celle-ci est proportionnelle au taux de charge et à la taille des particules.

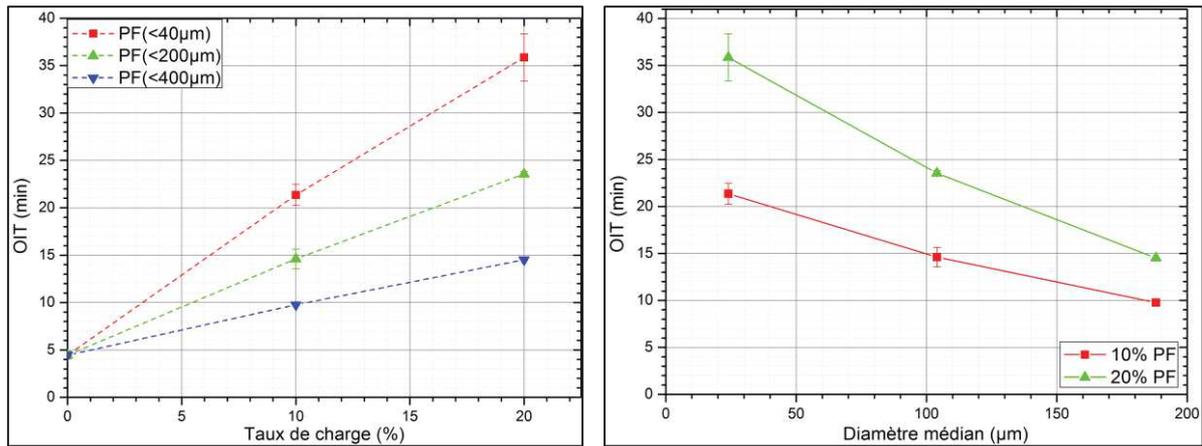


Figure 231 : Temps d'induction d'oxydation à 200°C de polypropylène chargé phénoplaste en fonction du taux de charge (gauche) et du diamètre médian des particules (droite)

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer cet effet. On peut supposer un effet barrière limitant la diffusion de l'oxygène dû à la présence de charges, qui conduirait à une augmentation du temps d'induction. Comme montré en chapitre VII.2.ii. avec des charges minérales, cela ne semble pas être le cas (ou faiblement). On pourrait également supposer que le retard à l'oxydation est dû à la présence d'additifs antioxydants dans les formulations de phénoplastes. Cependant, ces derniers sont supposés être consommés durant la mise en œuvre initiale, ou tout au long du service (vieillessement). A la vue de l'âge des pièces phénoplastes récupérées, les concentrations restantes devraient être extrêmement faibles. Cette hypothèse semble également peu probable.

De nombreux types de molécules sont utilisés pour améliorer la résistance à la thermo-oxydation de polymères et augmenter le temps d'induction d'oxydation. Parmi celles-ci, on peut citer les phénols encombrés (ou substitués), qui agissent en captant les radicaux  $COO^\circ$  et  $CO^\circ$  en donnant un proton [162]. Les nouveaux radicaux phénoliques formés sont plus stables du fait de la résonance du cycle aromatique (Figure 232).

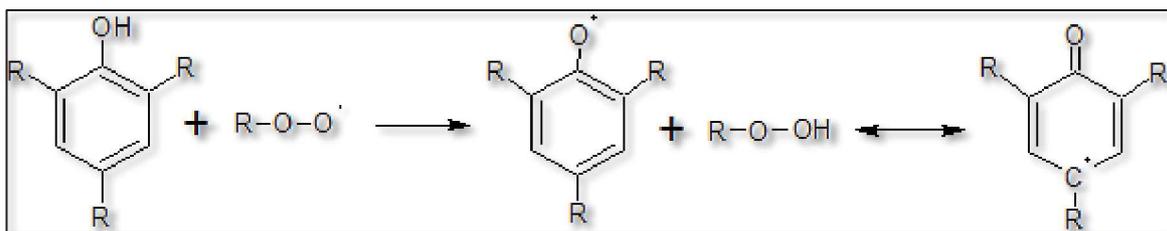


Figure 232 : Schéma du principe de stabilisation de radicaux oxydant par un phénol substitué

Du fait de la structure chimique des charges phénoplastes (et de leur chimie de surface), un tel effet pourrait se produire et expliquer ces résultats. La dépendance quasi-linéaire du temps d'induction avec le taux de charges, et donc la concentration en antioxydant, est typique des relations généralement obtenues avec des stabilisants commerciaux [163]. On peut se demander quel est le mode d'action de ces charges stabilisantes. Il peut s'agir d'une action en phase solide, où les radicaux seraient piégés à la surface des particules. Il peut également s'agir d'une action en phase gazeuse, où la dégradation thermique des charges conduirait à la libération de

molécules de type phénol encombré qui piègeraient les radicaux en phase gazeuse. Ce type de phénomène n'est cependant pas mesurable en DSC, il n'est donc possible de trancher sur le mode d'action. Un scénario mixte et plus complexe est également possible. La dépendance du temps d'induction à la taille des particules, et donc à la surface spécifique, tend à montrer des mécanismes antioxydant de surface.

### **VII.1.iii. Amélioration de la réaction au feu par effet barrière**

Les matériaux composites chargés phénoplastes ont été soumis à différents types d'essai au feu. En premier lieu, des essais au calorimètre à cône ont été réalisés avec une irradiance de 50 kW/m<sup>2</sup>. Le PP seul présente un profil typique d'un polymère ne charbonnant pas, avec un pic HRR très élevé, une perte en masse rapide et aucun résidu final, comme déjà montré par ATG (Figure 233). Lors de l'essai, le flux radiatif conduit à une élévation de la température de la surface de l'échantillon qui, quand la température de dégradation est atteinte, se décompose en dégageant des produits volatils combustibles qui s'enflamment. C'est cette réaction exothermique qui conduit à l'augmentation brutale du débit calorifique. Quand tout le polymère est décomposé et consommé, le débit calorifique chute complètement.

L'incorporation de phénoplaste dans le polypropylène conduit à une diminution importante du débit calorifique dégagée lors de sa combustion. Cela traduit une dégradation plus lente. Le pic HRR est réduit de 50% à 58%, en fonction du taux de charge. Un résidu est formé durant l'essai, d'une masse comprise entre 18% (40%<sub>m</sub> de phénoplaste) et 5% (20%<sub>m</sub> de phénoplaste) à l'extinction de l'échantillon. La masse de char pour le composite chargé à 40% correspond au résidu mesuré à 1100°C par analyse thermogravimétrique sous azote. Cela montre qu'un charbonnement a lieu. En effet, une combustion complète devrait conduire à une absence de résidu (voir chapitre VII.1.i.).

L'origine de ce charbonnement peut de toute évidence être attribuée aux charges phénoplastes. Ce type de phénomène a en effet été montré aussi bien dans des composites incorporant des charges organiques type fibre de bois [164] que de type résine phénolique. Comme vu précédemment (chapitre VII.1.i.), la dégradation des charges phénoplastes débute à une température égale ou légèrement plus basse que le PP, par des réactions de réarrangement dans la résine phénolique et par le début de la dégradation de la cellulose/hémicellulose. Les particules, bien que se dégradant partiellement forme une couche de char en surface de l'échantillon qui limite le transfert thermique. Cette couche peut clairement être observée durant l'essai. La formation de ce char se traduit par le premier pic de la courbe de HRR, qui est suivi par une diminution de la chaleur dégagée par la combustion de l'échantillon.

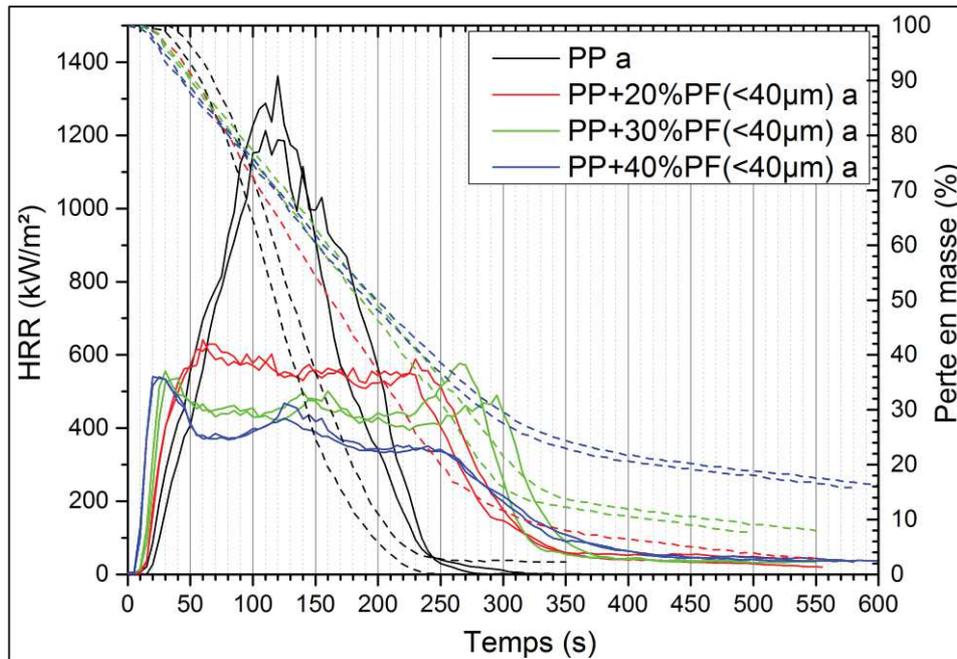


Figure 233 : Courbes d'essais au calorimètre à cône ( $50\text{kW/m}^2$ ) de polypropylène et de composites chargés à différents taux de phénoplastes

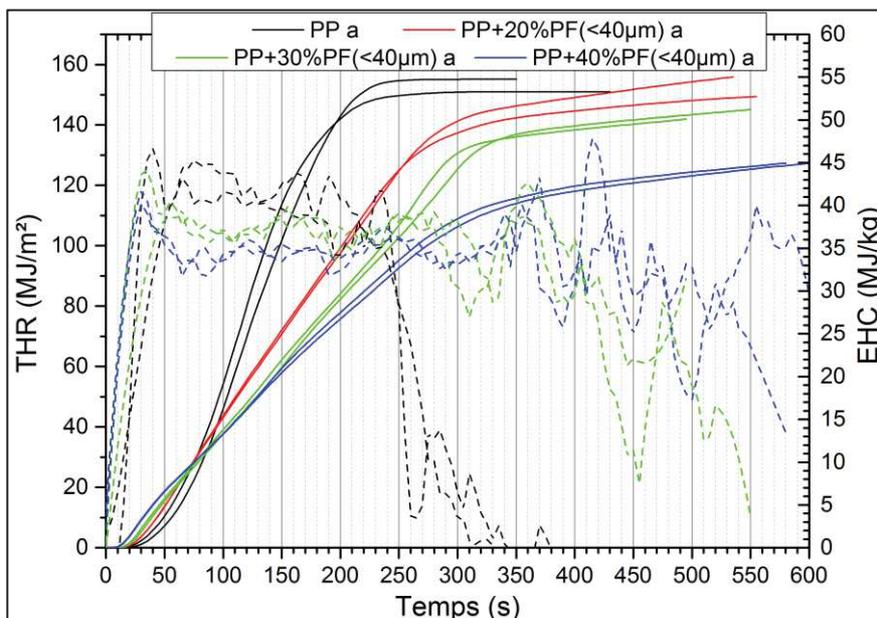


Figure 234 : Evolution du THR et de l'EHC lors d'essais au cône calorimètre ( $50\text{kW/m}^2$ ) de composites PP+PF

Un gonflement du char est ensuite observé, dû au dégagement et à la pression exercée par les gaz de décomposition du polymère sous la couche protectrice. Une fissuration et une rupture du char conduisent à une augmentation du HRR et un nouveau pic. De façon intéressante, 3 pics sont observés à 30 et 40% de charge, contre 2 à 20% de charge. Cela dénote un comportement plus complexe à taux de charge important.

A 20% et 30% de charge, le char a une masse plus faible après essai sous cône calorimètre qu'après pyrolyse à  $1100^\circ\text{C}$ . Une dégradation plus importante probablement liée à une thermo-oxydation après atténuation ou extinction de la flamme peut être supposée. La quantité et la compacité des charges phénoplastes

dans ces formulations ne permettent pas la formation d'une couche suffisamment imperméable à l'oxygène pour limiter l'oxydation et promouvoir la formation de structure solide dans la masse de l'échantillon. Le char obtenu après essai est friable et possède une faible cohésion (Figure 235). Cela peut s'expliquer par le fait que le char est formé par charbonnement de particules individuelles, qui ne réagissent pas (ou trop peu) entre elles, conduisant à une structure faiblement cohésive et facilement dégradée à plus haute température.

En termes d'énergie moyenne de combustion EHC (définie comme le THR divisé par la masse de l'éprouvette), l'incorporation de charge phénoplaste conduit à une diminution légère de celle-ci (Figure 234 et Tableau 35). Cela peut s'expliquer par la plus faible énergie de combustion des charges phénoplastes par rapport à la matrice polypropylène.



Figure 235 : Photographie de résidus après essai au cône calorimètre d'un composite chargé à 20% (gauche) et 30% (droite) de phénoplastes

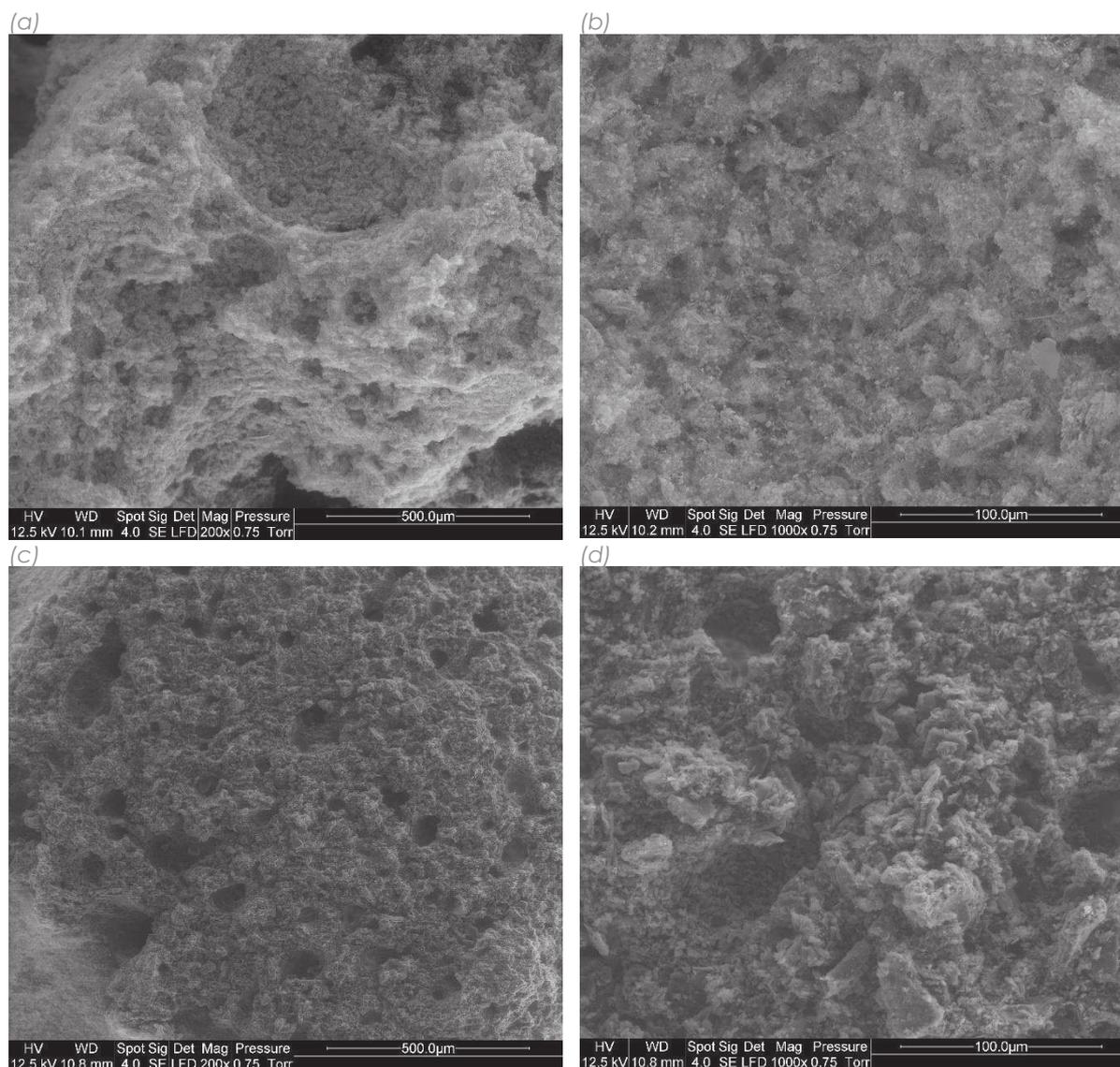


Figure 236 : Observation au MEBE du char d'un composite chargé à 30% de phénoplaste après essai au cône (a et b : surface externe ; c et d : surface interne)

On peut finalement noter que l'inflammation et le début de dégagement de chaleur ont lieu plus tôt pour les composites que pour le PP seul. Au moins deux raisons peuvent expliquer cela. D'une part, certains composés volatils inflammables (phénol et dérivés, formaldéhyde) présents dans les charges phénoplastes peuvent s'évaporer du fait de l'élévation de température et provoquer une inflammation prématurée. D'autre part, l'incorporation de phénoplaste rend le polypropylène noir. Cela conduit à une élévation plus rapide de sa température sous un flux radiatif due à une absorption plus importante du flux de chaleur en surface.

La taille des particules ne semble pas avoir un effet prononcé à un taux de charge de 40% (Figure 237). Cela pourrait conduire à réviser l'hypothèse précédemment émise sur l'influence de la compacité des charges sur les performances barrière du char, la compacité étant fortement influencé par la taille et la distribution granulométrique. On peut cependant considérer qu'à fort taux de charge (40%), la compacité des charges est importante et comparable pour ces deux granulométries.

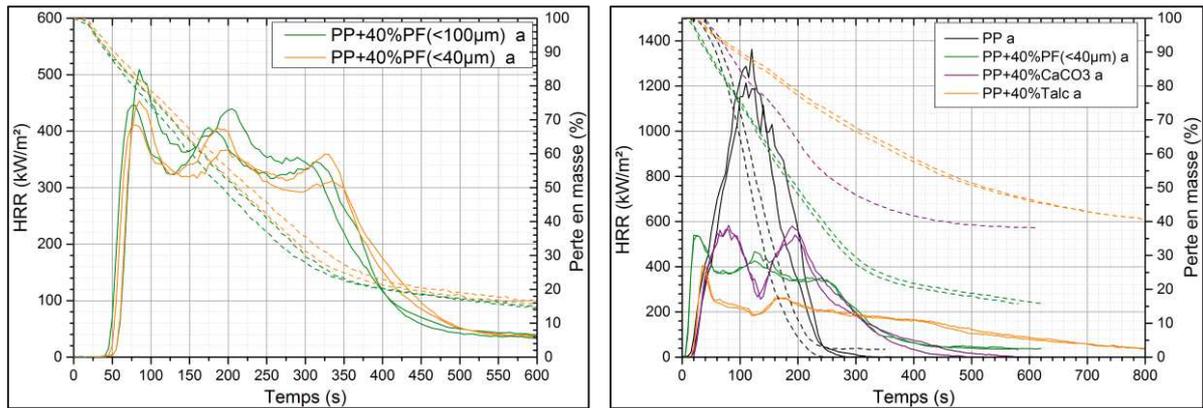


Figure 237 : Courbes d'essais au calorimètre à cône (50kW/m<sup>2</sup>) de composites chargés à 40% de phénoplastes de différentes granulométries (gauche) et à 40% de différents types de charge (droite)

L'incorporation de 40%<sub>m</sub> de carbonate de calcium ou de talc conduit également à une diminution importante de la chaleur dégagée durant l'essai (Figure 237). De tels effets ont déjà été rapportés pour ce type de charges, et attribués à un effet barrière des charges minérales s'accumulant en surface de l'échantillon [60]. En fin d'essai, un résidu de l'ordre de 40% est obtenu avec les deux charges, correspondant au taux de charge initial. Bien que cela soit attendu pour le talc, c'est plus surprenant pour le carbonate de calcium, qui est censé perdre en masse du fait de sa décomposition en oxyde de calcium et CO<sub>2</sub>. Sa température de dégradation n'est probablement pas atteinte durant l'essai ( $T_{\text{dégradationCaCO}_3} = 800^\circ\text{C}$ , contre  $T_{\text{cône}} = 785^\circ\text{C}$ ).

Ces essais montrent que l'incorporation de charges phénoplastes permet une amélioration du comportement au feu de la phase polypropylène. Une pyrolyse plus lente est obtenue avec ce type de charge, comparable à celle obtenue après incorporation de charge minérale. Le principal facteur conduisant à une modification du comportement au feu est un effet barrière résultant du charbonnement des charges phénoplastes, permettant de limiter les transferts de chaleur, et la substitution du PP par une charge libérant moins d'énergie.

Composite	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	TTI (s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	EHC moyen (MJ/kg)	Masse résidu (%)
PP	1287±75	18±1	153±2	40±1	0
PP+20%PF(<40µm)	635±6	16±2	152±3		2,8
PP+30%PF(<40µm)	556±20	11±1	144±2	36±0,5	7,8±0,1
PP+40%PF(<40µm)	540,1±0,6	7,5±0,5	127,6±0,4	34,6±0,1	15,85±0,05
PP+40%CaCO <sub>3</sub>	582±2	20±2	122,2±0,4	39±0,2	37,7±0,4
PP+40%Talc	393±13	17	120±1	39,9±0,2	38,5±0,1

Tableau 35 : Valeurs caractéristiques de composites PP+PF mesurées au cône calorimètre (50kW/m<sup>2</sup>)

Des essais de type UL94 ont également été effectués. Une combustion complète et rapide est observée pour le PP pur, accompagnée de gouttes enflammées, conduisant à un non classement. L'incorporation de charges phénoplastes à des taux de 20%, 30% et 40% ne modifie pas le classement. Une inflammation complète de l'éprouvette jusqu'à sa fixation, sans extinction, est également observée. Elle est cependant beaucoup plus lente, accompagnée d'un

fort gonflement de la partie enflammée. Le comportement rhéologique est fortement modifié par l'incorporation de charges, avec une diminution du gouttage (qui n'est cependant pas stoppé). Un résidu est formé par les gouttes et morceaux enflammés qui chutent.

## **VII.2. Amélioration du comportement thermique par ajout d'APP**

L'incorporation de charges phénoplastes seules dans du polypropylène permet d'améliorer certaines propriétés thermiques, comme la résistance thermo-oxydative, et la réaction au feu sous flux radiatif par effet barrière. Ces améliorations ne permettent cependant pas d'améliorer le classement à certains tests, comme à l'UL94. Des formulations incorporant un additif phosphoré (APP) généralement utilisé en synergie avec des résines phénoliques dans la formulation de retardateur de flamme ont donc été réalisées afin d'améliorer le comportement au feu des composites.

### **VII.2.i. Morphologie et propriétés mécaniques**

L'APP se présente sous forme d'additif particulaire et non moléculaire. Son incorporation dans les formulations conduit à la formation de composites ternaires, avec une matrice PP et deux charges (PF et APP).

La morphologie des composites chargés uniquement APP a été observée dans un premier temps sur des surfaces cryo-fracturées (Figure 238). La structure observée ne correspond pas à celle d'un composite particulaire classique et attendue connaissant la morphologie initiale de l'APP. Des domaines étendus constitués d'APP (composés de quantités importantes de phosphore et azote) sont observés, avec des dimensions bien supérieures à celle des particules d'APP initiales. Leur apparence suggère une fusion partielle de cet additif durant le compoundage et la mise en forme. Une partie de l'APP subsiste sous forme particulaire, tandis qu'une coalescence des particules fondues conduit à la formation de domaines plus volumineux (jusqu'à 700 µm de longueur maximale). La dépendance de la taille des particules d'APP dans le composite à certains paramètres comme la viscosité de la matrice a également été montrée par *Kim et al* [165].

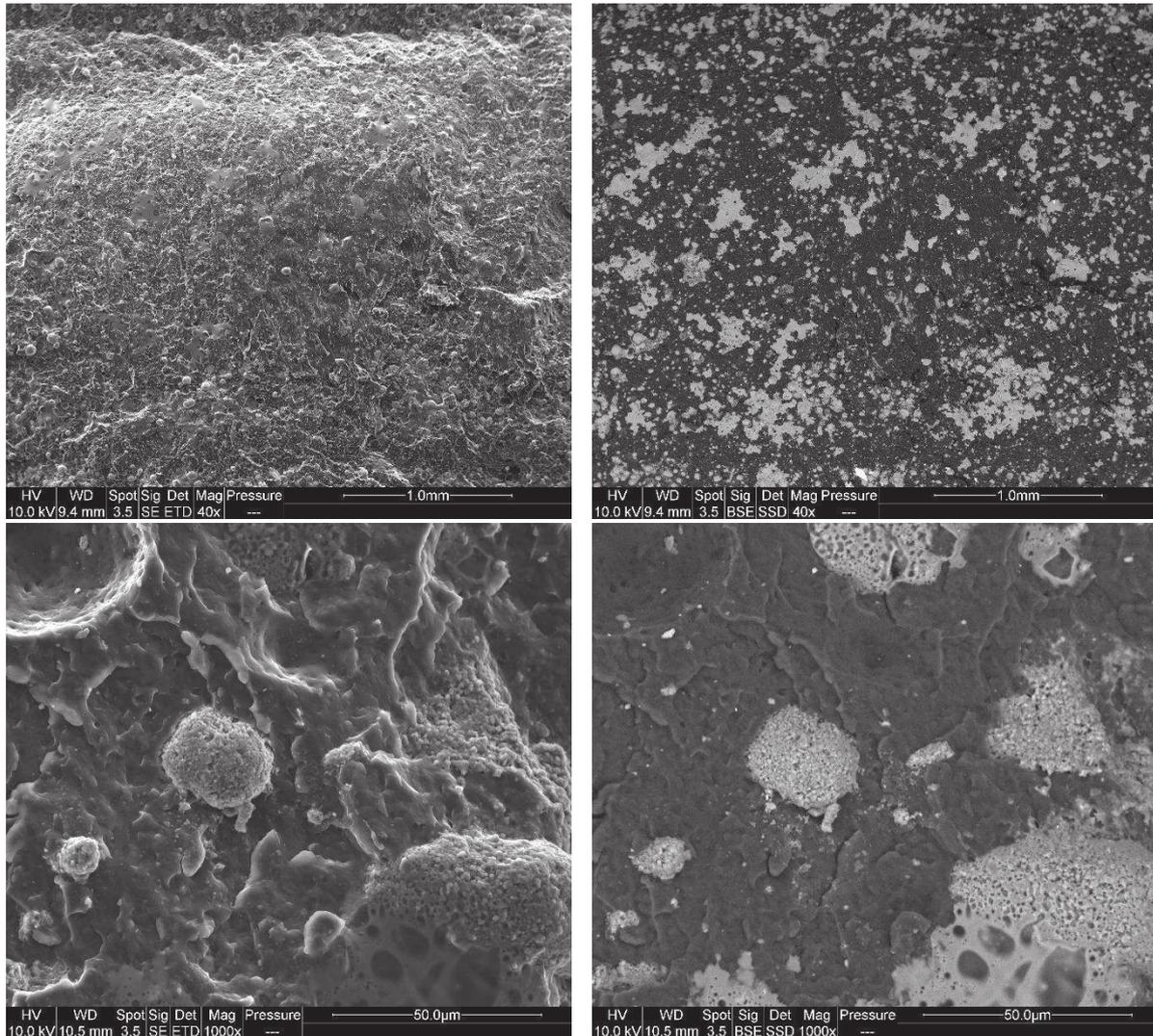


Figure 238 : Observation MEBE d'une surface cryofracturée d'un composite PP+30%APP

Des phénomènes similaires de fusion et de modification de morphologie sont observés dans les composites ternaires PP/PF/APP (Figure 239). Cependant, les domaines d'APP fondus ont des dimensions plus faibles qu'en l'absence de charges phénoplastes. Du fait de la fusion partielle de l'additif, ces matériaux constituent un cas intermédiaire entre le composite particulaire et le mélange de polymères. Ainsi, la morphologie exacte de la phase APP dépend des conditions de transformation, la présence de charge pendant le compoundage peut induire des contraintes de cisaillement conduisant à la fragmentation des domaines et réduisant la coalescence.

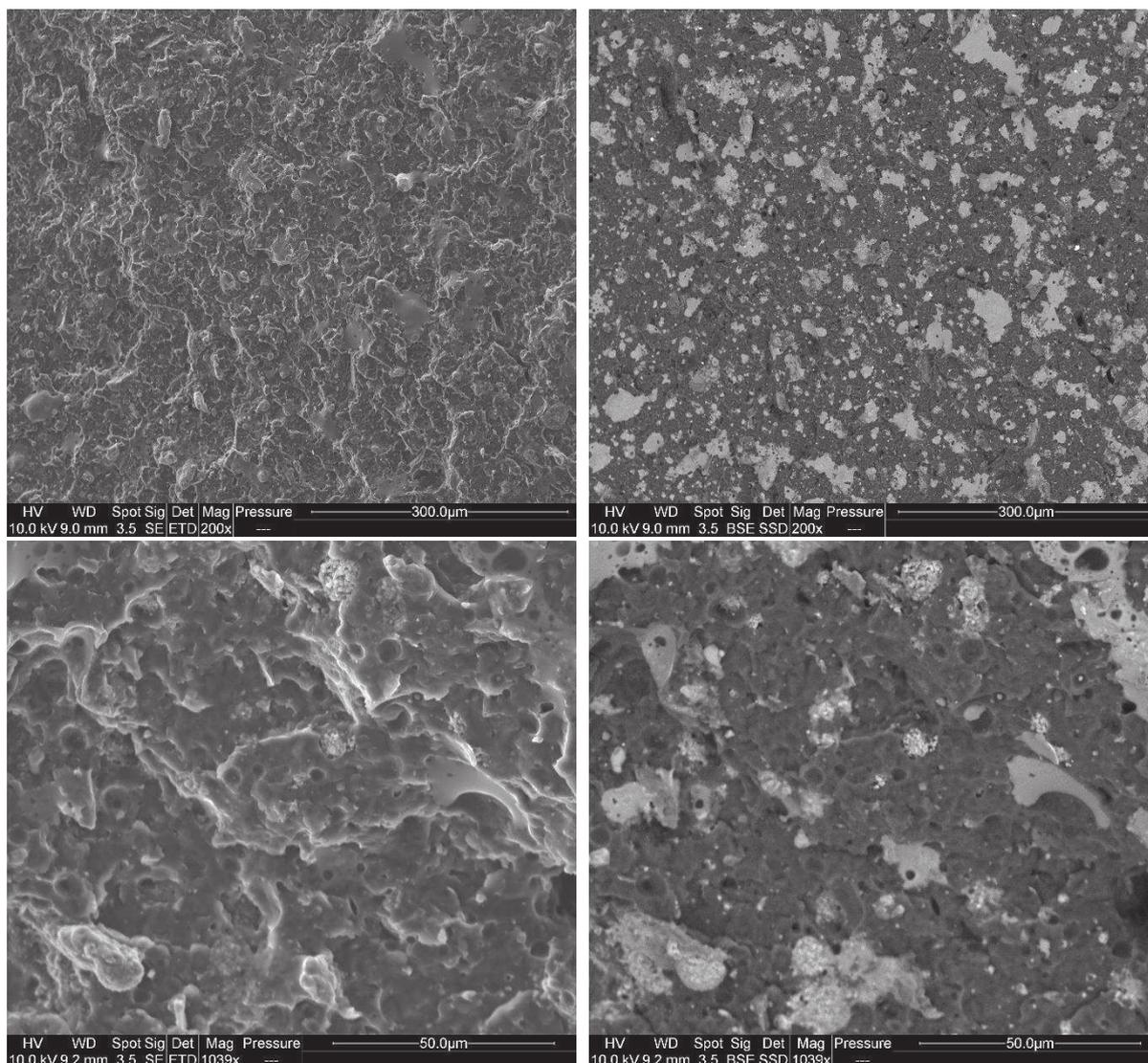


Figure 239 : Observation MEBE d'une surface cryofracturée d'un composite PP+10%PF+20%APP

On peut également constater qu'une partie de l'APP se présente en surface des particules de phénoplastes. Cela peut s'expliquer par la polarité plus importante des charges en comparaison avec la matrice. Ainsi, la morphologie exacte de ces composites ternaires ne peut pas être déduite de la caractérisation des matières premières, en particulier en terme de taille de particules d'APP dans le matériau. Du fait de la fusion partielle de cette phase, la taille des domaines est dépendante des conditions de mises en œuvre.

L'incorporation d'APP seul conduit à des composites avec une rigidité, une résistance en flexion et une résistance au choc moindre qu'avec des charges phénoplastes (Figure 240 et Tableau 36).

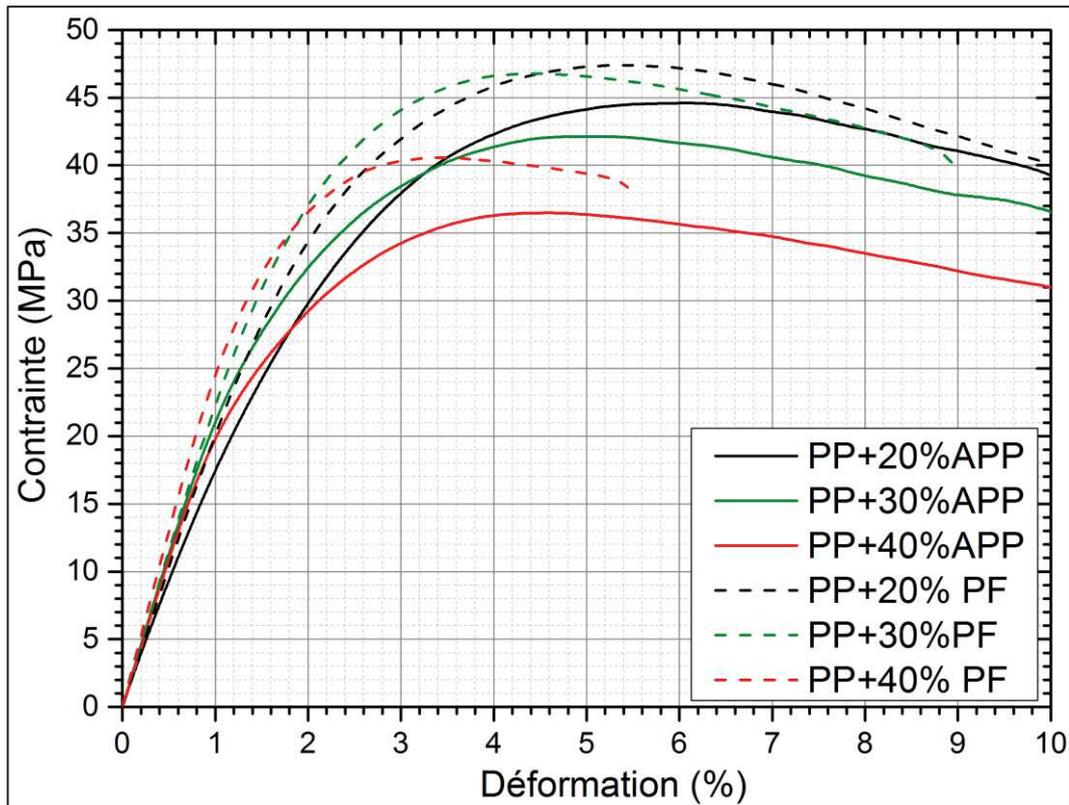


Figure 240 : Courbe d'essai de flexion sur composite à matrice PP chargé phénoplaste ou APP

Formulation	Module de flexion (MPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance Charpy non entaillée (kJ/m <sup>2</sup> )
PP+20%PF(<40μm)	2062 ± 30	47,4 ± 0,2	20,6 ± 0,9
PP+30%PF(<40μm)	2308 ± 76	45 ± 4	13 ± 1
PP+40%PF(<40μm)	2592 ± 13	40,6 ± 0,5	11,5 ± 0,7
PP+20%APP	1987 ± 166	44 ± 3	16 ± 2
PP+30%APP	2293 ± 5,5	42,9 ± 0,9	12 ± 2
PP+40%APP	2220 ± 14	36,8 ± 0,4	6,9 ± 0,9

Tableau 36 : Caractéristique en flexion et en choc Charpy de composite à matrice PP chargé phénoplaste ou APP

Il est difficile d'expliquer ces résultats ou de les comparer avec les composites chargés phénoplastes. En effet, les propriétés mécaniques de l'APP ne sont pas connues. De plus, celui-ci se trouve à la fois sous forme particulaire et de domaines fondus dans le composite, avec une distribution de taille et de forme très étendue. Des diminutions de résistance mécanique dans des composites incorporant de l'APP ont cependant déjà été rapportées par *Chiu et al* par exemple [166]. La diminution de la résilience peut éventuellement être rapportée à la taille plus importante des particules, bien qu'il n'ait pas été possible de quantifier la morphologie exacte de l'APP dans les composites. Une augmentation de la résilience du PP par ajout d'APP a été rapportée par *Lin et al*, associé à une dispersion de nodules de taille inférieure au micron [167].

Les composites ternaires ont un comportement mécanique en flexion intermédiaire entre le polypropylène chargé phénoplaste ou APP seul (Figure 241 et Tableau 37). L'augmentation du taux de phénoplaste par rapport à l'APP tend à

diminuer la rigidité du composite, soit une tendance inverse à celle attendue. L'écart-type est cependant important sur ces mesures. De la même manière, des contraintes maximales en flexion et des résiliences similaires sont mesurées pour tous les composites ternaires.

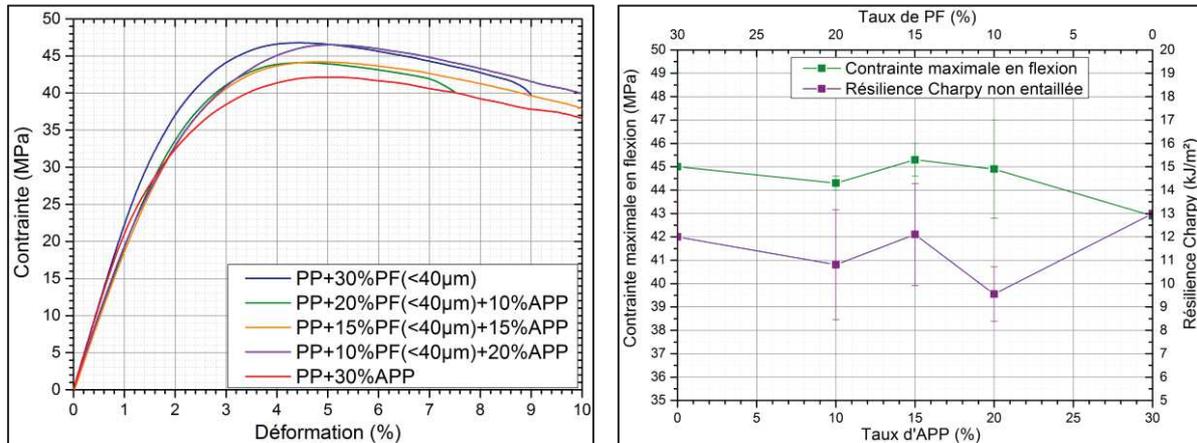


Figure 241 : Courbe d'essai de flexion (gauche) et résilience (droite) de composite à matrice PP chargé phénoplaste et/ou APP

Formulation	Module de flexion (MPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance Charpy non entaillée (kJ/m <sup>2</sup> )
PP+20%PF(<40µm)+10%APP	1956 ± 31	44,3 ± 0,3	9 ± 1
PP+15%PF(<40µm)+15%APP	2007 ± 96	45,3 ± 0,7	12 ± 2
PP+10%PF(<40µm)+20%APP	2050 ± 137	45 ± 2	11 ± 2
PP+20%PF(<40µm)+20%APP	2408 ± 124	44 ± 2	8,4 ± 0,4

Tableau 37 : Caractéristiques en flexion et au choc Charpy de composite à matrice PP chargé phénoplaste et/ou APP

Ainsi, l'ajout d'APP dans les matériaux polypropylènes chargés phénoplastes conduit à la formation de composites ternaires avec une structure complexe. Cela est essentiellement dû à la fusion partielle de l'APP, conduisant à la formation d'une phase dont les caractéristiques morphologiques dépendent des conditions de mise en œuvre. En termes de propriétés mécaniques, la substitution de charges phénoplastes par l'APP conduit à une légère baisse de la rigidité. Elles sont cependant relativement similaires pour tous les ratios PF/APP étudiés.

## VII.2.ii. Stabilité thermique et thermo-oxydative

Les mesures de temps d'induction à l'oxydation à 200°C montrent que l'incorporation d'APP permet d'améliorer légèrement la stabilité du PP (Figure 242). L'augmentation du temps d'induction est faible, et faiblement influencée par le taux de charge. Le mode d'action de cet additif, en particulier à une si faible température, est difficile à appréhender. On peut supposer qu'une décomposition de l'APP en acide phosphorique et en ammoniac gazeux a lieu, ce dernier en se dégageant abaissant la concentration d'oxygène dans l'atmosphère d'essai. Le retard d'oxydation peut également provenir d'une moins grande surface de polypropylène

en contact avec l'air du fait de la présence de l'APP. Un tel effet est observé en présence de talc (pour 20% de talc à 200°C,  $t_{OIT} = 9\text{min}45$ ).

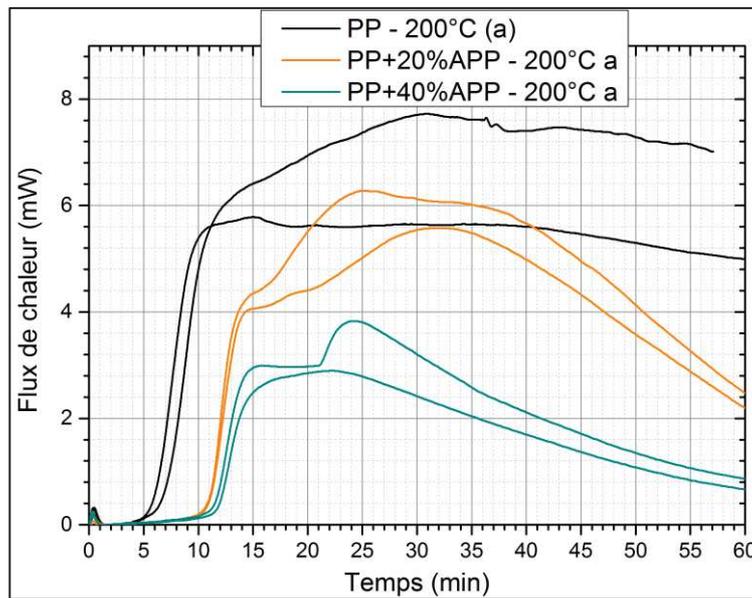


Figure 242 : Mesure de temps d'induction d'oxydation (OIT) par DSC de polypropylène chargé APP à 200°C (le temps 0 minutes correspondant au passage à l'atmosphère oxydante)

L'effet antioxydant de l'APP est bien moins marqué que celui des charges phénoplastes, à taux de charge égal. Ainsi, la substitution partielle de ces dernières conduit à une diminution du temps d'induction d'oxydation (Figure 243). L'OIT des composites ternaires est différent de celui calculé à partir d'une loi des mélanges (type  $OIT_{(xPF+yAPP)} = xOIT_{30\%PF} + yOIT_{30\%APP}$ ). Des OIT très supérieures à une simple loi des mélanges sont ainsi mesurées.

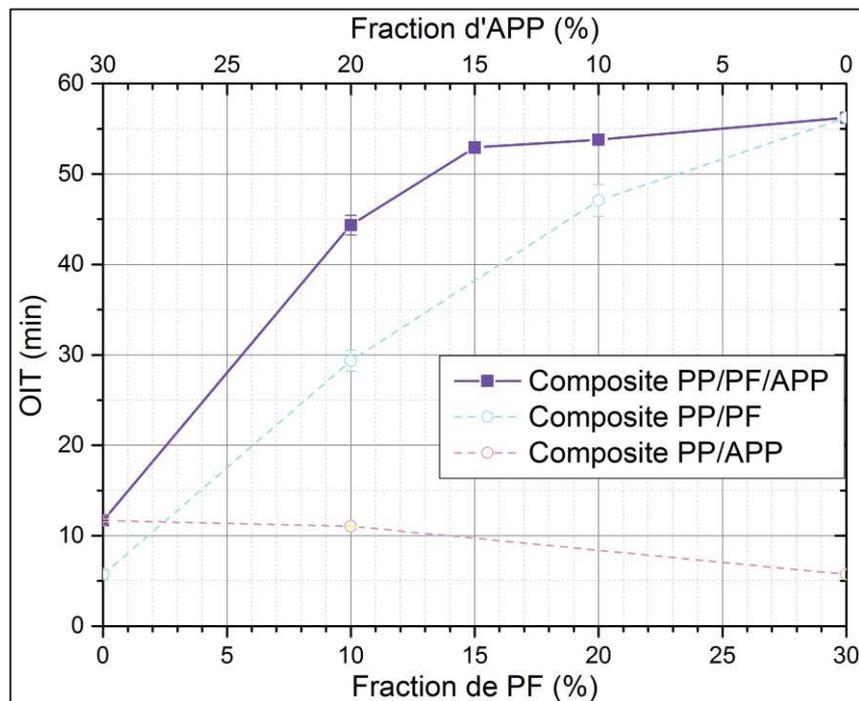


Figure 243 : Temps d'induction d'oxydation de composites ternaires PP/PF/APP chargé à 30% avec différents ratio PF/APP

En comparant les OIT des composites binaires à différents taux de charge à ceux des composites ternaires, il apparaît que l'OIT de ces derniers est plus raisonnablement approximé par une loi additive ( $OIT_{(xPF+yAPP)} = OIT_{xPF} + OIT_{yAPP}$ ).

L'ammonium polyphosphate a une bonne stabilité thermique, avec un résidu à 1100°C supérieure à 40%, ce qui est comparable aux phénoplastes (Figure 244). Bien que la perte en masse soit quasi-continue entre 200°C et 1100°C, plusieurs paliers de perte en masse peuvent être distingués. Le premier débute vers 180°C. Il est associé à la libération d'ammoniaque et à des changements de structures cristallines (phase I vers phase II) [168]. Une perte plus prononcée survient entre 280°C et 400°C. Elle est également associée à des dégagements d'ammoniaque et d'eau. Ils sont dus à la condensation des acides phosphoriques conduisant à une structure fortement réticulée. Ces réactions ont lieu à la même température que la première perte en masse des phénoplastes, également liée à des réactions de condensation. Une perte en masse importante survient ensuite à 600°C. Elle est attribuée à la décomposition, la déshydratation et l'évaporation de l'acide phosphorique.

L'incorporation d'APP dans une matrice polypropylène ne modifie pas significativement la température de dégradation de cette dernière. Cela tend à montrer que cet agent phosphoré ne modifie pas le schéma de dégradation du polypropylène. La perte de masse du composite débute à une température légèrement plus basse que le polypropylène seul. Cela peut s'expliquer par la perte de masse à partir de 200°C de l'APP.

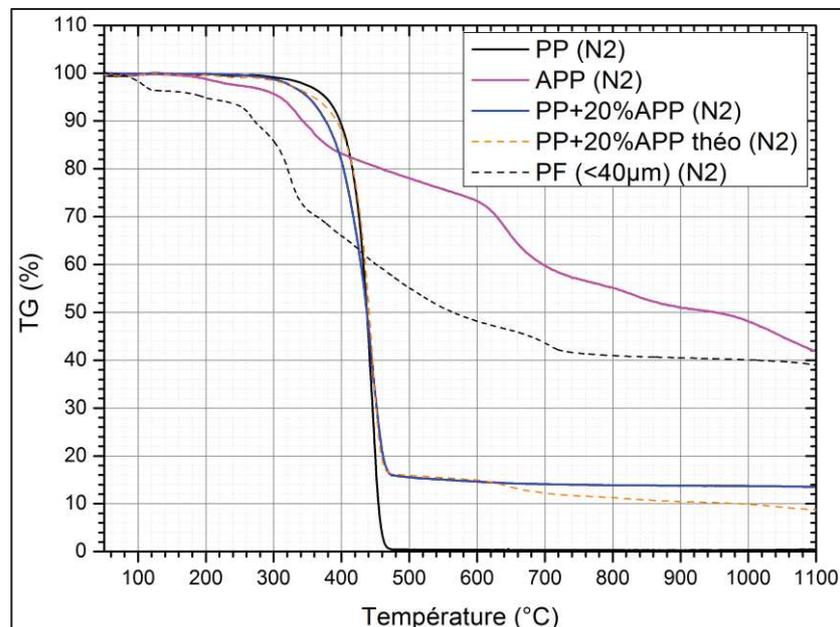


Figure 244 : Analyse thermogravimétrique à 10°C/min sous azote de polypropylène chargé APP

Un taux de résidu de 13,5% est mesuré à 1100°C, ce qui est légèrement supérieur à la valeur prédite par une loi des mélanges. Cette dernière correspond relativement bien à la perte en masse expérimentale jusqu'à 600°C. Au-delà, une stabilisation est mesurée expérimentalement, alors que la masse calculée diminue du fait de la perte en masse de l'APP aux hautes températures. Cela suggère que l'évaporation de l'acide phosphorique au-delà de 600°C est limitée dans les composites.

L'utilisation combinée d'APP et de PF avec un taux global de charge de 30% conduit à des composites avec des comportements thermiques intermédiaires à ceux de composites ne contenant qu'un type de charge (Figure 245 et Figure 246). Un profil de perte en masse très similaire est mesuré pour les composites avec des proportions PF/APP de 20%/10% et 15%/15%. Il se rapproche de celui du composite chargé à 30% d'APP. Pour ces deux composites ternaires, le taux de résidu à 1100°C est compris entre 10% et 11%, contre 14% pour le composite binaire PP/APP (et 4% pour PP/PF). D'un autre côté, le composite ternaire majoritairement chargé APP (10%PF/20%APP) a une moins bonne stabilité thermique à haute température (au-delà de 450°C). Le résidu à 1100°C est inférieur à celui du composite binaire PP/PF. En l'absence d'interaction entre composants lors de la dégradation thermique, le résultat inverse serait attendu : le composite ternaire majoritairement chargé phénoplastes devrait avoir un comportement proche du polypropylène chargé phénoplastes tandis que celui majoritairement chargé APP devrait se rapprocher du composite binaire PP/APP.

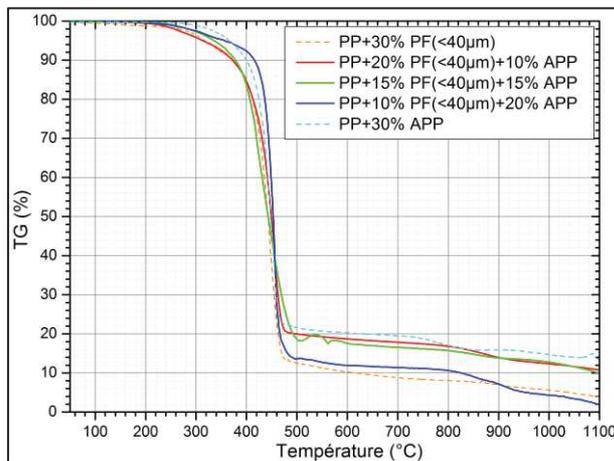


Figure 245 : Analyse thermogravimétrique à 10°C/min sous azote de polypropylène chargé PF et APP à différents ratio (taux de charge total de 30%)

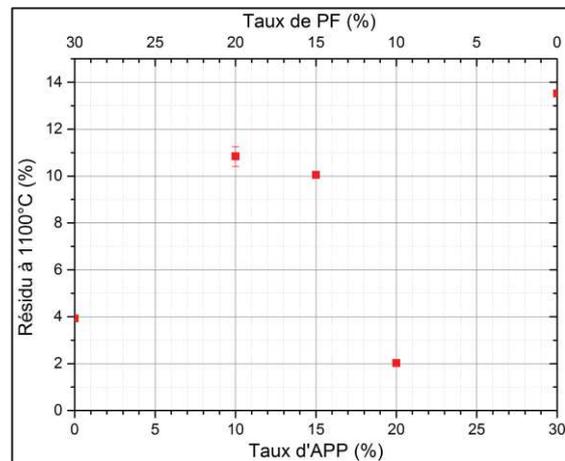


Figure 246 : Résidu à 1100°C sous azote de composite ternaire PP/PF/APP (taux de charge global de 30%)

Il existe donc des optimums de formulation permettant de maximiser la quantité de résidu carboné aux hautes températures. Ils sont à priori liés à des réactions entre PF et APP lors de la dégradation permettant de former des structures plus stables en température. Comme montré précédemment, des réticulations entre acides polyphosphoriques et polyphénols peuvent avoir lieu entre 200 et 350°C, limitant ainsi l'évaporation des composants. A plus haute température, la déshydratation et la cyclisation de la résine phénolique peuvent être favorisées par l'acide phosphorique, conduisant à un résidu plus important et plus stable.

Sous atmosphère oxydante (air), une tendance exactement inverse est observée, le composite ternaire majoritairement chargé APP ayant la meilleure stabilité (Figure 247). Dans tous les cas, les températures de dégradation maximale et de dégradation finale sont augmentées dans les composites ternaires en comparaison avec le polypropylène charge phénoplaste seul.

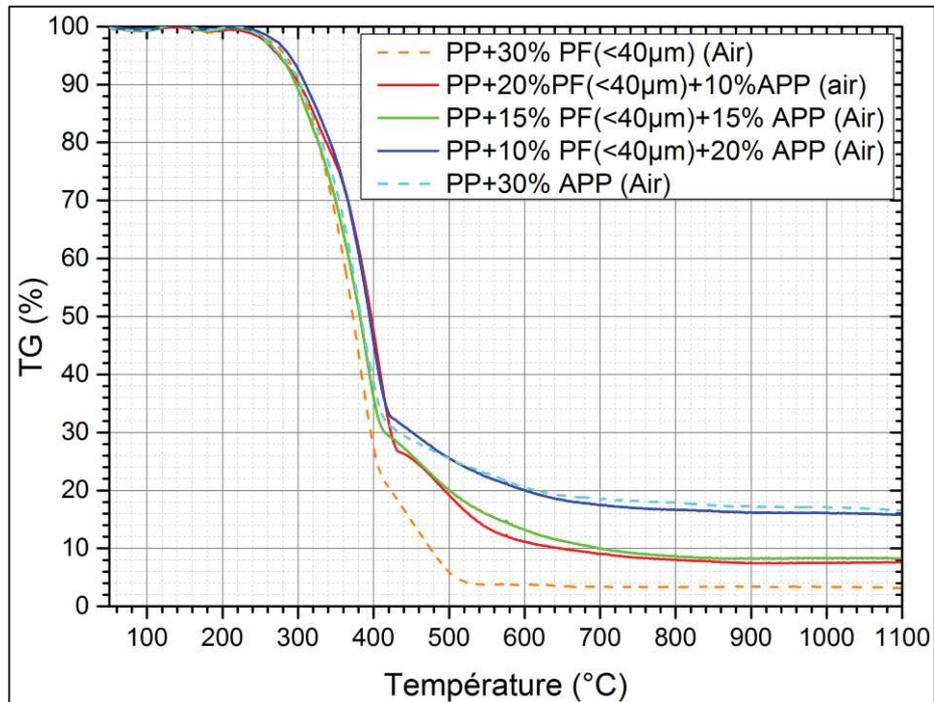


Figure 247 : Analyse thermogravimétrique à 10°C/min sous air de polypropylène chargé PF et APP à différents ratio (taux de charge total de 30%)

La substitution d'une partie de la charge phénoplaste par de l'APP permet donc d'améliorer la stabilité thermique des composites, aussi bien en condition de pyrolyse anaérobie que sous air.

### VII.2.iii. Influence du ratio APP/PF sur le comportement au feu des composites

Le comportement au feu sous irradiance 50 kW/m<sup>2</sup> des composites incorporant uniquement de l'APP a été évalué dans un premier temps (Figure 248). A faible taux de charge, le pHRR du PP est faiblement affecté. Un taux de charge de 40% permet cependant de le diminuer de 42%. A partir de 30% d'APP, la chaleur totale dégagée (THR) diminue également (-17% à 40% de taux de charge). Le principal paramètre affecté par l'incorporation d'APP est le temps avant le pHRR. Il passe de 115 secondes pour le PP à 265 secondes pour le composite chargé à 40% APP.

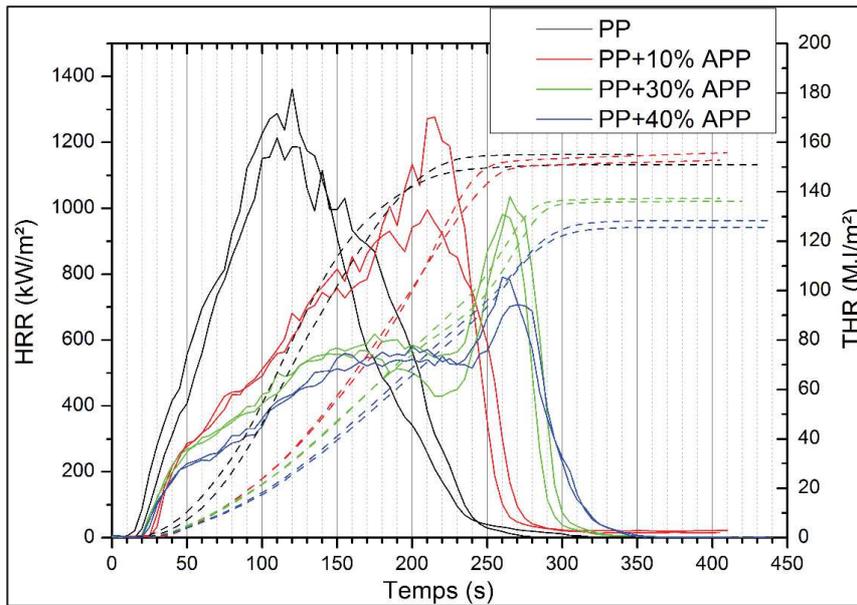


Figure 248 : Courbes d'essais au calorimètre à cône ( $50\text{kW/m}^2$ ) de polypropylène et de composites chargés à différents taux d'APP

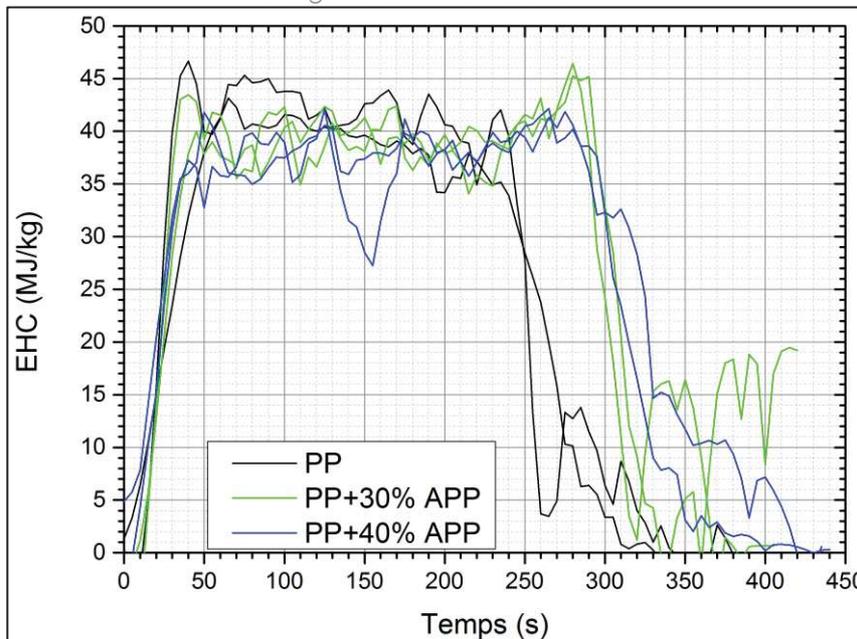


Figure 249 : Evolution de l'EHC de composite PP+APP lors d'un essai au cône calorimètre ( $50\text{kW/m}^2$ )

Cela témoigne d'un ralentissement de la pyrolyse provoqué par l'APP. Le profil du dégagement de chaleur dans le temps est très différent de celui obtenu avec les charges phénoplastes (deux ou trois pics d'intensité similaires). Il n'est pas lié à un effet barrière, qui se caractérise par un premier pic d'HRR suivi d'une diminution importante du débit calorifique. Une explication pourrait être liée à un des modes d'action de cet agent (phase gaz), qui libère de l'ammoniaque et de l'eau lors de sa dégradation. Ces gaz permettent de diluer la flamme. Cela peut expliquer le retard du pHRR induit par l'APP. Après la libération complète de l'ammoniaque et la condensation de l'APP, une combustion classique de la matrice PP a lieu, caractérisé par un pic brutal de l'HRR suivi d'une chute du débit calorifique. Un résidu important est cependant obtenu après essai (23% pour 30% d'APP, 31% pour 40%). Cela témoigne de la forte condensation de l'APP et de sa stabilité. Le résidu obtenu est extrêmement dur est

cassant (Figure 250). Les observations au MEBE montrent une structure dense et continue, témoignant de la fusion et d'une condensation (l'APP se présente initialement sous forme de particules).



Figure 250 : Photographie (gauche) et image MEBE (droite) du résidu après essai au cône calorimètre d'un composite PP+30%APP

Afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation du composite et le rôle de l'APP, la composition du résidu a été étudiée par IRTF et EDX. Le char du composite chargé à 40% d'APP présente un certain nombre de bandes typiques de composés phosphorés (Figure 251). La bande d'absorption à  $1639\text{ cm}^{-1}$  est due à l'étirement des liaisons P-OH, tandis que l'absorption à  $1212\text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée aux liaisons P=O [169]. De l'acide phosphorique subsiste donc dans le char. Cela est confirmé par les bandes d'absorption large à  $3200\text{ cm}^{-1}$  (liaisons O-H). Une absorption intense est mesurée entre  $900\text{ cm}^{-1}$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$ , avec deux pics distincts. Ils sont attribuables à l'étirement de liaisons P-O-C aliphatiques ou aromatiques [150]. Le premier type de liaison est plus probable au regard des bandes d'absorption à  $2848\text{ cm}^{-1}$  (étirement C-H des méthylènes) et à  $1434\text{ cm}^{-1}$  (torsion C-H des méthylènes) [150]. Cela suggère des réactions entre l'APP et la matrice polypropylène durant la combustion, conduisant à une dégradation et une évaporation incomplète des chaînes de PP, et la formation de condensat PP-acide phosphorique.

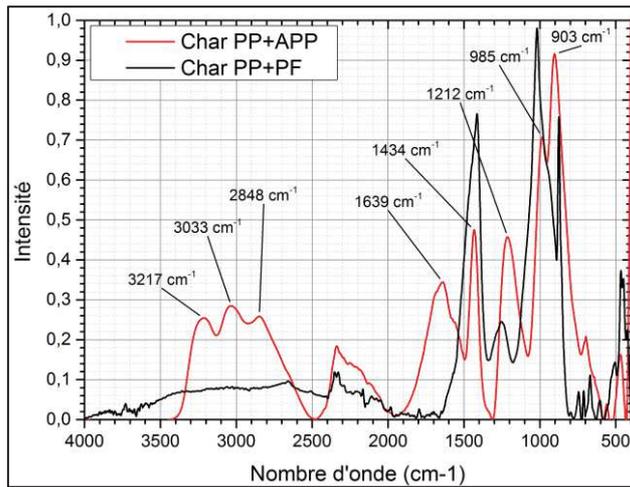


Figure 251 : Spectre infrarouge (ATR, 64 scan, 2 cm<sup>-1</sup>) du résidu après essai au cône calorimètre de composite PP/APP et PP/PF

Elément	APP (%)	Char PP+40%APP
C	10,7 ± 0,4	13,2 ± 1,4
O	51,8 ± 0,1	62,6 ± 0,4
P	14,1 ± 0,3	15 ± 1
N	23,4 ± 0,1	9,15 ± 0,06

Tableau 38 : Composition chimique mesurée par EDX d'APP et du résidu après essai au cône calorimètre d'un composite PP+40%APP

L'analyse élémentaire du résidu montre la présence de carbone, d'oxygène de phosphore et d'azote, soit les éléments initialement identifiés dans l'APP (Tableau 38). La présence de carbone dans la poudre d'APP est surprenante, celui-ci ne faisant pas partie de sa structure (le monomère de l'APP étant PO<sub>3</sub>NH<sub>4</sub>). On peut supposer qu'il est présent sous forme d'additif permettant une meilleure incorporation dans la matrice PP par exemple (comme des lubrifiants, agent compatibilisant, coating permettant de limiter l'hydrophilie), ou qu'il s'agit d'un artefact de mesure (un scotch carbone est utilisé pour maintenir le lit de poudre lors de l'analyse). Dans tous les cas, une quantité plus importante de carbone est mesurée, ainsi qu'un rapport C/P plus important (0,88 contre 0,75). Cela est cohérent avec les résultats de spectroscopie infrarouge, et tend à montrer que l'APP permet un léger charbonnement de la matrice PP. L'ammoniaque n'est pas complètement évaporée dans le char, la quantité est cependant divisée par deux.

L'APP permet donc une modification du comportement au feu du polypropylène en retardant sa combustion. Cet effet peut être expliqué par l'émission d'ammoniaque lors de la dégradation de l'APP, comme montré par la diminution de la quantité d'azote dans le résidu après combustion. La condensation des acides phosphoriques peut également contribuer à diluer la flamme en dégageant de l'eau. Cependant, on mesure une augmentation du ratio O/P dans le char après combustion (3,6 dans l'APP, 4,2 dans le résidu). La réticulation de l'acide polyphosphorique par condensation devrait conduire à une diminution de ce rapport. Bien qu'on ne puisse exclure ce type de réaction au cours de la combustion, cela suggère l'existence d'autres schémas de dégradation plus complexes. Finalement, l'APP semble jouer un rôle de catalyseur (faible) dans le charbonnement du PP.

Les composites ternaires chargés à 30% avec différentes proportions de PF/APP ont été soumis à des essais de cône calorimètre sous irradiance 50 kW/m<sup>2</sup> (Figure 252). Un comportement similaire est mesuré pour les 3 composites (ratio PF/APP de 10/20, 15/15 et 20/10), avec une combustion longue (en comparaison avec le polypropylène) et 3 pics distincts du débit calorifique. Cela correspond au profil de dégagement de chaleur mesuré pour les composites uniquement chargés

phénoplastes (à partir de 30%). Le débit moyen est cependant diminué par rapport à un composite chargé à 30% de PF, et la durée d'inflammation augmentée.

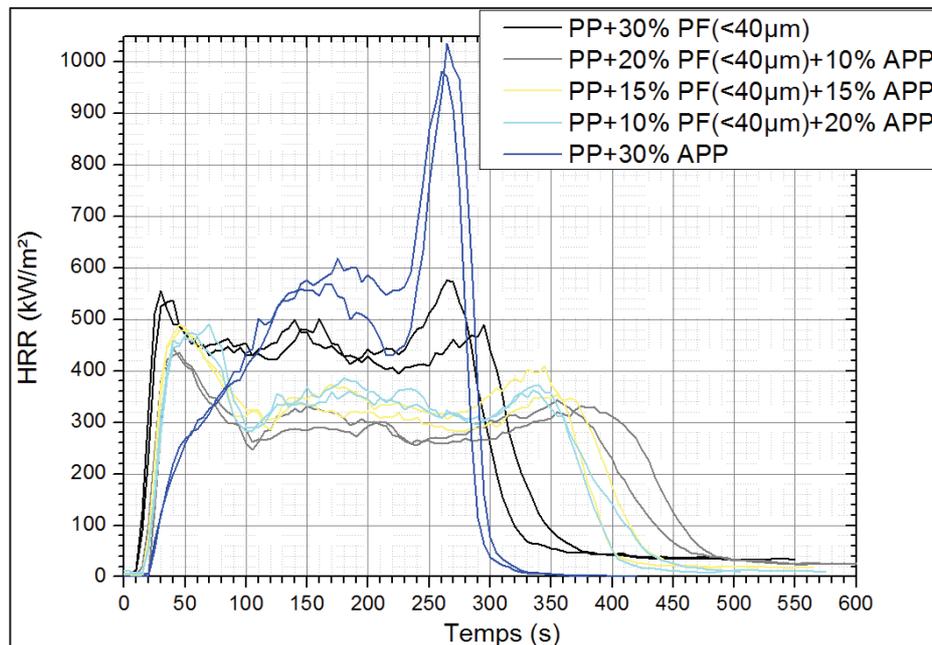


Figure 252 : Courbes d'essais au calorimètre à cône (50kW/m<sup>2</sup>) de composites ternaires avec différents ratio PF/APP

Des pics HRR et des chaleurs totales dégagées similaires sont mesurés pour les trois composites ternaires (Figure 253). Le ratio PF/APP joue donc un rôle mineur. En revanche, toutes les formulations ternaires ont un pHRR et un THR inférieur à celui des composites binaires. Il existe donc une forme de synergie entre ces deux composés conduisant à une diminution de la chaleur totale dégagée par la combustion du matériau ainsi que de son intensité maximale. Des taux de résidu intermédiaires entre les composites PP/APP et PP/PF sont obtenus pour les composites ternaires (Tableau 39). Ils sont proportionnels aux taux d'APP. On peut noter que l'incorporation d'APP conduit à un char plus stable. En effet, pour le composite chargé phénoplaste, une diminution importante de la masse de char (-38%) a lieu entre l'extinction de la flamme et la fin de l'essai (100 secondes après), qui peut s'expliquer par la thermo-oxydation d'une partie du résidu. La substitution de 10% de phénoplaste par de l'APP réduit cette perte à 14%.

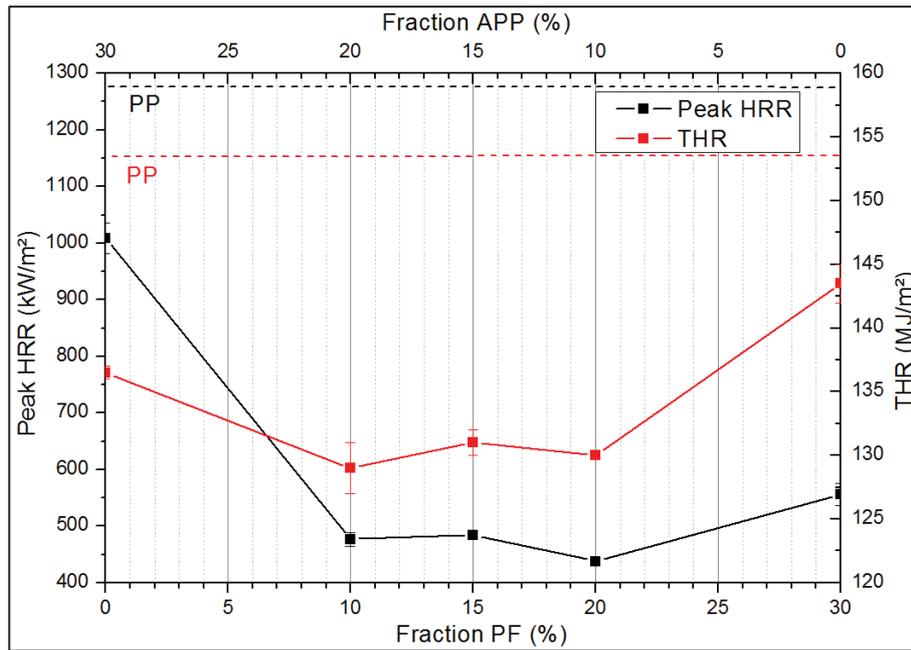


Figure 253 : Débit calorifique maximum (peak HRR) et chaleur totale dégagée (THR) durant des essais au cône calorimètre (50 kW) sur des composites avec différents ratios PF/APP

Formulation	Temps total d'ignition (s)	Résidu à l'extinction de la flamme (%)	Résidu final (TF+100s) (%)
PP+30%PF(<40µm)	427	12,6 ± 0,9	7,8 ± 0,1
PP+20%PF(<40µm)+10%APP	526	14,3	12,3
PP+15%PF(<40µm)+15%APP	451	15,9 ± 0,6	14,54 ± 0,02
PP+10%PF(<40µm)+20%APP	436	18,7	15,23
PP+30%APP	307	23,7 ± 0,9	23,4 ± 0,8

Tableau 39 : Temps total d'ignition et résidu après essai au cône calorimètre de composites avec différents ratios PF/APP

La meilleure cohésion des chars, dont peut découler leur meilleure stabilité, peut être observée après essai (Figure 254). Contrairement aux composites uniquement chargés phénoplastes, dont le char était extrêmement friable et fragmenté après essai, le résidu des composites ternaires est compact, en particulier pour des ratios APP/PF supérieurs à 1. De plus, il est volumineux et légèrement gonflé, contrairement à celui de l'APP pur. Cela montre qu'une interaction a lieu entre APP et PF lors de la pyrolyse, conduisant à une morphologie différente de char.

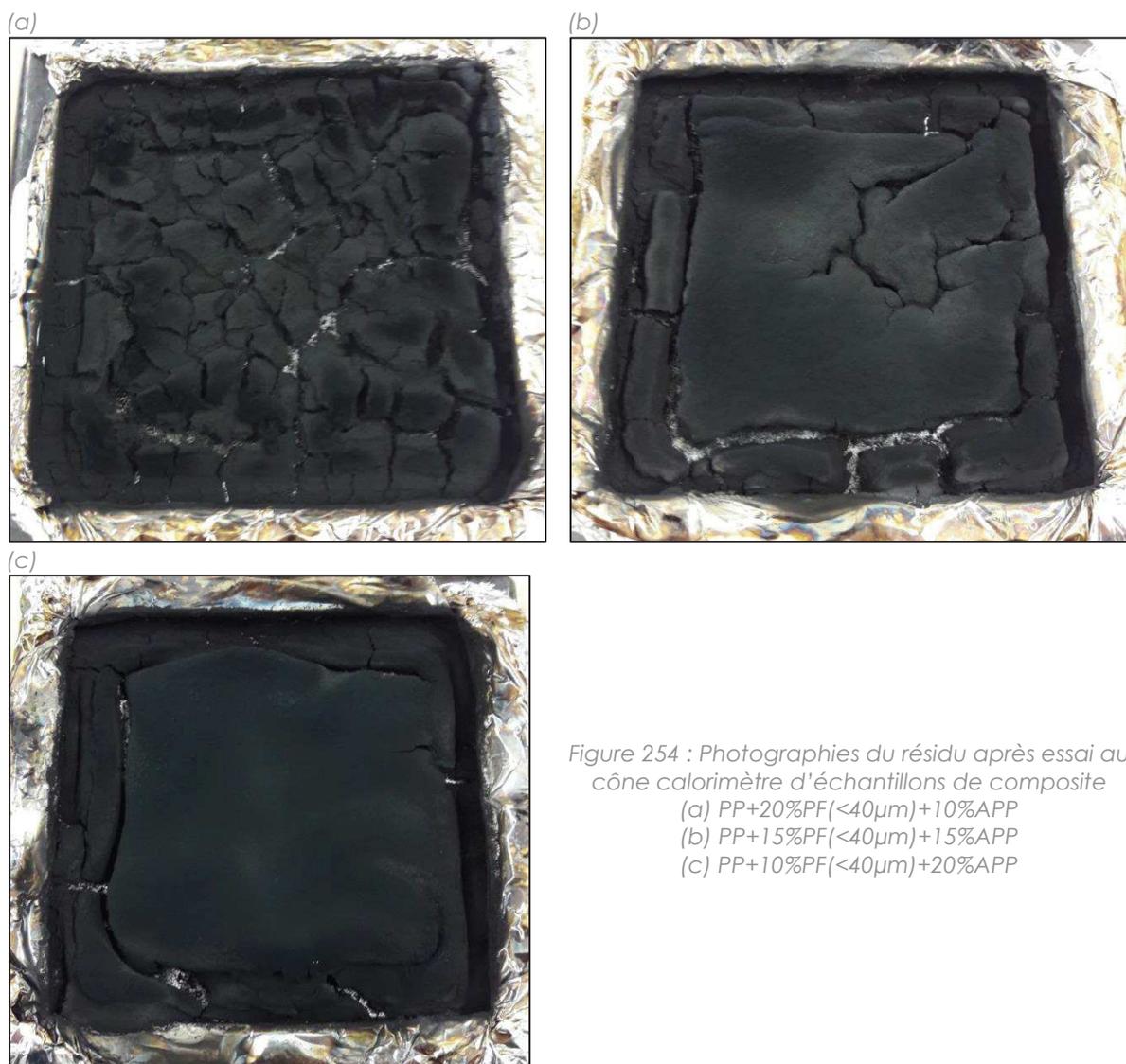


Figure 254 : Photographies du résidu après essai au cône calorimètre d'échantillons de composite  
(a) PP+20%PF(<40 $\mu$ m)+10%APP  
(b) PP+15%PF(<40 $\mu$ m)+15%APP  
(c) PP+10%PF(<40 $\mu$ m)+20%APP

Les structures externes (directement exposées à l'irradiation) et internes du char sont très différentes (Figure 255a). A l'extérieur, une structure « bouclier » est observée, avec des parties relativement denses (en apparence) de quelques dixièmes de millimètres à quelques millimètres, séparées par des interstices poreux. A l'intérieur, une structure macroporeuse est observée, avec des pores de quelques centaines de micromètres.

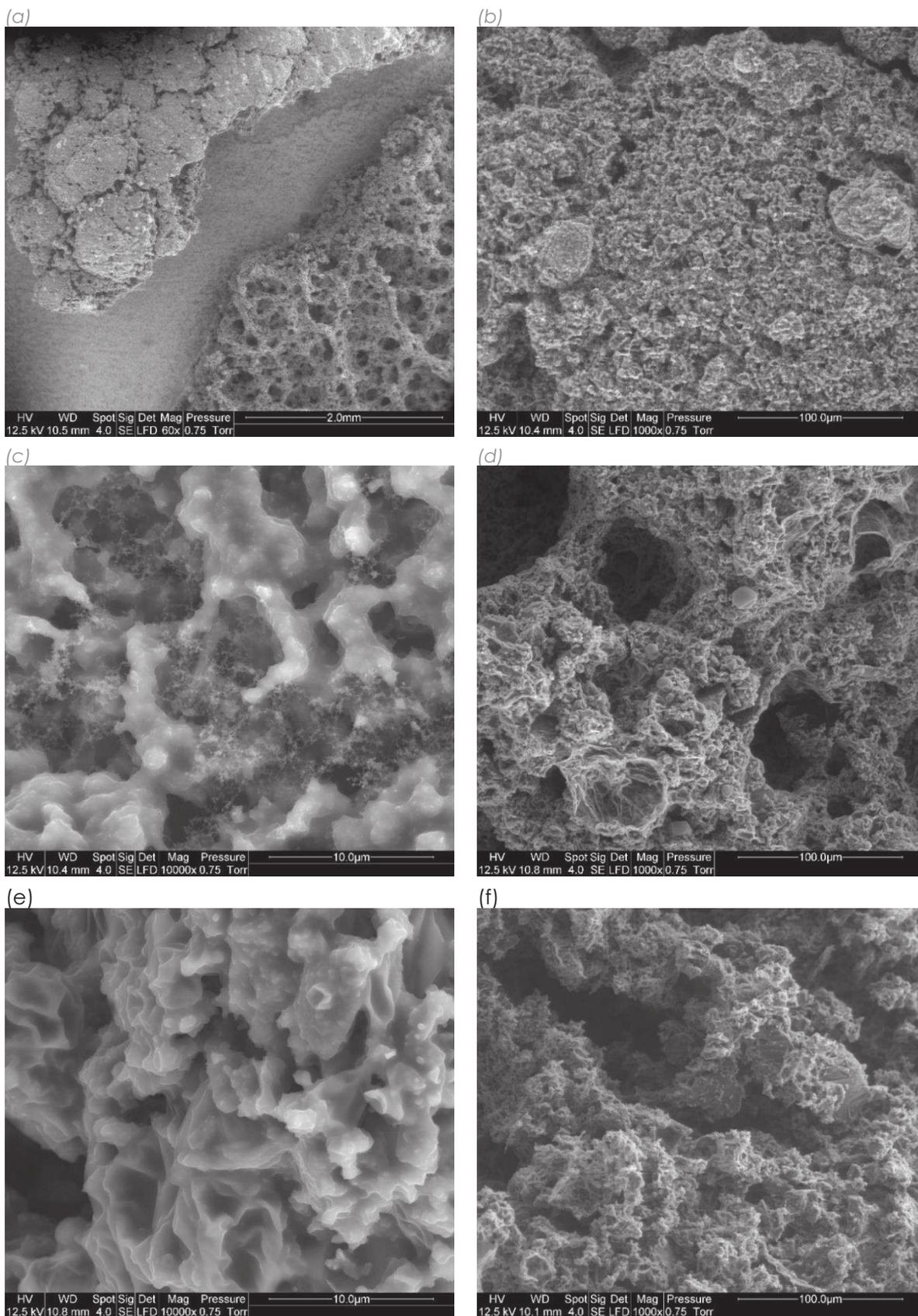


Figure 255 : Image MEBE (a) des faces externes (haut) et internes (bas) du char d'un composite PP+10%PF+20%APP ; (b) et (c) : de la face externe du char d'un composite PP+10%PF+20%APP ; (d) et (e) : de la face intérieure du char d'un composite PP+10%PF+20%APP ; (f) : de la face intérieure du char d'un composite PP+20%PF+20%APP

En observant plus finement la structure externe, on peut voir qu'une porosité existe au sein des parties denses, avec des tailles de pores de quelques dizaines de micromètres (Figure 255b et c). La partie solide a une apparence identique au résidu obtenu après combustion des composites binaires PP/APP. Cela suggère que la matrice de la partie externe du char est composée de condensats de polyphosphate. Le réseau de porosité ouverte au sein de cette matrice a des tailles correspondant à celle des particules de phénoplaste. De plus, un sous-réseau filamentaire de dimension micronique est présent dans ces porosités. Ce type de structure avait déjà été observé dans le char de composite PP/PF. On peut donc penser que la porosité est issue de la dégradation de particules de phénoplastes. Ces observations permettent de mieux comprendre le scénario de formation de la couche externe du char. Sous l'action de l'irradiation (et donc de l'élévation de la température), la fusion de la matrice PP a lieu ainsi que sa dégradation et son évaporation. L'APP fond également, conduisant à une structure composée d'une phase APP continue et de charges phénoplastes dispersées. La réticulation de l'acide phosphorique assure la stabilité thermique de la structure. Les particules de phénoplastes finissent par se dégrader presque complètement, laissant une porosité en surface. La phase continue APP peut expliquer la solidité du char par rapport au composite PP/PF.

Sous le char (face interne du résidu), la porosité semble essentiellement due à la dilatation de gaz issu de la dégradation thermique de la matière et ne pouvant s'échapper (Figure 255d). Ce phénomène découle de la formation d'une couche dure et imperméable en surface en début d'essai (et correspondant au premier pic HRR). Le gonflement du char peut ainsi être observé expérimentalement durant l'essai. La phase solide a une structure très différente de celle de la face externe du char (Figure 255e et f). Il n'y a pas de microporosité, et le char n'est pas uniquement composé d'APP. Sa composition est difficile à déterminer sur une base purement visuelle. Il a cependant une apparence proche de la partie interne du char de composite PP/PF, avec un aspect moins granulaire et plus continu.

L'analyse infrarouge du char de composite ternaire PP/PF/APP montre une absorption essentiellement dans le domaine  $1200 - 600 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est attribuable à différents types de liaisons (Figure 256). Comme déjà explicité précédemment, les groupes PO et les liaisons P-O-C et P-O-P absorbent le rayonnement dans ce domaine. Ces liaisons sont dues à la condensation de l'APP et à sa réaction avec la matrice et/ou la charge phénoplaste. L'analyse EDX des chars montrent une augmentation importante de la part de carbone par rapport à ceux de composite PP/APP (Tableau 40). L'incorporation de phénoplaste en synergie avec l'APP permet donc un meilleur charbonnement du matériau. Le rapport PF/APP ne modifie que faiblement la composition du char, aussi bien en termes de nature chimique que de structure.

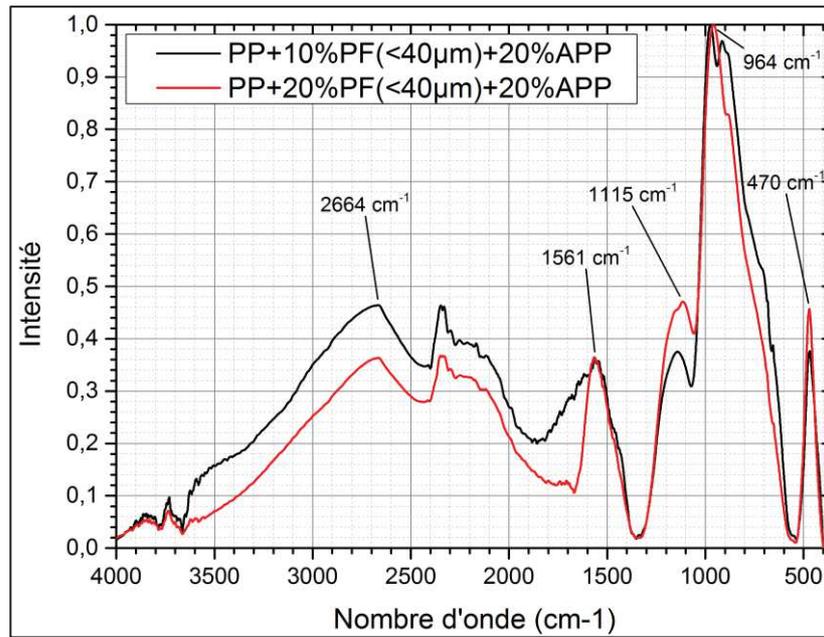


Figure 256 : Spectre infrarouge (ATR, 64 scan, 2 cm<sup>-1</sup>) du résidu après essai au cône calorimètre de composite ternaire PP/PF/APP

Éléments	PP+20%PF+20%APP	PP+10%PF+20%APP
Carbone	35,3 ± 0,9	37,5 ± 1,5
Oxygène	50,2 ± 0,6	49,6 ± 1,4
Phosphore	12,9 ± 0,2	12,4 ± 0,1
Magnésium	0,44 ± 0,03	0,18 ± 0,02
Aluminium	0,15 ± 0,05	-
Calcium	0,66 ± 0,02	0,23 ± 0,03

Tableau 40 : Analyse EDX de char de composite PP/PF/APP soumis à un essai au cône calorimètre

Les essais type UL94 montrent qu'une amélioration du classement au feu est possible à partir d'un taux d'incorporation d'APP de 30% (Tableau 41). En revanche, une dégradation systématique du comportement au feu conduisant à un non classement est observée lors de l'incorporation de charge phénoplaste. Par exemple, la substitution de 10% d'APP par des charges phénoplastes fait passer le matériau d'un classement V2 (du fait de la présence de goutte enflammée) à un non classement.

Classement feu type UL94		Taux d'APP (%)					
		0	10	15	20	30	40
Taux de charge phénoplastes (%)	0	B			B/V2	V2	V2
	10				B		
	15			B			
	20	B	B		B		
	30	B					
	40	B					

Tableau 41 : Résultat d'essai type UL94 sur matériaux composites à matrice PP chargé phénoplaste et/ou APP (B : combustion complète, non classement ; B/V2 : classement intermédiaire, plus d'essais requis pour statuer ; cellule bleue : taux globale de charge de 30%, cellule rouge : taux globale de 40%)

Ainsi, contrairement à ce qui a été observé pour d'autres essais, il ne semble pas y avoir d'effet de synergie entre PF et APP permettant un maintien voire une amélioration du comportement au feu dans ce type d'essai. Il pourrait être intéressant d'évaluer d'autres formulations sur une base de 30% d'APP (soit un classement V2), avec différents taux de phénoplastes, pour voir si un maintien ou une amélioration du classement peuvent être obtenus (par exemple par suppression du gouttage enflammé, qui limite le classement du matériau chargé APP à V2).

Composite	PHRR (kW/m <sup>2</sup> )	TTI (s)	THR (MJ/m <sup>2</sup> )	EHC moyen (MJ/kg)	Masse résidu (%)
PP	1287±75	18±1	153±2	40±1	0
PP+30%PF(<40µm)	556±20	11±1	144±2	36±0,5	7,8±0,1
PP+20%PF(<40µm) +10%APP	438±4,5	20±3	130±0	30,4±2,8	12,3
PP+15%PF(<40µm) +15%APP	484±6	16	131±1	33,6±0,2	14,54±0,02
PP+10%PF(<40µm) +20%APP	477±12	17,5±0,5	129±2	33,4±0	15,23
PP+30%APP	1008±27	21	136,5±0,5	38,56±0,07	23,38±0,82
PP+20%PF(<40µm) +20%APP	377±3	16,5±0,5	117±2	30,5±0,1	18,41±0,08

*Tableau 42 : Propriétés au feu de composite ternaire PP/PF/APP*



## Conclusion et perspectives

---

Le travail de cette thèse visait à proposer des scénarios de valorisation matière de déchets phénoplastes en tant que charge fonctionnelle dans des matrices polymères, en substitution de produits existants et de la matrice elle-même. Différentes étapes d'un procédé permettant, en partant d'un gisement de compteurs en mélange, d'obtenir un matériau composite final avec des propriétés (mécaniques, thermiques) contrôlées ont été développées. De façon générale, il a été montré que les matières phénoplastes en fin de vie pouvaient être valorisées en substitution de différentes charges et additifs, et permettaient de formuler des matériaux avec des propriétés (en particulier mécanique) tout à fait comparables avec des matériaux commerciaux.

Le travail sur le tri et la comminution des phénoplastes a permis de mettre plusieurs éléments en avant. D'une part, l'extraction et la purification de matières phénoplastes du gisement est facilement réalisable, ces matières étant essentiellement présentes sous la forme de boîtiers, dans une catégorie de compteurs aisément isolables. L'analyse des échantillons de phénoplastes prélevés a montré qu'aucune substance régulée n'était présente dans les formulations. De plus, une formulation homogène du gisement a été mise en avant, constituée essentiellement de farine de bois et de résine novolaque.

Du fait de son leur comportement mécanique fragile, les phénoplastes ont un bon comportement au broyage, et ont pu être réduits en taille jusqu'à des granulométries de diamètre médian de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Un broyage en deux étapes, suivi d'une sélection, permet d'obtenir des particules de dimensions suffisamment fines pour être utilisées comme charge dans un thermoplastique. Le schéma utilisé a permis de limiter la dégradation de la matière, tout en révélant au moins partiellement la structure initiale de celle-ci dans le produit micronisé final. La charge obtenue est particulière, avec une forte irrégularité de surface. Des surfaces spécifiques relativement élevées sont mesurées au regard de l'intervalle de taille des particules, ce qui témoignent également de la forte irrégularité de surface.

Les relations entre la microstructure et les propriétés mécaniques des composites à matrice polypropylène chargés phénoplastes ont été précisées dans le cadre de cette thèse. Le compoundage réalisé par extrudeuse bi-vis dans ce travail n'a que peu affecté la morphologie et la taille initiales des particules, et un bon état de dispersion est atteint par ce procédé. En sollicitation quasi-statique (traction/flexion), une dépendance forte des principales caractéristiques (module, résistance maximale) existe avec le taux de charge, et suit des lois classiques

décrivant le comportement de micro-composites particuliers. En revanche, la granulométrie des particules, aussi bien en termes de taille que de distribution, n'affecte que faiblement ce type de propriétés. En sollicitation dynamique de type choc, une double dépendance forte au taux de charge et à la granulométrie est mise en avant. Cela témoigne de différences d'accommodation des déformations de la matrice en fonction de la vitesse. De façon intéressante, une relation logarithmique a pu être établie entre le diamètre médian des charges et la résilience des composites, fonctionnant aussi bien pour les charges phénoplastes et carbonate de calcium. Cette dépendance uniquement à la taille des inclusions rigides, et non à leur nature, peut indiquer qu'elles servent d'amorces dans le processus de rupture. L'étude plus approfondie du comportement visco-elastoplastique en traction montre, outre la dépendance à la vitesse de la rigidité et de la résistance de la matrice et des composites, que des phénomènes de cavitations (observés en particulier via la déformation volumique lors de l'essai) ont lieu dans le polypropylène, et sont exacerbés par la présence de charge. Ce phénomène d'endommagement conduit à une rupture précoce et à une moins grande résistance lors de l'incorporation de charge. Cela témoigne, en accord avec d'autres observations, d'une faible adhésion entre charge phénoplaste et matrice polypropylène dans ces composites.

Le travail mené sur l'amélioration de l'adhésion charge/matrice a montré qu'une augmentation importante des propriétés mécaniques des composites était atteignable par cette méthode. L'utilisation d'un polymère greffé anhydride maléique (PPgMA), permettant d'ajouter des fonctions réactives dans la matrice, s'est révélée essentielle, du fait de la nature apolaire et inerte du polypropylène. Des améliorations du comportement mécanique (résistance à la traction/flexion, choc Charpy) ont été mesurées après incorporation de cet agent par voie additive, et corrélées avec une meilleure adhésion interfaciale. Les mesures de déformations volumiques ont confirmé la diminution de la cavitation du matériau lors d'un essai de traction, attribuable à un plus faible niveau de décohésion interfaciale. Des ruptures de particules phénoplastes ont pu également être directement observées, témoignant d'un transfert de charge à l'interface. Des charges ont également été traitées avec du PPgMA avant incorporation (voie réactive). Les propriétés mécaniques très proches obtenues par ces deux voies confirment d'une part l'action interfaciale de cet additif, et d'autre part sa localisation à l'interface dans les composites réalisées par voie additive.

Différentes modifications de surface des charges phénoplastes micronisées ont été évaluées afin d'améliorer le comportement mécanique des composites. Un effet sur la résistance au choc a pu être noté dans la plupart des cas. Les meilleures propriétés ont été obtenues après traitement thermique de la charge, avec une augmentation de 100% de la résilience non entaillée en comparaison avec des charges non traitées et sans agent compatibilisant. Les raisons semblent multiples, à la fois liées à la modification de la réactivité de la surface (augmentation de fonction carbonyles) et à la modification des propriétés mécaniques de la charge induites par le traitement (diminution de la rigidité et augmentation de la résistance).

Finalement, il a été montré que l'incorporation de phénoplastes permettait d'améliorer le comportement au feu du polypropylène via des effets de charbonnement et de protection thermique. Au cône calorimètre, cela se traduit par une diminution de la chaleur maximale et totale dégagée durant la combustion du matériau, ainsi que par une combustion plus longue et la présence de résidu après essai. Il n'y a pas de relation linéaire entre taux de charge et diminution de l'exothermicité de la combustion, et la granulométrie ne semble pas jouer de rôle primordiale (dans l'intervalle étudié). Du fait de la nature particulière de cette charge, on peut supposer que la compacité granulométrique dicte essentiellement la compacité finale du résidu, et donc son efficacité barrière (à la chaleur et à l'oxygène). L'ajout d'APP comme agent de synergie conduit à une augmentation légère du comportement au feu au cône calorimètre. Les interactions entre phénoplastes et APP lors de la dégradation du matériau sont complexes, conduisant à la formation d'un char avec une porosité à différentes échelles.

Un effet intéressant de l'incorporation de charge phénoplaste relevé durant ce travail est l'amélioration de la résistance à la thermo-oxydation du polypropylène. Il est lié à l'introduction de composés phénolique polycycliques, très stables à l'oxydation du fait de la résonance de leur cycle aromatique. Une proportionnalité au taux de charge est mesurée, ce qui avait déjà été rapporté pour les systèmes antioxydants classiques. De plus, la taille des charges joue un rôle important, une diminution de celle-ci tendant à augmenter la stabilité thermo-oxydative. Cet effet peut être rapporté à l'augmentation de la surface développée par les particules, permettant une plus grande surface d'échanges avec les radicaux oxydants.

En perspective de ces travaux de recherche et de ce projet, plusieurs points peuvent être proposés afin d'améliorer cette voie de valorisation matière des phénoplastes en fin de vie. D'une part, le contrôle du coût global du procédé est fortement assujéti au coût de la micronisation. Dans le cadre de ce travail, celle-ci a été réalisée avec les moyens disponibles, et pas forcément adaptés, ne permettant pas une optimisation réelle et une vraie évaluation du coût. Ainsi, un travail sur les étapes de micronisation peut permettre d'optimiser le couple granulométrie/coût de micronisation, en particulier en termes de finesse et de contrôle de la dispersion. L'état de dégradation de la matière en lien avec les paramètres de micronisation devrait également être étudié afin d'optimiser le procédé.

En termes d'optimisation des propriétés mécaniques, plusieurs voies d'amélioration sont envisageables. L'étude de l'influence de la distribution spatiale des charges au sein de la matrice, en lien avec les paramètres de compoundage, n'a pas été réellement menée, au mieux de manière qualitative. En optimisant cette dispersion et distribution, une meilleure répartition des contraintes dans le matériau est attendue, associée à des propriétés mécaniques supérieures. D'autres types de formulations peuvent également être évaluées, par exemple avec des taux de charges très faibles (<5%) et des tailles de particules très petites (< 10  $\mu\text{m}$ ). En effet, des augmentations de résistance et de résilience étaient mises en avant dans des matériaux comportant ce type de phase phénolique durcie dynamiquement.

Il est également possible de changer de perspective sur l'optimisation du procédé en changeant la matrice utilisée. Des matrices plus techniques, comme l'ABS-PC ou le PC, peuvent être considérées. Du fait de leur prix plus important, la marge de coût du procédé, en particulier de la micronisation, est plus importante. Comme vu dans l'étude en Annexe 1, les problématiques techniques ne sont à priori pas les mêmes pour le PP que pour l'ABS-PC. L'incorporation de phénoplastes dans ce dernier ne conduit pas à une diminution de la contrainte maximale atteinte, suggérant que les phénomènes de cavitation observés pour le PP ne sont pas prépondérants. En revanche, la fragilisation est très importante (et particulièrement sensible en terme de résistance au choc). La compatibilisation n'est à priori pas nécessairement l'aspect le plus important à traiter pour cette matrice.

Les travaux menés en simulation numérique montrent qu'il est possible de modéliser le comportement mécanique de microstructures et de prendre en compte certaines phénoménologies comme la décohésion, etc. Afin d'améliorer le modèle et de permettre de réaliser des prédictions fiables et précises du comportement mécanique de matériaux composites, certains paramètres doivent être pris en compte plus précisément, comme le comportement de la matrice, de la charge et de l'interface.

Finalement, l'apport de propriété le plus intéressant mis en avant dans ce travail porte sur les propriétés au feu et thermique. L'utilisation de l'APP en combinaison avec les charges phénoplastes, bien que permettant une légère amélioration du comportement au feu par rapport à l'utilisation de PF seul, ne permet pas une amélioration du classement UL94 par exemple. D'autres types d'agents phosphorés peuvent cependant être évalués dans ce but, le fort pouvoir de charbonnement des phénoplastes ayant été démontré.

---

## Références

---

- [1] Momentive website n.d.  
<http://www.momentive.com/Products/Main.aspx?id=7926>.
- [2] Dodiuk H, Goodman SH. Handbook of thermoset Plastics. Second Edi. Elsevier; 1999.
- [3] Gardziella A, Pilato LA, Knop A. Phenolic resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology. 2nd Comple. Springer; 2004.
- [4] Pilato L. Phenolic Resins: A century of Progress. 2010.
- [5] Chevalier M. Phénoplastes ou phénols-formols. Tech L'ingénieur 1991.
- [6] PlasticsEurope. Plastics – the Facts 2014 An analysis of European plastics production , demand and waste data 2014:1–33.
- [7] Marketsandmarkets.com. Phenolic Resin Market by Type (Resol and Novolac) and by Application (Wood Adhesive, Molding, Laminates, Insulation, and Others) – Global Trends & Forecast to 2019 2014.  
<http://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/phenolic-resin-market-177821389.html> (accessed December 26, 2014).
- [8] QYresearch. Global and Chinese Phenolic Resin Industry Report 2014 2014.  
[http://www.researchandmarkets.com/research/f9r2lv/global\\_and](http://www.researchandmarkets.com/research/f9r2lv/global_and) (accessed December 26, 2014).
- [9] Michel J-M. Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France n.d.:1–42.
- [10] Consultancy NP. Phenolic Resins Technology Handbook. 2007.
- [11] Biron M. Thermosets and Composites: Material Selection, Application, Manufacturing and Cost Analysis. Elsevier; 2013.
- [12] Biron M. Thermosets and Composites: Technical Information for Plastics Users. 2003.
- [13] Blazsó M, Tóth T. Thermal decomposition of methylene bridges and methyl groups at aromatic rings in phenol-formaldehyde polycondensates. J Anal Appl Pyrolysis 1986;10:41–50. doi:10.1016/0165-2370(86)85018-5.
- [14] Chen Y, Chen Z, Xiao S, Liu H. A novel thermal degradation mechanism of phenol-formaldehyde type resins. Thermochim Acta 2008;476:39–43. doi:10.1016/j.tca.2008.04.013.
- [15] Costa L, Pearceb EM. Structure-charring relationship in phenol- formaldehyde type resins. Polym Degrad Stab 1997;56:23–35.
- [16] Hetper J, Sobera M. High-resolution pyrolysis–gas chromatography with a movable reaction zone. J Chromatogr A 1997;776:337–41. doi:10.1016/S0021-

- 9673(97)00350-6.
- [17] Hetper J, Sobera M. Thermal degradation of novolac resins by pyrolysis-gas chromatography with a movable reaction zone. *J Chromatogr A* 1999;833:277–81. doi:10.1016/S0021-9673(98)01012-7.
- [18] Jiang H, Wang J, Wu S, Wang B, Wang Z. Pyrolysis kinetics of phenol–formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry. *Carbon N Y* 2010;48:352–8. doi:10.1016/j.carbon.2009.09.036.
- [19] Jiang H, Wang J, Wu S, Yuan Z, Hu Z, Wu R, et al. The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin. *Polym Degrad Stab* 2012;97:1527–33. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.016.
- [20] Morterra C, Low MJD. I.R. studies of carbons—VII. The pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin. *Carbon N Y* 1985;23:525–30. doi:10.1016/0008-6223(85)90088-0.
- [21] Ouchi K. Infra-red study of structural changes during the pyrolysis of a phenol-formaldehyde resin. *Carbon N Y* 1966;4:59–66.
- [22] Sobera M, Hetper J. Pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry of cured phenolic resins. *J Chromatogr A* 2003;993:131–5.
- [23] Wang J, Jiang H, Jiang N. Study on the pyrolysis of phenol-formaldehyde (PF) resin and modified PF resin. *Thermochim Acta* 2009;496:136–42. doi:10.1016/j.tca.2009.07.012.
- [24] Wu HH, Chu PP. Degradation kinetics of functionalized novolac resins. *Polym Degrad Stab* 2010;95:1849–55. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.024.
- [25] Grzeskowiak R. Identification and determination of volatiles derived from phenol-formaldehyde materials. *Talanta* 1988;35:775–82. doi:10.1016/0039-9140(88)80182-6.
- [26] Wang Y, Wang S, Bian C, Zhong Y, Jing X. Effect of chemical structure and cross-link density on the heat resistance of phenolic resin. *Polym Degrad Stab* 2015;111:239–46. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.11.016.
- [27] Wan J, Wang S, Li C, Zhou D, Chen J, Liu Z, et al. Effect of molecular weight and molecular weight distribution on cure reaction of novolac with hexamethylenetetramine and properties of related composites. *Thermochim Acta* 2012;530:32–41. doi:10.1016/j.tca.2011.11.032.
- [28] Phenochem n.d. <http://www.phenochem.com/bakelite-moulding-powder.html> (accessed December 27, 2014).
- [29] Hirano K, Asami M. Phenolic resins—100years of progress and their future. *React Funct Polym* 2013;73:256–69. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.003.
- [30] Gusse AC, Miller PD, Volk TJ. White-rot fungi demonstrate first biodegradation of phenolic resin. *Environ Sci Technol* 2006;40:4196–9.
- [31] Kouparitsas CE, Kartalis CN, Varelidis PC, Tsenoglou CJ, Papaspyrides CD. Recycling of the fibrous fraction of reinforced thermoset composites. *Polym Compos* 2002;23:682–9.
- [32] Dilhan M, Kalyon, Hallouch M, Fares N. Recycling of thermosets as fillers. *ANTEC '84* 1984:640–2.
- [33] Palmer J, Ghita OR, Savage L, Evans KE. Successful closed-loop recycling of

- thermoset composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2009;40:490–8. doi:10.1016/j.compositesa.2009.02.002.
- [34] Chiang C-L, Ma C-CM. Synthesis, characterization, thermal properties and flame retardance of novel phenolic resin/silica nanocomposites. *Polym Degrad Stab* 2004;83:207–14. doi:10.1016/S0141-3910(03)00262-3.
- [35] Pickering SJ. Recycling technologies for thermoset composite materials-current status. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2006;37:1206–15. doi:10.1016/j.compositesa.2005.05.030.
- [36] Chum H, Evans R. Controlled catalytic and thermal sequential pyrolysis and hydrolysis of phenolic resin containing waste streams to sequentially recover monomers and chemicals. WO 92/21639, 1992.
- [37] Yang Y, Boom R, Irion B, van Heerden DJ, Kuiper P, de Wit H. Recycling of composite materials. *Chem Eng Process Process Intensif* 2012;51:53–68. doi:10.1016/j.cep.2011.09.007.
- [38] Suzuki M, Ueno T, Onishi H, Ono Y. Recycling of cured phenolic resin and a product such as a vacuum thermal insulator obtained thereby. EP 0 940 239 A1, 1999.
- [39] Krawczak P. Recyclage des composites. *Tech L'ingénieur* 2011.
- [40] Braun D, Von Gentzkow W, Rudolf a. P. Hydrogenolytic degradation of thermosets. *Polym Degrad Stab* 2001;74:25–32.
- [41] Ozaki J, Djaja SKI, Oya A. Chemical Recycling of Phenol Resin by Supercritical Methanol. *Ind Eng Chem Res* 2000;39:245–9. doi:10.1021/ie9904192.
- [42] Summers RM. Phenolic resin recovery process. 4,118,346, 1978.
- [43] Robin J. Recyclage des thermoplastiques. *Tech L'ingénieur* 2003.
- [44] Zhiping Z, Jiahui Q. Processing method for recycling fine powder material of phenolic plastic finished products. 102441950 B, 2013.
- [45] Braun U, Muhlhauser S. Recycling process for non-fibre-reinforced thermosetting plastics. 2 253 854 A, 1992.
- [46] Cavalcante AP, Canto LB. Use of Industrial Waste Based on Phenolic Resin as Filler for Polypropylene. *Polimeros* 2012;22:245–52.
- [47] Bream CE, Hornsby PR. Comminuted thermoset recyclate as a reinforcing filler for thermoplastics - Part II : Structure-property effects in polypropylene compositions. *J Mater Sci* 2001;36:2977–90.
- [48] Yi-Shiung C, Chi-Hsiung W. Imitated hard wood building material made of disposed plastic raw material and method for making the same. TWI290862, 2004.
- [49] Looi Wan Bew L on B, Poon OK. A process to convert thermoset plastic into recyclable and reusable plastic. 2007/032659 A1, 2007.
- [50] Zhengjun Y, Xiaobo W, Jiangbiao C. Recovery and molding process for phenol-formaldehyde resin composite waste. 100509363 C, 2004.
- [51] Gröning M, Eriksson H, Hakkarainen M, Albertsson AC. Phenolic prepreg waste as functional filler with antioxidant effect in polypropylene and polyamide-6. *Polym Degrad Stab* 2006;91:1815–23.

- doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.012.
- [52] Carette L. Stabilisants. Tech L'ingénieur 1992.
- [53] Carette L. Généralités sur les adjuvants. Tech L'ingénieur 1993.
- [54] Naudin C-A, Clozza C. Charges. Tech L'ingénieur 1987:0–12.
- [55] Brossas J. Retardateurs de flammes. Tech L'ingénieur 1999.
- [56] Bitsch B. Amélioration des thermoplastiques - Rôle du compoundeur. Tech L'ingénieur 2003.
- [57] Girois S. Stabilisation des plastiques Principes généraux. Tech L'ingénieur 2013.
- [58] Carette L. Antistatiques. Lubrifiants. Antichocs. Tech L'ingénieur 1993.
- [59] Ronthon RN. Mineral Fillers in Thermoplastics : Filler Manufacture and Characterisation 1999;139.
- [60] Batistella M. Modification de kaolinites submicroniques en vue de leur incorporation dans des matrices polymères. 2013.
- [61] Móczó J, Pukánszky B. Polymer micro and nanocomposites: Structure, interactions, properties. J Ind Eng Chem 2008;14:535–63. doi:10.1016/j.jiec.2008.06.011.
- [62] van der Wal A, Mulder J., Gaymans R. Fracture of polypropylene: The effect of crystallinity. Polymer (Guildf) 1998;39:5477–81. doi:10.1016/S0032-3861(97)10279-8.
- [63] Sheng Q, Zhang Y, Xia C, Mi D, Xu X, Wang T, et al. A new insight into the effect of B modification on the mechanical properties of iPP: The role of crystalline morphology. Mater Des 2016;95:247–55. doi:10.1016/j.matdes.2016.01.114.
- [64] Aboufaraj M, G'Sell C, Ulrich B, Dahoun A. In situ observation of the plastic deformation of polypropylene spherulites under uniaxial tension and simple shear in the scanning electron microscope. Polymer (Guildf) 1995;36:731–42. doi:10.1016/0032-3861(95)93102-R.
- [65] Alvarez VA, Perez CJ. Effect of different inorganic filler over isothermal and non-isothermal crystallization of polypropylene homopolymer. J Therm Anal Calorim 2012;107:633–43. doi:10.1007/s10973-011-1705-4.
- [66] McGenity PM, Hooper JJ, Paynter CD, Riley AM, Nutbeem C, Elton NJ, et al. Nucleation and crystallization of polypropylene by mineral fillers: relationship to impact strength. Polymer (Guildf) 1992;33:5215–24. doi:10.1016/0032-3861(92)90804-6.
- [67] Premphet K, Horanont P. Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites: effect of elastomer polarity. Polymer (Guildf) 2000;41:9283–90. doi:10.1016/S0032-3861(00)00303-7.
- [68] Wang K, Bahlouli N, Addiego F, Ahzi S, Rémond Y, Ruch D, et al. Effect of talc content on the degradation of re-extruded polypropylene/talc composites. Polym Degrad Stab 2013;98:1275–86. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.04.006.
- [69] Zhang J, Ding QJ, Zhou NL, Li L, Ma ZM, Shen J. Studies on crystal morphology and crystallization kinetics of polypropylene filled with CaCO<sub>3</sub> of different size and size distribution. J Appl Polym Sci 2006;101:2437–44. doi:10.1002/app.22570.

- [70] Ahmed S, Jones R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites. *J Mater Sci* 1990;25:4933–42.
- [71] Enikolopyan NS, Stalnova IO. Filled Polymers : Mechanical Properties and Processability. *Adv Polym Sci* 1990;96.
- [72] Bigg DM. Mechanical properties of particulate filled polymers. *Polym Compos* 1987;8:115–22. doi:10.1002/pc.750080208.
- [73] Tribut L. Réticulation d ' un système thermodurcissable au sein d ' une matrice élastomère : Application en gainage de câble. 2007.
- [74] Christensen RM, Lo KH. Solutions for effective shear properties in three phase sphere and cylinder models. *J Mech Phys Solids* 1979;27:315–30. doi:10.1016/0022-5096(79)90032-2.
- [75] Hashin Z, Shtrikman S. A variational approach to the theory of the elastic behaviour of multiphase materials. *J Mech Phys Solids* 1963;11:127–40. doi:10.1016/0022-5096(63)90060-7.
- [76] Hashin Z, Shtrikman S. A Variational Approach to the Theory of Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials. *J Appl Phys* 1962;33:3125–31.
- [77] Vollenberg PHT, Heikens D. Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers: 1. Preliminary experiments. *Polymer (Guildf)* 1989;30:1656–62. doi:10.1016/0032-3861(89)90326-1.
- [78] Vollenberg PHT, de Haan JW, van de Ven LJM, Heikens D. Particle size dependence of the Young's modulus of filled polymers: 2. Annealing and solid-state nuclear magnetic resonance experiments. *Polymer (Guildf)* 1989;30:1663–8. doi:10.1016/0032-3861(89)90327-3.
- [79] Dekkers MEJ, Heikens D. The effect of interfacial adhesion on the tensile behavior of polystyrene–glass-bead composites. *J Appl Polym Sci* 1983;28:3809–15. doi:10.1002/app.1983.070281220.
- [80] Fu S-Y, Feng X-Q, Lauke B, Mai Y-W. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate–polymer composites. *Compos Part B Eng* 2008;39:933–61. doi:10.1016/j.compositesb.2008.01.002.
- [81] Verbeek CJR. The influence of interfacial adhesion, particle size and size distribution on the predicted mechanical properties of particulate thermoplastic composites. *Mater Lett* 2003;57:1919–24. doi:10.1016/S0167-577X(02)01105-9.
- [82] Liang JZ, Li RKY. Prediction of tensile yield strength of rigid inorganic particulate filled thermoplastic composites. *J Mater Process Technol* 1998;83:127–30. doi:10.1016/S0924-0136(98)00051-X.
- [83] Pukánszky B. Influence of interface interaction on the ultimate tensile properties of polymer composites. *Composites* 1990;21:255–62. doi:10.1016/0010-4361(90)90240-W.
- [84] Segurado J, LLorca J. Computational micromechanics of composites: The effect of particle spatial distribution. *Mech Mater* 2006;38:873–83. doi:10.1016/j.mechmat.2005.06.026.
- [85] Segurado J, LLorca J. A computational micromechanics study of the effect of interface decohesion on the mechanical behavior of composites. *Acta Mater*

- 2005;53:4931–42. doi:10.1016/j.actamat.2005.07.013.
- [86] Segurado J, Llorca J. A new three-dimensional interface finite element to simulate fracture in composites. *Int J Solids Struct* 2004;41:2977–93. doi:10.1016/j.jisstr.2004.01.007.
- [87] Segurado J, Llorca J. A numerical approximation to the elastic properties of sphere-reinforced composites. *J Mech Phys Solids* 2002;50:2107–21. doi:10.1016/S0022-5096(02)00021-2.
- [88] Llorca J, Segurado J. Three-dimensional multiparticle cell simulations of deformation and damage in sphere-reinforced composites. *Mater Sci Eng A* 2004;365:267–74. doi:10.1016/j.msea.2003.09.035.
- [89] Needleman A. A continuum model for void nucleation by inclusion debonding. *J Appl Mech* 1987;54:525–31.
- [90] Cho J, Joshi MS, Sun CT. Effect of inclusion size on mechanical properties of polymeric composites with micro and nano particles. *Compos Sci Technol* 2006;66:1941–52. doi:10.1016/j.compscitech.2005.12.028.
- [91] Nafar Dastgerdi J, Anbarlooie B, Marzban S, Marquis G. Mechanical and real microstructure behavior analysis of particulate-reinforced nanocomposite considering debonding damage based on cohesive finite element method. *Compos Struct* 2015;122:518–25. doi:10.1016/j.compstruct.2014.12.009.
- [92] Zuiderduin WC., Westzaan C, Huétink J, Gaymans R. Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles. *Polymer (Guildf)* 2003;44:261–75. doi:10.1016/S0032-3861(02)00769-3.
- [93] Krawczak P. *Techniques de l'Ingénieur - Essais des plastiques renforcés*. Tech L'ingénieur 1997.
- [94] Miller a. ., Berg J. Effect of silane coupling agent adsorbate structure on adhesion performance with a polymeric matrix. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2003;34:327–32. doi:10.1016/S1359-835X(03)00051-4.
- [95] Kim G-M, Michler G. Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semicrystalline polymers: Part 1. Characterization of deformation processes in dependence on phase morphology. *Polymer (Guildf)* 1998;39:5689–97. doi:10.1016/S0032-3861(98)00089-5.
- [96] Bai S-L, Wang M, Zhao X-F. Interfacial debonding behavior of a rigid particle-filled polymer composite. *Compos Interfaces* 2003;10:243–53. doi:10.1163/156855403765826892.
- [97] Renner K, Móczó J, Vörös G, Pukánszky B. Quantitative determination of interfacial adhesion in composites with strong bonding. *Eur Polym J* 2010;46:2000–4. doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.07.008.
- [98] Jerabek M, Major Z, Renner K, Móczó J, Pukánszky B, Lang RW. Filler/matrix-debonding and micro-mechanisms of deformation in particulate filled polypropylene composites under tension. *Polymer (Guildf)* 2010;51:2040–8. doi:10.1016/j.polymer.2010.02.033.
- [99] Naqui SI, Robinson IM. Tensile dilatometric studies of deformation in polymeric materials and their composites. *J Mater Sci* 1993;28:1421–9. doi:10.1007/BF00363333.
- [100] Parsons EM, Boyce MC, Parks DM, Weinberg M. Three-dimensional large-strain

- tensile deformation of neat and calcium carbonate-filled high-density polyethylene. *Polymer (Guildf)* 2005;46:2257–65. doi:10.1016/j.polymer.2005.01.045.
- [101] Thio YS, Argon AS, Cohen RE. Role of interfacial adhesion strength on toughening polypropylene with rigid particles. *Polymer (Guildf)* 2004;45:3139–47. doi:10.1016/j.polymer.2004.02.064.
- [102] Poulet P-A, Hochstetter G, King A, Proud'hon H, Joannès S, Lairinandrasana L. Observations by in-situ X-ray synchrotron computed tomography of the microstructural evolution of semi-crystalline Polyamide 11 during deformation. *Polym Test* 2016;56:245–60. doi:10.1016/j.polymertesting.2016.10.023.
- [103] Pukánszky B. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *Eur Polym J* 2005;41:645–62. doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.10.035.
- [104] Vovelle C, Delfau J-L. Combustion des plastiques. *Tech L'ingénieur* 1997.
- [105] Viretto A. Influence de la morphologie sur la dégradation thermique et le comportement au feu de formulations polymères complexes en vue d' applications en câblerie . 2013.
- [106] Delaval D. Développement et caractérisation de systèmes intumescents retardateurs de flamme pour polypropylènes recyclés issus des véhicules usagés. Université des sciences et technologies de Lille, 2009.
- [107] Renaut N. Amélioration des propriétés thermomécaniques et ignifuges du polypropylène Applications aux matériels électriques 2008.
- [108] Herat S. Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment. *Environmentalist* 2007;28:348–57. doi:10.1007/s10669-007-9144-2.
- [109] DIRECTIVE 2002/96/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 27 janvier 2003 relative aux déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). *J Off l'Union Eur* 2003:24–38.
- [110] Friederich B. Développement de nouveaux systèmes retardateurs de flammes à base de nanocomposites plus respectueux de l'environnement. Université Paul Verlaine de Metz, 2011.
- [111] Camino G, Costa L. Performance and Mechanisms of Fire Retardants in Polymers - A Review. *Polym Degrad Stab* 1988;20:271–94.
- [112] Seo K, Kim J, Bae J-Y. Towards the development of thermally latent novolac-based char formers for ABS resins. *Polym Degrad Stab* 2006;91:1513–21. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.010.
- [113] Weil ED, Zhu W, Patel N, Mukhopadhyay SM. A systems approach to flame retardancy and comments on modes of action. *Polym Degrad Stab* 1996;54:125–36. doi:10.1016/S0141-3910(96)00036-5.
- [114] Costa L, Rossi Di Montelera L, Camino G, Weil ED, Pearce EM. Flame-Retardant Properties of Phenol – Formaldehyde-Type Resins and Triphenyl Phosphate in Styrene – Acrylonitrile Copolymers. *J Appl Polym Sci* 1998;68:1067–76.
- [115] Ma H, Tong L, Xu Z, Fang Z, Jin Y, Lu F. A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer. *Polym Degrad Stab* 2007;92:720–6. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.12.009.

- [116] Hu X, Guo Y, Chen L, Wang X, Li L, Wang Y. A novel polymeric intumescent flame retardant: Synthesis, thermal degradation mechanism and application in ABS copolymer. *Polym Degrad Stab* 2012;97:1772–8. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.06.009.
- [117] Zhong Y, Wu W, Wu R, Luo Q, Wang Z. The flame retarding mechanism of the novolac as char agent with the fire retardant containing phosphorous–nitrogen in thermoplastic poly(ether ester) elastomer system. *Polym Degrad Stab* 2014;105:166–77. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.04.013.
- [118] Lee K, Yoon K, Kim J, Bae J, Yang J, Hong S. Effect of novolac phenol and oligomeric aryl phosphate mixtures on flame retardance enhancement of ABS. *Polym Degrad Stab* 2003;81:173–9. doi:10.1016/S0141-3910(03)00087-9.
- [119] Liang H, Shi W, Gong M. Expansion behaviour and thermal degradation of tri(acryloyloxyethyl) phosphate/methacrylated phenolic melamine intumescent flame retardant system. *Polym Degrad Stab* 2005;90:1–8. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.022.
- [120] Lee K, Kim J, Yang J, Hong S, Kim H-K. Studies on the thermal stabilization enhancement of ABS; synergistic effect by triphenyl phosphate and epoxy resin mixtures. *Polymer (Guildf)* 2002;43:2249–53. doi:10.1016/S0032-3861(02)00024-1.
- [121] Lecocq O. Etude de la broyabilité de différents matériaux pulvérulents à l'aide d'un test d'impact à jet d'air. Thèse présentée à Université de Technologie de Compiègne, 1997.
- [122] Belaroui K. Compréhension des mécanismes de fragmentation par analyse granulométrique et morphologique. Thèse présentée à l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.
- [123] Clerc L. Broyage ultrafin de carbonates naturels : Paramétrisation , modélisation et conséquences physico-chimiques. Thèse présentée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1992.
- [124] Blazy P, Yvon J, Jdid E-A. (J3051) Fragmentation - Technologie. *Tech L'ingénieur* 2006:0–23.
- [125] Norme ISO 9276-2:2014 : Representation of results of particle size analysis - Part 2: Calculation of average particles sizes/diameters and moments from particle size distributions 2014.
- [126] Blazy P, Yvon J, Jdid E-A. (J3050) Fragmentation - Aspects théoriques. *Tech L'ingénieur* 2006:0–14.
- [127] Bruyère D, Simon S, Haas H, Conte T, Menad N-E. Cryogenic ball milling: A key for elemental analysis of plastic-rich automotive shredder residue. *Powder Technol* 2016;294:454–62. doi:10.1016/j.powtec.2016.03.009.
- [128] Gente V, La Marca F, Lucci F, Massacci P, Pani E. Cryo-comminution of plastic waste. *Waste Manag* 2004;24:663–72. doi:10.1016/j.wasman.2004.03.005.
- [129] Jonna S, Lyons J. Processing and properties of cryogenically milled post-consumer mixed plastic waste. *Polym Test* 2005;24:428–34. doi:10.1016/j.polymertesting.2005.01.009.
- [130] Hedayati M, Salehi M, Bagheri R, Panjepour M, Maghzian A. Ball milling preparation and characterization of poly (ether ether ketone)/surface

- modified silica nanocomposite. *Powder Technol* 2011;207:296–303. doi:10.1016/j.powtec.2010.11.011.
- [131] Molina-Boisseau S, Le Bolay N. Size reduction of polystyrene in a shaker bead mill—kinetic aspects. *Chem Eng J* 2000;79:31–9. doi:10.1016/S1385-8947(00)00175-3.
- [132] Molina-Boisseau S, Le Bolay N. Characterisation of the physicochemical properties of polymers ground in a vibrated bead mill. *Powder Technol* 2002;128:99–106. doi:10.1016/S0032-5910(02)00180-8.
- [133] Molina-Boisseau S, Le Bolay N, Pons MN. Fragmentation mechanism of poly(vinyl acetate) particles during size reduction in a vibrated bead mill. *Powder Technol* 2002;123:282–91. doi:10.1016/S0032-5910(01)00466-1.
- [134] Schmidt J, Plata M, Tröger S, Peukert W. Production of polymer particles below 5µm by wet grinding. *Powder Technol* 2012;228:84–90. doi:10.1016/j.powtec.2012.04.064.
- [135] Bream CE, Hornsby PR. Comminuted thermoset recyclate as a reinforcing Part I Characterisation of recyclate feedstocks. *J Mater Sci* 2001;36:2965–75.
- [136] Sabic. SABIC ® PP 576P PP homopolymer for Injection moulding PP homopolymer for Injection moulding 2015.
- [137] MaterialScience B. Bayblend T85 XF 2009:1–2.
- [138] Sperling L. Introduction to physical polymer Science. 4th ed. John Wiley & Sons In; 2006.
- [139] Sainrat A, Loïc C. (am3540) Essais normalisés de réaction au feu. *Tech L'ingénieur* 2005:0–11.
- [140] Perrin D, Mantaux O, Ienny P, Léger R, Dumon M, Lopez-cuesta J. Influence of impurities on the performances of HIPS recycled from Waste Electric and Electronic Equipment ( WEEE ). *Waste Manag* 2016;56:438–45. doi:10.1016/j.wasman.2016.07.014.
- [141] Froelich D. Eco-3e, Le guide éco-conception des éco-organismes DEEE Français 2013.
- [142] ADEME. Enquete sur le recyclage des plastiques en 2010. 2012.
- [143] Ausset S. Procédé de recyclage de mélanges ABS-PC issus de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). Université Bordeaux 1, 2013.
- [144] PlasticsEurope. Automobile, Avec les plastiques, le monde bouge 2014.
- [145] Ma C, Yu J, Wang B, Song Z, Xiang J, Hu S, et al. Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;61:433–50. doi:10.1016/j.rser.2016.04.020.
- [146] Tinke AP, Carnicer A, Govoreanu R, Scheltjens G, Lauwerysen L, Mertens N, et al. Particle shape and orientation in laser diffraction and static image analysis size distribution analysis of micrometer sized rectangular particles. *Powder Technol* 2008;186:154–67. doi:10.1016/j.powtec.2007.11.017.
- [147] Weon J, Sue H. Mechanical properties of talc- and CaCO<sub>3</sub>-reinforced high-crystallinity polypropylene composites. *J Mater Sci* 2006;41:2291–300.

- doi:10.1007/s10853-006-7171-x.
- [148] Matsushita Y, Wada S, Fukushima K, Yasuda S. Surface characteristics of phenol–formaldehyde–lignin resin determined by contact angle measurement and inverse gas chromatography. *Ind Crops Prod* 2006;23:115–21. doi:10.1016/j.indcrop.2005.04.004.
- [149] Addiego F, Dahoun A, G'Sell C, Hiver JM. Volume variation process of high-density polyethylene during tensile and creep tests. *Oil Gas Sci Technol* 2006;61:715–24. doi:10.2516/ogst.
- [150] Coates J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encycl Anal Chem* 2000:10815–37.
- [151] Popescu C-M, Demco DE, Möller M. Assessment of historic *Tilia codrata* wood by solid-state <sup>13</sup>C CPMAS NMR spectroscopy. *Polym Degrad Stab* 2013;98:2730–4. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.006.
- [152] Manfredi LB, De La Osa O, Galego Fernandez N, Vazquez A. Structure – properties relationship for resols with different formaldehyde / phenol molar ratio. *Polymer (Guildf)* 1999;40:3867–75.
- [153] Pasquini D, Teixeira E de M, Curvelo AA da S, Belgacem MN, Dufresne A. Surface esterification of cellulose fibres: Processing and characterisation of low-density polyethylene/cellulose fibres composites. *Compos Sci Technol* 2008;68:193–201. doi:10.1016/j.compscitech.2007.05.009.
- [154] Dargaville TR, Bruyn PJDE, Lim ASC, Looney MG, Potter AC, Solomon DH, et al. Chemistry of Novolac Resins . II . Reaction of Model Phenols with Hexamethylenetetramine. *J Appl Polym Sci Part A* 1997.
- [155] Vennerberg D, Rueger Z, Kessler MR. Effect of silane structure on the properties of silanized multiwalled carbon nanotube-epoxy nanocomposites. *Polymer (Guildf)* 2014;55:1854–65. doi:10.1016/j.polymer.2014.02.018.
- [156] Yeo J-S, Seong D-W, Hwang S-H. Chemical surface modification of lignin particle and its application as filler in the polypropylene composites. *J Ind Eng Chem* 2015;31:80–5. doi:10.1016/j.jiec.2015.06.010.
- [157] Dányádi L, Janecska T, Szabó Z, Nagy G, Móczó J, Pukánszky B. Wood flour filled PP composites: Compatibilization and adhesion. *Compos Sci Technol* 2007;67:2838–46. doi:10.1016/j.compscitech.2007.01.024.
- [158] Besson J, Leriche R, Foerch R, Cailletaud G. Object Oriented Programming applied to the Finite Element Method - Part II : Application to Material Behavior. *Rev Eur Des Éléments Finis* 1998;7:567–88.
- [159] Alfano G, Crisfield MA. Finite element interface models for the delamination analysis of laminated composites: mechanical and computational issues. *Int J Numer Meth Engng* 2001;50:1701–36.
- [160] Gao N, Li A, Quan C, Du L, Duan Y. TG–FTIR and Py–GC/MS analysis on pyrolysis and combustion of pine sawdust. *J Anal Appl Pyrolysis* 2013;100:26–32. doi:10.1016/j.jaap.2012.11.009.
- [161] Gu X, Ma X, Li L, Liu C, Cheng K, Li Z. Pyrolysis of poplar wood sawdust by TG–FTIR and Py–GC/MS. *J Anal Appl Pyrolysis* 2013;102:16–23. doi:10.1016/j.jaap.2013.04.009.
- [162] Bannouf W. Analyse et modélisation cinétique de la perte physique et de la

- consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radio- thermique d'une matrice EPDM. Ecole nationale Supérieure d'Arts et Métiers, 2014.
- [163] Richaud E. Kinetic modelling of phenols consumption during polyethylene thermal oxidation. *Eur Polym J* 2013;49:2223–32. doi:10.1016/j.eurpolymj.2013.04.027.
- [164] Dorez G. Formulation et comportement au feu de composites biosourcés 2013.
- [165] Kim NK, Lin RJT, Bhattacharyya D. Effects of wool fibres, ammonium polyphosphate and polymer viscosity on the flammability and mechanical performance of PP/wool composites. *Polym Degrad Stab* 2015;119:167–77. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.05.015.
- [166] Chiu S-H, Wang W-K. Dynamic flame retardancy of polypropylene filled with ammonium polyphosphate, pentaerythritol and melamine additives. *Polymer (Guildf)* 1998;39:1951–5. doi:10.1016/S0032-3861(97)00492-8.
- [167] Lin H, Yan H, Liu B, Wei L, Xu B. The influence of KH-550 on properties of ammonium polyphosphate and polypropylene flame retardant composites. *Polym Degrad Stab* 2011;96:1382–8. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.016.
- [168] Camino G, Costa L, Trossarelli L. Study of the mechanism of intumescence in fire retardant polymers: Part V—Mechanism of formation of gaseous products in the thermal degradation of ammonium polyphosphate. *Polym Degrad Stab* 1985;12:203–11. doi:10.1016/0141-3910(85)90089-8.
- [169] Li J, Ke C, Xu L, Wang Y. Synergistic effect between a hyperbranched charring agent and ammonium polyphosphate on the intumescent flame retardance of acrylonitrile-butadiene-styrene polymer. *Polym Degrad Stab* 2012;97:1107–13. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.04.005.
- [170] Tramontini M, Angiolini L, Ghedini N. Mannich bases in polymer chemistry. *Polymer (Guildf)* 1988;29:771–88. doi:10.1016/0032-3861(88)90132-2.
- [171] Matsushita Y, Yasuda S. Reactivity of a condensed – type lignin model compound in the Mannich reaction and preparation of cationic surfactant from sulfuric acid lignin. *Wood Sci* 2003;166–71. doi:10.1007/s100860300026.
- [172] Yue X, Chen F, Zhou X. Improved interfacial bonding of pvc/wood-flour composites by lignin amine modification. *BioResources* 2011;6:2022–34.
- [173] Megiatto JD, Silva CG, Rosa DS, Frollini E. Sisal chemically modified with lignins: Correlation between fibers and phenolic composites properties. *Polym Degrad Stab* 2008;93:1109–21. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.03.011.
- [174] Vannier A, Duquesne S, Bourbigot S, Castrovinci A, Camino G, Delobel R. The use of POSS as synergist in intumescent recycled poly(ethylene terephthalate). *Polym Degrad Stab* 2008;93:818–26. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.016.



## **Annexe 1 : Etude des composites ABS-PC chargés phénoplastes**

---

Bien que l'essentiel du travail dans cette thèse ait été réalisé à partir d'une matrice polypropylène, une matrice ABS-PC avait également été retenue initialement et évaluée à titre d'essai. Un nombre limité de formulation ont été réalisées à partir de celle-ci. Un taux de charge unique de 10%<sub>m</sub> a été mise en œuvre. En effet, à partir de 20%, la tenue mécanique du jonc extrudé était trop faible dans les conditions appliquées pour pouvoir granuler le composite.

Il avait été déjà observé que pour le polypropylène, l'utilisation de polymères greffés anhydrides maléiques permettait d'améliorer l'adhésion interfaciale, ainsi que les propriétés mécaniques des composites. Afin d'évaluer si de telles effets pouvait être obtenu pour un système ABS/PC+PF, deux polymères greffés anhydrides maléiques ont été utilisés, le SgMA et le SEBSgMA. Ils ont été sélectionnés du fait de leur phase styrénique, supposé avoir une bonne affinité avec la phase styrène de l'ABS. Le second est supposé avoir un comportement plus souple du fait de la phase élastomérique EB, et ainsi créer une interphase plus molle. 3% de ces agents ont été incorporés avec 10% de phénoplastes dans la matrice ABS-PC puis caractérisés mécaniquement.

Les essais de traction uni axiale réalisés sur les différentes formulations montrent une fragilisation importante des composites par rapport à la matrice seule (Figure 257). La matrice seule est relativement ductile (25% de déformation à la rupture pour l'ABS-PC extrudé puis injecté, plus de 60% pour l'ABS-PC injecté). Une déformation à la rupture de 3,5% est obtenue pour les composites chargés à 10%, avec ou sans compatibilisant (Figure 258). Cela correspond quasiment à la déformation de contrainte maximale de l'ABS-PC. Ainsi, la rupture des composites survient au début de striction de la matrice seule.

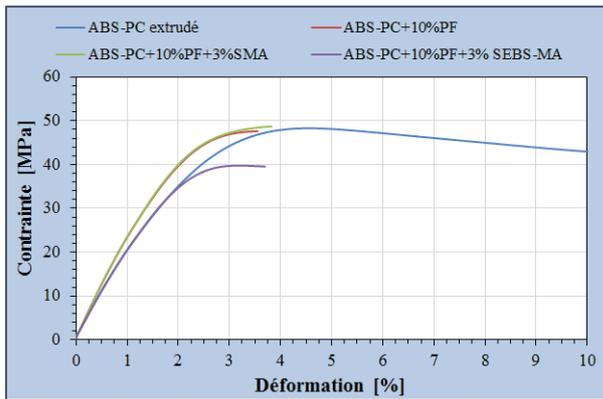


Figure 257 : Courbe de de composites à matrice ABS-PC chargés phénoplaste

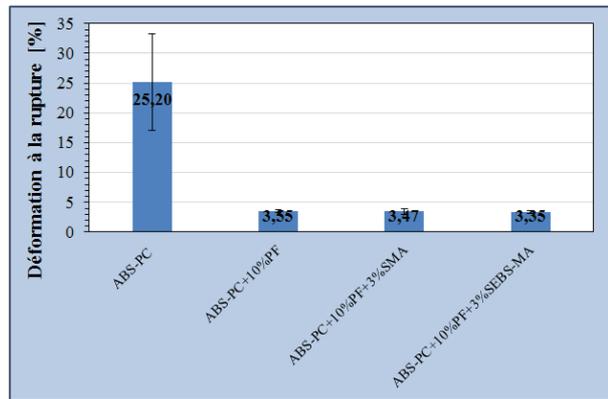


Figure 258 : Déformation à la rupture en traction de composites à matrice ABS-PC chargés bakélite

Une augmentation de la rigidité de l'ordre de 15% est obtenue avec 10% de charge (Figure 259). L'ajout de S-g-MA ne modifie pas la rigidité. En revanche, le SEBSgMA diminue la rigidité du composite. Avec 3% de cet agent et 10% de charge, la rigidité est quasiment inchangée par rapport à l'ABS-PC pur. Ainsi, il semble que cet agent joue un rôle de plastifiant via sa phase élastomérique, conduisant à une diminution de la rigidité de la matrice et compensant l'effet rigidifiant des charges phénoplastes.

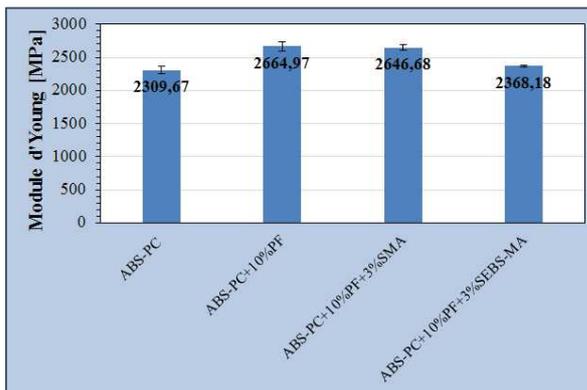


Figure 259 : Module d'Young des composites à matrice ABS-PC chargés bakélite

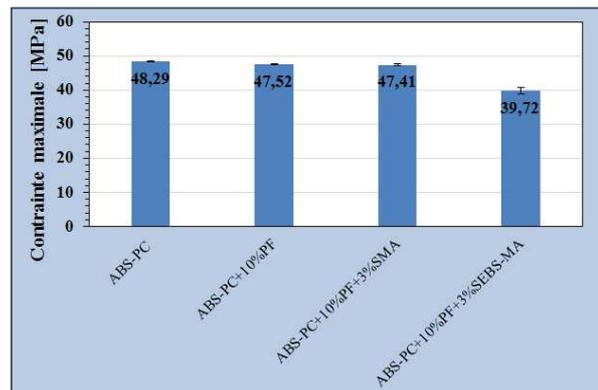


Figure 260 : Contrainte maximale des composites à matrice ABS-PC chargés bakélite

Cet effet du SEBSgMA est confirmé au regard de la contrainte maximale atteinte lors des essais, qui est fortement diminuée en comparaison avec la matrice seule ou le composite sans compatibilisant (Figure 260). De façon curieuse, l'incorporation de phénoplaste seul ou en combinaison avec du SgMA ne conduit pas à une diminution (significative) de la résistance du matériau. Cela suggère qu'une adhésion existe entre charge et matrice, même en l'absence de compatibilisant, ou que cette matrice a un comportement autre que celui pouvant être décrit par les modèles de la littérature comme le PP. L'hypothèse d'une certaine adhésion est plausible du fait de la nature polaire de la matrice.

Peu de différences sont observées en termes de résistance au choc Charpy entre les différentes formulations (Figure 261). L'ABS-PC ne casse pas dans les conditions d'essais.

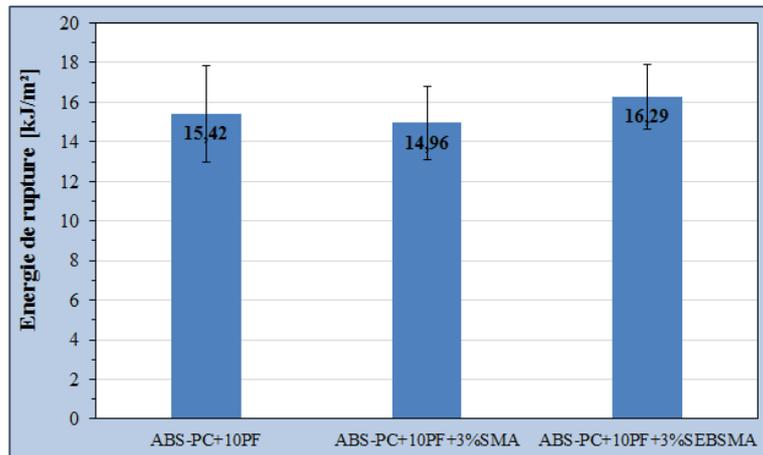


Figure 261 : Résistance au choc Charpy de composites à matrice ABS-PC chargés bakélite

La fragilisation apportée par la bakélite est donc très importante, même à 10% de charge. Les agents compatibilisants ne semblent pas jouer le rôle précédemment observé pour le PP.

Des analyses de microscopie électronique à balayage sur faciès de rupture d'éprouvettes de traction ont été réalisées afin d'essayer d'expliquer les résultats des essais mécaniques et de les comparer avec ceux obtenus avec la matrice PP. Une rupture nette et fragile est observée dans toutes les formulations, sans zone de striction localisée (Figure 262). Ainsi, les mécanismes de cavitations observés pour la matrice polypropylène n'existent pas dans cette matrice. De plus, une faible adhésion interfaciale est observée après essai en charge et matrice.

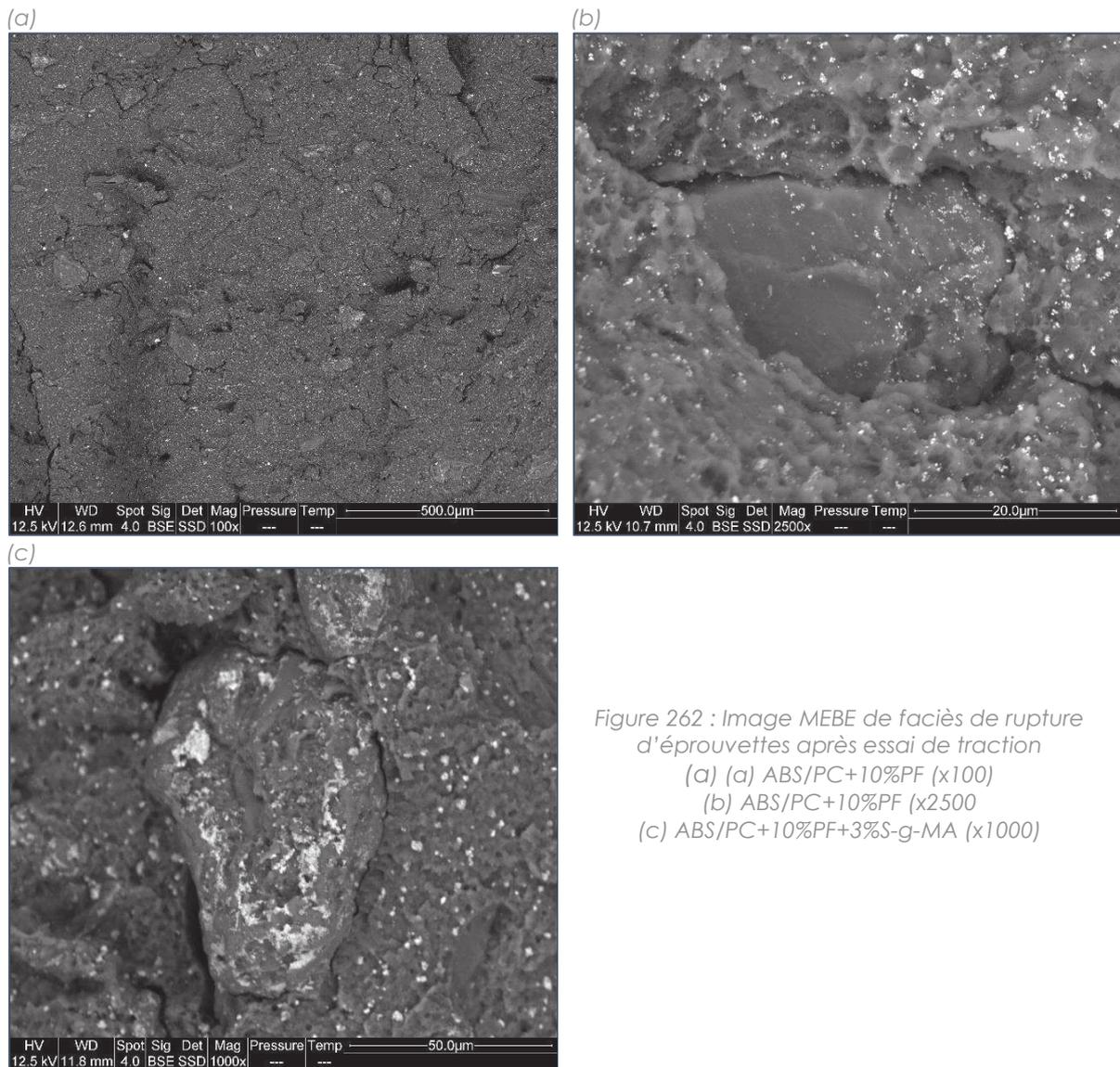


Figure 262 : Image MEBE de faciès de rupture d'éprouvettes après essai de traction  
 (a) (a) ABS/PC+10%PF (x100)  
 (b) ABS/PC+10%PF (x2500)  
 (c) ABS/PC+10%PF+3%S-g-MA (x1000)

Ainsi, la phénoménologie pour ces systèmes est différente de celle des systèmes à matrice PP. Dans ces derniers, la diminution des propriétés en traction était due à l'apparition de cavitation causée par les charges non adhérentes avec la matrice, se traduisant par une diminution de la section de la matrice porteuse de charge, et ainsi d'une atteinte d'un niveau de contrainte équivalent à la striction plus précoce. L'amélioration de l'adhésion interfaciale, en permettant un transfert de contraintes entre matrice et charges phénoplastes, permettait d'augmenter la résistance du composite. Dans le cas présent, une rupture fragile est observée, sans diminution de la contrainte maximale atteinte, ce qui corrobore l'absence de cavitation. L'utilisation de compatibilisant est ainsi inutile. Une amélioration des propriétés mécaniques de ces systèmes peut éventuellement passer par une réduction de la granulométrie. En effet, il peut être observé que l'ABS/PC utilisé est déjà chargé d'oxyde de titane, lui donnant sa couleur blanche. Il n'altère cependant pas notablement la ductilité ou la ténacité globale du matériau, du fait de sa taille submicronique et du faible taux de charge utilisé.

Des essais type UL94 ont également été réalisés sur l'ABS-PC et un composite chargé à 10 %. Dans le cas de l'ABS-PC, une combustion complète de l'échantillon avec inflammation de la ouate est observée. L'ajout de 10 % de bakélite ne modifie pas notablement le comportement. Un non classement est à prévoir à nouveau.

A l'issue de ces essais, la matrice ABS-PC n'a pas été retenue pour la suite de l'étude. Plusieurs raisons expliquent ce choix, aussi bien technique, commercial qu'environnemental. En effet, d'un point de vue mécanique, le potentiel fonctionnel des charges phénoplastes pour renforcer ce matériau est à priori faible. Par exemple, la résistance en traction de l'ABS-PC est supérieure à celle des phénoplastes. D'un point de vue commercial, les principaux grades commerciaux chargés d'ABS-PC le sont de fibre de verre. Il paraît difficile de concurrencer ce type de matière, et créer un nouveau marché pour un grade chargé phénoplaste est long et complexe. Finalement, d'un point de vue environnementale, la quasi-inexistence de grade chargé conventionnel (type CaCO<sub>3</sub>, talc, etc.) pose également un problème, les grades d'ABS-PC chargé phénoplastes en fin de vie se retrouveraient en mélange avec des grades non chargés, ce qui pourrait nuire ou significativement modifier leurs propriétés.



## Annexe 2 : Autres traitements chimiques réalisés et résultats

En plus des traitements chimiques vis-à-vis des fonctions hydroxyles présentées en chapitre V, deux types de réactions visant à substituer les hydrogènes des cycles aromatiques (position ortho et para) ont été entreprises : amination et l'hydroxyméthylation.

### 1. Amination par réaction de Mannich

Les amines étant particulièrement réactives vis-à-vis des anhydrides maléiques, une fonctionnalisation basée sur la réaction de Mannich a été réalisée pour introduire ces fonctions sur les phénoplastes (Figure 263) [170]. Ce type de réaction a par exemple été utilisée pour fonctionnaliser des composés ligno-cellulosique [171,172].

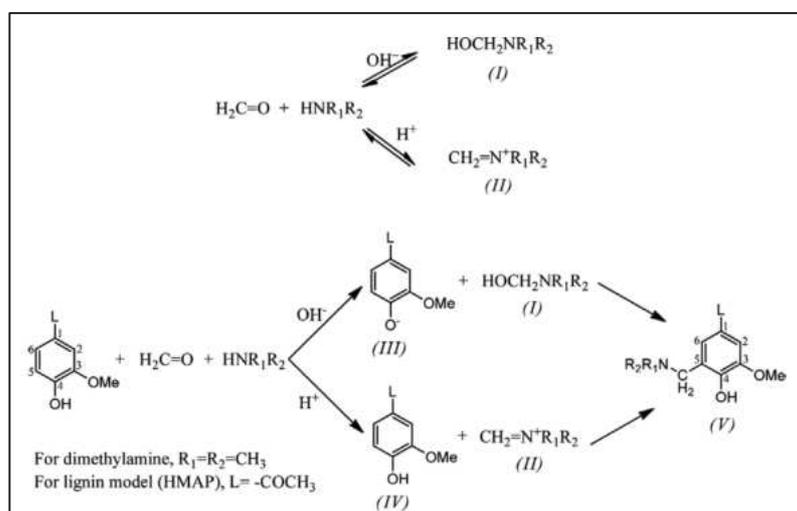


Figure 263 : Illustration de l' amino-méthylation de la lignine (catalyse acide ou basique)

La réaction a été conduite dans l'eau distillée en présence de formaldéhyde de diéthylènetriamine (DETA) (Tableau 43).

<b>Protocole amino-méthylation (NH<sub>2</sub>@PF)</b>			
<b>Réactifs et conditions</b>			
<b>V</b> eau distillée	200 mL	<b>Température solvant</b>	70 °C
<b>M</b> PF	20 g	<b>C</b> formaldéhyde	12,32 mol/L
<b>V</b> formaldéhyde ( <b>0,02 mol</b> )	1,623 mL	<b>V</b> DETA ( <b>0,02 mol</b> )	2,16 mL
<b>Protocole</b>			
1.	Introduction de 1,623 mL de formaldéhyde et 2,16 mL de DETA dans 200 mL d'eau distillée		
2.	Introduction de 20g de phénoplastes		
3.	Chauffage à 70°C à reflux durant 2h		
4.	Filtration büchner		
5.	Double lavage à l'eau distillée		
6.	Séchage à 70°C durant 24h		

Tableau 43 : Protocole d'aminométhylation sur phénoplaste

Les réactifs sont introduits en rapport équimolaire et en excès par rapport à la quantité de sites supposés disponibles à la surface des charges.

Une analyse IRTF a été réalisée sur la charge traitée (Figure 264). Bien que l'augmentation de certaines bandes (1020-1220 cm<sup>-1</sup> pour les liaisons C-N, 3400-3380 cm<sup>-1</sup> pour les liaisons N-H) suggère l'introduction de fonctions amines, l'état de substitution des carbones aromatiques n'est pas modifié après traitement (absorption des différentes bandes entre 720 et 900 cm<sup>-1</sup>). Le greffage n'opère donc pas par substitution d'hydrogène sur les cycles aromatiques.

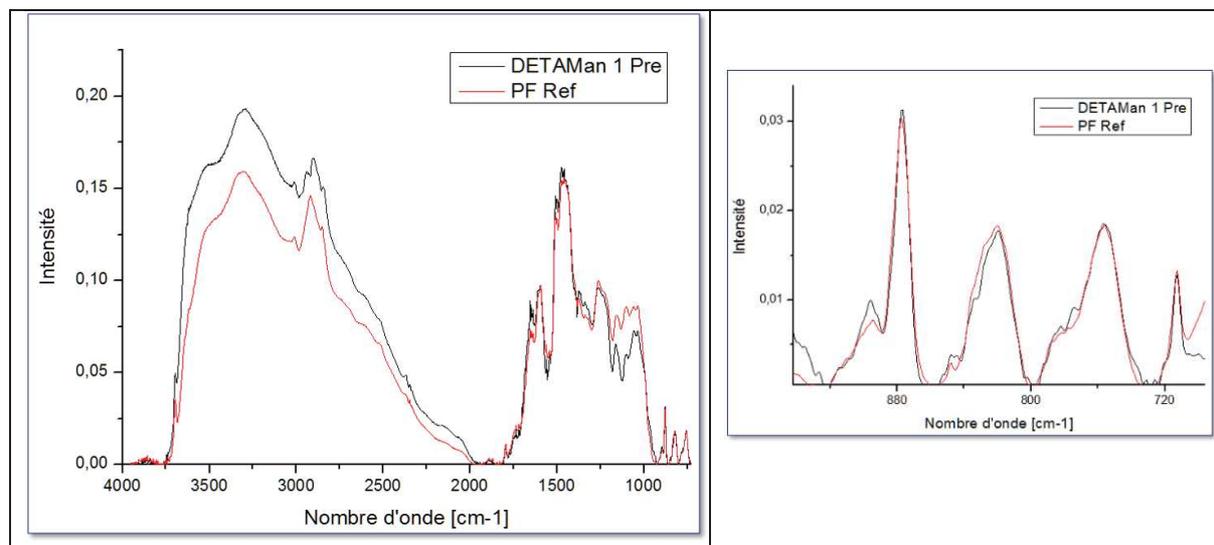


Figure 264 : Spectre IRTF de poudre de phénoplaste traitée par aminométhylation

Des analyses par Py-GC-MS ont été réalisées pour identifier dans les produits de décomposition des poudres traitées les molécules ayant pu appartenir au greffage. A 180°C, on constate que des molécules avec un temps de séjour plus important apparaissent dans le pyrogramme pour la poudre traitée (Figure 265a). A plus haute température, peu de différences sont observées entre poudre traitée et non traitée (Figure 265b, c et d).

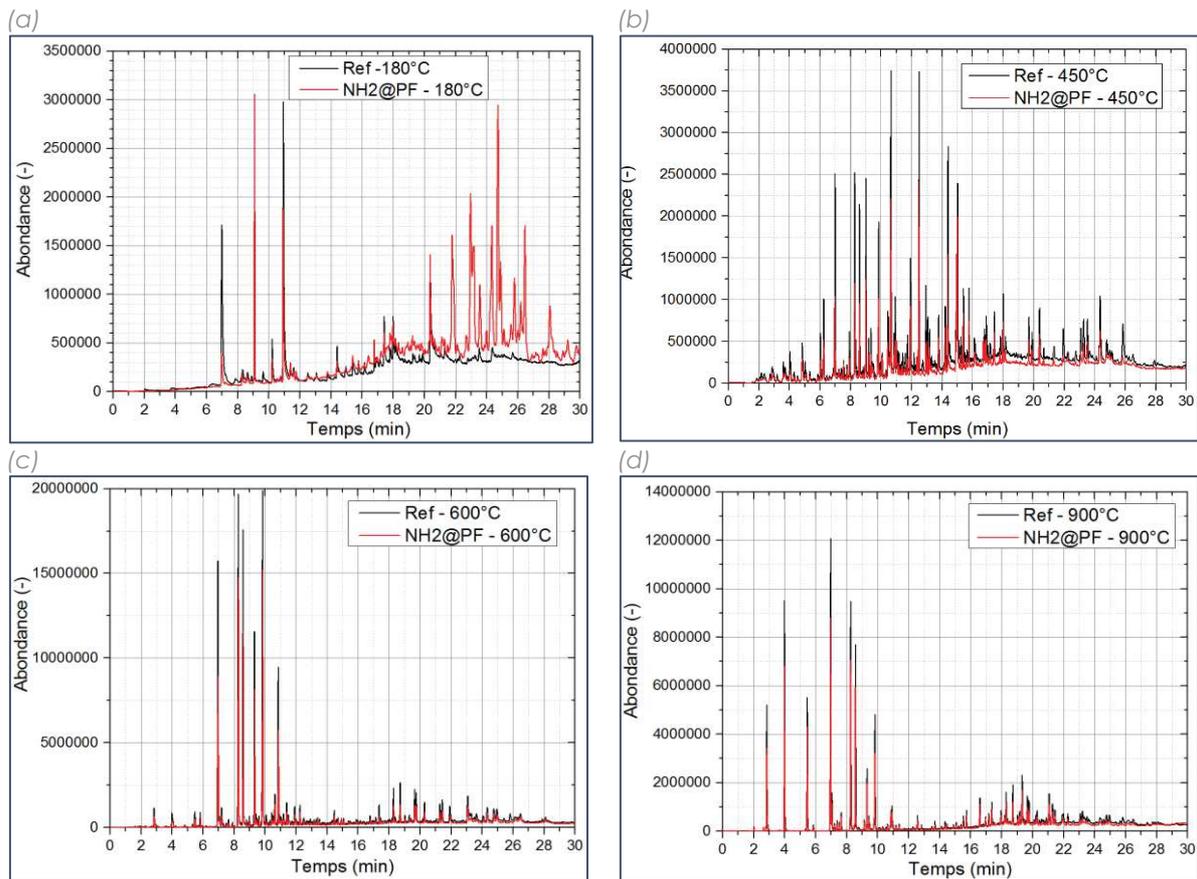


Figure 265 : Pyrogramme de phénoplaste traité par aminométhylation, (a) : 180°C, (b) : 450°C, (c) : 600°C, (d) : 900°C

La complexité des spectres de masse des molécules apparues à 180°C n'a pas permis leur identification stricte. Il s'agit cependant essentiellement de molécules aromatiques azotées. Des modifications de la structure chimique de surface ont donc été induites par le traitement, mais il apparaît difficile par cette technique de les caractériser précisément.

La charge traitée a été introduite dans une matrice polypropylène (20% de charge) pour évaluer l'effet du traitement sur les propriétés mécaniques du composite. 3% de PP-g-MA a été ajouté à la formulation, afin de réaliser un compoundage réactif par imidification des amines avec les anhydrides maléiques. Des éprouvettes ISO 1AB ont été réalisées et testées en traction (Figure 266).

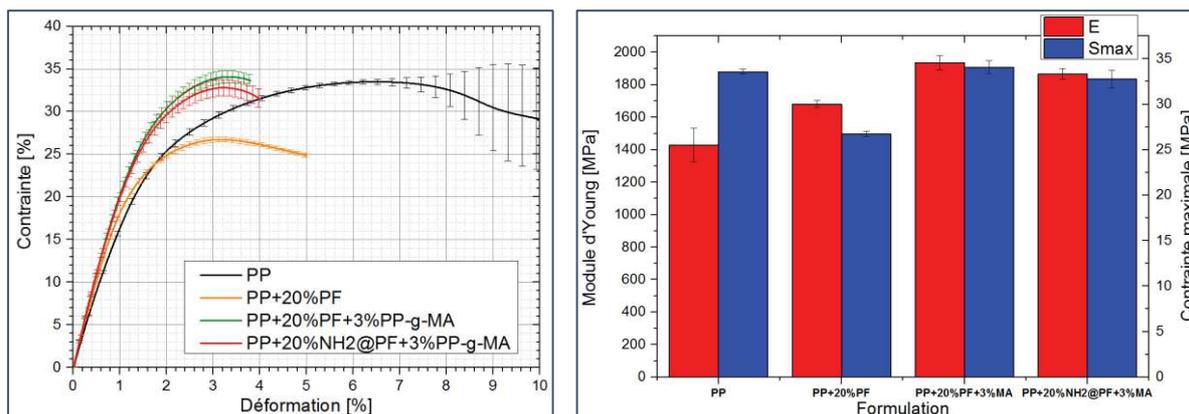


Figure 266 : Courbe de traction (gauche) et propriétés en traction (droite) de composites matrices PP chargés à 20% de phénoplaste traité par amino-méthylation ou non

On constate que l'utilisation de charge traitée en combinaison avec du PP-g-MA conduit à une diminution légère de la contrainte maximale et du module en comparaison avec une charge non traitée et du PP-g-MA. Le traitement ne permet donc pas une augmentation des propriétés mécaniques par amélioration de l'adhésion à l'interface charge/matrice par création de liaisons covalentes type imide. En effet, il apparaît que le greffage n'opère pas par substitution des hydrogènes des cycles aromatiques.

## 2. Augmentation de la réactivité par hydroxyméthylation

Le greffage de groupe hydroxyméthylène sur les carbones aromatiques non substitués a été entrepris afin d'augmenter la réactivité des charges vis-à-vis des anhydrides maléiques issus du PP-g-MA (Figure 267). Cette réaction, dite de Lederer-Manasse, est une réaction de base de la synthèse de résine phénolique. Elle a également été utilisée pour modifier de la lignine [173].

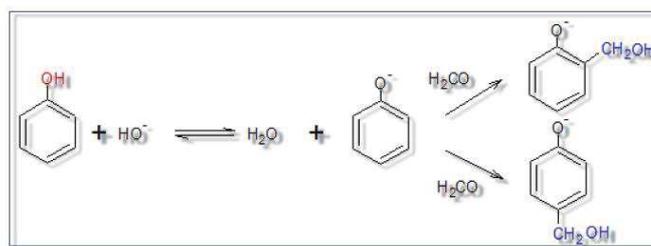


Figure 267 : Illustration de l'hydroxyméthylation d'un phénol

Cette réaction de Lederer-Manasse a été conduite dans une solution aqueuse de formol à 1M (Tableau 44).

<b>Protocole hydroxyméthylation (CH<sub>2</sub>OH@PF)</b>			
<b>Réactifs et conditions</b>			
<b>V</b> solution formol	200 mL	<b>Température solvant</b>	70 °C
<b>M</b> PF	20 g	<b>C</b> formaldéhyde	1 mol/L
<b>V</b> formaldéhyde (37°)	16,232 mL		
<b>Protocole</b>			
1.	Introduction de 20g de phénoplastes dans 200 mL de solution formol 1M		
2.	Ajustement du pH à 10 (NaOH)		
3.	Chauffage à 70°C à reflux durant 2h		
4.	Filtration büchner		
5.	Cinq lavages à l'eau distillée		
6.	Séchage à 70°C durant 24h		

Tableau 44 : Protocole d'hydroxy-méthylation sur phénoplaste

Après traitement, l'analyse par spectroscopie infrarouge montre une augmentation de l'absorption liée aux fonctions hydroxyles, mais pas de différences significatives en termes de substitution des hydrogènes sur les carbones aromatiques (Figure 268). Cela tend à montrer que la réaction n'a pas lieu comme espérée.

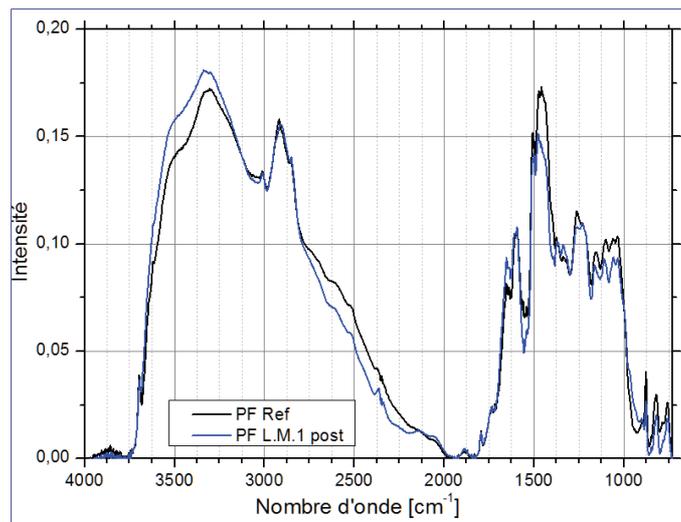


Figure 268 : Spectre infrarouge d'un phénoplaste traité par hydroxyméthylation

En traction, les composites incorporant 20% de charges traitées par hydroxyméthylation ou non (en combinaison avec 3% de PPgMA) ont des propriétés relativement similaires (Figure 269).

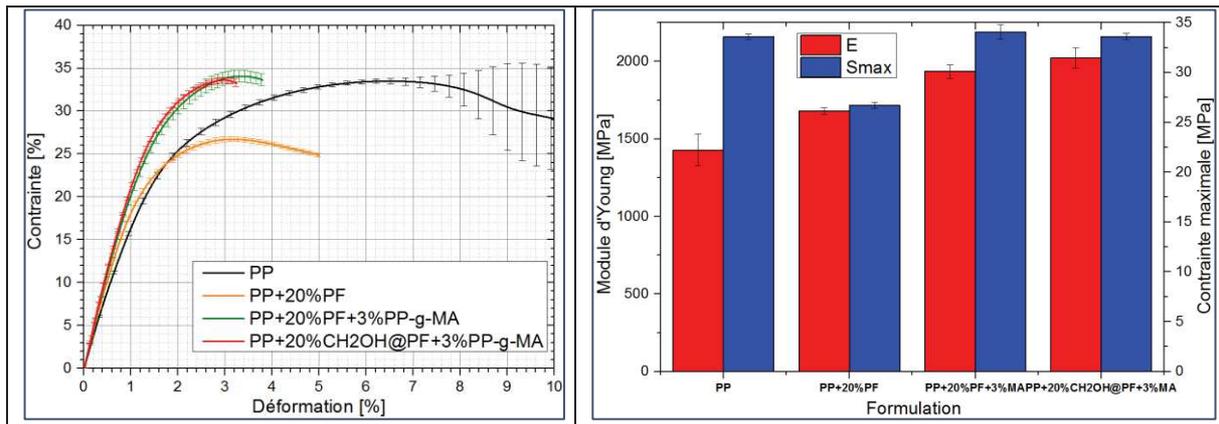


Figure 269 : Courbe de traction (gauche) et propriétés en traction (droite) de composites matrices PP chargés à 20% de phénoplaste traité par hydroxyméthylation ou non

Ainsi, le traitement par hydroxyméthylation des charges ne permet pas d'augmenter significativement leur réactivité vis-à-vis de du PPgMA et d'améliorer les propriétés mécaniques des composites.



## **Stratégies et scénarii de valorisation des phénoplastes au sein de plastiques régénérés**

**Résumé :** Cette thèse, réalisée en partenariat avec deux industriels, a pour objectif de mettre au point une voie de valorisation matière des résines phénoplastes (bakélite) issues de gisement de déchets plastiques. En effet, ce type de résine (thermodurcissable) n'est pour l'instant pas valorisé en fin de vie et finit en enfouissement. Pour répondre aux attentes législatives (directive DEEE, mais aussi VHU dans l'automobile), qui imposent un quota de recyclage (réutilisation et valorisation matière) et de valorisation énergétique minimum pour les déchets en fin de vie, il paraît important de développer des procédés de régénération de ces plastiques ainsi que de trouver des domaines d'application pour leur utilisation en tant que matière première secondaire.

Enedis, dans le cadre du déploiement de ces nouveaux compteurs électriques, collecte les anciens compteurs et équipements installés et cherche une solution de recyclage adaptée. Une partie de ce gisement important de déchets est constituée de plastiques de tous types en mélange, et en particulier de bakélite. Le travail de cette thèse s'est concentré sur le traitement et la régénération de ce gisement.

Dans un premier temps, un schéma de démantèlement et de tri de ce gisement varié a été mis en place. Il est basé sur une étude des matières présentes dans le gisement, en particulier plastiques. La présence d'additifs est également évaluée, en particulier celle de substances contrôlées comme les retardateurs de flamme halogénés, le cadmium, etc. L'objectif était d'optimiser le procédé de séparation des matières en vue d'obtenir des gisements de matières régénérées de pureté suffisante pour le réemploi, tout en limitant la présence d'additifs contrôlés pour respecter les concentrations maximales légales.

Pour valoriser les résines phénoplastes issues de ce gisement, la voie envisagée consiste à réutiliser cette matière sous forme de charges incorporées au sein de matrices thermoplastiques (éventuellement régénérées). Pour ce faire, une étude de la transformation de la bakélite par broyage pour obtenir un produit de granulométrie très fine (micronisation) a été réalisée. La distribution granulométrique, la morphologie et son état physico-chimique de surface ont été évaluées en fonction des paramètres du procédé. Après incorporation à différents taux de charge dans des matrices thermoplastiques, les propriétés mécaniques en quasi-statique et dynamique des composites ont été évaluées. La fonctionnalisation des charges/matrices et l'incorporation d'agents compatibilisants ont permis d'améliorer la cohésion des interfaces. Une modélisation par homogénéisation a été réalisée pour rendre compte de l'influence des différentes variables sur la tenue mécanique des composites.

Le comportement au feu des composites formulés a également été étudié. Du fait de la stabilité thermique élevée de la bakélite et du taux de char important formé lors de sa combustion, il est envisagé d'utiliser les charges phénoplastes comme donneur de carbone dans la formulation d'un système retardateur de flamme intumescent. Des additifs appropriés, comme une source d'acide et un agent gonflant, seront évalués pour la formulation du système.

## **Development of mechanical recycling methods for phenolic resin based thermoset waste**

**Summary:** The main goal of this PhD project, born from a partnership between EMA, APR2 and Enedis, was to develop a material recycling solution for phenolic molding compound (PMC, or Bakelite). Indeed, these types of thermoset material are hardly valorized and end up in landfill, mostly because of the lack of technically and economically viable solutions for recycling.

Phenolic molding compound material are present in large amount in End of Life (EOL) electrical meter waste stream. Therefore, Enedis committed to find a valorisation scheme for these materials. This PhD work is aimed to develop a recycling process for PMC issued from this waste stream.

Firstly, a dismantlement and sorting scheme was designed. It is based on the study of the waste stream material composition – in particular the plastic stream. The presence of regulated substances (such as halogenated flame retardant, etc.) in plastic formulations was assessed. The objective was to optimize the separation process to recover materials with a high degree of purity.

The proposed recycling solution consists in using the PMC as a functional filler in a thermoplastic matrix. To do so, a comminution scheme was developed to reduce the size of the PMC part. The particle size distribution, morphology and surface chemistry of the obtained products were characterized. Quasi-static and dynamic mechanical properties of composite materials incorporating micronized PMC were determined. Various coupling schemes were studied in order to increase the adhesion between filler and matrix. The mechanical behaviour of the composite materials was also modeled using finite element methods.

The fire behaviour of the composite material incorporating PMC filler was also studied. Because of the high thermal stability and high char yield of phenolic molding compound, its potential use as a carbon donor in intumescent flame retardant formulations was finally assessed.