



N° d'ordre NNT : 2023ISAL0109

**THESE de DOCTORAT DE L'INSA LYON,  
membre de l'Université de Lyon**

**Ecole Doctorale N° ED 160  
ELECTRONIQUE, ELECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE (EEA)**

**Spécialité/discipline de doctorat :**  
Electronique, micro et nanoélectronique, optique et laser

Soutenue publiquement le 19/12/2023, par :  
**Caroline GOUMENT**

---

**Caractérisation, mise en forme et recyclage de  
polymères biosourcés pour le développement  
d'un procédé de fabrication plastronique  
respectueux de l'environnement**

---

Devant le jury composé de :

|                     |                            |                          |                    |
|---------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------|
| DUMONT, Pierre      | Professeur des Universités | INSA Lyon                | Président          |
| AVEROUS, Luc        | Professeur des Universités | Université de Strasbourg | Rapporteur         |
| BARRIERE, Thierry   | Professeur des Universités | Université Franche-Comté | Rapporteur         |
| VENET, Cécile       | Docteur                    | Schneider Electric       | Examinatrice       |
| DUGUET, Nicolas     | Maître de Conférences HDR  | Université Lyon 1        | Invité             |
| ALLARD, Bruno       | Professeur des Universités | INSA Lyon                | Directeur de thèse |
| CABRERA, Michel     | Chargé de Recherche        | CNRS, INSA Lyon          | Co-encadrant       |
| CHARMEAU, Jean-Yves | Professeur des Universités | INSA Lyon                | Co-encadrant       |

# TH1045\_GOUMENT Caroline\_Manuscrit

2%  
Similarities



4% Text between quotes  
1% similarities between quotation marks  
2% Language not recognised

Document name: TH1045\_GOUMENT Caroline\_Manuscrit.pdf  
Document ID: 66411a34fddefb4d2fb703692581efbb3d52a8ff  
Original document size: 13.16 MB

Submitter: Mickael Lallart  
Submission date: 10/11/2023  
Upload type: interface  
analysis end date: 10/11/2023

Number of words: 86,562  
Number of characters: 608,173

Location of similarities in the document:



## Main sources detected

| No. | Description  | Similarities | Locations | Additional information            |
|-----|--|--------------|-----------|-----------------------------------|
| 1   | <b>hal.science</b><br><a href="https://hal.science/hal-04069897v1/preview/In_Mold_Electronics_on_Poly(lactic_acid)_CGoument_et_al...">https://hal.science/hal-04069897v1/preview/In Mold Electronics on Poly(lactic acid)_CGoument et al...</a><br>8 similar sources | < 1%         |           | Identical words: < 1% (430 words) |
| 2   | <b>doi.org</b>   In-Mold Electronics on Poly(Lactic Acid): towards a more sustainable mass...<br><a href="https://doi.org/10.1007/s00170-023-10878-4">https://doi.org/10.1007/s00170-023-10878-4</a><br>8 similar sources  | < 1%         |           | Identical words: < 1% (286 words) |
| 3   | <b>Thesis-Xavier-Lacabra.pdf</b>   Thesis-Xavier-Lacabra #d6647c<br>The document is from my document database  | < 1%         |           | Identical words: < 1% (178 words) |
| 4   | <b>TH0929_Linh_Nguyen_Manuscrit.pdf</b>   TH0929_Linh_Nguyen_Manuscrit #b99c7b<br>The document is from my document database<br>2 similar sources   | < 1%         |           | Identical words: < 1% (199 words) |
| 5   | <b>Document from another user</b> #4bb097<br>The document is from another group  | < 1%         |           | Identical words: < 1% (136 words) |

## Sources with incidental similarities

| No. | Description   | Similarities | Locations | Additional information           |
|-----|---|--------------|-----------|----------------------------------|
| 1   | <b>main.pdf</b>   main.pdf #1bd116<br>The document is from my group   | < 1%         |           | Identical words: < 1% (27 words) |
| 2   | <b>Document from another user</b> #5ecd8c<br>The document is from another group   | < 1%         |           | Identical words: < 1% (36 words) |
| 3   | <b>tel.archives-ouvertes.fr</b>   Étude et réalisation de circuits imprimés sur substrats p...<br><a href="https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01280884/file/TH2015ChevalKevin.pdf">https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01280884/file/TH2015ChevalKevin.pdf</a> | < 1%         |           | Identical words: < 1% (29 words) |
| 4   | <b>tel.archives-ouvertes.fr</b>   Technologie aérosol appliquée à l'intégration 3D et aux c...<br><a href="https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02492936/file/2019LIM00113.pdf">https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02492936/file/2019LIM00113.pdf</a>           | < 1%         |           | Identical words: < 1% (33 words) |
| 5   | <b>www.mdpi.com</b>   Sustainability   Free Full-Text   Dismantling of Printed Circuit Bo...<br><a href="https://www.mdpi.com/2071-1050/13/18/10357">https://www.mdpi.com/2071-1050/13/18/10357</a>   | < 1%         |           | Identical words: < 1% (36 words) |

## Referenced sources (without similarities detected) These sources were cited in the paper without finding any similarities.

- <https://weloop.org/fr/eco-conception/>
- <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine>
- <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is>
- <https://www.tainstruments.com/>
- <https://cel.hal.science/cel-01522165>

## Département FEDORA – INSA Lyon – Ecoles Doctorales

| SIGLE               | ECOLE DOCTORALE  | NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE  |
|---------------------|--|--|
| ED 206<br>CHIMIE    | <b>CHIMIE DE LYON</b><br><a href="https://www.edchimie-lyon.fr">https://www.edchimie-lyon.fr</a><br>Sec. : Renée EL MELHEM<br>Bât. Blaise PASCAL, 3e étage<br><a href="mailto:secretariat@edchimie-lyon.fr">secretariat@edchimie-lyon.fr</a>   | <b>M. Stéphane DANIELE</b><br>C2P2-CPE LYON-UMR 5265<br>Bâtiment F308, BP 2077<br>43 Boulevard du 11 novembre 1918<br>69616 Villeurbanne<br><a href="mailto:directeur@edchimie-lyon.fr">directeur@edchimie-lyon.fr</a>   |
| ED 341<br>E2M2      | <b>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME, MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</b><br><a href="http://e2m2.universite-lyon.fr">http://e2m2.universite-lyon.fr</a><br>Sec. : Bénédicte LANZA<br>Bât. Atrium, UCB Lyon 1<br>Tél : 04.72.44.83.62<br><a href="mailto:secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr">secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr</a>      | <b>Mme Sandrine CHARLES</b><br>Université Claude Bernard Lyon 1<br>UFR Biosciences<br>Bâtiment Mendel<br>43, boulevard du 11 Novembre 1918<br>69622 Villeurbanne CEDEX<br><a href="mailto:e2m2.codir@listes.univ-lyon1.fr">e2m2.codir@listes.univ-lyon1.fr</a>   |
| ED 205<br>EDISS     | <b>INTERDISCIPLINAIRE SCIENCES-SANTÉ</b><br><a href="http://ediss.universite-lyon.fr">http://ediss.universite-lyon.fr</a><br>Sec. : Bénédicte LANZA<br>Bât. Atrium, UCB Lyon 1<br>Tél : 04.72.44.83.62<br><a href="mailto:secretariat.ediss@univ-lyon1.fr">secretariat.ediss@univ-lyon1.fr</a>                   | <b>Mme Sylvie RICARD-BLUM</b><br>Laboratoire ICBMS - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1<br>Bâtiment Raulin - 2ème étage Nord<br>43 Boulevard du 11 novembre 1918<br>69622 Villeurbanne Cedex<br>Tél : +33(0)4 72 44 82 32<br><a href="mailto:sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr">sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr</a> |
| ED 34<br>EDML       | <b>MATÉRIAUX DE LYON</b><br><a href="http://ed34.universite-lyon.fr">http://ed34.universite-lyon.fr</a><br>Sec. : Yann DE ORDENANA<br>Tél : 04.72.18.62.44<br><a href="mailto:yann.de-ordenana@ec-lyon.fr">yann.de-ordenana@ec-lyon.fr</a>   | <b>M. Stéphane BENAYOUN</b><br>Ecole Centrale de Lyon<br>Laboratoire LTDS<br>36 avenue Guy de Collongue<br>69134 Ecully CEDEX<br>Tél : 04.72.18.64.37<br><a href="mailto:stephane.benayoun@ec-lyon.fr">stephane.benayoun@ec-lyon.fr</a>  |
| ED 160<br>EEA       | <b>ÉLECTRONIQUE, ÉLECTROTECHNIQUE, AUTOMATIQUE</b><br><a href="https://edeea.universite-lyon.fr">https://edeea.universite-lyon.fr</a><br>Sec. : Philomène TRECOURT<br>Bâtiment Direction INSA Lyon<br>Tél : 04.72.43.71.70<br><a href="mailto:secretariat.edeea@insa-lyon.fr">secretariat.edeea@insa-lyon.fr</a> | <b>M. Philippe DELACHARTRE</b><br>INSA LYON<br>Laboratoire CREATIS<br>Bâtiment Blaise Pascal<br>7 avenue Jean Capelle<br>69621 Villeurbanne CEDEX<br>Tél : 04.72.43.88.63<br><a href="mailto:philippe.delachartre@insa-lyon.fr">philippe.delachartre@insa-lyon.fr</a>  |
| ED 512<br>INFOMATHS | <b>INFORMATIQUE ET MATHÉMATIQUES</b><br><a href="http://edinfomaths.universite-lyon.fr">http://edinfomaths.universite-lyon.fr</a><br>Sec. : Renée EL MELHEM<br>Bât. Blaise PASCAL, 3e étage<br>Tél : 04.72.43.80.46<br><a href="mailto:infomaths@univ-lyon1.fr">infomaths@univ-lyon1.fr</a>                      | <b>M. Hamamache KHEDDOUCI</b><br>Université Claude Bernard Lyon 1<br>Bât. Nautibus<br>43, Boulevard du 11 novembre 1918<br>69 622 Villeurbanne Cedex France<br>Tél : 04.72.44.83.69<br><a href="mailto:direction.infomaths@listes.univ-lyon1.fr">direction.infomaths@listes.univ-lyon1.fr</a>                      |
| ED 162<br>MEGA      | <b>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE, GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</b><br><a href="http://edmega.universite-lyon.fr">http://edmega.universite-lyon.fr</a><br>Sec. : Philomène TRECOURT<br>Tél : 04.72.43.71.70<br>Bâtiment Direction INSA Lyon<br><a href="mailto:mega@insa-lyon.fr">mega@insa-lyon.fr</a>                       | <b>M. Jocelyn BONJOUR</b><br>INSA Lyon<br>Laboratoire CETHIL<br>Bâtiment Sadi-Carnot<br>9, rue de la Physique<br>69621 Villeurbanne CEDEX<br><a href="mailto:jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr">jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr</a>  |
| ED 483<br>ScSo      | <b>ScSo*</b><br><a href="https://edsciencessociales.universite-lyon.fr">https://edsciencessociales.universite-lyon.fr</a><br>Sec. : Mélina FAVETON<br>Tél : 04.78.69.77.79<br><a href="mailto:melina.faveton@univ-lyon2.fr">melina.faveton@univ-lyon2.fr</a>   | <b>M. Bruno MILLY (INSA : J.Y. TOUSSAINT)</b><br>Univ. Lyon 2 Campus Berges du Rhône<br>18, quai Claude Bernard<br>69365 LYON CEDEX 07<br>Bureau BEL 319<br><a href="mailto:bruno.milly@univ-lyon2.fr">bruno.milly@univ-lyon2.fr</a>   |

\*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie



# Remerciements

Je remercie Monsieur Luc AVEROUS, Professeur à l'Université de Strasbourg, et Monsieur Thierry BARRIERE, Professeur à l'Université Franche-Comté, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être rapporteurs.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Pierre DUMONT, Professeur à l'INSA Lyon, à Madame Cécile VENET, Docteur chez Schneider Electric, et à Monsieur Nicolas DUGUET, Maître de conférences à l'Université Lyon 1, pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse et pour les discussions enrichissantes qui en ont découlé.

Ce projet de thèse s'est déroulé de novembre 2020 à décembre 2023 à Villeurbanne au sein du laboratoire Ampère de l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Lyon, et en collaboration avec le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP). Je remercie la région Auvergne-Rhône-Alpes (AURA) qui a financé cette thèse dans le cadre du projet de région BioAntenna (*Antenne pour IoT sur polymère biodégradable pour le stockage et la récupération d'énergie*), du Pack Ambition Recherche 2020, convention n°20 00955101-22464.

Je souhaite remercier mon directeur de thèse, Monsieur Bruno ALLARD, Professeur à l'INSA Lyon, et mes encadrants, Monsieur Michel CABRERA, Chargé de Recherche C.N.R.S., et Monsieur Jean-Yves CHARMEAU, Professeur à l'INSA Lyon, pour leur accueil, leur accompagnement scientifique et technique, et leurs conseils tout au long de ma thèse.

Mes remerciements vont ensuite à toutes les personnes des laboratoires Ampère et IMP de l'INSA Lyon et de l'Université Lyon 1 qui m'ont accueilli et qui ont contribué à l'avancement de mes travaux de thèse. En particulier : Monsieur Tony GERGES et Madame Hayet LAKHDAR, pour leur accueil chaleureux, leur bienveillance et leur aide scientifique et technique tout au long de ma thèse ; Monsieur Murat ARLI, pour son savoir-faire précieux avec les machines d'injection sur le site de plasturgie à Oyonnax ; Madame Agnès CREPET et Monsieur Marius OTTO, pour leur savoir-faire technique et scientifique en analyses chimiques SEC et GC ; Madame Fernande DA CRUZ-BOISSON pour son aide et son apport de connaissances scientifiques en RMN ; Monsieur Hugo HELBLING pour ses conseils et son apport de connaissances dans le domaine de l'analyse de cycle de vie ; Monsieur Valernst GILMUS, pour son aide précieuse sur la partie conception et design des circuits électroniques de ce travail ; et Monsieur Raphaël BRUNEL pour son support technique pour les caractérisations mécaniques et thermomécaniques.

Merci également au Centre de RMN des Polymères de l'Institut de Chimie de Lyon pour l'assistance technique et l'accès aux infrastructures de RMN.

J'adresse aussi mes remerciements à tous mes collègues dans les différents bâtiments du laboratoire Ampère, et plus particulièrement au bâtiment Léonard de Vinci, pour leur accueil chaleureux (et en période de COVID), pour leur bienveillance et pour tous les moments de partage, de convivialité et de rigolade lors des pauses méridiennes, des pauses café et des journées du laboratoire. Merci à tous les permanents, les doctorants et les post-doctorants pour l'atmosphère conviviale que vous avez contribué à créer.

Et enfin, un dernier grand merci à mes ami.es et à ma famille pour leur soutien sans faille au cours de ces trois années de thèse, pour leur présence dans les périodes difficiles, et pour avoir su me changer les idées quand c'était nécessaire.

# Résumé

Dans la très grande majorité des cas, les objets électroniques de la vie quotidienne ont une enveloppe plastique à base de matériaux polymères issus de la pétrochimie. Remplacer les matériaux issus de la pétrochimie par des matériaux plus respectueux de l'environnement est aujourd'hui une transition nécessaire. La plastronique 3D est un domaine émergent permettant de dépasser certaines limites de l'électronique traditionnelle, notamment parce qu'elle oblige à redéfinir les supports polymères. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet BIOANTENNA du Pack Ambition Recherche de la Région AURA, dont le but est la fabrication d'un dispositif électronique innovant du point de vue des matériaux supports utilisés et des fonctionnalités du circuit électronique. Dans cette thèse, nous étudions un procédé de fabrication de masse de dispositifs électroniques appelé In-Mold Electronics (IME). Celui-ci comporte trois étapes principales : sérigraphie, thermoformage et surmoulage par injection. Dans l'état de l'art, le polymère de référence en IME est le PolyCarbonate (PC). Notre objectif sera de remplacer le PC par un matériau plus écologique : l'acide PolyLactique (PLA). Ce polymère fait depuis une dizaine d'années l'objet de nombreuses études afin de l'utiliser comme alternative aux polymères techniques issus de la pétrochimie. Le PLA est le polymère biosourcé le plus utilisé aujourd'hui. Il est également biodégradable en compost industriel, ce qui pourrait permettre d'apporter une réponse à la fin de vie des produits et ainsi envisager son utilisation en économie circulaire.

Cette thèse comprend deux grandes parties.

Tout d'abord, un état de l'art sur la plastronique comparée à l'électronique conventionnelle permet d'introduire le procédé d'intérêt sélectionné dans ce travail, l'IME. Les différents matériaux et substrats utilisés en IME sont également présentés en résumant leurs propriétés et leurs domaines principaux d'application. Plusieurs travaux expérimentaux sont ensuite détaillés selon deux axes, les polymères et les matériaux pour l'électronique, dans lesquels sont récapitulées toutes les analyses et leurs résultats avec une discussion finale quant aux choix des paramètres pour l'IME sur PLA. Enfin, l'implémentation des choix et l'optimisation des paramètres pour l'IME tout PLA sont détaillées avec la présentation d'un démonstrateur. Pour les fonctionnalités du circuit électronique, les premiers essais de fabrication de condensateurs et d'antennes en IME avec PC et PLA sont présentés en vue de la fabrication d'un circuit électronique de récupération et de stockage de l'énergie.

Dans la seconde grande partie, un état de l'art permet d'introduire les méthodes de valorisation et recyclage des objets électroniques couramment rencontrés aujourd'hui. Des travaux expérimentaux visant le démantèlement de nos dispositifs plastroniques IME en PLA sont ensuite détaillés. La capacité de recyclage du PLA est un avantage pour ouvrir la voie à une économie circulaire autour de l'IME, à l'heure où le démantèlement des dispositifs électroniques conventionnels est une problématique majeure. A notre connaissance, le recyclage de dispositifs plastroniques par voie chimique n'est pas décrit dans la littérature. Aussi, une contribution de ces travaux est notamment de proposer un procédé nouveau de démantèlement en vue du recyclage. Les choix du démantèlement sont introduits avec une étude comparative de différents solvants sélectifs pour dissoudre la structure PLA. Deux réactions (alcoololyse et hydrolyse) sont comparées pour le recyclage chimique du PLA de manière à déterminer la méthode la plus efficace du point de vue des paramètres de la dépolymérisation (température, temps, quantité de matière, etc).

**Mots clés :** *Acide PolyLactique, Plastronique 3D, In-Mold Electronics, PolyCarbonate, Démantèlement, Recyclage Chimique, Polymère Biosourcé*

# Abstract

In the majority of cases, electronic objects in our everyday life have a plastic casing made of petrochemical polymer materials. Today, replacing the petrochemical-based materials with more environmentally-friendly ones is a necessary transition. 3D plastronics is an emerging field of research that can overcome some of the limitations of conventional electronics, particularly as it requires to redefine the polymer substrates. This PhD is part of the BIOANTENNA project of the AURA Region's Ambition Research Pack, whose goal is to manufacture an innovative electronic device in terms of the materials used and the functionalities of the electronic circuit. In this thesis, we study a mass production process for electronic devices called In-Mold Electronics (IME). It comprises three main stages: screen printing, thermoforming and injection molding. In the state of the art, the reference polymer in IME is PolyCarbonate (PC). Our goal is to replace PC with a more environmentally-friendly material: Poly(Lactic Acid) (PLA). Over the last ten years, this polymer has been the subject of numerous studies in order to use it as an alternative to petrochemical-based engineering polymers. PLA is the most widely used biosourced polymer today. It is also biodegradable in industrial composting, which could provide a solution for end-of-life products and make it suitable for use in the circular economy.

This manuscript is divided in two main parts.

First, a state-of-the-art on plastronics compared to conventional electronics introduces the process of interest in this work, IME. The materials and substrates used in IME are also presented with a summary of their properties and main areas of application. The experimental work is then detailed along two axes, the polymers and the materials for electronics, in which all the analyses and results are summarized with a final discussion concerning the parameter choices for IME on PLA. Finally, the implementation of choices and the parameter optimization for all-PLA IME are detailed with the presentation of a demonstrator. With regards to the electronic circuit functionalities, the first tests were performed to manufacture capacitors and antennas in IME with PC and PLA, with the intention of conceiving an electronic circuit for energy recovery and storage.

In the second main part, a state-of-the-art introduces the valorization and recycling methods of today's most common electronic devices. Experimental work regarding the dismantling of our plastronic devices made by IME in PLA is then detailed. PLA's recyclability is an advantage to pave the way for a circular economy around IME, at the time when the dismantling of conventional electronic devices is a major issue. To our knowledge, the recycling of plastronic devices by chemical means is not described in the literature. Furthermore, a contribution of this work is a proposal for a new dismantling process to then enable recycling. The dismantling choices are introduced with a comparative study of various selective solvents to dissolve the PLA structure. Two chemical reactions (alcoholysis and hydrolysis) are compared for the chemical recycling of PLA in order to determine the most efficient method in terms of depolymerization parameters (temperature, time, material amount, etc).

**Key Words :** *PolyLactic Acid, 3D Plastronics, In-Mold Electronics, PolyCarbonate, Dismantling, Chemical Recycling, Biosourced Polymer*

# Table des matières

|   |     |
|---|-----|
| Résumé .....  | I   |
| Abstract .....  | II  |
| Table des matières.....   | III |
| Table des Figures .....   | VII |
| Liste des Tableaux.....   | XII |
| Liste des abréviations .....  | XIV |
| Glossaire .....   | XV  |
| Publications des travaux.....   | XVI |
| Introduction.....   | 1   |
| PARTIE A. ETUDE DES MATERIAUX POUR LE PROCÉDE IN-MOLD ELECTRONICS .....   | 6   |
| CHAPITRE I. ETAT DE L'ART.....  | 7   |
| I. La plastronique .....  | 7   |
| 1. L'électronique imprimée .....  | 7   |
| 2. Comparaison avec l'électronique conventionnelle .....                  | 11  |
| 3. La plastronique 3D.....  | 11  |
| II. L'In-Mold Electronics (IME) .....                                     | 14  |
| 1. Principe général.....  | 14  |
| 2. Procédés de mise en forme des polymères thermoplastiques .....         | 15  |
| 3. Le circuit électronique .....  | 19  |
| 4. L'importance des paramètres des procédés et de leur optimisation ..... | 20  |
| III. Les matériaux pour l'IME.....  | 22  |
| 1. Le PolyCarbonate (PC) .....  | 22  |
| 2. L'acide PolyLactique (PLA).....  | 23  |
| 3. Comparaison des propriétés du FR-4, du PC et du PLA.....               | 26  |
| IV. Conclusion du chapitre .....  | 27  |
| CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX.....              | 29  |
| I. Les matériaux commerciaux étudiés.....                                 | 29  |
| 1. Les polymères .....  | 29  |
| 2. La mise en forme des substrats .....                                   | 29  |
| 3. Les encres et colles pour l'électronique imprimée .....                | 32  |
| II. Conditions opératoires .....  | 34  |
| 1. Caractérisation physico-chimique .....                                 | 34  |
| 2. Caractérisation thermique.....   | 35  |
| 3. Caractérisation surfacique.....  | 35  |
| 4. Caractérisation mécanique.....   | 36  |
| 5. Caractérisation électrique .....                                       | 37  |

|  |   |    |
|--|---|----|
| III.   | Caractérisation expérimentale des polymères.....  | 39 |
| 1.   | Vérification de la nature chimique des PLA.....   | 39 |
| 2.   | Caractérisation thermique.....  | 41 |
| 3.   | Etude de la cristallinité des PLA.....  | 43 |
| 4.   | Caractérisation mécanique.....  | 45 |
| 5.   | Caractérisation surfacique.....   | 47 |
| 6.   | Discussion et conclusion.....   | 49 |
| IV.  | Caractérisation expérimentale des encres et colles.....   | 49 |
| 1.   | Etude thermique de l'encre ME603 .....  | 49 |
| 2.   | Résistivité de l'encre ME603 sur PC et sur PLA .....  | 51 |
| 3.   | Propriétés d'adhésion de l'encre et des colles.....   | 55 |
| 4.   | Discussion et conclusion.....   | 59 |
| V.   | Conclusion du chapitre .....  | 59 |
| CHAPITRE III. FABRICATION DE DISPOSITIFS ELECTRONIQUES PAR IN-MOLD ELECTRONICS SUR ACIDE POLYLACTIQUE..... |   | 61 |
| I.   | Outils et machines de fabrication et mise en forme .....  | 61 |
| 1.   | La sérigraphie .....  | 61 |
| 2.   | Le thermoformage.....   | 62 |
| 3.   | Le surmoulage par injection .....   | 64 |
| II.  | Observations et optimisation des procédés.....  | 65 |
| 1.   | Comportement rhéologique en sérigraphie.....  | 65 |
| 2.   | Simulation du procédé de thermoformage.....   | 67 |
| 3.   | Mesures de résistance avant et après thermoformage .....  | 69 |
| 4.   | Surmoulage par injection du circuit électronique .....  | 73 |
| III.   | Preuve de concept pour un circuit électronique simple .....   | 75 |
| 1.   | Preuve de concept avec le PLA.....  | 75 |
| 2.   | Comparaison avec le PC.....   | 76 |
| IV.  | Développement préliminaire d'un dispositif électronique pour capter l'énergie électromagnétique ambiante..... | 76 |
| 1.   | Fonctionnalité du circuit électronique envisagée pour l'IME sur PLA.....                                      | 76 |
| 2.   | Fonction de stockage de l'énergie.....  | 77 |
| 3.   | Développement d'antennes IME en PLA.....  | 79 |
| V.   | Discussion et conclusion du chapitre .....  | 80 |
| Conclusion générale de la partie A.....  |   | 82 |
| PARTIE B. DEMANTELEMENT DE DISPOSITIFS IME EN PLA .....  |   | 84 |
| CHAPITRE IV. ETAT DE L'ART.....  |   | 85 |
| I.   | Quelques notions d'importance.....  | 85 |
| 1.   | Déchets en fin de vie et chiffres clés .....  | 85 |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
| 2.           | L'économie circulaire.....   | 86  |
| 3.           | L'éco-conception .....   | 87  |
| 4.           | La valorisation et le recyclage des déchets .....                    | 88  |
| II.          | Valorisation des déchets électroniques (DEEE) et polymères.....      | 89  |
| 1.           | Méthodes de valorisation des déchets.....                            | 90  |
| 2.           | Méthodes de recyclage des DEEE.....                                  | 90  |
| 3.           | Méthodes de recyclage des déchets polymères .....                    | 95  |
| 4.           | Bilan des méthodes de recyclage .....                                | 100 |
| III.         | Démantèlement et recyclage de dispositifs plastiques en PLA .....    | 101 |
| 1.           | Le recyclage du PLA .....  | 101 |
| 2.           | Analyse de cycle de vie : cas du recyclage du PLA.....               | 106 |
| 3.           | Conclusion de l'étude et présentation des choix .....                | 108 |
| IV.          | Conclusion du chapitre .....   | 110 |
| CHAPITRE V.  | DECONSTRUCTION PAR DISSOLUTION DU PLA .....                          | 112 |
| I.           | Matériaux et solvants commerciaux .....                              | 112 |
| 1.           | Les matériaux des dispositifs IME.....                               | 112 |
| 2.           | Les solvants commerciaux pour la dissolution sélective .....         | 112 |
| II.          | Protocole expérimental .....   | 113 |
| 1.           | Description du montage .....   | 114 |
| 2.           | Equipements de laboratoire .....                                     | 115 |
| 3.           | Préparation des échantillons et paramètres d'analyse.....            | 116 |
| III.         | Résultats expérimentaux.....   | 118 |
| 1.           | Détermination du rapport massique optimal PLA:solvant.....           | 118 |
| 2.           | Dissolution sélective de la matrice PLA .....                        | 119 |
| 3.           | Analyses du filtrat.....   | 120 |
| 4.           | Sélection d'une famille de solvants en vue du recyclage du PLA ..... | 130 |
| IV.          | Preuve de concept.....   | 131 |
| V.           | Conclusion du chapitre .....   | 133 |
| CHAPITRE VI. | RECYCLAGE CHIMIQUE DU PLA .....                                      | 135 |
| I.           | Protocoles expérimentaux.....  | 135 |
| 1.           | Les réactifs .....   | 135 |
| 2.           | Montage réactionnel .....  | 137 |
| 3.           | Analyses des produits de réaction.....                               | 138 |
| II.          | Les réactions de recyclage chimique .....                            | 139 |
| 1.           | L'alcoolyse du PLA .....   | 139 |
| 2.           | L'hydrolyse du PLA.....  | 143 |
| III.         | Récupération et recyclage des matériaux du circuit électronique..... | 149 |
| IV.          | Conclusion du chapitre .....   | 149 |

|  |        |
|--|--------|
| Conclusion générale de la partie B .....   | 151    |
| Perspectives.....  | 153    |
| Références bibliographiques .....  | 155    |
| Annexes .....  | I      |
| Annexe 1 – Notions et principes des méthodes de caractérisations des matériaux .....   | I      |
| Annexe 2 - Essais Vicat et HDT .....   | VIII   |
| Annexe 3 – Essais mécaniques de traction.....  | XI     |
| Annexe 4 - Propriétés des encres sur PLA3 et PLA4.....   | XII    |
| Annexe 5 – Observation du phénomène de délavage des encres de décoration en injection.....                                     | XV     |
| Annexe 6 – Développement d’un moule de forme 3D complexe .....   | XVII   |
| Annexe 7 – Les encres diélectriques pour la fabrication de condensateur.....   | XVIII  |
| Annexe 8 – Méthodes de valorisation thermique des déchets.....   | XX     |
| Annexe 9 – Généralités sur le compostage industriel et le compostage domestique .....  | XXII   |
| Annexe 10 – Principes des méthodes d’analyses chimiques.....   | XXIV   |
| Annexe 11 – Spectre RMN <sup>13</sup> C du 2-éthylhexyle L-lactate .....   | XXVII  |
| Annexe 12 – Résultats GC-FID pour l’alcoololyse du PLA.....  | XXVIII |
| Annexe 13 – Comparaison des impacts environnementaux associés au procédé d’IME sur PLA et sur PC –<br>étude préliminaire ..... | XXIX   |

# Table des Figures

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure 0.1</b> Exemple de dispositif plastronique, assemblage d'un substrat plastique 3D avec un circuit électronique en surface [3].                 | 2  |
| <b>Figure 0.2</b> Comparaison entre un dispositif en électronique conventionnelle et le même dispositif réalisé en IME, d'après TactoTek.                | 2  |
| <b>Figure 0.3</b> Schéma de principe du procédé IME. (a) sérigraphie et collage des CMS, (b) thermoformage, (c) surmoulage par injection.                | 3  |
| <b>Figure I.1</b> Classification des technologies d'impression en électronique imprimée, traduite et adaptée de [9].                                     | 8  |
| <b>Figure I.2</b> Principe du recuit de l'encre conductrice, traduit et adapté de [18].  | 9  |
| <b>Figure I.3</b> Caractérisation par SEM de la microstructure de l'encre ME603 [19].  | 10 |
| <b>Figure I.4</b> Pyramide des polymères thermoplastiques, adaptée de [23].  | 13 |
| <b>Figure I.5</b> Etapes du procédé IME du point de vue de la mise en forme des polymères.   | 15 |
| <b>Figure I.6</b> Ligne d'extrusion pour les semi-produits [44].   | 16 |
| <b>Figure I.7</b> Schéma du procédé de thermoformage sous vide [46].   | 17 |
| <b>Figure I.8</b> Evolution du module d'Young (en Pa) de deux polymères (polystyrène et polyamide) en fonction de la température (en °C), issue de [47]. | 18 |
| <b>Figure I.9</b> Schéma de mise en forme d'une pièce par injection d'un polymère thermoplastique : (a) moulage [13], (b) surmoulage [48].               | 19 |
| <b>Figure I.10</b> Machine de sérigraphie en fonctionnement pour l'impression d'un motif à l'aide d'un écran et d'une racle [49].                        | 20 |
| <b>Figure I.11</b> Exemple de déformation d'un sous-ensemble électronique surmoulé : déformation (a) grande et (b) faible [48].                          | 21 |
| <b>Figure I.12</b> Réaction chimique principale de la synthèse du PC.  | 22 |
| <b>Figure I.13</b> Films de polycarbonate thermoformés à différentes températures de travail, issue de [59].   | 23 |
| <b>Figure I.14</b> Principe schématique de la production de PLA à partir de la capture du CO <sub>2</sub> par les plantes [67].                          | 24 |
| <b>Figure I.15</b> (a) Structure moléculaire du PLA, (b) stéréoisomères d'acide lactique.  | 24 |
| <b>Figure II.1</b> (a) Installation d'extrusion à l'IMP Oyonnax, (b) extrudeuse A en fonctionnement pour la fabrication de film PLA1.                    | 30 |
| <b>Figure II.2</b> Imprimante 3D Ultimaker S5 au laboratoire (a), impression à plat d'un film de PLA4 (b).   | 31 |
| <b>Figure II.3</b> Machines pour le séchage des encres et colles en électronique imprimée. (a) Etuve, (b) recuit photonique.                             | 34 |
| <b>Figure II.4</b> Dimensions caractéristiques des éprouvettes de traction, issues de la norme ISO 527-3.  | 36 |
| <b>Figure II.5</b> Schéma d'une éprouvette entaillée pour un essai de choc Charpy.   | 37 |
| <b>Figure II.6</b> (a) Principe de la mesure 4 pointes, (b) vue de différents profils possibles de section de lignes.                                    | 38 |
| <b>Figure II.7</b> Spectres infrarouge des trois grades de PLA considérés pour les substrats en IME.   | 40 |
| <b>Figure II.8</b> Spectre Raman des trois grades de PLA considérés pour les substrats en IME.   | 41 |
| <b>Figure II.9</b> Courbes DSC pour le second cycle à 5°C/min des grades de PC (a) et de PLA granulés (b) et filaments (c).                              | 42 |
| <b>Figure II.10</b> Courbes ATG des grades de PC (a) et de PLA granulés (b) et filaments (c).  | 43 |
| <b>Figure II.11</b> Spectres IRTF de films PLA1 ayant subi un traitement thermique pendant 20 min à différentes températures.                            | 44 |
| <b>Figure II.12</b> Echantillons de PLA1 ayant subi un traitement thermique pendant 20 min à différentes températures.                                   | 44 |
| <b>Figure II.13</b> Eprouvettes après l'essai de choc Charpy.  | 46 |
| <b>Figure II.14</b> Mesures à la sonde confocale de la rugosité de surface Sa de substrats PC1 et PLA1.  | 47 |
| <b>Figure II.15</b> Mesures à la sonde confocale de la rugosité de surface Sa de substrats PLA3.   | 48 |
| <b>Figure II.16</b> Perte de masse et dérivée de la perte de masse (lignes) en ATG et courbe DSC (pointillés) pour l'encre ME603.                        | 50 |
| <b>Figure II.17</b> Etude ATG isotherme du séchage de l'encre ME603 pour adapter au PLA (isotherme 1h).  | 50 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II.18</b> Etude ATG isotherme de l'encre ME603 à 120°C pendant 1h (pointillés) et à 55°C pendant 24h (ligne). Une correction temporelle de 15 min est appliquée sur les deux courbes pour compenser les phases de chauffe et stabilisation de l'appareil. ....      | 51 |
| <b>Figure II.19</b> Observation au microscope du Motif 2 d'encre ME603 sérigraphiée (a) sur un film de PC1 et (b) sur un film de PLA1. ....   | 51 |
| <b>Figure II.20</b> Schéma du principe de recuit photonique développé par NovaCentrix [89]. ....  | 52 |
| <b>Figure II.21</b> Caractéristiques du spectre complet de la lampe flash xénon, fourni dans la FDS de la machine NovaCentrix. ....   | 53 |
| <b>Figure II.22</b> Test d'adhésion normalisé de l'encre ME603 (a, b) sur substrat PC1 et (c, d) sur substrat PLA1. ..  | 55 |
| <b>Figure II.23</b> Perte de masse et dérivée de la perte de masse (lignes) en ATG et courbe DSC (pointillés) de la colle ME902. ....   | 56 |
| <b>Figure II.24</b> Perte de masse et dérivée de la perte de masse (lignes) en ATG et courbe DSC (pointillés) des colles structurales SMA (a) et 3609 (b) avec les profils de recuit indiqués par les fournisseurs. ....  | 56 |
| <b>Figure II.25</b> Photos du faciès de rupture d'un CMS sur PC1 collé avec ME902 + 3609 pour (a) un recuit à 55°C et (b) à 120°C. ....   | 58 |
| <b>Figure II.26</b> Photos du faciès de rupture d'un CMS sur PLA1 collé avec ME902 + Superglue-3 à 55°C, (a) empreinte laissée sur le substrat par le CMS, (b) dos du CMS. ....   | 59 |
| <b>Figure III.1</b> Géométries de mesure standard pour les cylindres concentriques, adaptée de [95]. ....   | 61 |
| <b>Figure III.2</b> (a) Thermoformeuse, et (b) machine de SLA pour l'impression des moules 3D au laboratoire. ....  | 63 |
| <b>Figure III.3</b> Images issues de SolidWorks pour les moules 3 et 4 imprimés en SLA. ....  | 63 |
| <b>Figure III.4</b> Moule métallique conique et à paliers conçu au laboratoire. ....  | 64 |
| <b>Figure III.5</b> Moule d'injection 2 de la presse à injecter BOY35E. ....  | 64 |
| <b>Figure III.6</b> Plaque PLA2 injectée avec carotte brisée au moment de l'éjection de la pièce. ....  | 65 |
| <b>Figure III.7</b> Comportement rhéologique de l'encre ME603 et de la colle ME902 en fonction du taux de cisaillement. ....  | 66 |
| <b>Figure III.8</b> Comportement rhéologique de l'encre ME603 et de la colle ME902 en fonction du temps. ....   | 66 |
| <b>Figure III.9</b> Evolution de la viscosité de l'encre ME603 et de la colle ME902 en fonction du temps à taux de cisaillement constant. ....  | 67 |
| <b>Figure III.10</b> (a) Simulation T-SIM pour un film PC, (b) observation de la variation d'épaisseur le long de la coupe (trait blanc) réalisée sur la simulation, et (c) modélisation de la vue en coupe expérimental d'un film PC1 à l'aide du microscope numérique. .... | 68 |
| <b>Figure III.11</b> Motif 1 de la grille d'encre ME603 thermoformé (a) sur PC1, et (b) sur PLA1. ....  | 69 |
| <b>Figure III.12</b> Film PLA1 avec de l'encre ME603 et des CMS après thermoformage. ....   | 69 |
| <b>Figure III.13</b> Coupe symbolisée par la ligne blanche en trois zones A, B et C du cône à palier pour observer les variations d'épaisseur du film PC en simulation. ....  | 70 |
| <b>Figure III.14</b> Evolution de la résistance de lignes d'encre ME603 avant et après thermoformage (a) sur PC1 et (b) sur PLA1. ....  | 71 |
| <b>Figure III.15</b> Observation de l'état des lignes ME603 en surface (a) du substrat PC1 et (b) du substrat PLA1 après thermoformage. ....  | 73 |
| <b>Figure III.16</b> Images microscopiques du délavage des CMS collés avec ME902 (a) sur substrat PC1 après surmoulage avec PC2, (b) sur substrat PLA1 après surmoulage avec PLA2, point d'injection latéral. ....  | 74 |
| <b>Figure III.17</b> Surmoulage par injection de PLA2 sur un film sérigraphié avec CMS de PLA1. L'encre conductrice est ME603 et les CMS sont collés avec ME902 et Superglue-3. Utilisation (a) du moule d'injection 1, et (b) du moule d'injection 2. ....                   | 74 |
| <b>Figure III.18</b> Design du circuit électronique pour la preuve de concept avec l'outil EasyEDA. ....  | 75 |
| <b>Figure III.19</b> Circuit électronique (a) après sérigraphie, (b) après thermoformage, (c) après surmoulage par injection. ....  | 75 |
| <b>Figure III.20</b> Dispositif plastronique en PolyCarbonate mis en forme par IME. ....  | 76 |
| <b>Figure III.21</b> Représentation par blocs du circuit électronique envisagée pour le dispositif plastronique IME en PLA. ....  | 76 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure III.22</b> Condensateurs ME603 / diélectrique (4 couches) / ME603 fonctionnels obtenus par sérigraphie : pour BDi, (a) dimensions 60 x 60 mm et (b) dimensions 50 x 50 mm ; pour ME779, (c) dimensions 60 x 60 mm. ....   | 78  |
| <b>Figure III.23</b> Photos de la surface d'une à quatre couches de ME779 sur substrat PC1.....   | 79  |
| <b>Figure III.24</b> Antennes sérigraphiées sur substrat PLA : (a) face avant, (b) face arrière.....  | 80  |
| <b>Figure III.25</b> Thermoformage des antennes sur substrat PLA1.....  | 80  |
| <b>Figure III.26</b> Antennes sérigraphiées sur PLA1 et surmoulées avec PLA2 : (a) sans thermoformage, (b) avec thermoformage. ....   | 80  |
| <b>Figure IV.1</b> Evolution de la production mondiale de plastiques et prévisions, issue de [99]. ....   | 85  |
| <b>Figure IV.2</b> Modèle de l'économie circulaire [100]. ....  | 86  |
| <b>Figure IV.3</b> Points clés dans l'élaboration d'un produit éco-conçu .....  | 87  |
| <b>Figure IV.4</b> Principe de l'ACV pour le calcul des impacts environnementaux selon les normes ISO, inspirée de [109].....   | 88  |
| <b>Figure IV.5</b> Hiérarchisation des modes de traitement des déchets.....   | 89  |
| <b>Figure IV.6</b> Chaîne de recyclage des DEEE et des déchets de cartes électroniques avec méthodes de traitement, inspirée de [117], [124]. ....  | 93  |
| <b>Figure IV.7</b> Schéma des principales étapes du recyclage mécanique, avec une liste non exhaustive de méthodes pour chaque étape. ....  | 96  |
| <b>Figure IV.8</b> Classification des polymères biodégradables, proposée par [145], [146]. ....   | 96  |
| <b>Figure IV.9</b> Représentation schématique des étapes de la biodégradation chimique (compostage), adaptée de [148]. ....   | 97  |
| <b>Figure IV.10</b> Exemple de compostage industriel. Les plastiques compostables sont introduits dans un mélange de biodéchets (80% déchets alimentaires et déchets verts, 10% broyats végétaux et 10% structurant végétal issu de compost de déchets verts), issue de [150]. .... | 97  |
| <b>Figure IV.11</b> Schéma de principe du recyclage chimique, issue de [152]. ....  | 98  |
| <b>Figure IV.12</b> Concept général du procédé de dépolymérisation enzymatique développé par Carbios, issue de [154]. ....  | 98  |
| <b>Figure IV.13</b> Schéma de base de la solvolysé. ....  | 99  |
| <b>Figure IV.14</b> Production d'acide lactique à partir de PLA solide et par l'action des enzymes (a) RPA1511 et (b) ABO2449, issue de [193]. ....   | 102 |
| <b>Figure IV.15</b> Rendement en acide lactique et évolution des Mn du PLLA en fonction du temps d'hydrolyse, issue de [200]. ....  | 103 |
| <b>Figure IV.16</b> Mécanisme réactionnel de la dépolymérisation par alcoolysé du PLA en présence de TBD, issue de [209]. ....  | 105 |
| <b>Figure IV.17</b> (a) Utilisation des sols et (b) des ressources de canne à sucre pour fabriquer 1 kg de plastique [67], [214]. ....  | 106 |
| <b>Figure IV.18</b> Etapes du recyclage du PLA à l'échelle industrielle, image coupée issue de [139]. ....  | 107 |
| <b>Figure IV.19</b> Données comparatives des recyclages mécanique, chimique et du compostage dans l'analyse du cycle de vie du PLA [140]. ....  | 108 |
| <b>Figure IV.20</b> Etapes du procédé proposé de démantèlement de dispositifs IME en PLA. ....  | 110 |
| <b>Figure V.1</b> Schéma du montage au laboratoire pour la mise en solution du PLA.....   | 114 |
| <b>Figure V.2</b> Schéma du montage au laboratoire pour la filtration de type Büchner.....  | 114 |
| <b>Figure V.3</b> Résultats préliminaires : (a) Particules d'argent récupérées sur le filtre de l'entonnoir, (b) CMS et particules d'argent restantes au fond du bécher de dissolution et (c) filtrat (PLA dissous dans LEt).....   | 115 |
| <b>Figure V.4</b> Evaporateur rotatif utilisé pour la séparation polymère/solvant au laboratoire. ....  | 115 |
| <b>Figure V.5</b> Spectres RMN <sup>1</sup> H des granulés de PLA1 et de PLA2.....  | 121 |
| <b>Figure V.6</b> Spectre RMN <sup>1</sup> H du 2-éthylhexyle L-lactate.....  | 123 |
| <b>Figure V.7</b> Spectres RMN <sup>1</sup> H des poudres et du gel-solide obtenus après passage du filtrat à l'évaporateur rotatif.....  | 124 |
| <b>Figure V.8</b> Références pour chaque type d'échantillons analysés.....  | 124 |

|   |      |
|---|------|
| <b>Figure V.9</b> Chromatogramme du lactate d'éthyle LEt récupéré à l'évaporateur rotatif comparé à la référence commerciale. ....  | 126  |
| <b>Figure V.10</b> Comparaison du chromatogramme de l'EGd récupéré à l'évaporateur rotatif avec celui de la référence commerciale. ....   | 128  |
| <b>Figure V.11</b> Chromatogramme de l'acétate d'éthyle AcE récupéré à l'évaporateur rotatif comparé à la référence commerciale. ....   | 129  |
| <b>Figure V.12</b> (a) Broyat du démonstrateur en PLA, (b) mise en solution dans l'AcM. ....  | 132  |
| <b>Figure V.13</b> Contenu du papier filtre sur l'entonnoir Büchner après filtration, (a) avec ME603 et (b) avec CMS. ....  | 132  |
| <b>Figure V.14</b> Composants CMS récupérés et testés au multimètre. ....   | 133  |
| <b>Figure VI.1</b> Principe de la transestérification, adaptée de [209]. ....   | 136  |
| <b>Figure VI.2</b> Structure moléculaire du TBD. ....   | 136  |
| <b>Figure VI.3</b> Schéma du montage au laboratoire pour le recyclage du PLA. ....  | 137  |
| <b>Figure VI.4</b> Courbes d'étalonnage (a) pour le lactate d'éthyle et (b) pour l'acide lactique. ....   | 139  |
| <b>Figure VI.5</b> Structure moléculaire du lactate d'éthyle, principal produit de réaction de l'alcoololyse avec l'éthanol (EtOH). ....  | 139  |
| <b>Figure VI.6</b> Impact du temps de réaction sur la dépolymérisation AL02 quantifié en évolution de Mn en SEC, Mn réelles obtenues (a), diminution de Mn par rapport à t0 (b). ....     | 141  |
| <b>Figure VI.7</b> Chromatogramme avec identification des pics par spectrométrie de masse pour AL02. ....   | 142  |
| <b>Figure VI.8</b> Chromatogramme avec identification des pics par spectrométrie de masse pour AL03. ....   | 142  |
| <b>Figure VI.9</b> Effet du nucléophile sur les rendements en lactate d'éthyle (a) et en acide lactique (b). ....   | 143  |
| <b>Figure VI.10</b> Structure moléculaire de l'acide lactique, principal produit de réaction de l'hydrolyse. ....   | 143  |
| <b>Figure VI.11</b> Impact du temps de réaction sur l'hydrolyse du PLA quantifié en évolution de Mn en SEC, Mn réelles obtenues. ....   | 145  |
| <b>Figure VI.12</b> Chromatogramme avec identification des pics par spectrométrie de masse pour HY01. ....  | 146  |
| <b>Figure VI.13</b> Effet des conditions opératoires de l'hydrolyse sur les rendements en acide lactique. ....  | 146  |
| <b>Figure VI.14</b> Aspect visuel (a) d'un grain de solide en fin de HY04, et (b) du solide poreux en fin de HY05. ....   | 147  |
| <b>Figure VI.15</b> Impact du temps de réaction sur l'hydrolyse du PLA quantifié en évolution de Mn en SEC, Mn réelles obtenues. L'incertitude sur les résultats est de moins de 5%. .... | 148  |
| <b>Figure VI.16</b> Effet de la solubilité du solvant de dissolution du PLA avec l'eau sur le rendement en acide lactique. ....   | 148  |
| <b>Figure VI.17</b> Schéma récapitulatif des étapes de fabrication et démantèlement de dispositifs plastroniques IME en PLA. ....   | 151  |
| <b>Figure 0.1</b> Schéma simplifié d'un spectroscope IRTF. ....   | I    |
| <b>Figure 0.2</b> Les trois procédés de diffusion de la lumière et leur changement de niveau d'énergie associé. ....  | II   |
| <b>Figure 0.3</b> Courbe générale en DSC présentant toutes les propriétés caractéristiques pouvant être observées, issue de [246]. ....   | III  |
| <b>Figure 0.4</b> Courbe générale en ATG présentant les propriétés caractéristiques observables au cours de l'analyse, issue de [246]. ....   | III  |
| <b>Figure 0.5</b> Energies de surface de différents matériaux organiques. ....  | IV   |
| <b>Figure 0.6</b> Détermination de l'angle de contact et mouillabilité d'un matériau. ....  | IV   |
| <b>Figure 0.7</b> Allure générale d'une courbe de traction et principales caractéristiques mécaniques identifiables. ....   | V    |
| <b>Figure 0.8</b> Schéma de principe du mouton-pendule Charpy pour casser une éprouvette. ....  | VI   |
| <b>Figure 0.9</b> Classification du comportement des fluides. ....  | VII  |
| <b>Figure 0.10</b> Géométries de mesure standard en rhéologie avec l'échelle de la viscosité des matériaux. ....  | VII  |
| <b>Figure 0.11</b> Schéma de principe de l'essai Vicat (gauche), schéma d'une éprouvette (droite). ....   | VIII |
| <b>Figure 0.12</b> Schéma de principe de l'essai HDT (gauche), schéma d'une éprouvette (droite). ....   | VIII |
| <b>Figure 0.13</b> Echantillons (a) après l'essai Vicat et (b) après l'essai HDT. ....  | X    |
| <b>Figure 0.14</b> Essai standardisé d'adhésion de ME603 sur PLA4 (face supérieure). ....   | XII  |
| <b>Figure 0.15</b> Optimisation du thermoformage de films PLA4 sans encre. ....   | XIII |

|  |        |
|--|--------|
| <b>Figure 0.16</b> (a) Mesures de résistances et (b) état visuel après thermoformage de l'encre conductrice ME603 sur substrat PLA4. ....  | XIV    |
| <b>Figure 0.17</b> Images au microscope de l'état des lignes ME603 sur PLA4 avant thermoformage. ....  | XIV    |
| <b>Figure 0.18</b> Comportements des encres conductrices et de décoration suite au surmoulage avec injection centrale. ....  | XV     |
| <b>Figure 0.19</b> Observation du délavage de l'encre de décoration noir de Pröll autour du point d'injection. ....  | XV     |
| <b>Figure 0.20</b> Observation du motif 2 pour le délavage des encres ME603 et de décoration. ....   | XVI    |
| <b>Figure 0.21</b> Forme géométrique du moule 3D dans SolidWorks. ....   | XVII   |
| <b>Figure 0.22</b> Simulation T-SIM pour le moule 3D complexe avec un film PC. (a) Echelle d'observation des variations d'épaisseur sur toute la surface du film, (b) observation le long de la coupe (trait blanc) réalisée sur la simulation. .... | XVII   |
| <b>Figure 0.23</b> Schéma de fonctionnement d'une unité de valorisation énergétique, issue de [248]. ....  | XX     |
| <b>Figure 0.24</b> Exemple de retourneur d'andain industriel, issue de [150]. ....   | XXII   |
| <b>Figure 0.25</b> Evolution de la quantité de microfragments de plastiques biodégradables au cours du compostage, issue de [150]. ....  | XXIII  |
| <b>Figure 0.26</b> Schéma de principe d'un spectromètre RMN composé d'un aimant supraconducteur, d'un générateur de fréquences, d'un détecteur et d'un enregistreur connecté à un ordinateur [258]. ....   | XXIV   |
| <b>Figure 0.27</b> Schéma simplifiée d'une chromatographie d'exclusion stérique. ....  | XXV    |
| <b>Figure 0.28</b> Schéma présentant les principaux constituants d'une chromatographie en phase gazeuse [260] et d'une GC-MS [261]. ....   | XXV    |
| <b>Figure 0.29</b> Chromatogramme du pic de lactate d'éthyle superposant tous les échantillons AL02 prélevés à 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90 et 120 min de réaction. ....   | XXVIII |
| <b>Figure 0.30</b> Chromatogramme du pic de lactate d'éthyle superposant tous les échantillons AL03 prélevés à 0, 2, 5, 10, 20, 30, 60 et 120 min de réaction. ....  | XXVIII |
| <b>Figure 0.31</b> (a) Schéma de la méthode d'évaluation EF3.1 de l'impact du cycle de vie, (b) principe d'interprétation des résultats. ....  | XXX    |
| <b>Figure 0.32</b> Obtention du score unique des 16 catégories d'impact pour la production d'une pièce par IME sur PLA et sur PC. ....   | XXXI   |
| <b>Figure 0.33</b> Empreinte environnementale liée (a) à l'usage des terres et (b) à l'épuisement des ressources en eau. ....  | XXXII  |
| <b>Figure 0.34</b> Empreinte environnementale liée à l'épuisement des ressources énergétiques non renouvelables. ....  | XXXII  |
| <b>Figure 0.35</b> Empreinte environnementale liée à l'écotoxicité de l'eau douce. ....  | XXXIII |
| <b>Figure 0.36</b> Empreinte environnementale liée au changement climatique. ....  | XXXIII |
| <b>Figure 0.37</b> Evaluation de la proportion d'impact (en pourcentages des données brutes) de chaque étape du procédé IME pour les cinq catégories, (a) dans le cas du PLA, et (b) dans le cas du PC. ....   | XXXIV  |

# Liste des Tableaux

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tableau I.1</b> Evolution des propriétés du PLA en fonction de sa cristallinité.....  | 25  |
| <b>Tableau I.2</b> Propriétés des matériaux FR-4, PC et PLA connues de la littérature [53]–[56], [69], [72], [74], [76].<br>.....  | 26  |
| <b>Tableau II.1</b> Données fournisseur pour les polymères. ....   | 29  |
| <b>Tableau II.2</b> Optimisation de l'impression 3D de substrats PLA4 à l'Ultimaker S5. ....   | 31  |
| <b>Tableau II.3</b> Données fournisseur pour les encres et colles. ....  | 32  |
| <b>Tableau II.4</b> Principaux motifs d'écrans de sérigraphie utilisés dans ce travail.....  | 33  |
| <b>Tableau II.5</b> Classification des résultats du test d'arrachement selon la norme ISO 2409.....  | 39  |
| <b>Tableau II.6</b> Nombres d'onde caractéristiques des liaisons chimiques présentent dans la molécule du PLA....  | 40  |
| <b>Tableau II.7</b> Variables thermodynamiques des quatre grades de PLA obtenues avec le second cycle de chauffe des courbes DSC. ....   | 44  |
| <b>Tableau II.8</b> Propriétés en traction de films PC et PLA à température ambiante.....  | 45  |
| <b>Tableau II.9</b> Résistance aux chocs d'éprouvettes PC2 et PLA2 à température ambiante (choc Charpy). ....  | 46  |
| <b>Tableau II.10</b> Résistance aux chocs d'éprouvettes PLA1, PLA2 et IME en PLA, valeurs moyennes sur 10 échantillons. ....   | 46  |
| <b>Tableau II.11</b> Propriétés surfaciques des matériaux polymères étudiés. ....  | 48  |
| <b>Tableau II.12</b> Comparaison des valeurs de résistivité de l'argent massif et de l'encre ME603.....  | 52  |
| <b>Tableau II.13</b> Paramètres des programmes de recuit photonique et observations suite à ces recuits. ....  | 54  |
| <b>Tableau II.14</b> Résistivité de l'encre ME603 après recuit photonique sur substrat PC1 et PLA1.....  | 54  |
| <b>Tableau II.15</b> Données des tests de cisaillement sur substrats PC1 et PLA1. ....   | 57  |
| <b>Tableau III.1</b> Principaux motifs d'écran de sérigraphie utilisés au cours des travaux de thèse.....  | 62  |
| <b>Tableau III.2</b> Moules de thermoformage imprimés par SLA avec leurs paramètres géométriques respectifs. .   | 63  |
| <b>Tableau III.3</b> Paramètres de la simulation avec le logiciel T-SIM pour le thermoformage d'un film PC. ....   | 68  |
| <b>Tableau III.4</b> Paramètres de la simulation T-SIM pour le thermoformage d'un film PC avec le cône à palier...   | 70  |
| <b>Tableau III.5</b> Valeurs moyennes de résistance avant (2D) et après (3D) thermoformage sur PC1 et sur PLA1.  | 72  |
| <b>Tableau III.6</b> Protocole de fabrication de condensateurs plans par sérigraphie. ....   | 77  |
| <b>Tableau III.7</b> Epaisseur des couches d'encres conductrice et diélectrique obtenue à la sonde confocale. ....   | 78  |
| <b>Tableau IV.1</b> Matériaux composant les déchets de circuits imprimés, issu de [120]. ....  | 91  |
| <b>Tableau IV.2</b> Composition des alliages métalliques pouvant être utilisés pour la soudure de CMS sur circuits imprimés, adapté de [120]. ....   | 92  |
| <b>Tableau IV.3</b> Récapitulatif des méthodes de recyclage connues de la littérature pour les principaux polymères et plastiques des DEEE.....  | 100 |
| <b>Tableau IV.4</b> Avantages et inconvénients de l'hydrolyse autocatalytique du PLA. ....   | 104 |
| <b>Tableau IV.5</b> Rendement maximal en lactate d'éthyle suite à l'alcoolyse du PLA, pour différentes conditions opératoires. ....  | 105 |
| <b>Tableau V.1</b> Données fournisseur pour les matériaux polymères et l'électronique dans la fabrication des dispositifs IME en PLA à démanteler. ....  | 112 |
| <b>Tableau V.2</b> Caractéristiques des solvants pour la dissolution sélective du PLA.....   | 113 |
| <b>Tableau V.3</b> Etude de plusieurs rapports massiques PLA:LEt par observation du milieu après dissolution et après filtration. ....   | 118 |
| <b>Tableau V.4</b> Résultats de la dissolution du PLA dans cinq solvants chimiques.....  | 119 |
| <b>Tableau V.5</b> Résultats de la séparation du liquide et du solide dans le filtrat par évaporation à l'évaporateur rotatif.....   | 120 |
| <b>Tableau V.6</b> Spectres RMN <sup>1</sup> H et pics caractéristiques pour les trois solvants commerciaux courants (LEt, EGd et AcE). Ces données sont issues de la base de données SDBS pour les composés organiques..... | 122 |
| <b>Tableaux V.7</b> Résultats SEC pour les échantillons poudre comparés aux échantillons PLA non dissous. ....   | 125 |
| <b>Tableau V.8</b> Identification par spectrométrie de masse (MS) des pics obtenus sur le chromatogramme pour le LEt. ....   | 126 |

|  |       |
|--|-------|
| <b>Tableau V.9</b> Identification par spectrométrie de masse (MS) des pics obtenus sur le chromatogramme pour l'EGd.....   | 128   |
| <b>Tableau V.10</b> Identification par spectrométrie de masse (MS) des pics obtenus sur le chromatogramme pour l'AcE. ....   | 130   |
| <b>Tableau V.11</b> Etude de la dissolution du PLA dans les solvants de la famille des acétates. ....  | 131   |
| <b>Tableau VI.1</b> Références des produits commerciaux utilisés pour le recyclage des matériaux. ....   | 137   |
| <b>Tableau VI.2</b> Observations pour les alcoolyses du PLA, AL02 et AL03.....   | 140   |
| <b>Tableau VI.3</b> Conditions opératoires et observations des hydrolyses du PLA.....  | 144   |
| <b>Tableau 0.1</b> Résultats expérimentaux des essais Vicat et HDT sur PC et PLA.....  | X     |
| <b>Tableau 0.2</b> Etude comparative de deux encres diélectriques pour la sérigraphie.....   | XVIII |
| <b>Tableau 0.3</b> Facteurs de normalisation (NF) et de pondération (WF) pour la méthode de l’empreinte environnementale (EF) 3.1 dans AB [262], [263]. La population mondiale est estimée à 6 895 889 018 personnes (2019) pour déterminer les NF. .... | XXIX  |
| <b>Tableau 0.4</b> Inventaire des activités pour le procédé d'IME sur PLA.....   | XXX   |

## Liste des abréviations

|                       |  |
|-----------------------|--|
| <b>3D-MID</b>         | 3D-Molded Interconnect Device  |
| <b>AcB</b>            | Acétate de butyle  |
| <b>AcE</b>            | Acétate d'éthyle   |
| <b>AcM</b>            | Acétate de méthyle   |
| <b>AcP</b>            | Acétate de propyle   |
| <b>ATG</b>            | Analyse ThermoGravimétrique  |
| <b>CMS</b>            | Composé(s) Monté(s) en Surface   |
| <b>D</b>              | Dispersité (indice de l'inhomogénéité d'un échantillon)                      |
| <b>DEEE</b>           | Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques                           |
| <b>DEL</b>            | Diode ElectroLuminescente  |
| <b>DSC</b>            | Calorimétrie Différentielle à Balayage                                       |
| <b>EGd</b>            | Ethylène Glycol diacétate  |
| <b>EHL</b>            | 2-EthylHexyl Lactate   |
| <b>EI</b>             | Electronique Imprimée  |
| <b>EtOH</b>           | Ethanol  |
| <b>FDS</b>            | Fiche de Données Sécurité  |
| <b>FR-4</b>           | Flame Retardant - 4  |
| <b>GC-FID</b>         | Chromatographie en phase Gazeuse couplée au Détecteur à Ionisation de Flamme |
| <b>GC-MS</b>          | Chromatographie en phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse         |
| <b>IHM</b>            | Interface Homme-Machine  |
| <b>IME</b>            | In-Mold Electronics  |
| <b>IRTF</b>           | InfraRouge à Transformée de Fourier  |
| <b>LEt</b>            | Lactate d'éthyle   |
| <b>Mn</b>             | Masse molaire en nombre  |
| <b>Mw</b>             | Masse molaire en masse ou en poids   |
| <b>PC</b>             | PolyCarbonate  |
| <b>PCB</b>            | Printed Circuit Board (ou Carte Electronique CE)                             |
| <b>PDLA</b>           | Poly D-LActide   |
| <b>PLA</b>            | Acide PolyLactique ou PolyLActide  |
| <b>PLLA</b>           | Poly L-LActide   |
| <b>RF</b>             | RadioFréquence   |
| <b>RMN</b>            | Résonance Magnétique Nucléaire   |
| <b>Sa</b>             | Rugosité surfacique  |
| <b>SEC</b>            | Chromatographie d'Exclusion Stérique   |
| <b>SLA</b>            | Stéréolithographie   |
| <b>TBD</b>            | TriazaBicycloDécène  |
| <b>Tc</b>             | Température de cristallisation   |
| <b>T<sub>eb</sub></b> | Température d'ébullition ou point d'ébullition                               |
| <b>Tf</b>             | Température de fusion  |
| <b>Tg</b>             | Température de transition vitreuse   |
| <b>Tr</b>             | Temps de rétention   |

# Glossaire

**FR-4** : selon une norme définie par la NEMA (National Electrical Manufacturers Association), il s'agit d'un matériau composite à base de résine époxyde renforcé en fibre de verre.

**IME** : In-Mold Electronics ; il s'agit d'une technologie plastronique en développement qui allie les performances des matériaux polymères à l'électronique pour par exemple fabriquer des surfaces compactes intelligentes.

**PCB** : Printed Circuit Board, ou carte de circuit imprimé, est une abréviation permettant de désigner la carte électronique constituant l'intelligence du dispositif électronique. Le substrat le plus courant est le FR-4.

**Amorphe** : Pour les polymères dont la structure n'est pas cristallisée, les chaînes polymères sont désorganisées.

**Dispersité  $\bar{D}$**  : correspond au rapport de la masse molaire en poids ( $M_w$ ) sur la masse molaire en nombre ( $M_n$ ). Il définit la dispersion des masses molaires dans un échantillon, et le polymère idéal (toutes les macromolécules ont la même longueur) aura une dispersité égale à 1.

**Masse molaire** : masse d'une mole d'un atome ou d'une molécule.

**Masse moléculaire** : masse moyenne d'une molécule.

**Semi-cristallin** : un polymère semi-cristallin possède des zones cristallines où les chaînes de polymères sont organisées, cristallisées, et des zones amorphes. Le 100% cristallin n'existe pas.

**Stéréoisomérisation** : deux molécules sont stéréoisomères si elles sont formées des mêmes atomes dans les mêmes proportions mais présentent une distribution différente dans l'espace de leurs atomes.

**Bioplastiques** : Plastiques biosourcés et/ou biodégradables ; **Biosourcé** c'est-à-dire qui est produit à partir de matière organique biologique et renouvelable, issue de la biomasse d'origine animale ou végétale, et **biodégradable** c'est-à-dire qui est susceptible de se décomposer en molécules utilisables par les plantes (par exemple en  $CO_2$ ) sous l'action de microorganismes, en compostage industriel ou domestique. Les polymères biodégradables ne sont pas obligatoirement issus de ressources naturelles, et les polymères biosourcés ne sont pas toujours biodégradables.

**Plastique** : Une publication de 2019 de l'Union Européenne<sup>1</sup> donne une définition de la notion de « plastique » : « matériau constitué d'un polymère tel que défini à l'article 3, point 5), du règlement (CE) n°1907/2006 du Parlement européen et du Conseil, auquel des additifs ou d'autres substances peuvent avoir été ajoutés, et qui peut jouer le rôle de composant structurel principal de produits finaux, à l'exception des polymères naturels qui n'ont pas été chimiquement modifiés ». Du point de vue chimique, les plastiques sont des polymères.

**Polymère** : définition issue de l'article 3 point 5) du règlement REACH : « Substance constituée de molécules se caractérisant par la séquence d'un ou de plusieurs types d'unités monomères. Ces molécules doivent être réparties sur un éventail de poids moléculaires, les écarts de poids moléculaire étant dus essentiellement aux différences de nombres d'unités monomères. Un polymère comprend :

a) une simple majorité pondérale de molécules contenant au moins trois unités monomères liées par covalence à au moins une autre unité monomère ou à une autre substance réactive ;

b) une quantité inférieure à une simple majorité pondérale de molécules présentant le même poids moléculaire. Au sens de la présente définition, on entend par « unité monomère », la forme réactive d'une substance monomère dans un polymère. »

---

<sup>1</sup> Orientations de la Commission concernant les produits en plastique à usage unique conformément à la directive (UE) 2019/904 du Parlement européen et du Conseil relative à la réduction de l'incidence de certains produits en plastique sur l'environnement (2021/C 216/01)

## Publications des travaux

Les travaux et résultats expérimentaux présentés dans ce manuscrit ont fait l'objet de plusieurs publications devant la communauté scientifique internationale :

### Posters :

- C. Goument, T. Gerges, P. Lombard, H. Lakhdar, B. Allard, J.-Y. Charmeau, M. Cabrera. « Développement de la plastronique 3D vers une utilisation de polymères biosourcés et/ou biodégradables pour l'IME ». *49<sup>ème</sup> Colloque National du Groupe Français des Polymères*, Novembre 2021, Lyon (virtuel), France.
- C. Goument, T. Gerges, P. Lombard, V. Gilmus, H. Lakhdar, M. Arli, S. A. Lambert, B. Allard, J.-Y. Charmeau, M. Cabrera. « Electronique Structurale Surmoulée sur acide PolyLActique (PLA) ». *9<sup>ème</sup> édition du Colloque LN2*, Juillet 2022, Annecy, France.
- C. Goument, T. Gerges, P. Lombard, M. Arli, H. Lakhdar, B. Allard, J.-Y. Charmeau, M. Cabrera. In-Mold Electronics with Biosourced and Biodegradable Polymers. *LOPEC Conference and Exhibition*, Mars 2023, Munich, Allemagne.

### Présentations orales :

- C. Goument, T. Gerges, P. Lombard, V. Gilmus, M. Arli, H. Lakhdar, B. Allard, J.-Y. Charmeau, M. Cabrera. « In-Mold Electronics on Poly(lactic acid) ». *8<sup>ème</sup> édition du Smart Plastics Congress (SPC)*, Avril 2022, Lyon, France.
- Caroline Goument. « In Mold Electronics (IME) sur polymère biosourcé et biodégradable pour un procédé de fabrication plastronique plus respectueux de l'environnement ». *11<sup>ème</sup> édition du salon MecaPlasTronic Connection*, Novembre 2022, Lyon, France.
- Goument Caroline, Gerges Tony, Da Cruz-Boisson Fernande, Crepet Agnès, Allard Bruno, Charmeau Jean-Yves, Cabrera Michel. « Chemical Disassembly and Recycling of Electronic Devices Manufactured with Biosourced Polymers ». *38<sup>th</sup> International Conference of the Polymer Processing Society*, Mai 2023, St. Gallen, Suisse.
- Caroline Goument, Valernst Gilmus, Philippe Lombard, Tony Gerges, Simon Lambert, Bruno Allard, Jean-Yves Charmeau, Michel Cabrera. « Eco-conception de dispositifs plastroniques 3D : Electronique Structurale Surmoulée sur Acide PolyLActique ». *5<sup>ème</sup> édition du Symposium de Génie Electrique (SGE)*, Juillet 2023, Lille, France.

### Articles :

- C. Goument, T. Gerges, P. Lombard, H. Lakhdar, M. Arli, V. M. Gilmus, S. A. Lambert, B. Allard, J.-Y. Charmeau, M. Cabrera. « In-Mold Electronics on Poly(Lactic Acid): towards a more sustainable mass production of plastronic devices ». *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 125 (5), 2643-2660 (2023). <https://doi.org/10.1007/s00170-023-10878-4>
- Caroline Goument, Valernst Gilmus, Philippe Lombard, Tony Gerges, Simon Lambert, Bruno Allard, Jean-Yves Charmeau, Michel Cabrera. « Eco-conception de dispositifs plastroniques 3D : Electronique Structurale Surmoulée sur Acide PolyLActique ». *5<sup>ème</sup> édition du Symposium de Génie Electrique (SGE)*, Juillet 2023, Lille, France.
- Caroline Goument et al. « Dismantling Study of Plastronic Devices Manufactured with Biosourced Polymers: Contribution to Deconstruction and Polylactide Recycling », **article à soumettre**
- Caroline Goument *et al.* « Environmental Impact Assessment of In-Mold Electronics: Manufacturing of 3D Plastronic Devices with Poly(Lactic Acid) », **article à soumettre**



# Introduction

Ce travail de thèse a été effectué au sein des laboratoires AMPERE, spécialisé en électronique, et IMP (Ingénierie des Matériaux Polymères) à Villeurbanne et à Oyonnax dans le cadre du projet BIOANTENNA (2020-2024) du Pack Ambition Recherche de la région Auvergne-Rhône-Alpes (AURA). Ce projet de recherche regroupe plusieurs partenaires dont le laboratoire G2Elab (Grenoble Electrical Engineering) de Grenoble et l'entreprise Clayens NP.

BIOANTENNA comporte deux volets : un premier axe est le développement d'un procédé de fabrication plastronique plus respectueux de l'environnement, tandis que le deuxième consiste à démontrer l'intérêt de ce procédé pour élaborer un dispositif électronique innovant. Ce travail de thèse porte exclusivement sur le premier volet. Dans ce cadre, nous avons choisi d'utiliser des matériaux biosourcés et biodégradables et le procédé d'In-Mold Electronics (IME). Le second volet concerne la réalisation d'une antenne-capacité destinée au stockage et à la récupération d'énergie pour alimenter des dispositifs de l'internet des objets (IoT). Il ne sera pas abordé du point de vue électronique dans ces travaux mais certains composants électroniques seront évoqués du point de vue de leur réalisation avec de « nouveaux matériaux ».

Les objets électriques et électroniques sont omniprésents dans notre vie quotidienne. On les trouve dans tous les domaines et sous toutes les formes. Selon l'organisme ECOSYSTEM, une personne générerait en moyenne 7 à 8 kg par an de déchets électriques et électroniques (DEEE) et ces chiffres sont en constante augmentation [1]. Dans la très grande majorité des cas, ces objets sont composés d'un habillage à base de matériaux polymères issus de la pétrochimie qui permet de protéger des constituants électriques (moteurs, câbles, connecteurs) et des circuits imprimés électroniques. Ces derniers constituent une source majeure de pollution de l'environnement. En effet, comme nous le verrons plus loin (*cf.* Chapitre I partie III.3), les circuits imprimés sont constitués d'un substrat dont le plus courant est le FR-4, qui est un composite à base d'une résine époxy renforcée avec des fibres de verre. Ce matériau thermodurcissable n'est pas recyclable à ce jour. Il apparaît donc nécessaire de s'intéresser au développement de nouvelles méthodes de fabrication avec de nouveaux matériaux.

Dans cette thèse, nous souhaitons développer un procédé de fabrication de masse de dispositifs électroniques plus respectueux de l'environnement. Pour ce faire, nous nous basons sur un domaine technologique récent appelé plastronique 3D qui pourrait nous permettre de contourner certaines limites de l'électronique conventionnelle.

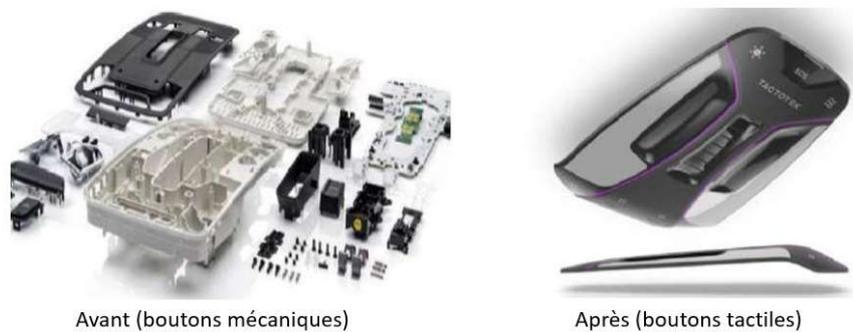
La plastronique 3D est une technologie associant le domaine de la plasturgie à celui de l'électronique. Le principe consiste à implémenter un réseau conducteur et des Composants Montés en Surface (CMS) aux interfaces 3D des dispositifs à base de polymères, comme schématisé Figure 0.1. De tels dispositifs sont parfois appelés « 3D-MID » pour 3D-Molded Interconnect Devices, correspondant à des objets plastroniques sur support 3D [2]. Ainsi, les interactions entre les fonctions électroniques, mécatroniques, optiques et thermiques sont améliorées. Le système et la carte électronique ne font plus qu'un. La plastronique présente ainsi une opportunité d'innover en conception, fonctionnalité, fiabilité, ergonomie et design.



**Figure 0.1** Exemple de dispositif plastronique, assemblage d'un substrat plastique 3D avec un circuit électronique en surface [3].

Les contraintes imposées par la mise en forme en 3D des dispositifs plastroniques nécessitent de recourir à des substrats polymères qui ne sont habituellement pas utilisés en électronique conventionnelle. Du fait d'une grande variété de polymères, les possibilités de substrats sont plus nombreuses en plastronique qu'en électronique conventionnelle, ce qui constitue également une opportunité pour imaginer des procédés de fabrication plus respectueux de l'environnement. Par exemple, les polymères thermoplastiques sont souvent utilisés en plastronique en raison de leur facilité de mise en forme en 3D par des procédés plasturgiques conventionnels et sont par définition recyclables. Au contraire, beaucoup de substrats utilisés en électronique conventionnelle sont des composites à base de polymères thermodurcissables, donc plus difficiles à mettre en forme en 3D et plus complexes à recycler voire par définition non recyclables.

Parmi les procédés de fabrication plastronique, l'IME est un procédé de production de masse et bas coût en plein essor. Il présente en effet de nombreux avantages comparés à l'électronique conventionnelle : la Figure 0.2 démontre un gain en masse de 77%, une diminution d'épaisseur de l'objet de plus de 90% et une grande simplification des parties mécaniques avec seulement 2 pièces pour le dispositif plastronique au lieu des 64 pour l'objet en électronique conventionnelle.

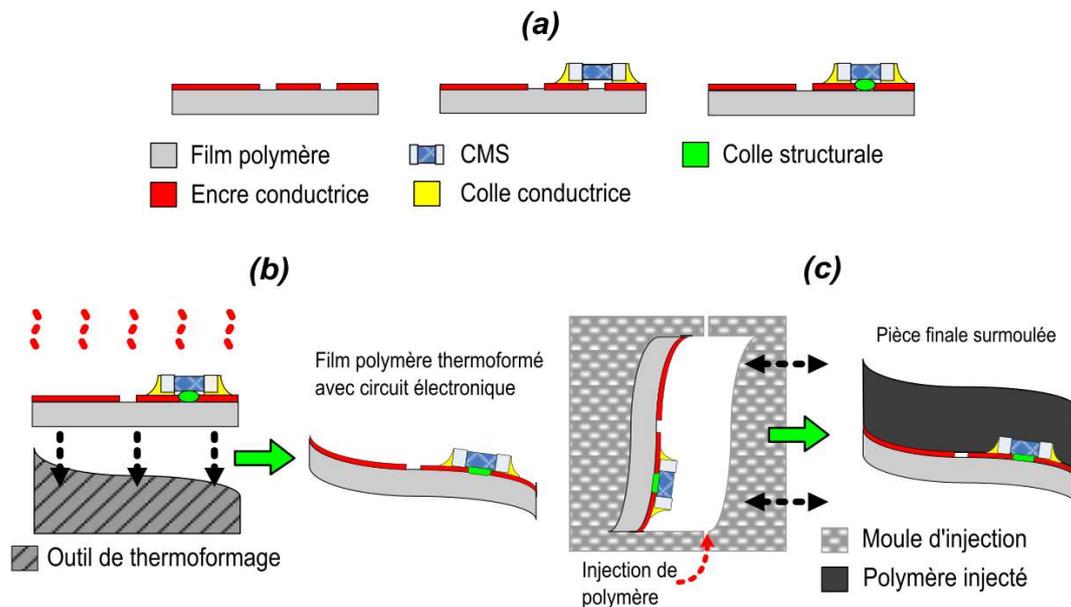


|  | Assemblage conventionnel | Version IME | Différences                   |
|--|--------------------------|-------------|-------------------------------|
| Masse  | 650 g                    | 150 g       | <b>77% plus léger</b>         |
| Epaisseur d'assemblage                                 | 45 mm                    | 3 mm        | <b>93% moins épais</b>        |
| Parties mécaniques                                     | 64 pièces                | 2 pièces    | <b>96% de pièces en moins</b> |
| Dimensions du circuit imprimé de la carte électronique | 10 x 4 cm                | 10 x 3 cm   | <b>25% plus petit</b>         |

**Figure 0.2** Comparaison entre un dispositif en électronique conventionnelle et le même dispositif réalisé en IME, d'après TactoTek.

Le procédé d'IME combine des techniques d'électronique imprimée 2D avec des procédés de mise en forme 3D en plasturgie : il ne s'agit plus simplement de décorer une surface 2D mais de fabriquer une surface intelligente grâce à l'électronique. Pour ce faire, la méthode de fabrication fait intervenir plusieurs procédés couramment utilisés pour la mise en forme des polymères thermoplastiques tels que l'extrusion, le thermoformage et l'injection. Dans les grandes lignes, l'IME comprend trois étapes principales schématisées Figure 0.3 : (a) l'encre conductrice est sérigraphiée sur le film polymère thermoplastique et les composants électroniques (CMS) sont reportés et connectés sur le circuit à l'aide d'une colle conductrice et d'une colle

structurale ; (b) le thermoformage du film avec l'électronique est ensuite réalisé par chauffage pour permettre la déformation sur un moule 3D ; (c) le film électronique 3D préalablement détourné est enfin placé dans un moule d'injection pour être surmoulé. Le circuit électronique est ainsi parfaitement encapsulé par la structure polymère de forme complexe 3D. L'IME est présenté en détails dans le Chapitre I partie II.



**Figure 0.3** Schéma de principe du procédé IME. (a) sérigraphie et collage des CMS, (b) thermoformage, (c) surmoulage par injection.

En ce qui concerne les matières premières, le PolyCarbonate (PC) est le matériau de référence en IME car il est facilement thermoformable avec d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques. Cependant, c'est un polymère issu de la pétrochimie qui n'est pas facilement recyclable.

Les perspectives de production de masse en IME soulignent la nécessité de remplacer le PC par un matériau plus écologique. L'acide PolyLactique (PLA) fait depuis une dizaine d'années l'objet de nombreuses études pour trouver une alternative aux polymères techniques issus de la pétrochimie et ainsi apporter une réponse à la fin de vie des produits. En effet, les polymères biosourcés et/ou biodégradables représentent une ressource majeure pour faire entrer les plastiques dans les objectifs de l'économie circulaire. Le PLA est l'un des rares polymères à la fois biosourcé et biodégradable en compost industriel. Il possède de bonnes propriétés mécaniques (très haute rigidité) et une bonne réactivité chimique. Il est également couramment utilisé dans divers procédés plasturgiques tels que l'extrusion ou le moulage par injection. La production mondiale de bioplastiques est estimée à 2,2 Mt/an avec une demande en PLA augmentant très rapidement ces dernières années (de 10% de la production mondiale de bioplastiques en 2017 à 19,5% en 2020 [4], [5]), ce qui en fait un choix potentiellement intéressant pour une production de masse en IME. De plus, ce polymère peut être recyclé par des méthodes mécaniques, mélangé avec de la matière vierge pour être réutilisé ou encore dépolymérisé [6].

Malgré son potentiel, l'utilisation du PLA biosourcé en IME n'a pas été étudiée dans la littérature. Depuis le début du projet, quelques travaux indépendants ont été publiés [7], [8] : ils évoquent l'utilisation de films très fins (moins de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) de PLA de différents grades pour une utilisation en sérigraphie et/ou en surmoulage par injection mais jamais en IME. A cet égard, au cours de ce travail, deux grands axes de recherche se sont dégagés :

### 1. L'étude des propriétés du PLA pour adapter les paramètres des procédés plasturgiques et notamment ceux de l'IME.

Les principaux verrous scientifiques identifiés sont liés aux trois grandes étapes du procédé IME :

**VS1.** Les encres de sérigraphie commerciales pour l'IME n'ont pas été formulées pour une utilisation sur PLA mais pour une utilisation sur PC. Des problèmes d'adhésion au substrat peuvent apparaître car les conditions de séchage indiquées par le fournisseur pour le PC (typiquement 120°C pendant 20 minutes) ne peuvent pas être respectées pour le PLA à cause de sa température de transition vitreuse ( $T_g \sim 55-60^\circ\text{C}$ ).

**VS2.** L'adhésion entre le substrat PLA et le circuit électronique (pistes conductrices, CMS) peut être remise en cause lors du thermoformage.

**VS3.** Les limitations de thermoformabilité de films PLA avec son circuit électronique ne sont pas documentées. Suite au thermoformage, observe-t-on des fissures ou déchirures dans le substrat, l'encre se décolle-t-elle ?

**VS4.** En injection, le surmoulage peut provoquer plusieurs problèmes tels qu'un retrait thermique indésirable induisant des déformations, le délavage de l'encre ou encore le décollement des composants électroniques. Le circuit électronique sera-t-il parfaitement encapsulé et fonctionnel après injection ?

**VS5.** L'adhésion du polymère injecté au substrat polymère est le dernier verrou scientifique d'intérêt en injection.

## **2. L'étude des possibilités de démantèlement des dispositifs plastroniques IME en PLA.**

Plusieurs questions sont ciblées :

**Q1.** Faut-il envisager une méthode mécanique ou chimique pour séparer efficacement le polymère de l'électronique ?

**Q2.** Quel type de valorisation et/ou recyclage faut-il envisager pour le polymère ?

**Q3.** Est-il envisageable de valoriser ou recycler les constituants du circuit électronique ?

Ce travail de thèse apportera des connaissances sur ces verrous technologiques en commençant par les principales propriétés des matériaux étudiés pour une optimisation des paramètres du procédé IME. Quant au démantèlement, une contribution pragmatique sera apportée et les choix expliqués, afin de prendre du recul sur l'idée proposée d'un procédé qui veut s'inscrire dans le concept d'économie circulaire.

Remplacer les matériaux issus de la pétrochimie par des matériaux produits à partir de ressources renouvelables et/ou recyclables est aujourd'hui une transition nécessaire afin de réduire l'impact environnemental de la fabrication de systèmes électroniques innovants.

L'objectif principal de ce travail est donc d'utiliser un polymère biosourcé, le PLA, pour remplacer les matériaux conventionnels, qui sont souvent le FR-4 dans les circuits imprimés conventionnels et le PC en IME. Nous chercherons à démontrer la faisabilité de l'utilisation du PLA à chaque étape du procédé IME afin de développer un procédé de fabrication plastronique plus respectueux de l'environnement.

Un second objectif est apparu au cours du travail de thèse. Il consiste à inscrire la fabrication des dispositifs plastroniques dans un cycle d'éco-conception, c'est-à-dire que chaque matériau, solvant, paramètre de procédé sont choisis de manière à limiter l'impact environnemental de l'objet final et à faciliter sa valorisation et/ou son recyclage en fin de vie. Une méthode de démantèlement des dispositifs plastroniques fabriqués en IME sur PLA est présentée.

Ce manuscrit comprend deux grandes parties.

Dans la première grande partie, un premier chapitre d'état de l'art sur la plastronique comparée à l'électronique traditionnelle permet d'introduire le procédé d'intérêt sélectionné dans ce travail : l'In-Mold Electronics (IME). Les différents matériaux et substrats utilisés en IME sont également présentés en résumant leurs propriétés et leurs domaines principaux d'applications.

Plusieurs travaux expérimentaux sont ensuite détaillés. Un second chapitre présente tous les matériaux et toutes les méthodes de caractérisation utilisées. Viennent d'abord les polymères et les matériaux pour le circuit

électronique, dans lesquelles sont récapitulés toutes les analyses, puis leurs résultats avec une discussion finale quant aux choix de paramètres pour l'IME sur PLA.

Enfin, un dernier chapitre explique l'implémentation des choix et l'optimisation des paramètres pour l'IME tout PLA avec la fabrication d'un démonstrateur. Pour les fonctionnalités du circuit électronique, les premiers essais de fabrication de condensateurs et d'antennes en IME avec PC et PLA sont présentés en vue de la fabrication d'un circuit électronique de récupération et de stockage de l'énergie.

Dans la seconde grande partie, un premier chapitre d'état de l'art permettra d'introduire les méthodes de valorisation et recyclage des déchets électroniques couramment rencontrés aujourd'hui.

Des travaux expérimentaux visant le démantèlement seront ensuite détaillés. A notre connaissance, le recyclage de dispositifs plastroniques par voie chimique n'est pas décrit dans la littérature. Aussi, une contribution de ces travaux est notamment une proposition d'un procédé nouveau de démantèlement en vue du recyclage.

Le second chapitre présentera les choix du démantèlement avec une étude comparative de différents solvants sélectifs pour dissoudre la structure PLA.

Un dernier chapitre détaillera une étude comparative entre deux réactions (alcoolyse et hydrolyse) pour le recyclage chimique du PLA de manière à déterminer la plus efficace d'un point de vue de la dépolymérisation et la plus rapide d'un point de vue du temps de réaction.

# PARTIE A. ETUDE DES MATERIAUX POUR LE PROCEDE IN-MOLD ELECTRONICS

# CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

Comme expliqué en introduction, la plastronique est un domaine qui allie la plasturgie à l'électronique pour créer des surfaces polymères fonctionnalisées avec un réseau conducteur et des composants CMS (Figure 0.1). Une transition s'opère de l'électronique traditionnelle vers la plastronique pour passer d'un dispositif électronique 2D de forme géométrique simple à un dispositif 3D sur des formes complexes. Il existe une multitude de procédés de fabrication plastronique avec différents niveaux de développement.

## I. La plastronique

La plastronique permet le développement de dispositifs intelligents, avec une association de pièces plastiques et de circuits électroniques de manière à intégrer des fonctions thermiques, mécaniques, optiques, etc. Des exemples courants d'objets plastroniques sont la carte à puce en PVC (polychlorure de vinyle), le circuit imprimé flexible en PI (polyimide) pour les connecteurs dans les téléphones notamment ou encore le tag RFID (Radio Frequency IDentification) pour identifier un objet sans contact comme avec les étiquettes antivols. Depuis son apparition, la plastronique s'est inspirée de différentes technologies que l'on retrouve dans des domaines variés.

### 1. L'électronique imprimée

L'électronique imprimée (EI) regroupe un ensemble de technologies qui émergent depuis le début des années 2010 pour la fabrication de circuits électroniques complets (interconnexions et composants CMS) sur divers substrats. Ainsi, l'EI est l'art d'organiser les pistes conductrices à la surface de films flexibles à l'aide d'encres conductrices [9]. Il s'agit d'un terme générique pour décrire le mécanisme d'impression de circuits électroniques sur une variété de substrats flexibles. Le terme « impression » est tout à fait approprié car l'EI est directement dérivée des techniques utilisées dans l'industrie pour l'impression des livres. L'EI est un type de fabrication additive qui peut être considéré comme une forme de plastronique 2D.

Les films flexibles servant de substrats à l'encre sont de différents types, films céramique, papier ou films polymère (polyimide, polyester, polyéthylène téréphtalate (PET), etc). Ils peuvent être imprimés sous forme de rouleaux ou de feuilles planes. Pour la production de masse, l'impression se fait selon un procédé « roll-to-roll » avec des techniques telles que la gravure, l'impression offset, la flexographie, etc. Pour de plus petites productions, l'impression est un procédé plus simple d'impression directe sur le film 2D avec des techniques comme la sérigraphie [9], l'impression par jet d'encre [9], le dépôt à la seringue [10], la tampographie [11], l'impression par jet d'aérosol [12], etc. La Figure I.1 hiérarchise les techniques d'impression en deux catégories, impression par contact et impression sans contact avec le substrat.

La transposition de ces procédés du 2D au 3D n'est pas aisée. En effet, dans le cas de l'impression par contact, les surfaces 3D ne sont pas imprimables sauf pour les techniques de dépôt à la seringue, de tampographie ou encore de microtamponnage [13], [14]. Toutefois, le dépôt à la seringue est une méthode chronophage [15] et la tampographie n'est pas suffisamment développée pour les encres conductrices. La fabrication des tampons 3D du microtamponnage s'avère complexe. C'est pourquoi les méthodes d'impression par contact sont principalement utilisées sur des surfaces planes 2D. Pour les techniques d'impression sans contact, une difficulté est la très faible distance entre le substrat et l'appareil d'impression. Par exemple, pour l'impression par jet d'encre et quel que soit le principe de projection (thermique, sous pression, etc), la distance entre la tête d'impression et le substrat est de l'ordre de 1 mm. Sachant qu'une tête d'impression a une dimension de l'ordre de quelques centimètres, il n'est en général pas possible de déplacer la machine d'impression au-dessus d'un substrat 3D tout en conservant l'espacement de 1 mm. Ainsi, seule la technique d'impression par jet d'aérosol permet d'imprimer directement une surface 3D.

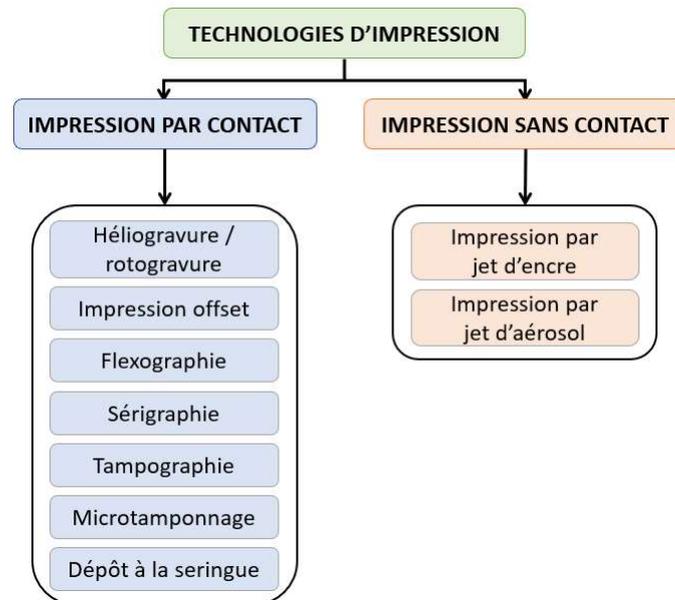


Figure I.1 Classification des technologies d'impression en électronique imprimée, traduite et adaptée de [9].

Par ailleurs, il est tout à fait possible d'utiliser une de ces techniques pour imprimer le motif sur des films 2D et dans un second temps, de mettre en forme le substrat en 3D. Cela est notamment le cas pour le procédé de fabrication plastronique d'In-Mold Electronics qui sera détaillé dans la partie II de ce chapitre. Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons à la sérigraphie et au dépôt à la seringue sur des films polymères pour la réalisation du procédé IME.

En IME, le circuit électronique sur le substrat flexible polymère est constitué de différentes encres de sérigraphie, d'une colle conductrice et d'une colle structurale, et de composants CMS. Parmi les encres de sérigraphie, on trouve notamment :

- Les encres conductrices à base de particules d'argent qui forment le motif de pistes du circuit électrique ;
- Les encres diélectriques (isolantes) pour assurer l'isolation électrique lors du croisement de pistes conductrices dans le circuit électrique.

Les encres de décoration font partie des encres de sérigraphie mais ont uniquement un rôle esthétique dans la fabrication de la pièce plastronique. De la même façon, les colles utilisées pour maintenir les CMS sur le substrat sont de deux types :

- Les colles conductrices, aussi qualifiées de pâtes conductrices, à base de particules d'argent qui assurent la connexion électrique entre le CMS et l'encre des pistes du circuit électrique ;
- Les colles structurales qui permettent de renforcer l'adhésion des CMS sur le substrat. Ces colles sont de parfaits isolants électriques.

#### a. Les encres et colles : composition générale, caractéristiques

La composition générale d'une encre pour l'électronique imprimée est une formulation de trois éléments principaux [9], [16]:

- Les charges : de natures diverses, elles donnent certaines propriétés à l'encre pour l'application souhaitée. Il s'agit de particules sous forme de poudre très fine en suspension colloïdale dans le véhicule de l'encre. On trouve par exemple les microparticules métalliques en sérigraphie qui confèrent la conductivité à l'encre, les pigments colorés pour les encres de décoration ou encore les additifs pour ajuster la rhéologie de l'encre ;
- Le liant organique : c'est le plus souvent un polymère qui assure la cohésion entre les charges, donne la texture et la structure finale à l'encre ;

## CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

- Le véhicule : c'est principalement un solvant ou diluant qui fluidifie l'encre pour pouvoir la déposer facilement.

A partir de cette composition de base qui donne une viscosité spécifique à l'encre, deux grandes catégories ont été définies. Les encres dites « grasses » sont des liquides très visqueux, leur viscosité pouvant varier de 2 à 40 Pa.s. Les encres dites « liquides » ont une viscosité beaucoup plus faible, de l'ordre de 5 à 30 mPa.s, et sont principalement utilisées en impression par jet d'encre. Ce sont les charges (caractéristiques et concentration volumique) dans l'encre qui influencent le plus les propriétés rhéologiques du produit fini [17].

Certaines caractéristiques sont importantes en sérigraphie : les encres ne doivent pas contenir de solvants trop volatils, elles peuvent contenir une grande quantité de charges, elles doivent avoir une viscosité minimale de 1,5 à 2 Pa.s (encres plutôt « grasses ») et une contrainte de seuil d'écoulement non négligeable pour bien maîtriser le transfert de l'encre sur le substrat.

Les pâtes conductrices ont des compositions et propriétés similaires aux encres conductrices mais elles ont une viscosité en général élevée, d'où leur nom. Elles sont souvent appliquées avec des méthodes point à point de type dépôt à la seringue, appelées méthodes de « *dispensing* ». Il est aussi possible de les appliquer par impression de type sérigraphie, non pas avec un écran de sérigraphie mais avec un feillard présentant des ouvertures. Les conditions de recuit conseillées sont indiquées par les fournisseurs de ces produits.

### b. L'étape de recuit des encres et colles conductrices

Les modes de recuit couramment utilisés après sérigraphie sont : l'étuvage (évaporation de solvants), le recuit micro-ondes, le recuit photonique et le tunnel IR avec ou sans convection d'air chaud. En raison de la grande variété d'encres et de méthodes de recuit, une encre peut mettre une fraction de seconde jusqu'à plusieurs heures pour sécher parfaitement.

Un recuit de l'encre conductrice avant thermoformage peut permettre de sécher l'encre « à cœur » et ainsi d'optimiser le rapprochement des charges en facilitant l'évaporation du solvant, comme illustré à la Figure I.2. En effet, après dépôt, le solvant de l'encre s'évapore de manière naturelle ou le plus souvent à l'aide d'un post-traitement (recuit thermique, recuit lumineux, microondes, etc). A un certain point de l'évaporation du solvant, un seuil de percolation est atteint de telle façon qu'un réseau continu de charges conductrices électriques est créé. Les propriétés finales de l'encre dépendent de plusieurs facteurs qui sont principalement la nature, la quantité et la taille (nano, micro) des charges. La température du substrat pendant le post-traitement ainsi que la durée du post-traitement sont des paramètres très importants.

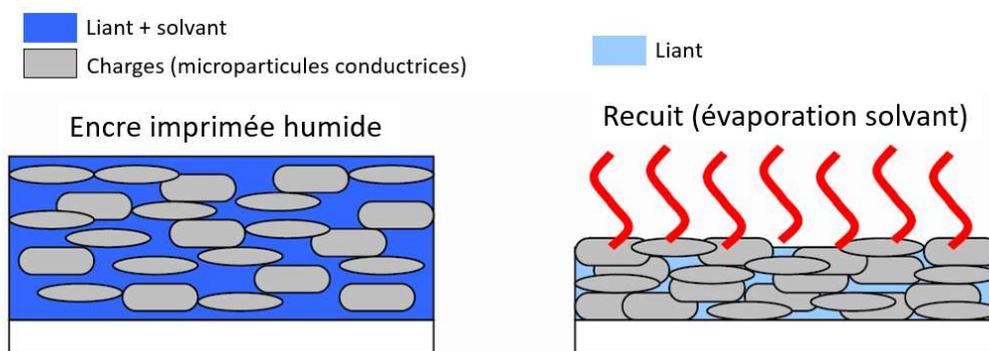


Figure I.2 Principe du recuit de l'encre conductrice, traduit et adapté de [18].

Les meilleures encres conductrices sont généralement à base de microparticules d'argent et peuvent atteindre une résistivité électrique de l'ordre de 5 à 10  $\mu\Omega$ .cm [18] sur des substrats peu sensibles à la température, tels que le polyimide ou le verre. Pour les substrats ayant de moins bonnes propriétés thermiques (polymères standard), la résistivité est beaucoup plus élevée, plutôt de l'ordre de 40 à 90  $\mu\Omega$ .cm.

Mu et al. [19] ont étudié l'effet sur la conductivité et les comportements mécaniques de diverses conditions de séchage de l'encre DuPont ME603, à base de particules conductrices d'argent. Comme le montre la Figure I.3, une augmentation de la température de séchage favorise le rapprochement des particules d'argent. Ainsi, plus les particules d'argent sont proches, plus la conductivité du matériau sera grande à condition qu'elles se touchent en créant un réseau conducteur (percolation).

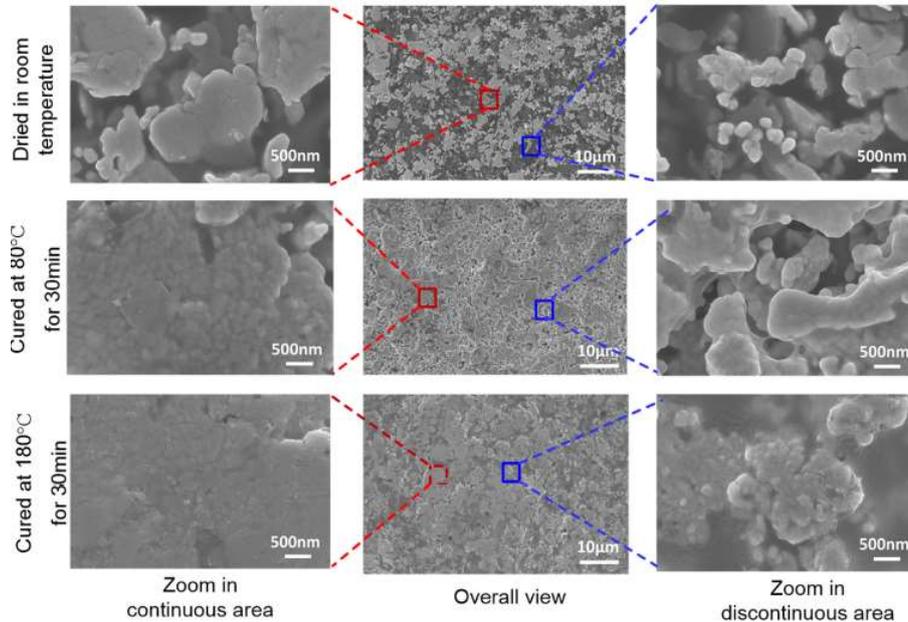


Figure I.3 Caractérisation par SEM de la microstructure de l'encre ME603 [19].

Mais les propriétés mécaniques de flexibilité se trouvent altérées. Le facteur principal intervenant dans cette altération est la nature chimique du liant dans l'encre. En effet, la capacité de l'encre à se déformer provient de la capacité du liant polymère à supporter la déformation, alors que la contrainte appliquée augmente. Dans le cas de la ME603, le rapprochement des particules solides avec l'augmentation de la température de recuit a induit une perte d'étirabilité des pistes d'encre. Pour une augmentation de la température et du temps de séchage, l'encre est alors plus conductrice mais moins étirable.

De nombreux autres aspects sont à prendre en compte pour l'application des techniques d'EI, notamment l'épaisseur de la couche conductrice et l'adhésion de l'encre sur le substrat. Les encres de sérigraphie et les colles conductrices et structurales sont en général séchées à une température relativement élevée (autour de 120°C). Dans le cas de l'IME, le PC supporte le recuit à cette température grâce à ses très bonnes propriétés thermiques. Cependant, pour transposer le procédé sur le PLA, polymère dont les propriétés thermiques sont beaucoup moins favorables, il faut trouver un moyen de sécher les encres sérigraphiées sans endommager ou modifier les propriétés du substrat polymère.

Une étude de la vitesse d'évaporation des solvants et de l'évolution de la conductivité en fonction de la température de séchage est donc à réaliser. En effet, la problématique de la conductivité de l'encre après séchage se pose car plus la température de séchage est basse, plus la conductivité de l'encre semble diminuer. Ainsi, deux méthodes ont été retenues :

- Le recuit des encres à l'étuve avec adaptation des paramètres de température et de temps au PLA ;
- Le recuit photonique (*photonic curing*). Cette technologie a vu le jour au début du XXI<sup>ème</sup> siècle [20] et semble présenter un très bon compromis temps/température de séchage – conductivité.

### 2. Comparaison avec l'électronique conventionnelle

En électronique conventionnelle, les dispositifs sont constitués d'un assemblage de cartes de circuit imprimé (PCB, Printed Circuit Board) rigides 2D ou semi-rigides/flexibles (Flex-PCB). Cependant, la rigidité de ces substrats conventionnels ne permet pas la conception de formes complexes 3D. Les limites se trouvent au niveau mécanique (substrat 2D) et également géométrique (les PCBs rigides sont majoritairement carrés ou rectangulaires). De plus, les substrats conventionnels utilisés pour les PCB sont peu variés. On trouve couramment deux types de substrats : ceux de la société Rogers et le FR-4. Les substrats de Rogers sont notamment à base de fibres de céramique ou de verre et destinés à des applications haute fréquence. Le FR-4 signifie « Flame Retardant – 4 » et est un matériau traditionnel pour les PCB. Il respecte la norme UL94 V-0 sur l'inflammabilité des matériaux plastiques. Le chiffre indique le grade du matériau selon la classification IPC-4101. Le FR-4 est un matériau composite à base de résine époxy thermodurcissable renforcé avec des fibres de verre.

Conceptuellement, les PCB et Flex-PCB en électronique conventionnelle pourraient donc faire partie du domaine de la plastronique puisque les pistes conductrices sont dessinées sur des substrats (en polymère uniquement pour le FR-4). Cependant, une étude comparative des PCB à la plastronique montre des différences d'importance.

Du point de vue de la nature des matériaux (type de substrat et matériau conducteur), les PCB correspondent à un nombre restreint de matériaux (FR-4 polymère, céramique, polyimide Kapton, papier...) qui sont parfaitement adaptés à l'électronique 2D, tandis que la plastronique implémente la technologie sur une grande diversité de substrats polymères qui ne sont pas (encore) optimisés. De même, le matériau conducteur principal pour les PCB est le cuivre alors que l'encre conductrice à base d'argent est favorisée en IME<sup>2</sup>. L'électronique conventionnelle s'appuie sur la soudure à l'étain (ou substituant) pour connecter les composants CMS au circuit et l'IME fait appel aux pâtes conductrices à l'argent.<sup>3</sup>

L'électronique conventionnelle regroupe ainsi un ensemble de technologies qui ont été optimisées et perfectionnées au fil du temps ; assez peu d'éléments nouveaux peuvent donc être apportés dans ce domaine. Au contraire, la plastronique est un domaine technologique encore très jeune (une vingtaine d'années) et pour lequel les possibilités d'innovation et de développement sont nombreuses. L'utilisation de la plastronique est un moyen de s'affranchir de toutes les contraintes mécaniques et géométriques liées aux PCB. La plastronique 3D oblige à utiliser des substrats polymères qui ne sont pas considérés en électronique conventionnelle, tels que les polymères thermoplastiques en IME.

### 3. La plastronique 3D

Comme pour la fabrication additive, on imagine souvent que la plastronique 3D correspond à l'intégration de l'électronique « dans » la pièce polymère 3D selon un empilement successif de couches conductrices et isolantes. Ce type de technologie existe et combine fabrication additive avec impression par jet d'encre [22]. Cependant, cela peut être considéré comme une autre façon d'imprimer des PCB multicouches, d'une manière plus modulable et plus coûteuse que la fabrication classique de PCB.

Aussi, il semble cohérent de réserver l'utilisation du terme de plastronique pour les dispositifs présentant un circuit électronique sur la surface des substrats polymères 3D. C'est la raison pour laquelle le terme de « plastronique 3D », *3D Plastronics* en anglais, a été proposé par le comité de normalisation IPC pour parler de cette technologie. On pourrait aussi utiliser le terme « Plastronique 3D surfacique », alors que le terme « Plastronique 3D volumique » pourrait être réservés aux procédés de fabrication additive mentionnés ci-dessus.

---

<sup>2</sup> Des travaux sont en cours au laboratoire pour développer une méthode d'IME hybride combinant l'utilisation d'encre conductrice à base d'argent et le dépôt de cuivre à la surface de l'encre argent [21].

<sup>3</sup> De manière générale, les performances électriques des encres et colles conductrices en plastronique sont moins bonnes que celles du cuivre ou de l'étain en électronique conventionnelle.

### *a. Les substrats pour les dispositifs plastroniques 3D*

Pour des raisons techniques et économiques (par exemple pour la production de masse), les substrats utilisés pour fabriquer les dispositifs plastroniques sont principalement des polymères. Il existe trois grandes familles de polymères : les thermodurcissables, les élastomères et les thermoplastiques.

Les polymères thermodurcissables présentent des macromolécules qui s'unissent sous l'action de la chaleur pour former des liaisons chimiques fortes. Ils ne peuvent être mis en forme qu'une seule fois et deviennent insolubles et infusibles après réticulation<sup>4</sup>. C'est un apport d'énergie thermique ou photochimique qui permet de déclencher la réaction de polymérisation en chaînes des monomères. Un réseau réticulé à trois dimensions est ainsi créé et sa forme ne peut plus être modifiée (irréversibilité).

Les élastomères sont des matériaux d'origine naturelle ou synthétique doués d'élasticité caoutchoutique<sup>5</sup>. Tout comme les thermodurcissables, la formation du réseau réticulé se fait sous l'action d'un apport d'énergie thermique ou photochimique. Cependant, les liaisons chimiques croisées entre les longues chaînes polymères linéaires forment en réticulation une structure tridimensionnelle de sorte que ces liaisons peuvent se déplacer de manière réversible sous l'effet d'une action mécanique. Les élastomères sont ainsi principalement exploités pour leur grande élasticité et leur souplesse. Le caoutchouc, le silicone ou encore le latex sont des exemples d'élastomère.

Quant aux thermoplastiques, ce terme désigne les polymères qui, lorsqu'ils sont chauffés au-dessus de leur température de transition vitreuse ( $T_g$ ), fondent ou se ramollissent suffisamment pour pouvoir être mis en forme. Le processus est réversible à l'infini tant que la zone de déformation plastique du matériau n'est pas atteinte. Leur structure présente des chaînes linéaires dont la cohésion est assurée par des liaisons de Van der Waals et/ou des liaisons hydrogène. Ces liaisons faibles permettent la mise en mouvement des chaînes polymères sous l'effet d'une force appliquée. A chaque nouveau traitement thermique, il est possible de modifier la forme 3D de l'objet. Il convient également de distinguer deux groupes de polymères thermoplastiques :

- Les polymères amorphes dont les chaînes polymères de la structure moléculaire sont totalement désorganisées ;
- Les polymères semi-cristallins qui sont caractérisés par des zones amorphes (désorganisées) coexistant avec des zones cristallines (très organisées). Les polymères 100% cristallins n'existent pas, un taux de cristallinité de 80% est le maximum atteignable.

La Figure I.4 présente la classification usuelle des polymères thermoplastiques sous forme d'une pyramide. L'échelle partant de la base de la pyramide jusqu'à son sommet permet de classer les caractéristiques thermiques et mécaniques des thermoplastiques amorphes et semi-cristallins depuis les plus communs jusqu'à ceux de très hautes performances. Il faut noter que plus on se rapproche du sommet de la pyramide, plus le coût économique du matériau est élevé.

---

<sup>4</sup> Transformation d'un polymère linéaire en polymère tridimensionnel par création de liaisons chimiques transversales (définition du Robert).

<sup>5</sup> Définition issue du Larousse.

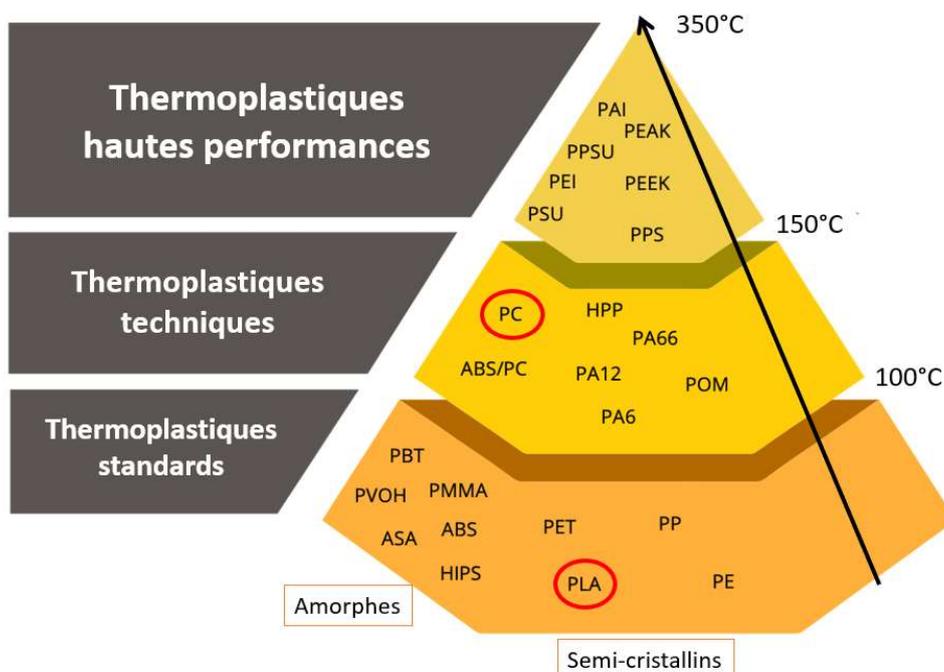


Figure I.4 Pyramide des polymères thermoplastiques, adaptée de [23].

Le choix du polymère pour le substrat est justifié par son coût et ses propriétés ainsi que par les méthodes de mise en forme en 3D, de création des pistes conductrices et aussi de report des composants électroniques. Un point important est la tenue thermique du substrat polymère lors du recuit des encres conductrices ou lors d'un éventuel brasage des composants avec des alliages métalliques. Ce dernier point est particulièrement contraignant comme discuté Chapitre II partie III.2, ce qui explique le recours à des colles conductrices plutôt qu'à des brasures métalliques en Chapitre II partie IV. Ces problématiques ne seront donc pas étudiées que d'un point de vue électronique mais aussi d'un point de vue des contraintes supplémentaires qu'elles engendrent sur le matériau.

*b. Mise en forme en 3D des substrats polymères*

Pour fabriquer des dispositifs plastroniques 3D, de nombreux procédés existent : de manière non exhaustive, la structuration directe laser (LDS) [2], [24] et la bi-injection [25] sont utilisées pour la production de masse, tandis que pour une échelle de production moindre, d'autres technologies sont aussi disponibles comme la structuration soustractive laser [26], l'impression par jet d'aérosol [12], le microtamponnage [2] et le dépôt direct d'encres [27]. D'autres procédés comme le microtamponnage 3D sont au stade de la recherche [13]. Ces méthodes diffèrent sur certains points (précision, rendement, complexité géométrique, coût de fabrication, ...) mais les problématiques de dépôt et d'assemblage sont communes.

Pour la fabrication de prototypes 3D à l'échelle du laboratoire, l'impression 3D est la solution la plus pratique. Toutefois, il existe plusieurs méthodes d'impression 3D et il est nécessaire de choisir la plus appropriée pour les dispositifs plastroniques. Les principales méthodes sont [28]:

- La stéréolithographie (SLA), qui consiste en la réticulation d'un polymère photosensible (résine liquide thermodurcissable) couche par couche sous l'action de la lumière (le plus souvent un laser UV) [29] ;
- Le frittage laser, qui implique le frittage d'une poudre thermoplastique couche par couche à l'aide d'un laser infra-rouge [30] ;
- La modélisation par dépôt de fil fondu (FDM), ou impression 3D filaire, qui revient à fabriquer une pièce 3D toujours couche par couche à l'aide d'un fil thermoplastique à travers une buse chauffante [31].

Le frittage laser et l'impression filaire utilisent donc des thermoplastiques tandis que la SLA ne s'appuie que sur des résines thermodurcissables. Les thermoplastiques en impression filaire sont presque tous des plastiques

## CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

standard comme par exemple l'Acide PolyLactique (PLA), l'Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS) ou encore le PolyPropylène (PP) en raison de leur facilité de mise en forme à faible température.

En SLA, il existe des résines dite haute température qui résistent mieux à la chaleur que les thermoplastiques. Dans ce travail, les méthodes d'impression SLA et filaire ont trouvé un intérêt pour respectivement, le prototypage de moules 3D pour le thermoformage et la mise en forme de substrat pour la sérigraphie. Le laboratoire AMPERE a aussi développé une méthode de fonctionnalisation plastronique de supports imprimés 3D qui vient de faire l'objet d'une publication récente [32] et qui a été utilisée dans de nombreux travaux [33], [34]. Cette méthode est toutefois destinée à la fabrication de petites séries de dispositifs.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à un procédé de fabrication plastronique. En effet, en complément de toutes les technologies mentionnées ci-dessus, l'In-Mold Electronics (IME) est actuellement en rapide émergence en tant que nouveau procédé de fabrication de masse pour les dispositifs plastroniques [35], [36]. C'est le procédé que nous avons choisi d'étudier et il regroupe plusieurs procédés plasturgiques de mise en forme des polymères qui seront détaillés dans la partie II.2 de ce chapitre.

Il existe trois axes principaux d'étude en plastronique 3D [2] :

- La mise en forme en 3D du substrat polymère ;
- La création des pistes conductrices sur le substrat ;
- Le placement et la connexion des CMS aux pistes conductrices.

Ces trois axes seront détaillés dans la suite de ce manuscrit dans le cadre du procédé IME.

## II. L'In-Mold Electronics (IME)

### 1. Principe général

Le principe de l'IME est illustré Figure 0.3 en Introduction. Il se divise en trois étapes principales. La première étape (Figure 0.3a) correspond à l'impression par sérigraphie des pistes conductrices avec de l'encre conductrice sur un film fin thermoplastique 2D (d'épaisseur 300 à 400  $\mu\text{m}$ ), qui est le substrat initial. D'autres encres, notamment de décoration ou isolante, peuvent être déposées si besoin. Après l'impression de chaque couche, l'encre est séchée le plus souvent à l'étuve. Ensuite, les composants électroniques (CMS) sont positionnés sur le film et connectés aux pistes conductrices à l'aide d'un adhésif conducteur électrique, désigné par le terme de colle ou pâte conductrice. Si nécessaire, des colles structurales isolantes peuvent être déposées pour améliorer la tenue mécanique des CMS sur le substrat ou encore des résines d'enrobage pour protéger les composants. Dans une seconde étape (Figure 0.3b), le film avec le circuit électronique en surface est mis en forme en trois dimensions à l'aide d'un outil de thermoformage par l'action de la chaleur et de la pression. Lors de cette étape, la déformabilité et l'adhésion des encres sur le film sont essentielles, tout comme l'adhésion des pistes conductrices et des CMS. Conserver la continuité électrique des pistes est aussi essentiel. Le contour du dispositif est libéré du film polymère par découpe ou détournage. Enfin, la structure est retournée et placée dans un moule afin de la surmouler en injectant une couche de polymère thermoplastique (Figure 0.3c). La surface non imprimée du film polymère est placée contre la surface du moule d'injection de manière à surmouler les pistes conductrices et les CMS.

La pièce plastronique finale est ainsi un dispositif électronique encapsulé dans une feuille thermoplastique 3D dont l'épaisseur est en moyenne de 4 mm. De cette façon, le circuit électronique (pistes conductrices et CMS) est protégé de l'environnement extérieur.

Pour la production de masse, l'IME possède des avantages par rapport au LDS ou à la bi-injection :

- Le réseau conducteur est directement imprimé sur la surface du film polymère en IME tandis que pour les deux autres méthodes, il est fabriqué par dépôt *electroless* après l'étape d'injection, ce qui implique

l'utilisation de granulés thermoplastiques chargés avec un catalyseur. Ce dépôt *electroless* implique l'utilisation de produits chimiques polluants et toxiques et d'installations chimiques spécifiques, ce qui est un inconvénient majeur ;

- Seules des machines conventionnelles 2D dans le domaine de l'EI (sérigraphie, impression jet d'encre, dépôt à la seringue, etc), des technologies plasturgiques courantes (thermoformage, moulage par injection, etc) et des matières premières conventionnelles (granulés, films) sont utilisées en IME. De même, il existe des machines conventionnelles industrielles pour le placement automatisé des CMS (*pick-and-place*) sur le substrat en IME. Au contraire, dans les procédés LDS et bi-injection, les CMS doivent être placés directement sur les surfaces complexes 3D, ce qui nécessite l'utilisation d'outils non conventionnels et donc plus onéreux.<sup>6</sup>

L'IME est donc une technologie propice à la production de masse ouvrant la voie à de nouvelles applications : par exemple, en tant que surfaces intelligentes pour les nouvelles Interfaces Homme-Machine (IHM) avec composants lumineux et touches capacitives. A l'avenir, les systèmes haptiques pourraient aussi présenter un intérêt [37], [38].

Les matériaux et substrats utilisés en IME doivent posséder un certain nombre de propriétés caractéristiques pour obtenir des performances optimales dans les objets finaux : une bonne stabilité thermique, une bonne résistance chimique aux solvants des encres, ou encore une bonne résistance mécanique en font partie [39]. Les polymères d'intérêt sont des thermoplastiques (entourés Figure I.4) : le PolyCarbonate (PC) est le matériau de référence en IME [2], [36], [40]–[42], l'Acide PolyLactique (PLA) est le matériau thermoplastique que nous avons choisi comme alternative plus respectueuse de l'environnement. Les propriétés diélectriques des acides polylactiques (PLA) aux radiofréquences ont notamment fait l'objet d'une étude récente avec des résultats satisfaisants [43], ce qui justifie leur intérêt pour des applications en électronique de signal.

## 2. Procédés de mise en forme des polymères thermoplastiques

De nombreuses méthodes de mise en forme des thermoplastiques existent et correspondent à des moyens conventionnels de mise en forme en plasturgie. Les procédés d'intérêt pour l'IME de la Figure I.5 sont présentés dans la suite de cette partie.

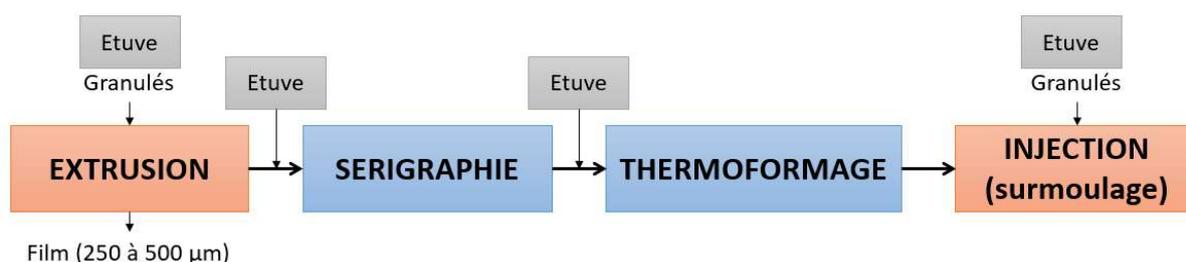


Figure I.5 Etapes du procédé IME du point de vue de la mise en forme des polymères.<sup>7</sup>

Plusieurs étapes de séchage des matériaux interviennent également entre ces étapes de mise en forme. En effet, les polymères que nous étudions sont hygroscopiques, c'est-à-dire qu'ils absorbent l'humidité de l'air environnant, ce qui peut provoquer une dégradation prématurée de leurs propriétés mécaniques s'ils ne sont pas correctement séchés. Ainsi, la matière première sous forme de granulés est systématiquement passée à l'étuve avant extrusion ou injection. De plus, les films polymères subissent des traitements thermiques supplémentaires pour le séchage de l'encre après sérigraphie et après collage des composants CMS.

<sup>6</sup> Les procédés LDS et bi-injection présentent aussi des avantages comparés à l'IME : le cuivre chimique est plus conducteur que les encres conductrices, la méthode par dépôt *electroless* permet de faire des structures Cu/NiP/Au très performantes en électronique, ou encore, bien que l'outillage soit onéreux, ces deux méthodes permettent une plus grande liberté de design.

<sup>7</sup> Les étapes en orange ont été réalisées à l'IMP à Oyonnax et celles en bleu au laboratoire AMPERE à Villeurbanne.

a. L'extrusion

La matière première utilisée en IME est appelée semi-produit : il s'agit de films ou feuilles issus de l'extrusion de granulés ou de poudre de polymère. Le procédé d'extrusion, dont la ligne de mise en forme est présentée à la Figure I.6, se fait à l'aide d'une extrudeuse dite monovis. La matière première, sous forme de granulés ou de poudre, est introduite dans l'extrudeuse par l'alimentation. La matière est progressivement chauffée dans le fourreau de l'extrudeuse et avance jusqu'à la filière à l'aide d'une vis sans fin (caractérisée par le rapport de sa longueur sur son diamètre L/D) qui permet de mélanger, de fluidifier et d'homogénéiser la matière. En sortie d'extrudeuse, la matière fondue est filtrée pour éliminer tout corps étranger pouvant contaminer la feuille, obstruer les canaux de passage de la filière et endommager les rouleaux de calandrage-polissage. La matière fondue est préformée dans la filière et passe dans une station de polissage-calandrage. Le polymère subit ensuite un étirage (laminage) qui permet d'égaliser les épaisseurs du semi-produit.

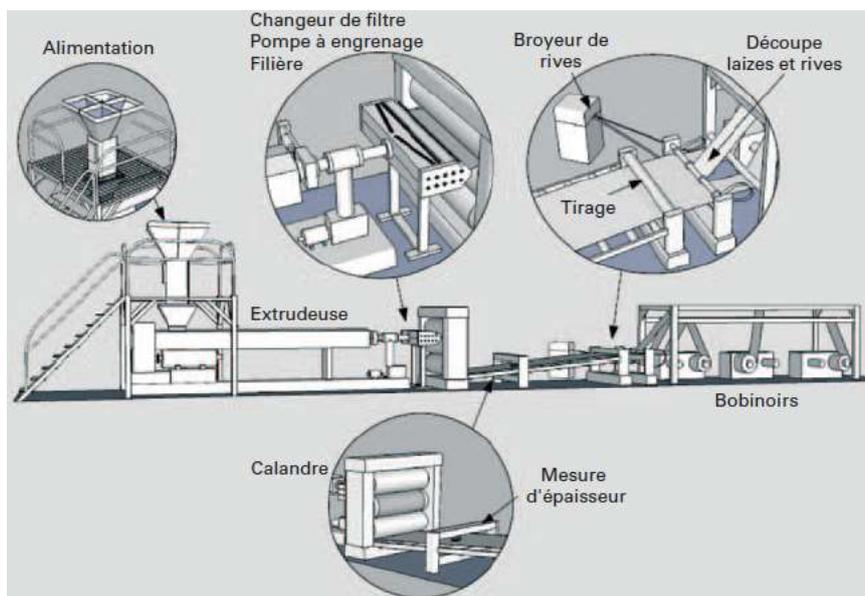


Figure I.6 Ligne d'extrusion pour les semi-produits [44].

Ce laminage du matériau induit la formation de contraintes internes dans le semi-produit, qui peuvent poser problème au cours des différents traitements thermiques en IME (étuvage, thermoformage). Elles peuvent notamment provoquer des déformations indésirables de la plaque (gondolements). De manière à relaxer efficacement les contraintes internes des films extrudés, un traitement thermique post-extrusion peut être réalisé.

b. Le thermoformage

Le thermoformage est un procédé de seconde transformation qui utilise le semi-produit ou film. L'épaisseur de ce film peut varier de 0,2 à 10 mm avec une tolérance dans la variation d'épaisseur de 2% maximum pour conserver une bonne qualité de produit final [45].

Le thermoformage est un procédé incluant une suite d'étapes se déroulant de la façon suivante :

Chauffage → Thermoformage → Refroidissement → Démoulage → Découpe

Au cours de ces étapes, le film est maintenu par un cadre au-dessus du moule pour être chauffé jusqu'à une température permettant sa déformation. Ramolli, le film est alors mis en forme grâce à l'action d'une dépression d'air sous la feuille ou d'une pression d'air sur la feuille, comme schématisé à la Figure I.7. Dans certains cas, cette étape peut être assistée d'un poinçon mécanique. De nombreux trous, ou événements, sont également présents dans le moule de thermoformage pour permettre l'évacuation de l'air (thermoformage sous vide) de manière homogène et efficace.

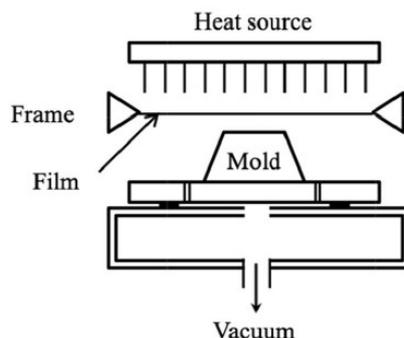


Figure I.7 Schéma du procédé de thermoformage sous vide [46].

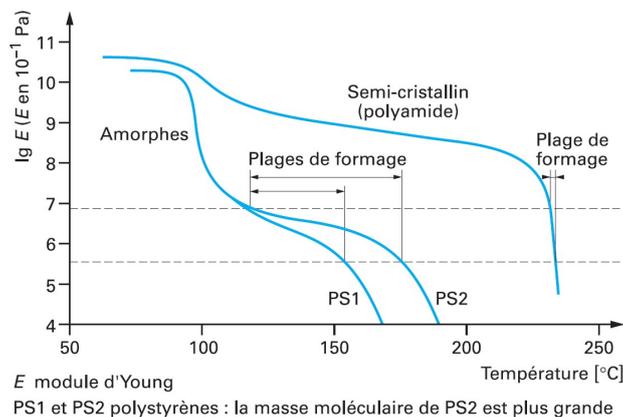
L'étape initiale de chauffe du film est l'une des plus importantes et limitantes pour le reste du cycle. En effet, une bonne maîtrise de la température dans le semi-produit (différence possible en surface et aussi entre cœur et surface du film) est importante pour prévenir d'amincissements locaux ou de déchirements. Deux systèmes de chauffe existent :

- Par infra-rouge (IR) : à l'aide de lampes en céramique pour les hautes longueurs d'onde ou en quartz pour les basses longueurs d'onde. Ce système est couramment utilisé car les polymères ont la capacité d'absorber les rayonnements IR en surface et dans la masse ;
- Par contact : grâce à des blocs métalliques chauds par conduction. Ce système de chauffe est privilégié pour les thermoformages à basse température sur des films peu épais (moins de 1 mm). Il assure un très bon contrôle de la température et ne cause pas de surchauffe.

Après refroidissement, la pièce est démoulée et différents moyens de découpe peuvent être mis en œuvre : les plus courants sont la découpe à l'aide d'une lame en acier et par poinçon-matrice, mais l'on peut également pratiquer la découpe laser, par jet d'eau ou avec une scie mécanique [47].

Les étirements longitudinaux et transversaux d'un film polymère au cours du thermoformage sont liés à la capacité des chaînes polymères à se réorganiser sous l'effet des contraintes thermiques et mécaniques. Les polymères thermoplastiques amorphes (PMMA, PC, PS, ...) sont facilement thermoformables. Les polymères semi-cristallins, comme le PLA, sont également thermoformables mais présentent de moins bonnes propriétés mécaniques finales : plus leur cristallinité est grande, plus ils seront fragiles et cassants. Pour que les performances soient optimales au cours des différentes étapes, plusieurs paramètres dépendant des propriétés du matériau polymère à thermoformer sont à surveiller :

- La plage de formage correspond à la gamme de température à laquelle le matériau est dans un état caoutchoutique [45]. Les variations des propriétés mécaniques d'un polymère en fonction de la température permettent d'évaluer la plage de formage optimale pour chaque polymère. La Figure I.8 présente un exemple de courbe d'évolution des propriétés mécaniques en fonction de la température pour un polymère amorphe (polystyrène) et pour un polymère semi-cristallin (polyamide). Cela nous montre également l'influence de la masse moléculaire sur la viscoélasticité du polymère. Plus les masses moléculaires sont élevées, plus l'allongement de la matière sera favorisé, ce qui élargit la plage de formage du polymère [47]. Cette plage de température se trouve en général juste au-dessus de la température de transition vitreuse  $T_g$  du polymère amorphe considéré ou autour de la température de fusion  $T_f$  pour les polymères semi-cristallins ;



**Figure I.8** Evolution du module d'Young (en Pa) de deux polymères (polystyrène et polyamide) en fonction de la température (en °C), issue de [47].

- La notion de thermoformabilité est un indicateur de la capacité à étirer un polymère en fonction de son épaisseur initiale et de la surface totale à thermoformer. Plus l'étirage du semi-produit est grand, plus son épaisseur moyenne diminue [47].

*c. Le surmoulage par injection*

La dernière étape, le surmoulage par injection, est à la fois une transformation du polymère qui sera injecté et une mise en forme de la structure finale de l'objet. Ce procédé se base sur le principe classique de moulage par injection des thermoplastiques qui se décompose en trois étapes (Figure I.9):

1. La plastification : la matière première polymère sous forme de granules est fondue à haute température dans la filière à l'aide d'un dispositif de vis-fourreau. La buse d'injection à l'extrémité du fourreau étant bouchée, la vis tourne continuellement en reculant pour mélanger la matière fondue et le polymère est progressivement accumulé en tête de vis.
2. Le remplissage-compactage : quand la quantité de matière fondue est suffisante pour la fabrication d'une pièce, la buse s'ouvre et la vis joue le rôle de piston pour injecter le polymère chaud sous pression et à grande vitesse dans un moule fermé (dont la température est inférieure à celle de la matière injectée). Le polymère est ensuite compacté (phase de maintien, pression) en laissant la matière injectée refroidir dans le moule.
3. L'éjection : une fois la pièce refroidie jusqu'à solidification de la matière polymère, le moule est ouvert et la pièce est libérée par éjection.

La seule différence entre le moulage et le surmoulage par injection est dans la composition de la pièce finale. En moulage (Figure I.9a), le polymère injecté vient remplir la totalité de la cavité du moule pour former l'objet souhaité. En surmoulage (Figure I.9b), une pièce, qui peut être un substrat FR4 ou un film polymère avec un circuit électronique, est initialement placée dans la cavité du moule d'injection. Ainsi, la matière injectée sert à encapsuler la partie électronique pour notamment la protéger des agressions de l'environnement.

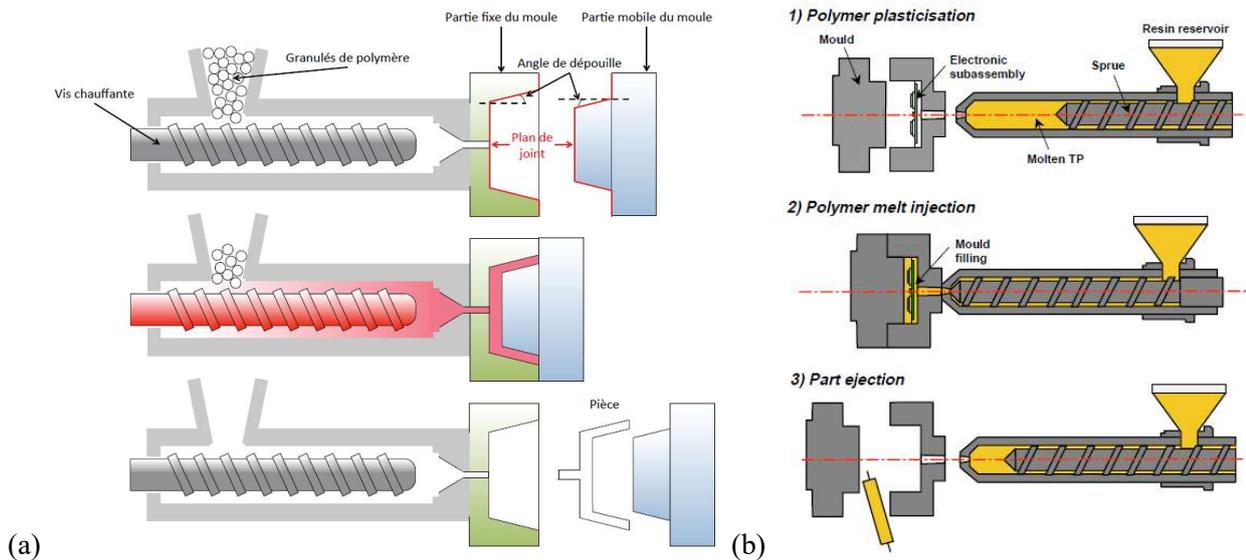


Figure 1.9 Schéma de mise en forme d'une pièce par injection d'un polymère thermoplastique : (a) moulage [13], (b) surmoulage [48].

L'injection est un procédé de production de masse rapide et économique. De nombreux paramètres peuvent être optimisés sur une presse à injecter : les températures tout le long du fourreau et du moule, les pressions d'injection de la matière et de fermeture du moule, les temporisations pour chaque étape (temps de maintien, de refroidissement, d'ouverture du moule), les vitesses d'injection de la matière, d'ouverture du moule et d'éjection de la pièce finale, ou encore la quantité de matière à injecter.

Ainsi, la masse et la taille des pièces fabriquées peuvent varier de quelques grammes à plusieurs kg. Les temps de cycle varient également en fonction des dimensions de la pièce et du type de matériau pour aller de quelques dizaines de secondes à plusieurs minutes.

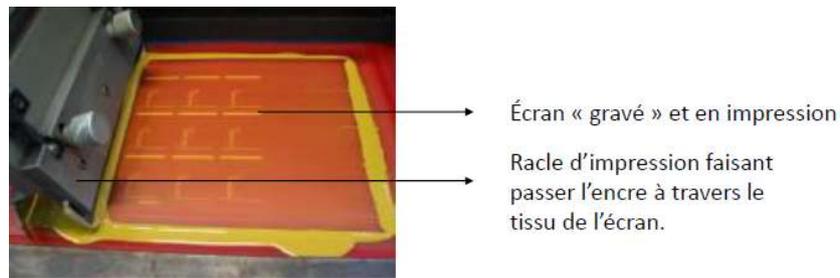
### 3. Le circuit électronique

La fabrication d'un circuit électronique en IME fait appel aux méthodes de l'EI et se divise en deux étapes : tout d'abord, l'encre conductrice est sérigraphiée et séchée sur le film polymère (pistes conductrices), puis les composants électroniques CMS sont collés sur les pistes conductrices pour donner la fonctionnalité au circuit.

#### a. La sérigraphie<sup>8</sup>

La sérigraphie (*screen printing*) est une méthode d'impression directe sur différentes surfaces planes (plastique, métal, verre, etc) permettant la création de motifs (pistes conductrices en IME) de façon industrielle et répétitive. Pour ce faire, elle consiste à reporter à l'aide d'un écran à mailles traversantes, un motif sur la surface du film grâce à la pression exercée par une racle. La Figure I.10 montre ce principe. L'épaisseur de l'encre sur le support dépend notamment de la pression et de l'angle de la racle ainsi que de la finesse de l'écran [17]. Cette méthode d'impression est appréciée en IME pour déposer sur le substrat polymère des couches d'épaisseur moyenne d'encre conductrice grandement chargée en particules conductrices notamment, et aussi pour la bonne tenue des encres dans le temps.

<sup>8</sup> Une méthode de dépôt d'encre conductrice comme le jet d'encre conduit à la formation de couches conductrices très fines en surface du substrat. Ces épaisseurs d'encre ne peuvent supporter l'étirement au cours du thermoformage et ne conviennent donc pas en IME.



**Figure I.10** Machine de sérigraphie en fonctionnement pour l'impression d'un motif à l'aide d'un écran et d'une racle [49].

Différents matériaux sont imprimables avec cette méthode [39]:

- Les conducteurs ;
- Les semi-conducteurs ;
- Les diélectriques.

Les pâtes ou solutions à base d'argent ou de cuivre font partie des matériaux imprimables conducteurs. Les pâtes d'argent présentent de très bonnes performances électriques (conductivité de  $6,3 \cdot 10^7$  S/m) et physiques sur les substrats polymères, mais sont plus chères que les autres matériaux conducteurs imprimables. Les encres à base de cuivre ont des propriétés similaires à celles à base d'argent, mais l'oxydation à l'air du cuivre ne favorise pas son utilisation.

Les semi-conducteurs sont principalement des matériaux inorganiques utilisés dans le domaine du photovoltaïque. Ils sont aussi considérés pour leurs propriétés esthétiques (oxydes métalliques).

Les diélectriques sont quant à eux essentiels pour avoir une bonne isolation électrique du système. Ils se présentent sous forme de couches très fines à la surface du circuit électrique et permettent d'éviter les courants de fuite ou de diminuer les effets de champ.

En IME, ce travail s'effectue avec des encres commerciales de différents types (métalliques conductrices, diélectriques, ou de décoration), comme expliqué précédemment en partie I.1.

### *b. Le collage des composants CMS*

La méthode choisie pour le placement et la connexion électrique des CMS aux pistes conductrices est très importante. Le choix se fait selon les propriétés thermiques du substrat. Un inconvénient est qu'il est difficile, voire impossible, de braser les composants CMS avec les technologies d'électronique conventionnelle (fer à souder) sur les substrats peu résistants à la température (comme la très grande majorité des polymères).

Ainsi, la méthode de dépôt de colle conductrice à la seringue est favorisée. Ces colles conductrices sont classiquement utilisées en IME. Néanmoins, elles ne permettent pas l'auto-alignement des composants électroniques contrairement aux brasures [50]. De même, les colles conductrices semblent présenter une conductivité moins importante que les soudures, ce qui implique certaines limites pour les circuits électroniques en complexité et en puissance électrique. Se pose également la question de la force d'adhésion des CMS, dont la connexion peut être renforcée avec une colle isolante. Ces performances sont néanmoins suffisantes pour un circuit électronique simple nécessitant par exemple l'allumage d'une DEL ou l'activation d'un bouton capacitif, comme discuté dans le Chapitre II partie IV et Chapitre III partie III.

## 4. L'importance des paramètres des procédés et de leur optimisation

De manière générale, à chaque étape du procédé IME, de nombreux paramètres de machines ou propriétés des matériaux peuvent affecter les performances finales du dispositif plastronique.

En sérigraphie, la rhéologie de l'encre est très importante pour faciliter son application avec les écrans. Les encres doivent notamment présenter une bonne adhésion et donc une compatibilité avec le substrat. Les défauts d'impression et conditions de séchage peuvent nuire aux propriétés de l'objet final. Les encres

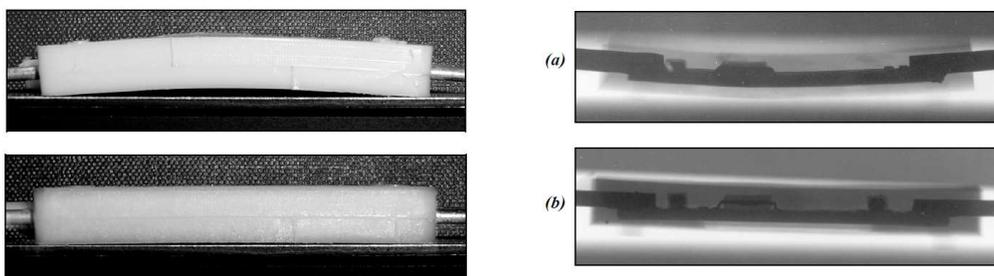
commerciales en IME sont aujourd'hui optimisées pour le PC avec des performances intéressantes mais limitées. En effet, par rapport aux encres conventionnelles en électronique imprimée 2D, les encres pour l'IME subissent un étirement important et de nombreuses contraintes au cours du surmoulage par injection. **Le passage d'un substrat PC à un substrat PLA risque donc de poser problème pour les performances de l'encre**, les conditions de séchage n'étant notamment pas les mêmes en fonction des propriétés thermiques du polymère considéré.

En thermoformage, plusieurs facteurs sont importants pour avoir des performances optimales. Il faut notamment prêter attention au choix de la matière première, au type de moule ou encore aux paramètres des cycles de chauffe, de montée en pression et de refroidissement [47]. Deux types de retrait thermique sont également remarquables :

- Le retrait dans le moule (*mold shrinkage*), qui a pour origine les conditions de refroidissement (vitesse, température) du produit thermoformé. Il s'agit d'un problème fréquent qui dépend notamment de la forme et de la régularité d'épaisseur des parois de la pièce, des températures de formage, de l'outillage et de l'efficacité du refroidissement, ainsi que de la thermoformabilité du matériau ;
- Les taux de retrait longitudinaux et transversaux sur le semi-produit (*free shrinkage*) à la température de formage sont aussi très importants à surveiller. Il s'agit d'un phénomène de contraction du semi-produit dans un environnement maintenu à température constante pendant un temps donné, comme en thermoformage. L'origine de ce retrait provient de la relaxation des chaînes du polymère dans le film qui se réorientent après avoir subi des déformations notamment en extrusion lors des orientations forcées dans l'extrudeuse et dans l'entrefer des rouleaux de calandrage/polissage.

En surmoulage par injection, de nombreux paramètres sont fondamentaux : les températures du polymère fondu et du moule, la pression et le temps d'injection, les temps de maintien de la pression et de la température, la vitesse d'injection et le design de l'outil de moulage.

Au cours du surmoulage, l'écart ou le décalage dans les propriétés des différents matériaux peut causer un retrait thermique indésirable et des contraintes de cisaillement à l'interface entre le polymère moulé et le sous-ensemble avec les composants électroniques et les interconnexions. Ceci induit des déformations mécaniques du sous-ensemble surmoulé comme présentées dans la Figure I.11. En effet, le thermoplastique injecté peut subir à la fois le retrait dans le moule et un retrait résiduel post-éjection, soumettant le sous-ensemble encapsulé dans la couche polymère à des contraintes localisées qui conduisent à des défaillances du système, telles que la déformation du substrat, l'usure prématurée des interconnexions et la fissuration des composants électroniques.



**Figure I.11** Exemple de déformation d'un sous-ensemble électronique surmoulé : déformation (a) grande et (b) faible [48].

Pour minimiser ces défauts, l'optimisation des paramètres du procédé (température, pression et temps) est donc une étape nécessaire.

L'IME est donc une succession d'étapes de mise en forme des polymères selon des procédés conventionnels de la plasturgie. A chaque fois qu'un nouveau matériau est utilisé, il est nécessaire d'adapter et d'optimiser les

paramètres à chaque étape du procédé IME pour ce nouveau matériau, de manière à obtenir un dispositif plastronique avec les meilleures performances possibles.

### III. Les matériaux pour l'IME

Dans cette thèse, plusieurs catégories de matériaux sont étudiées : le PolyCarbonate (PC) comme référence et l'acide PolyLActique (PLA), ainsi que des encres/colles conductrices, isolantes et de décoration.

#### 1. Le PolyCarbonate (PC)

Le PolyCarbonate (PC) est un polymère thermoplastique amorphe qui a été découvert en 1953 par des chercheurs des laboratoires de General Electric et de Bayer AG [51]. La première mise sur le marché de ce polymère remonte à 1958. Le PC présente de nombreuses propriétés esthétiques et optiques intéressantes qui en font un matériau largement utilisé pour des applications liées à l'automobile, au génie civil et à l'électronique.

##### a. Synthèse du PC

Aujourd'hui, le PC est obtenu par polycondensation interfaciale entre le bisphénol A et le phosgène (chlorure de carbonyle  $\text{COCl}_2$ ) en présence de soude. Sa fabrication est un procédé relativement complexe dont la réaction chimique principale est présentée à la Figure I.12.

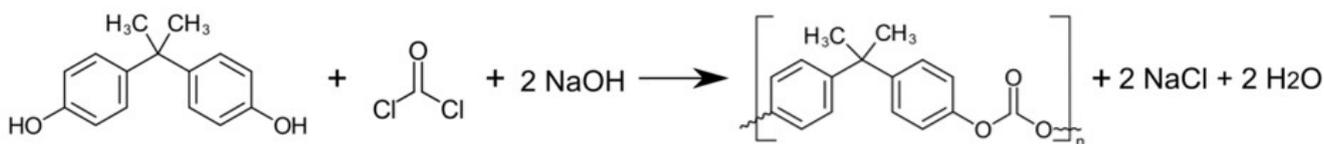


Figure I.12 Réaction chimique principale de la synthèse du PC.

Il est important de remarquer que le PC est un polymère issu de la pétrochimie. Les composés chimiques utilisés dans sa synthèse sont dangereux pour l'environnement et la santé. Le bisphénol A est une substance pétrochimique cancérigène et perturbatrice endocrinienne, et le phosgène est un gaz inodore et toxique à température ambiante. L'utilisation du PC dans les emballages alimentaires est interdite en France depuis 2015 pour éviter toute contamination des aliments par le bisphénol A [52].

##### b. Propriétés du PC

Les principales propriétés thermiques et mécaniques du PC, qui en font un matériau très recherché pour des applications techniques, sont son excellente résistance aux chocs et sa très bonne stabilité thermique entre  $-150^{\circ}\text{C}$  et jusqu'à  $+140^{\circ}\text{C}$ . Il commence à se dégrader vers  $370^{\circ}\text{C}$  et n'est dégradé que de 5% à  $450^{\circ}\text{C}$ . Le PC possède également une très bonne transparence et brillance. C'est un bon isolant électrique, ce qui facilite son utilisation comme substrat pour des applications électroniques. De nombreux articles [53]–[56] recensent ses propriétés, détaillées dans le Tableau I.2 en partie III.3.

Le PC a néanmoins quelques inconvénients, notamment une mauvaise résistance à l'abrasion et une sensibilité aux UV qui peut altérer ses propriétés optiques en cas d'exposition prolongée (jaunissement). Il est soluble dans certains solvants aromatiques et dans tous les solvants halogénés. Cependant, ces inconvénients sont négligeables en comparaison de ses excellentes propriétés thermiques et mécaniques.

##### c. Utilisation en IME

Le PC étant le matériau de référence en IME, les encres commerciales étirables pour la sérigraphie ont été formulées pour une utilisation spécifique sur PC, offrant ainsi une très bonne adhésion de l'encre sur le

## CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

substrat [37], [57]. La société DuPont a réalisé des tests de thermoformage du PC avec des encres conductrices étirables à 170°C pendant 8 secondes sous 100 bars [58].

Grâce à ses très bonnes propriétés thermiques et mécaniques, le PC est considéré comme un matériau facile à thermoformer : amorphe et présentant un très bon allongement à la rupture (100% et plus selon le grade choisi), il peut atteindre facilement de forts rayons de courbure, comme montré à la Figure I.13 [36], [46]. Il est conseillé de travailler avec une température de moule à 130°C pour une plage de formage comprise entre 170°C et 200°C [45], [47].

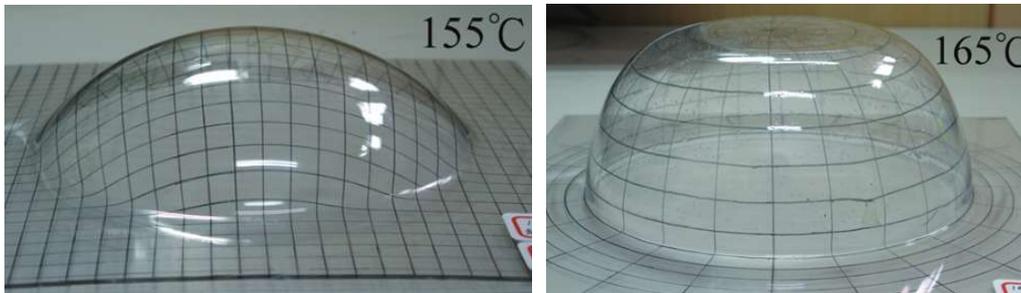


Figure I.13 Films de polycarbonate thermoformés à différentes températures de travail, issue de [59].

En moulage par injection, il possède un faible taux de retrait au refroidissement (de l'ordre de 0,6 à 0,8%). Le PC est chauffé à une température comprise entre 250 et 330°C sous une pression de 800-1800 bars, pression élevée car il reste assez visqueux une fois chauffé [52].

De nombreux travaux ont été réalisés avec ce polymère dans le cadre de l'IME. La société TactoTek est spécialisée dans la technologie IMSE (*In-Mold Structural Electronics*), et a développé plusieurs prototypes en PC pour diverses applications lumineuses ou dans l'industrie automobile [41], [60]. Récemment, deux revues ont récapitulé les propriétés et le comportement du PC à chaque étape de l'IME [61], notamment dans le cas plus spécifique d'une utilisation dans l'industrie automobile [62]. Un inconvénient qui ressort pour l'utilisation du PC dans l'automobile est sa faible résistance aux agents chimiques, ce qui nécessite de s'intéresser à d'autres polymères tels que l'ABS, le PP, le PMMA ou encore le PET.

Dans l'optique d'un procédé plus respectueux de l'environnement, les perspectives de production de masse en IME soulignent la nécessité de remplacer le PC par un matériau plus écologique.

### 2. L'acide PolyLactique (PLA)

L'acide PolyLactique, ou PolyLactide (PLA), est un polymère thermoplastique semi-cristallin. Il s'agit de l'un des rares polymères biosourcés et biodégradables. Il est produit à partir de ressources renouvelables telles que l'amidon de maïs ou la canne à sucre, et il est dégradé en compost industriel (*cf.* Chapitre IV partie II.3). Ce polymère est considéré comme l'une des meilleures alternatives pour remplacer les polymères issus de la pétrochimie. Il est utilisé dans de nombreux domaines tels que les emballages, le médical, l'automobile et l'industrie électronique [7], [63], [64].

#### a. Synthèse du PLA

Il existe deux voies de synthèse pour produire du PLA à partir de son monomère :

- La polycondensation de l'acide lactique basée sur la réaction d'auto-estérification de l'acide lactique ;
- La polymérisation par ouverture de cycle en passant par un intermédiaire (lactide).

A l'échelle industrielle, la synthèse la plus couramment utilisée est la polymérisation par ouverture de cycle car elle permet l'obtention de polymère à masse molaire élevée. La société NatureWorks, qui a fourni les grades de PLA caractérisés dans cette thèse, utilise ce mécanisme de synthèse. Selon les travaux publiés par NatureWorks et Total Corbion [65]–[67], le point de départ du procédé de synthèse du PLA s'appuie sur les plantes telles que

## CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

le maïs, le manioc, la canne à sucre ou la betterave, comme présenté Figure I.14. Par photosynthèse, ces plantes synthétisent des carbohydrates  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  (principalement sucrose et amidon) en capturant et absorbant le  $\text{CO}_2$  de l'air et en rejetant de l' $\text{O}_2$ , selon la réaction :  $n\text{H}_2\text{O} + n\text{CO}_2 \rightarrow (\text{CH}_2\text{O})_n + n\text{O}_2$ . Les plantes subissent ensuite un processus de mouture pour extraire l'amidon (glucose). Des enzymes sont ajoutées pour convertir le glucose en dextrose par hydrolyse. Des microorganismes font fermenter le dextrose pour obtenir l'acide lactique. Chez NatureWorks, les molécules d'acide lactique sont transformées en lactides cycliques par un procédé en deux étapes, protégé et breveté, et appartenant à la société. Au cours de la polymérisation, les cycles de lactides sont ouverts et connectés entre eux pour former une longue chaîne polymère polylactide (molécule présentée à la Figure I.15a). Cette réaction de synthèse nécessite l'utilisation d'un catalyseur : le plus courant est l'octanoate d'étain  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  car il permet de synthétiser des PLA à très grandes masses molaires avec un faible taux de racémisation [68], [69].



Figure I.14 Principe schématique de la production de PLA à partir de la capture du  $\text{CO}_2$  par les plantes [67].

Selon les chiffres récents de Total Corbion, il est estimé que 1,83 kg de  $\text{CO}_2$  est consommé pour produire 1 kg de PLA ce qui contribue grandement à diminuer l'empreinte carbone (de 75%) comparé à la production des polymères pétrochimiques conventionnels [67].

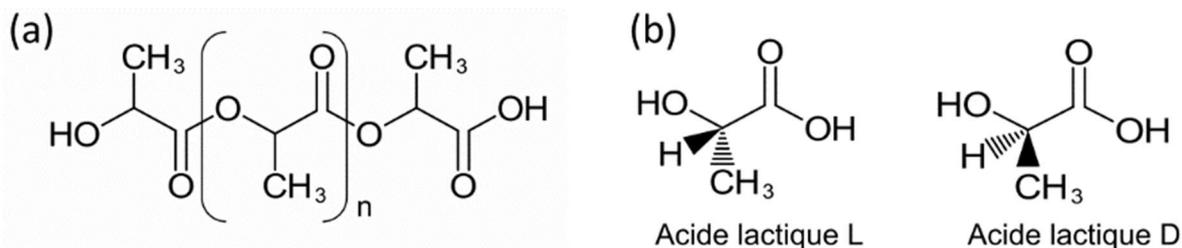


Figure I.15 (a) Structure moléculaire du PLA, (b) stéréoisomères d'acide lactique.

L'acide lactique est connu pour posséder deux isomères L et D (Figure I.15b), ce qui signifie qu'après synthèse, il existe différentes formes de PLA [70]:

- Le Poly-L-lactide (PLLA) contient au moins 99.5% d'unités monomères L ;
- Le PLA standard a 85% à 99.5% d'unités monomères L complétées par l'isomère D ;
- Le Poly-D-lactide (PDLA) est composé de 100% d'unités monomères D.

Il existe également un stéréocomplexe, appelé lactide racémique, avec 50% de PLLA et 50% de PDLA.

### b. Propriétés du PLA

Le PLA est un polymère semi-cristallin, chaque grade de PLA possédant son propre niveau de cristallinité. Le PLA est donc dans un état soit amorphe, soit semi-cristallin en fonction de sa stéréoisométrie et de son historique thermique. Avec plus de 8% d'isomères D, le PLA ne cristallise pas, il est totalement amorphe. Entre 0% et 8% d'isomères D, des cristaux apparaissent dans la structure PLA rendant le matériau semi-cristallin à un degré plus ou moins important. De plus, le PLA est considéré comme un polymère polymorphe, c'est-à-dire qu'il comprend plusieurs formes cristallines en fonction de ses conditions de cristallisation et donc de son historique thermique. La forme la plus cristalline du PLA est le PLLA avec trois sous-structures cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  identifiées. La structure cristalline  $\alpha$  est la plus courante [71] et a été identifiée comme une hélice avec une maille élémentaire orthorhombique [72].

## CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

La cinétique de cristallisation du PLA est très lente, ce qui le rend facile à mettre en forme avec un large éventail de degré de cristallinité. Cette caractéristique en fait un bon candidat pour la production de pièces polymères en 3D par thermoformage ou moulage par injection [73]. Les propriétés des PLA étudiés sont donc étroitement liées au taux de cristallinité. Le Tableau I.1 présente une liste non exhaustive des variations de propriétés du PLA en fonction de sa cristallinité. Les principaux facteurs influençant la cinétique de cristallisation du PLA sont sa masse moléculaire, sa teneur en unités monomères D, le type de forme cristalline, la quantité d'impuretés, les traitements thermiques subis ou encore la méthode de mise en forme. Par exemple, plus la cristallinité est élevée, plus le polymère est dense, ce qui implique en thermoformage et moulage par injection des problèmes de retrait thermique plus importants [48].

**Tableau I.1** Evolution des propriétés du PLA en fonction de sa cristallinité.

|                                    | <b>Très amorphe</b> | <b>Très cristallin</b> |
|------------------------------------|---------------------|------------------------|
| <b>Résistance à la température</b> | Faible              | Grande                 |
| <b>Propriétés optiques</b>         | Transparent         | Opaque                 |
| <b>Retrait au refroidissement</b>  | Faible              | Grand                  |
| <b>Stabilité dimensionnelle</b>    | Inférieure          | Supérieure             |
| <b>Déformation</b>                 | Plus                | Moins                  |

D'autres propriétés avantageuses du PLA sont ses propriétés mécaniques comparables à celles du Polyéthylène (PE) ou du Polystyrène (PS), sa très haute rigidité, sa biocompatibilité, son excellente réactivité chimique due aux -OH en fin de chaîne (Figure I.15a). Il présente également une grande stabilité dimensionnelle et est majoritairement translucide. Les principales propriétés du PLA connues de la littérature [69], [72], [74] sont récapitulées dans le Tableau I.2.

Cependant, le PLA a aussi des inconvénients : il est très fragile et cassant, et possède une faible résistance aux chocs. Il a une faible tenue en température (sa température de transition vitreuse  $T_g$  est autour de 60°C seulement), ce qui nécessite d'adapter les paramètres de séchage des encres de sérigraphie et colles au matériau. Le PLA est également hygroscopique : une étape de séchage est impérative avant toute transformation et mise en forme.

### c. Utilisation en IME

Le PLA n'a jamais été utilisé dans le cadre du procédé plastronique d'In-Mold Electronics. Néanmoins, ce matériau est couramment mis en forme dans de nombreux procédés plasturgiques que l'on retrouve, pour certains, en IME. Ainsi, le PLA est un matériau largement utilisé en impression 3D filaire (pas de vapeurs toxiques), en extrusion (fabrication de films alimentaires) ou encore en injection (fabrication de couverts jetables, de jouets, etc). L'extrusion de granulés PLA se réalise à l'état fondu avec une température ne dépassant pas 250°C. Une température entre 190 et 220°C est la plus couramment choisie. **Les encres de sérigraphie n'ont pas été formulées pour une utilisation sur PLA et la question de leur adaptation à ce matériau se pose donc.** Les semi-produits de PLA peuvent être utilisés pour le thermoformage avec une plage de formage entre 90 et 110°C. Cependant, la très faible tenue des films PLA fondus provoque un phénomène d'affaissement (*sagging*) qu'il faut surveiller au cours de la mise en forme. La seule application connue utilisant le thermoformage de films PLA est la fabrication de films rétractables pour bouteilles [69]. En injection, le PLA possède un faible taux de retrait dans le moule (de l'ordre de 0,3-0,5%). Les granulés sont fondus à une température comprise entre 170 et 210°C sous une pression de 55-100 MPa et injectés dans un moule à température ambiante. Plus la cristallinité est élevée, plus la densité du polymère sera grande, ce qui signifie que les retraits seront également plus importants [48]. Une cristallinité élevée a donc un impact négatif pour la mise en forme du polymère par IME.

3. Comparaison des propriétés du FR-4, du PC et du PLA

Le FR-4 correspond à une norme définie par la NEMA (*National Electrical Manufacturers Association* [75]). Les propriétés et caractéristiques du FR-4 en font un matériau très polyvalent avec un coût d'utilisation très abordable. C'est un matériau très utilisé dans la fabrication de circuits imprimés en électronique et nous le prendrons donc comme référence et point de comparaison. Le FR4 présente notamment un bon rapport résistance-masse, n'absorbe pas l'eau et possède une très bonne résistance mécanique. C'est également un très bon isolant électrique en milieu sec ou humide. Le Tableau I.2 présente et compare les propriétés des matériaux conventionnels en électronique et plastronique avec le PLA.

Les propriétés physiques du PC et du PLA sont très proches, avec une même tendance hydrophile, tandis que le FR-4 est beaucoup plus dense et connu pour son hydrophobicité.

Le FR-4 et le PC ont de très bonnes propriétés thermiques et des températures élevées de début de dégradation. Contrairement au FR-4 et au PC, le PLA possède deux transitions thermiques (Tg et Tf) : la température de transition vitreuse Tg est la température à laquelle la partie amorphe passe de l'état vitreux (solide) à l'état caoutchouteux, et la température de fusion Tf est le passage de la phase cristalline du polymère d'un état ordonné à un état liquide désordonné. La partie cristalline du PLA a une température de fusion variant de 130°C (PLA avec 2 à 5% d'unités monomères D) à 175°C (PLLA).

Mécaniquement, le FR-4 est beaucoup plus dur que les polymères thermoplastiques. Le PC est favorisé pour des applications techniques grâce à sa très bonne résistance aux chocs et le PLA est connu pour être un matériau cassant.

**Tableau I.2** Propriétés des matériaux FR-4, PC et PLA connues de la littérature [53]–[56], [69], [72], [74], [76].

| Matériau              |   | FR-4  | PC   | PLA                                   |
|-----------------------|---|---|--|---------------------------------------|
| Propriétés physiques  | Densité                                     | 1,8 – 1,9   | 1,2  | 1,24                                  |
|                       | Angle de contact (eau)                      | > 100°  | 82°  | 80°                                   |
| Propriétés thermiques | Tg  | 115°C – 200°C                                       | 150°C  | 55 – 65°C                             |
|                       | Tf  | /   | /  | 130 – 175°C                           |
|                       | Td  | 310°C   | 369°C  | 180°C                                 |
|                       | Vicat B120 (PC) / B50 (PLA)                 | /   | 140°C  | 60°C                                  |
|                       | HDT sous 1,81 MPa (type A)                  | /   | 122°C  | 59°C (amorphe)<br>65°C (cristallisé)  |
|                       | HDT sous 0,45 MPa (type B)                  | /   | 133°C  | 60°C (amorphe)<br>110°C (cristallisé) |
| Propriétés mécaniques | Résistance à la rupture                     | 265 MPa (//) –<br>343 MPa (⊥)                       | 65 MPa   | 60 MPa                                |
|                       | Allongement à la rupture                    | /   | 100%   | 5 – 10 %                              |
|                       | Module d'Young                              | /   | 2350 MPa   | 3200-3500 MPa                         |
|                       | Résistance aux chocs (IZOD)                 | 34 – 42 kJ/m <sup>2</sup>                           | 12 kJ/m <sup>2</sup> (entaillé)                                | 2 – 4 kJ/m <sup>2</sup> (entaillé)    |
| IME                   | Epaisseur du substrat                       | 0,6 – 3 mm  | 300-400 μm   | 300-400 μm                            |
|                       | Epaisseur standard du conducteur électrique | 35 – 70 μm (Cu)                                     | 5-10 μm (encre Ag)   | 5-10 μm (encre Ag)                    |
|                       | Résistivité moyenne                         | 1,8 μΩ.cm (Cu massif)<br>2,2 μΩ.cm (Cu electroless) | < 90 μΩ.cm (2D) <sup>9</sup><br>< 765 μΩ.cm (3D) <sup>10</sup> | /                                     |

<sup>9</sup> Résistivité  $\rho \leq 35 \text{ m}\Omega/\text{sq}/\text{mil}$  pour une surface dans les données fournisseur soit  $1 \text{ mil} = 0,00254 \text{ cm}$  et  $\rho = 35 \times 10^{-3} \times 2,54 \times 10^{-3} = 88,9 \mu\Omega \cdot \text{cm}$

<sup>10</sup> Les résultats varient en fonction du degré d'étirement après thermoformage.

Enfin, en IME, les films polymères utilisés dans la première étape du procédé sont plus fins que les cartes électroniques standard, avec quelques millimètres d'épaisseur pour un substrat FR-4 et seulement quelques centaines de microns d'épaisseur pour un substrat polymère en IME. De même, l'épaisseur du conducteur utilisé est plus importante sur PCB qu'en IME. En électronique conventionnelle sur PCB, les pistes conductrices sont en cuivre de 20 à 70  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, alors qu'en IME, le conducteur est l'encre à base de particules d'argent et le dépôt a une épaisseur moyenne de 10  $\mu\text{m}$  (selon les caractéristiques des écrans de sérigraphie utilisés, ce point sera discuté en Partie B dans l'état de l'art).

## IV. Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, plusieurs méthodes de fabrication de dispositifs plastroniques 2D et 3D sont présentées. L'électronique conventionnelle est aujourd'hui parfaitement implantée avec des méthodes efficaces qui ont été optimisées. Le principal défaut réside dans la quasi impossibilité de recycler les matériaux organiques, seuls les métaux étant récupérés dans les PCB. Un autre inconvénient réside dans la difficulté à mettre en forme les substrats composites de l'électronique conventionnelle en 3D.

D'autres formes d'électronique commencent à apparaître et font appel à de nouveaux matériaux polymères pour les substrats. L'apparition de l'électronique imprimée a ainsi permis la mise en place de procédés de masse, bas coût, pour la fabrication de divers dispositifs électroniques simples sur des substrats variés et beaucoup plus flexibles. L'électronique imprimée est une méthode proche de la plastronique 3D mais reste tout de même majoritairement utilisée sur des substrats 2D.

C'est dans ce contexte que la plastronique 3D a vu le jour et est aujourd'hui en plein essor. Par principe, les polymères utilisés en plastronique 3D permettent une mise en forme en 3D. Mais qu'en est-il des possibilités de recyclage ? Peut-on profiter de la remise en question induite par le développement de la plastronique 3D pour imaginer des procédés de fabrication plus respectueux de l'environnement ?

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés au procédé dit *In-Mold Electronics* avec les matériaux d'intérêt que sont le PC et le PLA et leurs propriétés connues de la littérature. L'IME fait intervenir différents procédés plasturgiques, qui sont l'extrusion, le thermoformage et l'injection, ainsi que des méthodes conventionnelles en électronique imprimée, la sérigraphie et le dépôt à la seringue.

Les substrats polymères sont obtenus par extrusion de granulés de matière première vierge. Vient ensuite l'étape de sérigraphie des pistes conductrices à la surface du film polymère, puis le collage des composants CMS à l'aide de pâtes conductrices et de colles structurales. Le film électronique est chauffé puis thermoformé sur un moule 3D avant d'être détourné puis placé dans un moule d'injection. Le circuit électronique à la surface du substrat est alors surmoulé par injection de granulés de polymères thermoplastiques à la surface du film électronique. Une pièce de forme 3D complexe est ainsi obtenue avec un circuit électronique parfaitement encapsulé et protégé de l'environnement extérieur.

L'IME est un procédé de production de masse encore très récent et en développement pour de nombreux matériaux. Le PolyCarbonate, polymère amorphe issu de la pétrochimie, est le matériau de référence en raison de ses très bonnes propriétés mécaniques et thermiques. L'acide PolyLactique est un polymère biosourcé dont la production ne cesse de croître depuis quelques années. C'est le polymère biosourcé le plus demandé sur le marché et une alternative respectueuse de l'environnement. Les propriétés diélectriques des acides polylactiques (PLA) mises à profit dans des applications radiofréquences ont notamment fait l'objet d'une étude récente avec des résultats prometteurs [43], ce qui justifie son intérêt pour des applications en électronique.

## CHAPITRE I. ETAT DE L'ART

Les propriétés du PC et du PLA sont largement étudiées dans la littérature, mais chaque grade présente des caractéristiques bien spécifiques. En IME, nous travaillerons avec deux grades pour le PC (substrat et injection) et deux grades pour le PLA (extrusion et injection). C'est pourquoi nous vérifierons les propriétés de chaque grade commercial à travers l'étude présentée dans le chapitre III de cette partie.

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

En IME, comme pour tous les procédés de mise en forme, les propriétés des matériaux jouent un rôle crucial dans la détermination des paramètres à appliquer. Ainsi, les propriétés chimiques, physiques, thermiques, surfaciques, mécaniques et électriques des matériaux ont été évaluées en détail pour pouvoir ensuite optimiser le paramétrage des machines de fabrication. Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps toutes les caractérisations en lien avec les polymères biosourcés utilisés pour la structuration du dispositif IME, et dans un second temps, celles en lien avec le circuit électronique pour les encres et colles en électronique imprimée. L'objectif principal est de déterminer la compatibilité de l'utilisation du PLA à chaque étape du procédé IME et d'adapter en conséquence les paramètres du procédé qui seront présentés au chapitre III avec une preuve de concept.

### I. Les matériaux commerciaux étudiés

#### 1. Les polymères

Nous avons étudié plusieurs grades de matériaux polymères, PC et PLA, dont les principales caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau II.1.

Pour le PC, nous avons choisi deux grades références de matériaux commerciaux fournis par Covestro : un grade de film Makrofol DE 1-1 de 375  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (PC1) et un grade de granulés 2405 pour l'injection (PC2). Les films PC1 ont été achetés et utilisés en l'état. Avant toute utilisation, les granulés de PC2 ont été séchés à l'étuve à 90°C pendant 12h.

Pour le PLA, au début de nos travaux, un point bloquant était l'absence de films commerciaux en PLA avec une épaisseur adaptée à l'IME, soit typiquement de 200 à 500  $\mu\text{m}$  (les films commerciaux d'emballage en PLA ont une épaisseur de 5 à 10  $\mu\text{m}$ ). Pour résoudre cette difficulté, lors de nos premières expériences, les films ont été imprimés en 3D. Pour cela, deux références de filaments PLA ont été considérées : Transparent PLA (PLA3) et Tough PLA (PLA4). Les propriétés des substrats obtenus par impression 3D filaire ont été comparées à celles des substrats extrudés. Cependant, les substrats obtenus par impression 3D filaire ont été rapidement abandonnés. Nous avons donc été amenés à extruder nos propres films de PLA à l'IMP. Deux grades de granulés fournis par NatureWorks ont été mis en œuvre : les références Ingeo 2003D pour l'extrusion (PLA1) et Ingeo 3251D pour l'injection (PLA2). D'après les données fournisseur, ce sont deux grades de PLA standards, et ils ont été séchés à l'étuve sous vide à 70°C pendant 12h avant toute mise en forme.

*Tableau II.1 Données fournisseur pour les polymères.*

|      | Fournisseur     | Type                    | Grade           | Données               | Indice de fluidité        |
|------|-----------------|-------------------------|-----------------|-----------------------|---------------------------|
| PC1  | Covestro        | Film                    | Makrofol DE 1-1 | Transparent           | /                         |
| PC2  | Covestro        | Granulés pour injection | 2405            | Transparent           | 19 $\text{cm}^3$ / 10 min |
| PLA1 | NatureWorks LLC | Granulés pour extrusion | 2003D           | 4,1% isomères D       | 6,0 g / 10 min            |
| PLA2 | NatureWorks LLC | Granulés pour injection | 3251D           | 1,6% isomères D       | 80 g / 10 min             |
| PLA3 | UltiMaker       | Filament                | Transparent PLA | $\varnothing$ 2,85 mm | 6,09 g / 10 min           |
| PLA4 | UltiMaker       | Filament                | Tough PLA Noir  | $\varnothing$ 2,85 mm | 6-7 g / 10 min            |

#### 2. La mise en forme des substrats

Commercialement, seuls les semi-produits PC d'épaisseur suffisante (environ 350-400  $\mu\text{m}$ ) sont disponibles. Dans le cas du PLA, nous avons utilisé deux méthodes distinctes de mise en forme en film à l'aide de matières premières standard que sont les granulés et le filament d'impression 3D.

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

### a. L'extrusion

L'extrudeuse SCAMEX au laboratoire IMP de l'INSA Lyon à Oyonnax, spécialement conçue pour les installations de l'université, a été prévue pour la coextrusion avec trois filières d'extrusion A, B et C (illustrée Figure II.1a). Nous avons utilisé l'extrudeuse A uniquement, présentée Figure II.1b en fonctionnement, pour la fabrication de nos semi-produits PLA. Elle a permis d'obtenir des films de 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de 30-40 cm de large en moyenne à partir de granulés de PLA1.

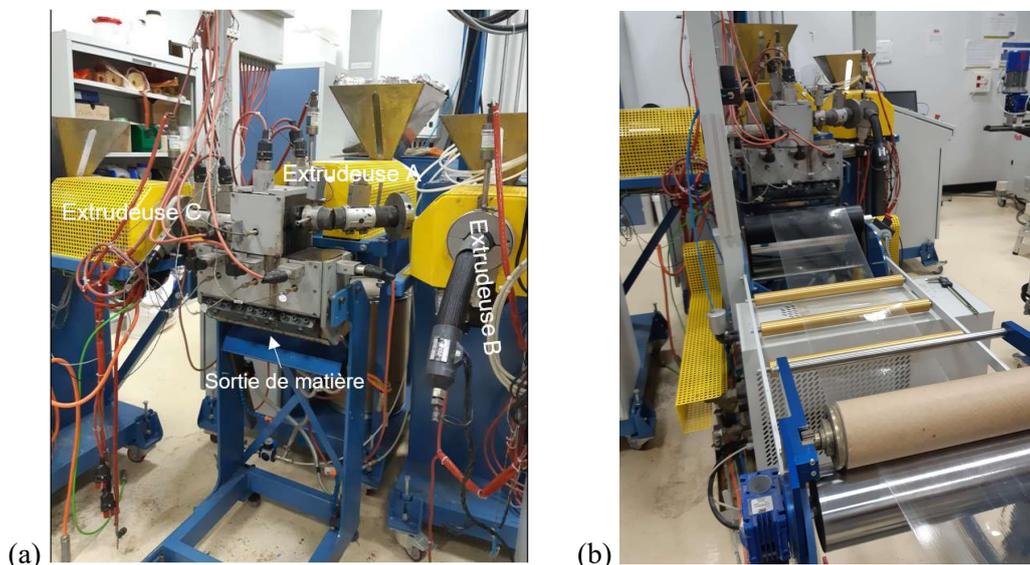


Figure II.1 (a) Installation d'extrusion à l'IMP Oyonnax, (b) extrudeuse A en fonctionnement pour la fabrication de film PLA1.

Le profil de température de 160-190-200-210°C est utilisé de l'entrée vers la trémie d'alimentation jusqu'à la filière (sortie de matière), la vitesse de la vis est de 56 rpm et la température de l'enrouleur de 55°C pour une vitesse de 0,5 rpm.

Nous avons ainsi obtenu plusieurs qualités de films PLA :

- Au début de la journée d'extrusion, les films obtenus présentaient une épaisseur moyenne peu homogène (entre 210 et 320  $\mu\text{m}$ ) avec de nombreux défauts et impuretés en surface ;
- Après optimisation des paramètres, nous avons obtenu des films plus homogènes (variation d'épaisseur entre 280  $\mu\text{m}$  et 310  $\mu\text{m}$ ) avec peu de défauts ou d'impuretés en surface, voire plus du tout. Cette observation sera vérifiée en partie III.5 avec la caractérisation surfacique.

De manière à réduire les contraintes internes créées au cours de l'extrusion, les films PLA obtenus ont ensuite été compressés entre deux lourdes plaques métalliques et recuits à 75°C pendant 15 min à pression atmosphérique.

### b. L'impression 3D

Les filaments PLA à disposition pour imprimer des films PLA sont de deux types : Transparent (PLA3) et Tough (PLA4). Il a tout d'abord été nécessaire d'optimiser la mise en forme des semi-produits PLA avec l'imprimante 3D UltiMaker S5 disponible au laboratoire AMPERE. En effet, la taille minimale des films PLA est limitée par les dimensions du cadre de clampage de la thermoformeuse, ses dimensions étant de 270 mm x 240 mm en moyenne. Des impressions verticales ont été réalisées dans un premier temps, plane et cylindrique. Le Tableau II.2 récapitule les conditions d'impression et les films obtenus.

Tableau II.2 Optimisation de l'impression 3D de substrats PLA4 à l'Ultimaker S5.

|                           | <i>Impression n°1</i> | <i>Impression n°2</i>                   |
|---------------------------|-----------------------|---|
| <i>Type d'impression</i>  | Plane verticale       | Cylindrique verticale                   |
| <i>Rugosité</i>           | Très hétérogène       | Fragilités horizontales une fois aplati |
| <i>Temps d'impression</i> | ~ 18h                 | ~ 9h                                    |

Le premier test a permis l'impression d'une plaque à la verticale avec quelques supports. Cependant, le temps d'impression est extrêmement long et les supports doivent être retirés avant utilisation du film. La rugosité du film est également très hétérogène et l'épaisseur de film n'est pas respectée (environ 1,2 mm au lieu de 400 µm). L'idée du cylindre était d'optimiser le temps d'impression de la plaque tout en ayant une plaque de grandes dimensions, soit 300 mm x 300 mm, en découpant le cylindre dans la longueur et en aplatissant à l'étuve à 80°C pendant 10 min. La plaque ainsi obtenue présente des fragilités verticales, ce qui n'est pas souhaitable pour le thermoformage. Suite à ces deux impressions, en considérant les dimensions de la thermoformeuse et les limites du plateau d'impression, nous avons légèrement diminué la largeur conseillée pour le clamage de la thermoformeuse de 240 mm à 234 mm (limite maximale en largeur de l'imprimante). Nous avons ainsi pu imprimer les plaques PLA à plat sur le plateau de verre comme montré à la Figure II.2. Dans ces conditions optimisées, la rugosité surfacique de la plaque PLA est minimale (caractérisation surfacique en partie III.5 de ce chapitre) et le temps d'impression est également grandement diminué (environ 4h).

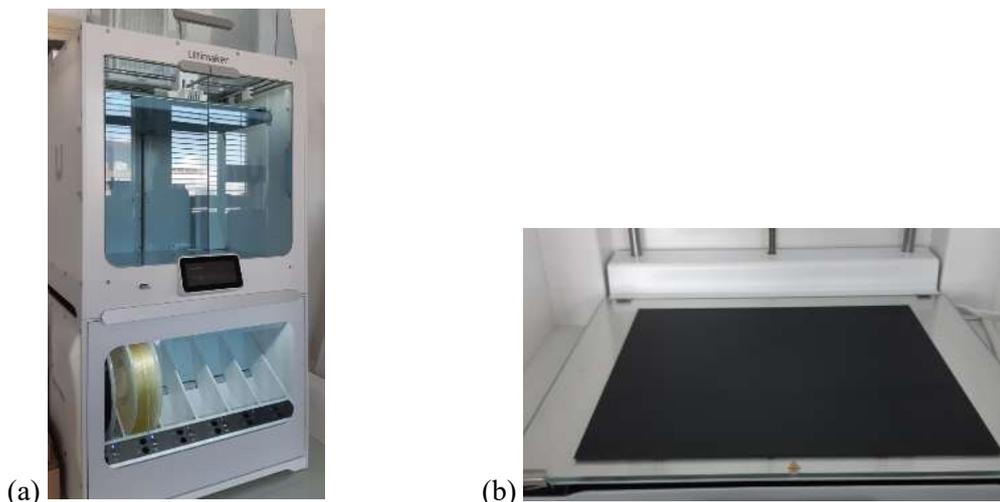


Figure II.2 Imprimante 3D Ultimaker S5 au laboratoire (a), impression à plat d'un film de PLA4 (b).

Les films PLA3 et PLA4 imprimés en 3D ont donc des dimensions de 234 x 270 mm pour une épaisseur de 400 µm, ce qui correspond à l'impression de 4 couches successives de 100 µm. La structure interne de ces films est très différente des films PLA1 extrudés, ce qui pourrait conduire à un comportement mécanique différent.

### 3. Les encres et colles pour l'électronique imprimée

#### a. Composition et données fournisseur

L'encre conductrice ME603 à base de particules d'argent de la société DuPont est la référence que nous avons choisi pour la sérigraphie des pistes conductrices du circuit électronique. Le brevet US8,692,131 B2 de 2014 [57] nous donne un exemple de formulation qui pourrait correspondre à la ME603. Cette encre à base de particules d'argent comprend trois milieux organiques en plus des particules d'argent : une résine polyuréthane (15-25% en masse) dissoute dans un premier solvant organique, une résine polyhydroxyether thermoplastique (20-30% en masse) dissoute dans un solvant et un dernier solvant organique, le diacétone alcool.

La pâte conductrice ME902 à base de particules d'argent de la société DuPont est utilisée pour assurer la conductivité électrique entre les composants CMS et l'encre ME603. L'adhésion avec cette pâte seule n'étant pas suffisante, une colle structurale non conductrice a été également ajoutée pour renforcer l'adhésion du CMS au substrat. Plusieurs références ont été étudiées : deux colles structurales, SMA10SL de Electrolube et Loctite 3609 de Henkel, dont le durcissement se fait par amorçage thermique au-dessus de 90°C, et une colle structurale transparente réticulant à température ambiante, la cyanoacrylate Loctite Superglue-3 de Henkel.

La colle SMA10SL est composée de : 30-60% de résine époxy bisphénol A-épichlorhydrine, 10-30% de 1,3-bis(2,3-époxypropoxy)-2,2-diméthylpropane, 5-10% de formaldéhyde et moins de 1% de dérivés oxirane.

La colle Loctite 3609 comprend : 25-50% de résine époxy bisphénol A-épichlorhydrine, 25-50% de polymère d'épichlorohydrine-polyglycol et moins de 3% de 2,2'-iminodi(éthylamine).

Enfin, une étude comparative de deux encres diélectriques a été réalisée pour s'intéresser à la fabrication d'un condensateur plan par sérigraphie de couches successives conducteur/diélectrique/conducteur. Les deux encres considérées sont la ME779 de DuPont, dont la fonction principale est d'isoler les pistes conductrices ponctuellement au niveau des croisements/superpositions, et le blanc diélectrique (BDi) 24800 de la société Encres Dubuit. Le Tableau II.3 récapitule les références et les principales caractéristiques de ces encres et colles.

**Tableau II.3** Données fournisseur pour les encres et colles.

|                    | Fournisseur     | Type               | Fonction     | Couleur     | Données fournisseur   |
|--------------------|-----------------|--------------------|--------------|-------------|---|
| <b>ME603</b>       | DuPont          | Encre conductrice  | Sérigraphie  | Argent      | $\leq 35 \text{ m}\Omega/\text{sq}/\text{mil}^{11}$<br>24-50 Pa.s |
| <b>ME902</b>       | DuPont          | Colle conductrice  | Adhésion CMS | Argent      | 100-150 $\text{m}\Omega/\text{sq}/\text{mil}^{12}$<br>40-90 Pa.s  |
| <b>SMA10SL</b>     | Electrolube     | Colle structurale  | Adhésion CMS | Rouge       | $10^{10} \mu\Omega.\text{cm}$<br>Pâte thixotropique, 145 Pa.s     |
| <b>3609</b>        | Loctite, Henkel | Colle structurale  | Adhésion CMS | Rouge       | $2.10^9 \mu\Omega.\text{cm}$<br>Pâte époxy, 100-300 Pa.s          |
| <b>Superglue-3</b> | Loctite, Henkel | Colle structurale  | Adhésion CMS | Transparent | Gel cyanoacrylate   |
| <b>ME779</b>       | DuPont          | Encre diélectrique | Sérigraphie  | Blanc       | Pâteux, $\text{TiO}_2$  |
| <b>BDi 24800</b>   | Encres Dubuit   | Encre diélectrique | Sérigraphie  | Blanc       | Pâteux, $\text{BaTiO}_3$  |

#### b. Dépôt sur le substrat polymère

(1) Par sérigraphie manuelle de l'encre

La sérigraphie est réalisée à l'aide d'un dispositif de sérigraphie manuel. Les écrans sont fabriqués par l'entreprise Encres Dubuit avec des maillages en polyester et un diamètre de fil de 40  $\mu\text{m}$ . La distance entre le maillage et le substrat polymère est de  $2 \pm 0,5 \text{ mm}$ . Une pression et une vitesse constante sont appliquées à la râcle contre

<sup>11</sup> Résistivité  $\rho \leq 35 \text{ m}\Omega/\text{sq}/\text{mil}$  pour une surface dans les données fournisseur soit 1 mil = 0,00254 cm et  $\rho = 0,035 \times 2,54 \times 10^{-3} \leq 88,9 \mu\Omega.\text{cm}$

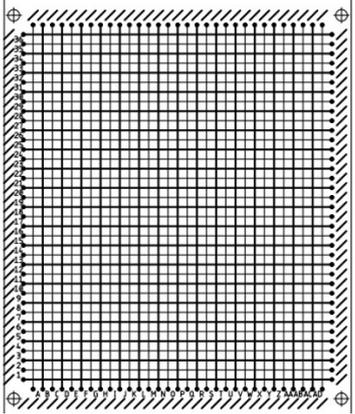
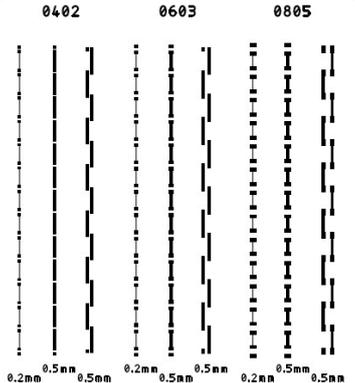
<sup>12</sup> Résistivité  $\rho$  de 100-150  $\text{m}\Omega/\text{sq}/\text{mil}$  pour une surface dans les données fournisseur soit 1 mil = 0,00254 cm. La résistivité peut donc être encadrée par  $\rho = 0,10 \times 2,54 \times 10^{-3} = 254 \mu\Omega.\text{cm}$  et  $\rho = 0,15 \times 2,54 \times 10^{-3} = 381 \mu\Omega.\text{cm}$

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

l'écran avec un angle de 45°. Une succession de deux passes est réalisée, la première pour remplir le maillage de l'écran avec l'encre, et la seconde pour imprimer le motif sur le substrat. Les paramètres ont été optimisés manuellement et la répétabilité de l'impression a été vérifiée avec 5 échantillons.

Pour chaque écran, le maillage est adapté à la rhéologie de l'encre. Dans le cas de la ME603, le fournisseur recommande un maillage entre 90 et 110 fils/cm. Plusieurs motifs ont également été étudiés, le Tableau II.4 en récapitule les principaux et leur objectif.

**Tableau II.4** Principaux motifs d'écrans de sérigraphie utilisés dans ce travail.

|   | Motif écran  | Objectif  | Maillage                           |
|---|--|---|------------------------------------|
| 1 |   | Observation des déformations verticales et horizontales, de l'impact des croisements de pistes avec la déformation et des effets de bords.            | 110 fils/cm pour encre conductrice |
| 2 |  | Motif destiné à l'étude de l'adhésion des CMS sur l'encre ME603. Plusieurs tailles de CMS (0402, 0603, 0805) peuvent subir des tests de cisaillement. | 110 fils/cm pour encre conductrice |

(2) Par dépôt des colles à la seringue

La colle conductrice ainsi que la colle structurale non conductrice ont été utilisées pour obtenir une bonne adhésion des CMS sur le circuit électronique et le substrat polymère. Ces deux adhésifs ont été déposés à l'aide d'une machine de dépôt semi-automatique CMS 450.V2 DOTTY de l'entreprise CIF équipée d'une seringue Luer-Lock (jauge 20). Les paramètres de la machine sont déterminés, la pression est fixée autour de 0,5 à 0,6 MPa pour un temps d'injection de 6 ms pour la colle Loctite 3609 et de 15 ms pour la colle ME902. Le placement des composants électroniques est réalisé manuellement à l'aide de pinces antistatiques.

### c. Méthodes de séchage

Les machines utilisées sont présentées à la Figure II.3. Plusieurs possibilités de séchage par traitement thermique ont été envisagées :

- A l'étuve UF260plus de Memmert ;
- Par recuit photonique avec la machine PulseForge de Novacentrix.

L'optimisation des paramètres de séchage pour chaque méthode est discutée dans ce chapitre en partie IV.

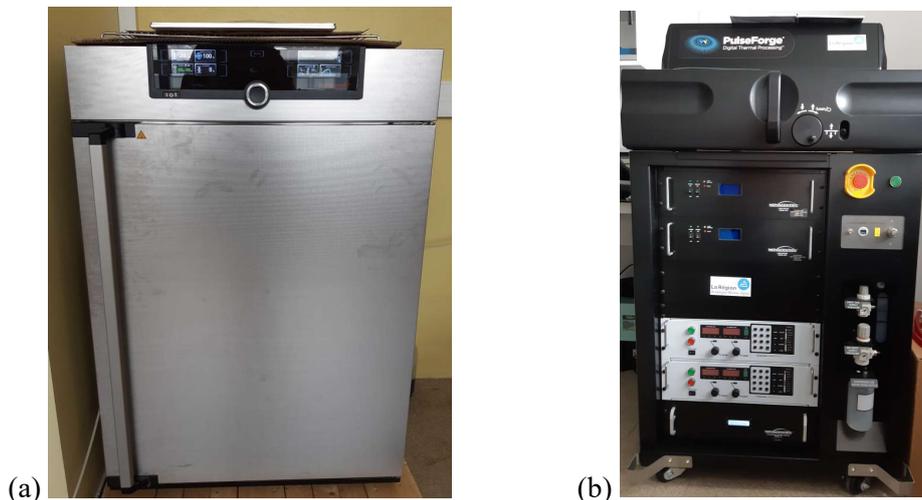


Figure II.3 Machines pour le séchage des encres et colles en électronique imprimée. (a) Etuve, (b) recuit photonique.

## II. Conditions opératoires

Nous avons observé et étudié pour chaque matériau les caractéristiques physico-chimiques par spectroscopie (IRTF, Raman), les analyses thermiques (DSC, ATG), les caractérisations surfaciques (rugosité, énergie de surface) et évalué les propriétés mécaniques (traction, Charpy) et électriques (résistivité, adhésion circuit).

### 1. Caractérisation physico-chimique

L'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux peut être effectuée de différentes manières. Avec les méthodes de caractérisation IRTF et Raman, nous avons souhaité vérifier la composition chimique des polymères, ainsi que celle des encres et colles.

#### a. Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infra-rouge est une méthode d'analyse rapide utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels en chimie organique. Elle permet de détecter les différentes liaisons d'une molécule. Son principe est décrit en Annexe 1.1. Le spectroscope IRTF LUMOS II de Bruker a été utilisé. Le logiciel OPUS relié à l'appareil a permis l'acquisition des spectres et le traitement des données.

Cette méthode nous a permis de vérifier la composition chimique des matériaux ainsi que d'étudier la cristallinité des différents grades de PLA. Nous avons également regardé la nature du liant organique présent dans l'encre ME603 et la colle ME902.

#### b. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'observation non destructive qui permet de caractériser la structure externe et la composition moléculaire d'un matériau grâce aux interactions lumière-matière. Elle est complémentaire à la spectroscopie IR. Son principe est décrit en Annexe 1.2. Le microscope confocal Raman inVia de Renishaw a été utilisé. Il est équipé d'un laser vert de longueur d'onde de 532 nm ainsi que de différents objectifs (x100, x50 longue et courte distances, x20, x5, et un objectif UV). Le logiciel WIRE relié à l'appareil permet l'acquisition des spectres et le traitement des données.

Cette méthode de caractérisation nous a permis d'observer la nature des charges présentes dans le filament de PLA4, ainsi que de vérifier les compositions de l'encre ME603 et de l'adhésif ME902 indiquées dans les fiches de données de sécurité (FDS) du fabricant.

### 2. Caractérisation thermique

Nous avons déterminé les différentes transitions thermiques qui caractérisent les polymères amorphes et semi-cristallins en fonction de la température (transition vitreuse  $T_g$ , fusion  $T_f$ , cristallisation  $T_c$ ) ainsi que les enthalpies associées à ces transitions. La dégradation des matériaux et l'évaporation des solvants dans les encres et colles ont également été observées.

#### a. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La Calorimétrie Différentielle à Balayage, ou *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), permet d'observer les changements de phase d'un matériau en fonction de la température. Le principe de cette méthode est présenté en Annexe 1.3. L'appareil DSC Q20 de TA Instruments a été utilisé. Sous atmosphère inerte ( $N_2$ , 50 mL/min), des échantillons de 10-15 mg ont été étudiés en mode non isotherme, de 40°C à 230°C pour le PC et de 30°C à 200°C pour le PLA, avec un premier cycle (chauffe puis refroidissement) ayant une rampe de température de 10°C/min et un second cycle à 5°C/min. La ME603 et la ME902 ont également été étudiées pour observer le comportement endothermique ou exothermique du recuit du composé. Dans ce cas, une simple chauffe de 30°C à 250°C à 10°C/min a été appliquée. Nous avons également évalué la cristallinité initiale des granulés PLA grâce aux enthalpies associées à chaque transition.

#### b. Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

L'Analyse Thermogravimétrique (ATG) permet d'observer la perte de masse d'un échantillon (dégradation, évaporation de solvants, etc) en fonction de la température. L'Annexe 1.4 présente les différentes pertes de masses observables en ATG. La machine ATG Q50 de TA Instruments a été utilisée. Sous atmosphère inerte ( $N_2$ , 90 mL/min), des échantillons de 10 à 20 mg ont été soumis en mode non isotherme avec des rampes de température de 10°C/min, de la température ambiante à 700°C pour le PC, les encres et colles conductrices, et de la température ambiante à 600°C pour le PLA. L'encre ME603 a également été étudiée en mode isotherme sous air à 55°C, 65°C, 80°C, 100°C, 120°C et 150°C pour évaluer les pertes de masse en fonction du temps (correspondant à la vitesse d'évaporation des solvants et donc au recuit de l'encre) dans les conditions opératoires les plus proches possibles d'un recuit à l'étuve.

### 3. Caractérisation surfacique

La qualité de surface des substrats utilisés est primordiale pour le dépôt de l'encre conductrice en sérigraphie, et de manière générale pour la bonne adhésion et le bon fonctionnement du circuit électronique. La rugosité des substrats PC et PLA a ainsi été étudiée, de même que l'énergie de surface en lien avec cette rugosité.

#### a. Rugosité

La rugosité caractérise l'état de surface d'un matériau ou d'un objet. De nombreux paramètres pour caractériser la rugosité de surface existent et sont expliqués dans la norme ISO 25178. Le paramètre d'intérêt dans notre étude est la hauteur moyenne arithmétique  $S_a$ , qui mesure la différence de hauteur de chaque point par rapport à un plan moyen de la surface, évaluant ainsi selon une moyenne arithmétique la rugosité de surface [77].

Pour chaque substrat polymère (PC et PLA), la rugosité surfacique  $S_a$  a été déterminée pour vérifier son influence sur l'énergie de surface. Pour cela, le microscope numérique Hirox RH-2000 équipé d'une sonde confocale Nano Point Scanner (NPS-NP3) a été utilisé et des images ont été prises au microscope numérique pour référence et comparaison.

#### b. Energie de surface

L'énergie de surface  $\gamma$ , ou tension superficielle, évalue la façon dont les molécules d'un matériau interagissent les unes avec les autres et avec les molécules d'autres matériaux. Quand une goutte de liquide est déposée à la

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

surface d'un matériau, elle a tendance à choisir sa forme la plus condensée, donc sphérique. L'Annexe 1.5 présente le principe du mouillage avec une goutte d'eau et des ordres de grandeur d'énergie de surface pour différents matériaux organiques. L'énergie de surface ainsi que les composantes dispersive et polaire de l'énergie de surface de chaque échantillon ont été déterminées à partir des mesures d'angle de contact, en utilisant deux liquides : l'eau déionisée (polaire) et le diiodométhane (apolaire). Nous avons utilisé la méthode de la double goutte posée à l'aide du Mobile Surface Analyzer (MSA) de Krüss. Huit mesures ont été réalisées pour chaque échantillon. Le logiciel ADVANCE a permis de collecter et de traiter les données.

### 4. Caractérisation mécanique

La déformabilité d'un matériau et son caractère ductile ou cassant ont été évalués pour déterminer les possibilités de mise en forme des substrats au cours du thermoformage, ainsi que pour vérifier les performances mécaniques des pièces IME fabriquées.

#### a. Traction

En Annexe 1.6 se trouve une courbe de traction avec les points caractéristiques principaux. Il est nécessaire d'utiliser un extensomètre pour quantifier le module d'Young des éprouvettes. L'extensomètre est un capteur qui mesure la déformation (allongement de l'éprouvette) lors de l'essai mécanique. Suivant la norme ISO 527-3 :1995, les tests de traction ont été réalisés selon les conditions d'essais pour les films et les feuilles. L'éprouvette de type 2 (voir Figure II.4) a été utilisée : elle présente une largeur de 20 mm et une longueur de 150 mm.

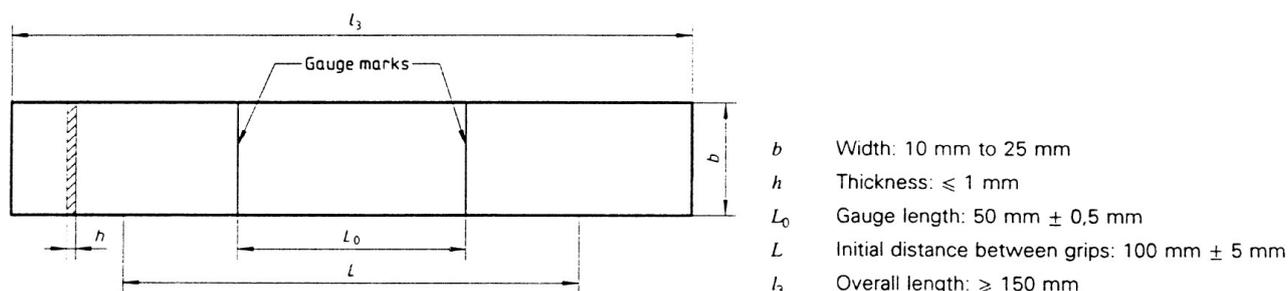


Figure II.4 Dimensions caractéristiques des éprouvettes de traction, issues de la norme ISO 527-3.

Les éprouvettes ont été découpées dans les semi-produits PC ou PLA au massicot. Dans le cas des semi-produits PLA extrudés, les contraintes internes ont été préalablement relaxées pour avoir des éprouvettes planes. Nous avons utilisé la machine de traction SHIMADZU Autograph AGS-X avec le logiciel TRAPEZIUMX. Pour les mesures de résistance et d'allongement à la rupture, la vitesse de traverse a été fixée à 50 mm/min et la précharge à 1 N. Pour les modules d'Young, l'extensomètre SHIMADZU ESA-CU200 a été ajouté sur la machine et la vitesse de traverse fixée à 1 mm/min. On mesure précisément la largeur des éprouvettes (au profilomètre) et leur épaisseur (moyenne de 3 mesures). Pour chaque substrat polymère, cinq éprouvettes ont été testées.

#### b. Choc Charpy

L'essai dit de choc Charpy, ou essai de résilience sur éprouvette entaillée ou non, consiste à mesurer l'énergie requise pour casser un échantillon. Le principe est détaillé en Annexe 1.7. Les tests sont réalisés à température ambiante.

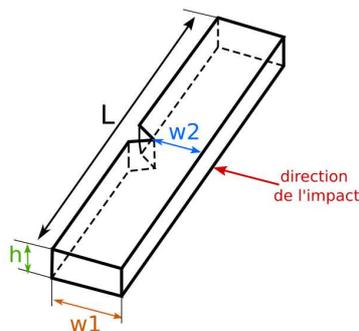


Figure II.5 Schéma d'une éprouvette entaillée pour un essai de choc Charpy.

Les échantillons ont été préparés selon la norme ISO 179-1 et présentés à la Figure II.5 : ce sont des éprouvettes rectangulaires de dimensions L minimum 80 mm, w1 environ 10 mm, h 4 mm. Les entailles (selon ISO 179-1) ont un angle de 45° et une profondeur de 2 mm en moyenne. La largeur restante de l'éprouvette w2 est donc d'environ 8 mm. Au cours de l'essai, l'échantillon est posé horizontalement sur le support du côté de ses extrémités. Il est frappé par un choc unique du mouton-pendule à une grande vitesse constante. La ligne d'impact se trouve à mi-chemin entre les supports de la machine. Dans le cas d'une éprouvette entaillée, la ligne d'impact se trouve directement à l'opposé de l'entaille. Les essais ont été réalisés au laboratoire IMP. La machine utilisée est le modèle INSTRON CEAST 9050. Elle possède plusieurs pendules de différentes énergies (0,5 J, 1 J, 4 J et 15 J). Nous avons voulu déterminer la résistance aux chocs pour les grades d'injection PC2 et PLA2, de manière à évaluer la résistance mécanique initiale de ces matériaux. La résistance aux chocs de pièces IME avec et sans encre présente aussi un intérêt pour évaluer les performances mécaniques d'un dispositif électronique obtenu par IME. Les éprouvettes de PC2 ont été testées avec le pendule de 15 J et avec une entaille de 2 mm tandis que les éprouvettes PLA2 ont été cassées avec le pendule de 1 J avec ou sans entaille de 2 mm. Les éprouvettes IME ont été cassées avec le pendule de 1 J (PLA) et 15 J (PC) avec ou sans entaille de 2 mm.

Des essais thermomécaniques ont également été réalisés (Vicat et HDT). Ces analyses et leurs résultats sont présentés en Annexe 2.

## 5. Caractérisation électrique

Le circuit électronique à la surface du substrat PC ou PLA doit présenter certaines caractéristiques électriques pour permettre des applications en électronique de signal. Nous nous sommes notamment intéressés à la conductivité des pistes à base d'encre ME603 et aux capacités d'adhésion de l'encre et des colles sur le substrat.

### a. Multimètre

Un multimètre permet différentes mesures, aussi bien pour avoir un ordre de grandeur des résistances de pistes conductrices que pour vérifier la bonne connectivité des composants CMS sur le circuit avec les colles conductrices et structurales. Des mesures simples de résistance après séchage ont été réalisées pour avoir une première idée d'ordre de grandeur sur des lignes conductrices de dimensions connues. Puis, ces résultats ont été complétés et précisés avec des mesures de résistivité. Le multimètre nous a également permis de vérifier la continuité des pistes conductrices après sérigraphie et après thermoformage, ainsi que la bonne connectivité des différents CMS après collage et séchage (condensateur, résistances et DEL) par vérification des valeurs de capacité et résistance des composants.

### b. Méthode de mesure de la résistivité

La résistance  $R$  des lignes conductrices ME603 a été mesurée à l'aide d'une approche dite à 4 pointes, dont le principe est schématisé à la Figure II.6a. Les pointes sont en carbure de tungstène et alignées. Le rayon de chaque pointe est de 125  $\mu\text{m}$  et l'écart (noté  $l$ ) entre les deux pointes centrales est de 1,27 mm. L'appareil 4 pointes est

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

connecté à un multimètre Keithley 2450 SourceMeter. De manière générale, la méthode dite 4 pointes donne des valeurs de résistivité pour des surfaces planes infinies. Or, les mesures sont faites sur des lignes conductrices imprimées. La valeur de résistance  $R$  (moyenne de  $R^+$  et  $R^-$ ) est donc récupérée, et à l'aide de la sonde confocale NPS-NP3 montée sur le microscope Hirox RH-2000, la section  $S$  de chaque ligne conductrice est mesurée. Le logiciel MountainView a permis de récupérer et de traiter les données qui sont des informations sur l'aire des profils de section, de formes géométriques non régulières comme montrées à la Figure II.6b.

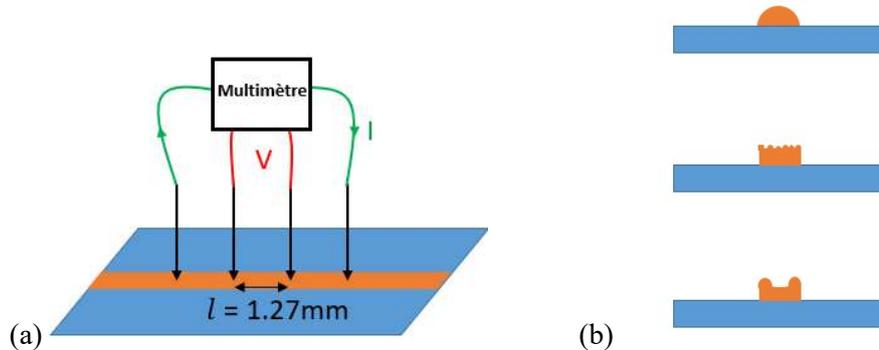


Figure II.6 (a) Principe de la mesure 4 pointes, (b) vue de différents profils possibles de section de lignes.

La résistivité  $\rho$  en  $\mu\Omega.cm$  a ainsi pu être calculée à partir de l'Equation 1 :

$$\rho = \frac{R \times S}{l} \quad (1)$$

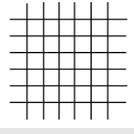
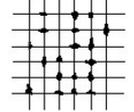
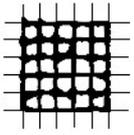
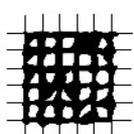
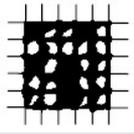
où  $R$  est la résistance (en  $\Omega$ ) obtenue en 4 pointes,  $S$  l'aire sous le pic (en  $\mu m^2$ ) pour le profil 3D d'une ligne et  $l$  la distance constante entre les deux points centraux de la 4 pointes.

### c. Adhésion du circuit électronique

Deux types d'adhésion ont été vérifiés pour le circuit électronique : l'adhésion de l'encre ME603 sur le substrat PC1 ou PLA1 et l'adhésion des CMS sur les pistes du circuit et le substrat.

Pour l'adhésion de la ME603 sur le substrat polymère, des essais de quadrillages standardisés (ou tests d'arrachement au scotch) ont été réalisés. Des surfaces pleines de ME603 de 50 x 50 mm ont été sérigraphiées sur un film polymère. Selon la norme ISO 2409, à l'aide d'un couteau spécifique à 6 lames et de ruban adhésif 2525 Scotch, des lignes ont été creusées dans le carré d'encre de manière à former une grille et l'encre a été arrachée rapidement et verticalement à l'aide de l'adhésif selon un angle de  $45^\circ$  avec la grille. Le pourcentage d'aire (de carré) de la grille arrachée ou déformée a permis de déterminer la qualité de l'adhésion selon la classification de la norme (catégories 0 à 5 récapitulées dans le Tableau II.5).

Tableau II.5 Classification des résultats du test d'arrachement selon la norme ISO 2409.

| Catégories | Description  | Apparence de la surface après test  |
|------------|--|---|
| 0          | Les coins de découpe sont propres.<br>Aucun carré de la matrice ne s'est décollé.  |  |
| 1          | Décollement de petits flocons d'encre à l'intersections des lignes de coupe. Moins de 5% de la surface du quadrillage est affectée.  |  |
| 2          | La couche d'encre s'effrite sur les contours et/ou à l'intersection des coupes. La surface du quadrillage affectée est comprise entre 5% et 15%.   |  |
| 3          | La couche d'encre se décolle sur les bords de découpe partiellement ou totalement en larges bandes, et/ou elle s'effrite partiellement ou totalement en différents endroits des carrés. 15% à 35% de la surface du quadrillage est affectée. |  |
| 4          | La couche d'encre se décolle le long des bords de découpe en larges bandes et/ou des carrés sont partiellement ou totalement arrachés. La surface du quadrillage affectée est comprise entre 35% et 65%.                                     |  |
| 5          | Tout degré d'arrachement supérieur à la catégorie 4.   | /   |

Pour l'adhésion des CMS sur les pistes du circuit, des tests de cisaillement des composants ont été effectués. La résistance au cisaillement des CMS après connexion à l'encre conductrice et séchage a été évaluée à l'aide du testeur XYZTEC Condor Sigma multifonctions avec déplacements motorisés pour tests de traction et cisaillement avec un capteur de force. Les valeurs de force sont exprimées par la machine en kilogramme-force ( $\text{kgf}^{13}$ ) et les paramètres suivants ont été appliqués : vitesse de cisaillement de  $100 \mu\text{m/s}$ , hauteur de cisaillement de  $100 \mu\text{m}$  et largeur du cisaillement de  $1 \text{ mm}$ . Les faciès de rupture ont également été observés au microscope numérique Hirox RH-2000 afin de mesurer l'aire de la surface affectée par les colles (conductrice et structurale). La force de cisaillement en  $\text{N/mm}^2$  a ensuite été calculée en divisant la résistance au cisaillement par la surface d'adhésif correspondante déterminée au microscope.

### III. Caractérisation expérimentale des polymères

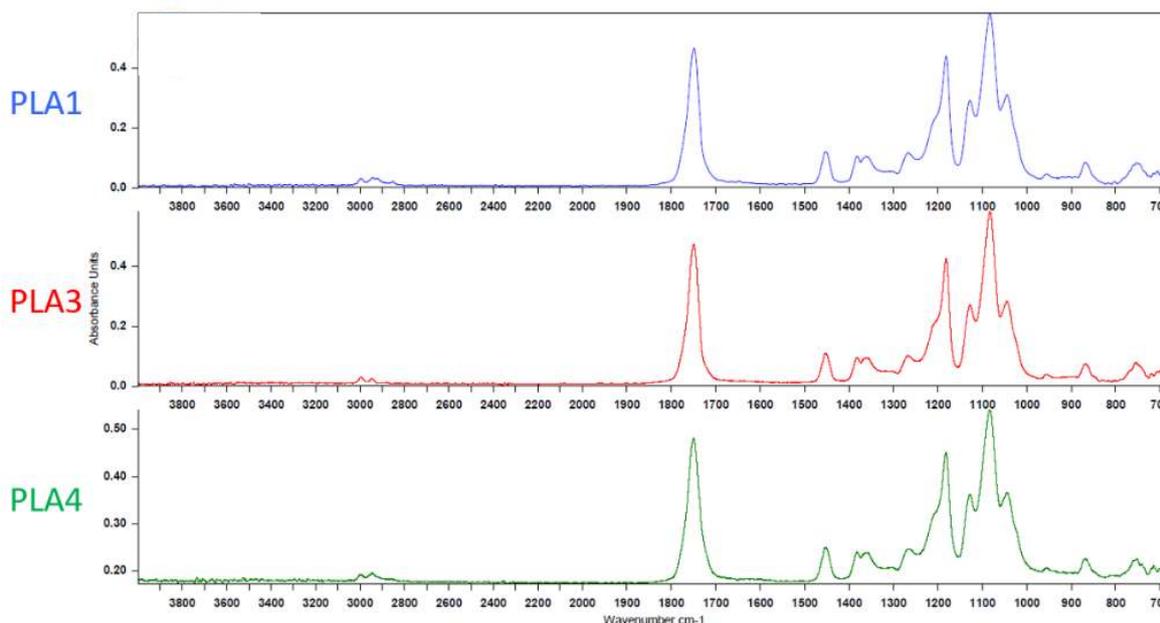
#### 1. Vérification de la nature chimique des PLA

Plusieurs grades de polymère ont été analysés dans ce travail. Nous avons souhaité vérifier dans un premier temps la nature chimique de nos matériaux biosourcés par une étude IRTF, notamment en raison des différences d'aspect visuel entre les différents films fabriqués (PLA transparent jaune, PLA noir). Le Tableau II.6 identifie les nombres d'onde caractéristiques de différentes liaisons chimiques qui se trouvent dans la molécule de PLA. La Figure II.7 présente les spectres IR des trois grades de PLA qui ont servi dans la fabrication des substrats films soit par extrusion (PLA1) soit par impression 3D filaire (PLA3 et PLA4). Nous avons ainsi pu confirmer, par superposition des spectres IR de ces trois grades de PLA, qu'ils sont chimiquement identiques.

<sup>13</sup>  $1 \text{ kgf} = 9,81 \text{ N}$

**Tableau II.6** Nombres d'onde caractéristiques des liaisons chimiques présentent dans la molécule du PLA.

| Identification liaison | Nature      | Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> ) |
|------------------------|-------------|-----------------------------------|
| C <sub>tét</sub> -H    | Valence     | 2800-3000                         |
| C=O ester              | Valence     | 1700-1740                         |
| C <sub>tét</sub> -H    | Déformation | 1415-1470                         |
| CH-CH <sub>3</sub>     | Déformation | 1365-1385 (2 bandes)              |
| C-O                    | Valence     | 1050-1450                         |
| C-C                    | Valence     | 1000-1250                         |



**Figure II.7** Spectres infrarouge des trois grades de PLA considérés pour les substrats en IME.

Toutefois, d’après la fiche de données de sécurité du fabricant du filament PLA4, ce grade devrait être un mélange de polymères à base majoritaire de PLA renforcé avec un polymère acrylique (10-20%*m* ?) et des charges. L’analyse IRTF ne permet pas de distinguer la présence de ces deux polymères, probablement en raison des similarités de liaisons chimiques entre les deux molécules (fonction ester, carbone tétraédrique, méthyle).

L’analyse par spectroscopie Raman a alors été envisagée pour tenter, d’une part, de distinguer les polymères et, d’autre part, d’observer la présence des charges. La Figure II.8 montre les spectres Raman pour les trois grades de PLA. Le PLA présente un pic très caractéristique de forte intensité autour de 3000 cm<sup>-1</sup> qui sert à la normalisation des courbes. Les spectres relatifs aux PLA1 et PLA3 se superposent parfaitement, avec une bonne correspondance avec le spectre Raman du PLA pur issu de la littérature [78], [79]. Cependant, le grade PLA4 présente un spectre Raman avec de petites différences à :

- Environ 2900 cm<sup>-1</sup> ;
- 1597 cm<sup>-1</sup> avec un pic supplémentaire ;
- Entre 1200 et 1400 cm<sup>-1</sup> avec une zone de pics d’intensité plus grande.

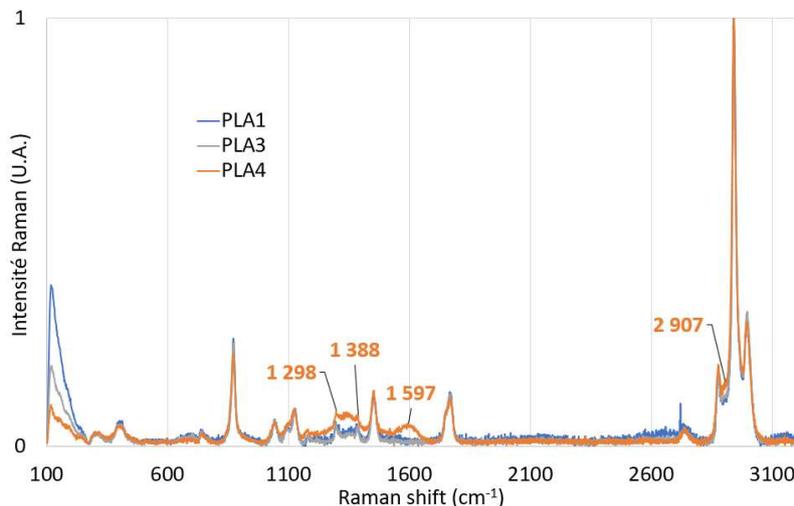


Figure II.8 Spectre Raman des trois grades de PLA considérés pour les substrats en IME.

La littérature nous permet d'identifier que ces petits pics supplémentaires coïncident avec le spectre du graphite [80]. Cependant, aucun autre pic caractéristique ne permet de justifier de la présence d'un second polymère acrylate dans le grade de PLA4. Nous avons donc conclu que le PLA4 est un grade de PLA seulement chargé en noir de carbone (sous forme de particules ou de fibres), son aspect visuel noir venant également appuyer cette conclusion. Aussi, du fait de la présence de ces charges dans le polymère, nous avons supposé que le PLA4 aura des propriétés possiblement différentes des autres grades de PLA.

## 2. Caractérisation thermique

Les analyses DSC détaillées à la Figure II.9 ont été réalisées pour parvenir à évaluer l'effet des traitements thermiques sur les deux polymères PC et PLA au cours du procédé IME.

Le PC est un polymère amorphe. Ainsi, comme attendu, seule une transition vitreuse  $T_g$  est observable, avec une valeur autour de  $145^\circ\text{C}$  correspondant à la littérature [54].

Les profils des propriétés thermiques des quatre grades de PLA correspondent également à ceux décrits dans la littérature [63], [72]. La seconde chauffe à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  montre une transition vitreuse  $T_g$  et une température de fusion  $T_f$ , ce qui confirme la semi-cristallinité des PLA. Étonnamment, la recristallisation en refroidissement n'est pas repérable sur les courbes DSC, mais une petite variation exothermique est visible pendant la chauffe autour de  $115^\circ\text{C}$  avant la fusion. Zhang et al. [81] ont montré qu'une forme cristalline  $\alpha'$  (ou récemment nommée  $\delta$ ) du PLA existe et qu'elle croît dans des conditions normales de cristallisation. La forme  $\alpha'$  est une forme désorganisée de  $\alpha$ . Cette transformation du cristal  $\alpha'$  en cristal  $\alpha$  a lieu entre  $100^\circ\text{C}$  et  $120^\circ\text{C}$ , ce qui correspond à la variation exothermique observée sur nos courbes DSC. De plus, cette cristallisation froide démontre que la cinétique de cristallisation du PLA est extrêmement lente, le PLA n'a donc pas le temps de cristalliser pour une vitesse de refroidissement de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Au cours des différentes étapes de mise en forme pour l'IME, la cristallinité du PLA ne devrait donc pas être modifiée.

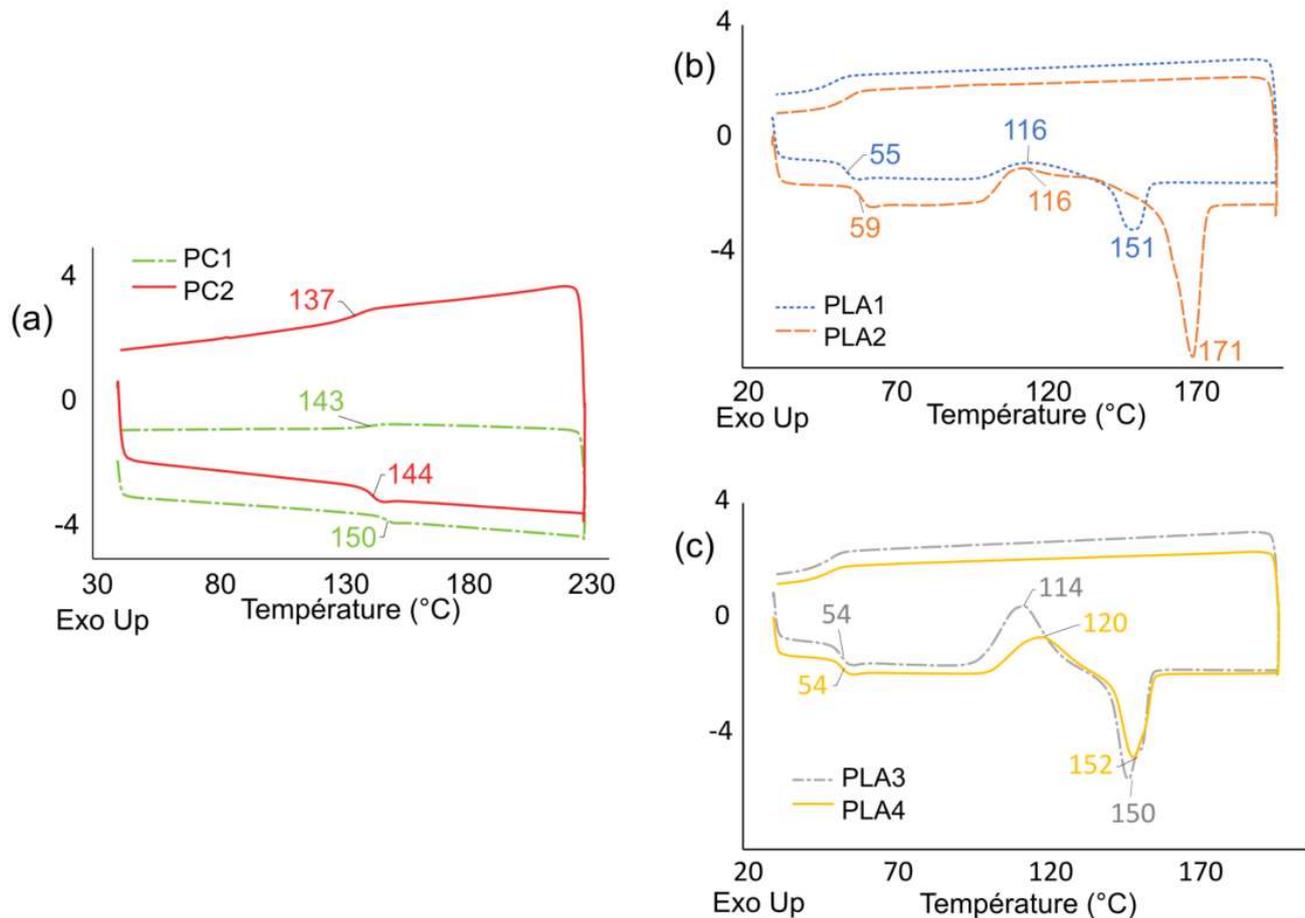


Figure II.9 Courbes DSC pour le second cycle à 5°C/min des grades de PC (a) et de PLA granulés (b) et filaments (c).

Un autre point remarquable est la différence de température de fusion entre le grade d'injection PLA2 (171°C) et les grades d'extrusion PLA1, PLA3 et PLA4 (150°C). Cet écart s'explique par une différence de cristallinité entre les grades de PLA qui est notable physiquement par une différence de quantité d'unités monomères D et d'indice de fluidité, comme renseigné dans le Tableau II.1. Le PLA2 utilisé en injection est plus cristallin que les autres grades utilisés en extrusion. Les taux de cristallinité des PLA sont étudiés plus en détails dans la partie suivante.

La température de dégradation et le résidu final d'un polymère peuvent être observés par analyse thermogravimétrique (ATG). La Figure II.10 présente les résultats obtenus en mode standard non isotherme. Le PC a une résistance thermique bien plus importante que le PLA. Le PC commence à se dégrader vers de 450°C mais lentement et un résidu de plus de 20% est encore présent en fin d'analyse à 700°C. Quant au PLA, il commence à se dégrader à une température proche de 310°C, mais cette dégradation est beaucoup plus rapide puisqu'elle est presque complète à 380°C avec un résidu de 1%.

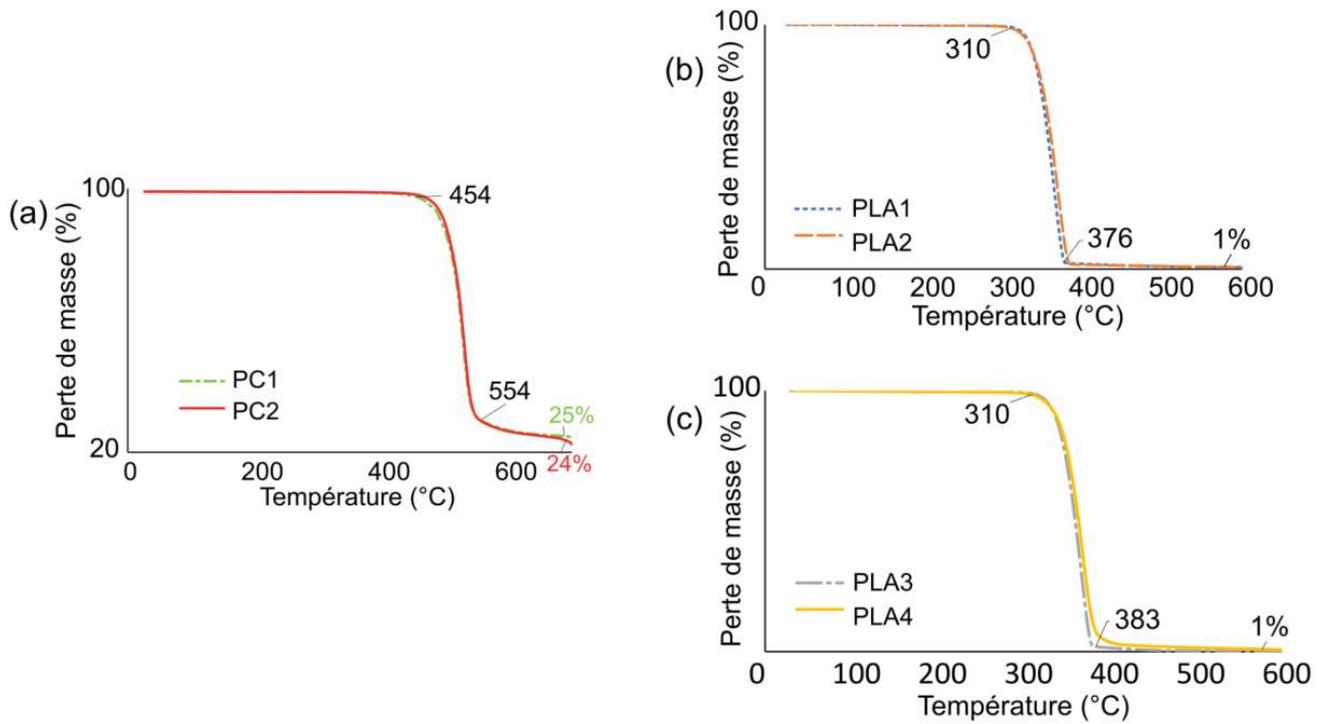


Figure II.10 Courbes ATG des grades de PC (a) et de PLA granulés (b) et filaments (c).

Le PLA a donc une tenue à la température bien plus faible que le PC. Les conditions opératoires (température, temps) de recuit des encres et colles en sérigraphie, communiquées par le fournisseur pour les substrats PC, doivent donc être réévaluées pour le substrat PLA afin de limiter son endommagement. Cette optimisation des conditions opératoires est discutée dans la partie IV.2 de ce chapitre pour déterminer si les propriétés électriques de l'encre seront également affectées par ce changement de conditions de séchage.

### 3. Etude de la cristallinité des PLA

Les différences de  $T_f$  en DSC laissent supposer que le degré de cristallinité de chaque grade de PLA varie. De manière à vérifier cette hypothèse, deux études parallèles ont été réalisées pour observer les différences de cristallinité des différents grades de PLA : une étude quantitative à l'aide des courbes en DSC et une étude qualitative visuelle et en IRTF.

Le premier cycle de chauffe à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  a été réalisé pour effacer l'historique thermique du matériau et le second cycle à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  a permis d'obtenir les enthalpies associées aux transitions de phase du matériau. Le taux de cristallinité a alors été calculé à l'aide de l'Equation 2 [82], [83] :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^\infty} \times 100 \quad (2)$$

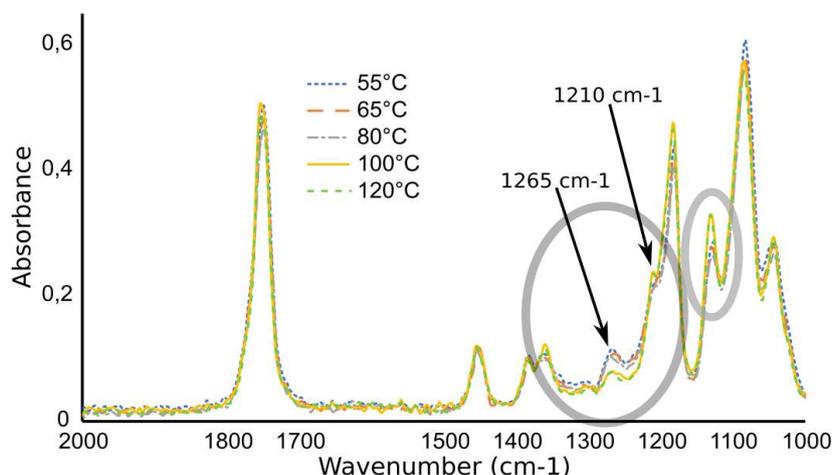
Où  $\Delta H_f$  et  $\Delta H_c$  sont respectivement les variations d'enthalpies de fusion et de cristallisation, et  $\Delta H_f^\infty$  l'enthalpie de fusion du cristal infini parfait de PLA (valeur constante de  $93,1 \text{ J/g}$ ).

Les variables thermodynamiques pour déterminer la cristallinité du PLA sont récapitulées dans le Tableau II.7 ainsi que les taux de cristallinité obtenus. Les granulés de PLA sont plus cristallins que les filaments PLA, avec une distinction dans chaque catégorie : le PLA2 est plus cristallin que le PLA1, et le PLA4 est plus cristallin que le PLA3.

**Tableau II.7** Variables thermodynamiques des quatre grades de PLA obtenues avec le second cycle de chauffe des courbes DSC.

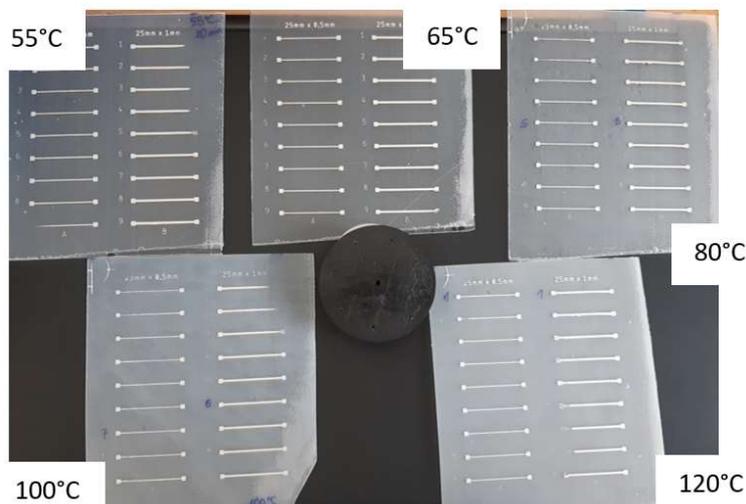
| Echantillons | $\Delta H_c$ (J/g) | $\Delta H_f$ (J/g) | $\chi_c$ (%) |
|--------------|--------------------|--------------------|--------------|
| PLA1         | 12,9               | 15,1               | 2,4          |
| PLA2         | 30,4               | 35,0               | 4,9          |
| PLA3         | 31,1               | 30,4               | 0,7          |
| PLA4         | 28,2               | 26,6               | 1,7          |

Pour tenter de confirmer ces observations de variation de cristallinité, à l’aide de l’IRTF, nous avons cherché à observer les variations de cristallinité du PLA en fonction de la température (comme dans le cas où le film va subir le traitement thermique lié au recuit des encres après sérigraphie). Pour ce faire, des échantillons de films PLA1 ont subi un traitement thermique pendant 20 min à cinq températures différentes (55°C, 65°C, 80°C, 100°C, 120°C). Chaque spectre IRTF obtenus est présenté dans la Figure II.11. La superposition de ces cinq spectres a permis de mettre en évidence des petites variations au niveau de l’absorbance des pics, ce qui montre bien une faible évolution de la cristallinité.



**Figure II.11** Spectres IRTF de films PLA1 ayant subi un traitement thermique pendant 20 min à différentes températures.

Un autre point intéressant en lien avec la cristallinité est la variation des propriétés optiques. En effet, plus un matériau est cristallin, plus il a tendance à être opaque. Initialement, les films PLA1 extrudés sont transparents, jaunâtres, ce qui signifie qu’ils se trouvent plus proches d’un état amorphe que cristallin. Une opacification des substrats avec l’augmentation de la température est observable. La Figure II.12 donne un aperçu de l’aspect visuel des films PLA1 obtenus à chaque température.



**Figure II.12** Echantillons de PLA1 ayant subi un traitement thermique pendant 20 min à différentes températures.

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

En IME, plus la partie cristalline du matériau est importante, plus il aura tendance à être fragilisé et donc à casser lors du thermoformage. Néanmoins, en raison de la lente cinétique de cristallisation et du faible degré de cristallinité de tous les grades de PLA (moins de 5%), une conclusion importante est que les PLA utilisés dans ce travail auront un comportement plus amorphe que cristallin, ce qui est favorable vis-à-vis du thermoformage et du surmoulage. Une autre conséquence pour de possibles applications à caractère lumineux est que le dispositif final en PLA possèdera des propriétés optiques acceptables, bien qu'il soit toujours moins transparent et translucide que le PC. Nous pourrions observer ce point avec la preuve de concept présentée au Chapitre III.

### 4. Caractérisation mécanique

Les valeurs expérimentales en traction présentées dans le Tableau II.8 correspondent aux ordres de grandeur de la littérature [8], [55], [69], [84] sauf pour les modules d'Young des PLA1 et PLA4 qui sont plus faibles. Comme attendu, le PC1 a de très bonnes propriétés mécaniques. Ceci est expliqué dans la littérature par le module élastique (Young) assez faible des films PC amorphes, qui engendre un mécanisme de reprise élastique significatif après la rupture à température ambiante et en lien avec sa limite de mise en forme [85]. Les films PLA1 ont été testés de deux façons, avec la déformation dans le sens de l'extrusion (//) et perpendiculaire à la direction de l'extrusion ( $\perp$ ). Les propriétés mécaniques du PLA1 sont meilleures dans le sens de l'extrusion avec un allongement à la rupture de 3,9% contre 2,6% dans l'autre cas. Les films de PLA3 et PLA4 ont une structure différente des films extrudés en raison de l'impression 3D par couches croisées successives. Les PLA ont un module d'Young plus grand que celui de PC1 et ils sont donc moins sujets aux déformations que le PC. Cependant, ces tests de traction ont prouvé que le PLA est un matériau cassant avec un allongement à la rupture de moins de 6% (comparé à 130% pour le PC). Ceci est expliqué dans la littérature par le mécanisme de défaillance en lien avec les contraintes internes dans les échantillons PLA qui limitent les déformations et conduisent à des ruptures fragiles [86]. L'allure des courbes de traction pour certains de nos échantillons PC et PLA sont présentées en Annexe 3.

Il est clairement remarquable que le PLA1 (//) et le PLA3 ont des résistances à la rupture proches du PC1 : de l'ordre de 60 N/mm<sup>2</sup>. Ainsi, ces matériaux peuvent supporter sans rupture des contraintes similaires quand ils sont étirés, démontrant des caractéristiques mécaniques intéressantes pour les PLA1 (//) et PLA3. Le PLA4 a une résistance à la rupture inférieure aux autres grades, sa formulation ne l'a donc pas renforcé mécaniquement.

**Tableau II.8** Propriétés en traction de films PC et PLA à température ambiante.

|                  | Module d'Young<br>(MPa) | Résistance à la rupture<br>(N/mm <sup>2</sup> ) | Allongement à la<br>rupture (%) |
|------------------|-------------------------|---|---------------------------------|
| PC1              | 2132 ± 59               | 65 ± 2  | 129 ± 17                        |
| PLA1 ( $\perp$ ) | 3006 ± 33               | 53 ± 1  | 2,6 ± 0,2                       |
| PLA1 (//)        | 2971 ± 73               | 59 ± 3  | 3,9 ± 0,2                       |
| PLA3             | 3168 ± 21               | 60 ± 1  | 5,8 ± 0,2                       |
| PLA4             | 2636 ± 60               | 45 ± 1  | 5,3 ± 0,9                       |

Le Tableau II.9 récapitule les valeurs expérimentales pour les tests de résistance aux chocs. Les échantillons PC sont cassés avec un mouton Charpy de 15 J et les échantillons de PLA avec celui de 1 J. Une observation du motif de fissure des éprouvettes PLA2 sans entaille (résistance aux chocs d'environ 14 kJ/m<sup>2</sup>) montre que les éprouvettes sont brisées en petits morceaux dans la zone d'impact du pendule tandis que les éprouvettes non entaillées de PC2 ne sont pas cassées pendant l'essai (elles sont éjectées au lieu d'être brisées). Le pendule de 15 J n'a donc pas suffisamment d'énergie potentielle pour casser les éprouvettes non entaillées de PC2. Il s'est ainsi avéré nécessaire d'entailler les éprouvettes de PC pour obtenir des résultats exploitables. La Figure II.13 montre l'état des éprouvettes non entaillées de PC2 et PLA2 après l'essai.

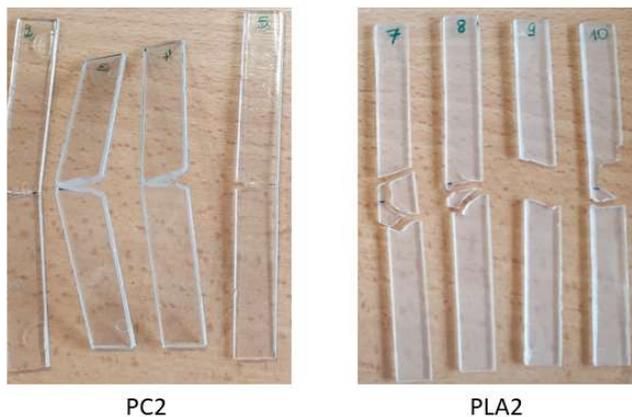


Figure II.13 Eprouvettes après l'essai de choc Charpy.

Sachant que l'énergie nécessaire pour casser les épreuves PLA est beaucoup plus faible que celle nécessaire pour casser les épreuves PC, la résistance aux chocs des épreuves entaillées PLA2 est donc très faible (environ 2 kJ/m<sup>2</sup> avec le pendule de 1 J) comparée à la valeur pour les épreuves entaillées PC2 (environ 9 kJ/m<sup>2</sup> avec le pendule de 15 J). Ainsi, nous avons confirmé que le PLA2 est fragile alors que le PC2 est ductile.

Tableau II.9 Résistance aux chocs d'épreuves PC2 et PLA2 à température ambiante (choc Charpy).

| Echantillon – pendule      | Résistance aux chocs (kJ/m <sup>2</sup> ) | Littérature [87], [88] |
|----------------------------|---|------------------------|
| PC2 (entaillé) – 15 J      | 8,9 ± 0,2                                 | 6,9 (pendule 25 J)     |
| PLA2 (sans entaille) – 1 J | 13,7 ± 0,6                                | 19 ± 5                 |
| PLA2 (entaillé) – 1 J      | 1,7 ± 0,3                                 | 2,5 ± 0,6              |

Des épreuves standardisées de PLA1 et PLA2 (épaisseur 4 mm) sont ensuite comparées à des échantillons qualifiés « IME », c'est-à-dire des épreuves constituées d'un film PLA1, d'épaisseur 300 µm, surmoulé par du PLA2, d'épaisseur 2,8 mm, pour une épaisseur moyenne totale de 3-3,2 mm et de largeur 9,5-10,5 mm. Les épreuves IME avec encre sont donc des films PLA1 sérigraphiés avec une grille d'encre correspondant au Motif 1 du Tableau II.4 et surmoulées par du PLA2. Le mouton pendule de 1 J est utilisé pour les échantillons PLA1 et PLA2 et celui de 0,5 J pour les épreuves IME pour une meilleure précision des faibles valeurs. Le Tableau II.10 récapitule les résultats avec leurs écarts-types. Toutes les résistances aux chocs sont identiques pour les épreuves entaillées. Sans entaille, le PLA1 présente une meilleure résistance aux chocs que le PLA2. Dans une pièce IME, le PLA1 est minoritaire par rapport au PLA2. La présence du film PLA1 ajouté au PLA2 a donc amélioré la résistance aux chocs des échantillons PLA2, avec une augmentation de 18-20% pour IME sans encre, et de 5-6% pour IME avec encre. La présence de l'encre sérigraphiée entre le film et la partie injectée n'a pas amélioré la résistance aux chocs des pièces IME, elle semble même avoir un impact négatif par rapport aux épreuves IME sans encre. Les bonnes propriétés de résilience des pièces IME peuvent donc s'expliquer principalement par la présence du substrat film qui vient renforcer la pièce injectée.

Tableau II.10 Résistance aux chocs d'épreuves PLA1, PLA2 et IME en PLA, valeurs moyennes sur 10 échantillons.

| Echantillon    | Résistance aux chocs (kJ/m <sup>2</sup> ) |                 |
|----------------|---|-----------------|
|                | Sans entaille                             | Entaillé (2 mm) |
| PLA1           | 15,6 ± 0,4                                | 1,7 ± 0,1       |
| PLA2           | 13,7 ± 0,6                                | 1,7 ± 0,3       |
| IME sans encre | 16,4 ± 2,1                                | 1,6 ± 0,3       |
| IME avec encre | 14,4 ± 2,6                                | 1,7 ± 0,4       |

## 5. Caractérisation surfacique

La rugosité de surface des polymères injectés PC2 et PLA2 n'a pas été mesurée car leur état de surface dépend uniquement de la rugosité de surface (et des défauts) du moule de la machine d'injection. Nous avons mesuré la rugosité de surface de PC1 et PLA1 avant sérigraphie de manière à déterminer si cela peut avoir une influence sur le motif imprimé. La Figure II.14 compare les images des surfaces des films PC1 et PLA1 obtenues au microscope Hirox avec les rugosités de surface obtenues sur un carré de 1 mm de côté. En observant les photos prises au microscopique, le PLA1 présente des défauts orientés tandis que le PC1 n'a pas de défaut surfacique visible. Ces défauts pourraient être minimisés par l'optimisation du procédé d'extrusion. De plus, le graphique du profil de rugosité surfacique montre la finition lisse des films commerciaux PC1 et les légères irrégularités en surface des films PLA1 correspondant au procédé d'extrusion. PC1 et PLA1 ont néanmoins des rugosités de surface dans la même plage de grandeurs, avec  $0,19\ \mu\text{m}$  à  $0,45\ \mu\text{m}$  pour PC1 et  $0,37\ \mu\text{m}$  à  $0,88\ \mu\text{m}$  pour PLA1.

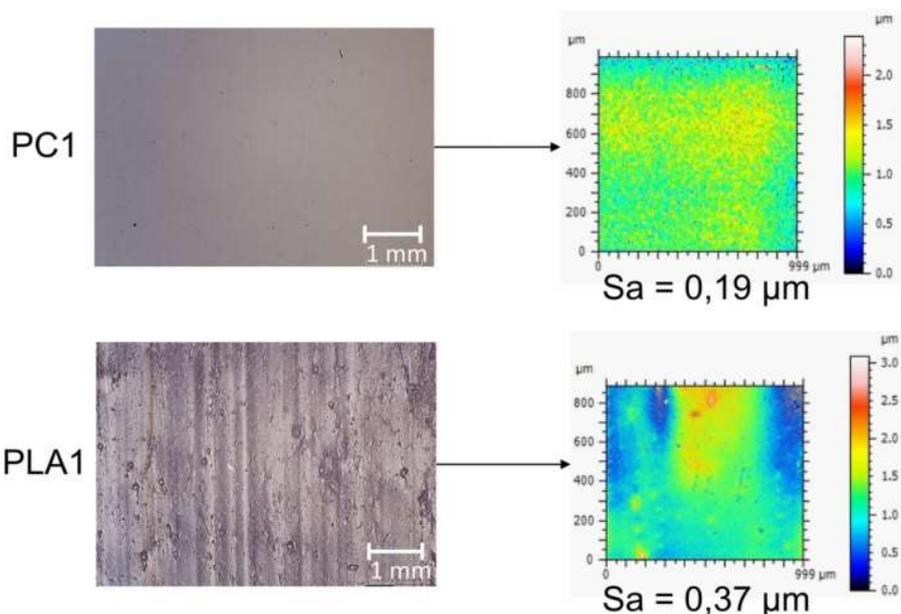


Figure II.14 Mesures à la sonde confocale de la rugosité de surface  $S_a$  de substrats PC1 et PLA1.

De même, les rugosités surfaciques  $S_a$  des films PLA3 et PLA4 obtenus par impression 3D ont été mesurées. Ces deux types de films étant issus du procédé de mise en forme avec les mêmes paramètres, les résultats sont présentés à la Figure II.15 pour le PLA3 uniquement, et sont identiques pour le PLA4. Nous avons observé une différence significative de rugosité entre la première couche en contact avec le plateau en verre de l'imprimante 3D (côté plateau) et la couche supérieure finale (face supérieure). En effet, le plateau en verre de l'imprimante donne un rendu lisse et brillant de la couche inférieure d'impression avec une rugosité modérée ( $S_a$  de  $1,66\ \mu\text{m}$ ). De petits défauts formant des rainures sont visibles et augmentent la rugosité des zones lisses. Ces défauts correspondent à la zone de fusion entre deux filaments au cours de l'impression. La rugosité surfacique de la face supérieure est beaucoup plus importante ( $S_a$  de  $3,22$  à  $3,90\ \mu\text{m}$ ) et est liée à la précision de l'impression. Nous observons clairement le schéma d'impression du filament par croisement à  $90^\circ$  des couches (4 couches pour un film de  $400\ \mu\text{m}$ , dans un sens puis dans l'autre, puis à nouveau dans le 1<sup>er</sup> sens puis dans l'autre). Le profil de rugosité  $S_a$  pour la couche supérieure montre le sens de la couche supérieure d'impression.

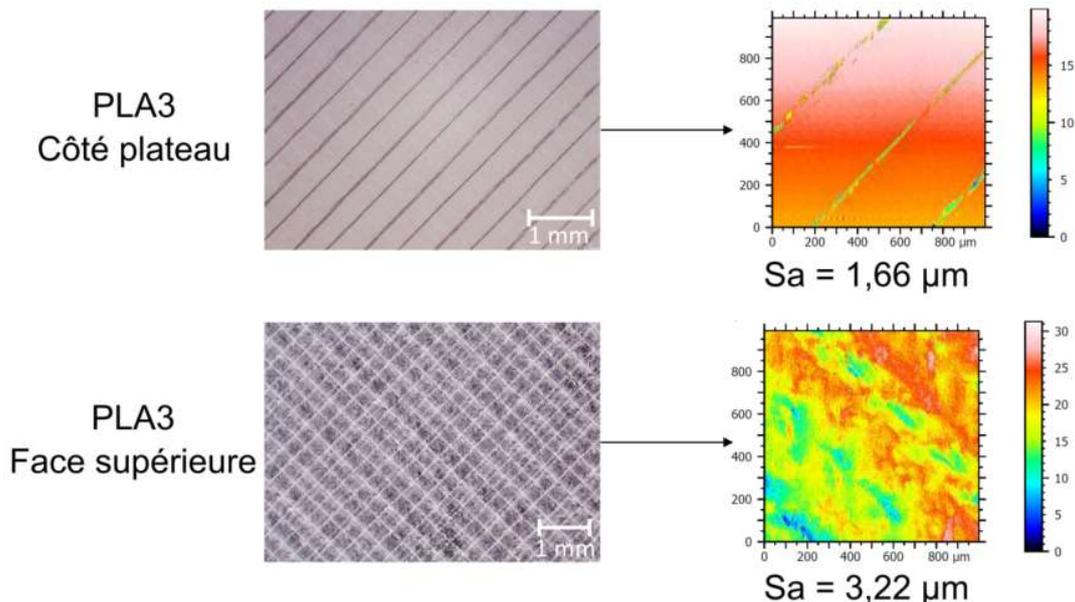


Figure II.15 Mesures à la sonde confocale de la rugosité de surface Sa de substrats PLA3.

Les rugosités de surface de PLA3 et PLA4 sont donc beaucoup plus importantes que pour PLA1 et PC1. Une Sa trop élevée pourrait avoir un impact négatif sur l’impression par sérigraphie des motifs d’encre. Des mesures d’énergie de surface ont donc été réalisées pour vérifier cette hypothèse.

L’énergie de surface ainsi que les composantes dispersives et polaires de l’énergie de surface de chaque échantillon ont été déterminées à partir des mesures d’angles de contact. Le Tableau II.11 présente les résultats expérimentaux des propriétés de surface de tous les polymères. Les mesures d’angle de contact sont principalement affectées par la rugosité, la tension interfaciale et l’orientation moléculaire dans le matériau polymère. Nos valeurs expérimentales d’angles de contact avec l’eau sont conformes avec celles de la littérature [56], [74]. Tous les PC et PLA ont des angles de contact de l’ordre de 70° à 85°, les surfaces PLA présentant une tendance plus hydrophile que les surfaces PC. Cela peut s’expliquer par des interactions des liaisons chimiques du PLA avec l’eau, mais la différence de rugosité surfacique peut aussi intervenir. PC1, PC2, PLA2, PLA3 et PLA4 ont des énergies de surface similaires autour de 44-46 mN/m. Cependant, PLA1 a une énergie de surface plus basse que tous les autres grades de polymères : cela peut s’expliquer (Figure II.14) par les irrégularités et défauts de surface ainsi que par l’orientation moléculaire due à l’extrusion. La précision du résultat est aussi affectée par ces défauts car l’énergie de surface de PLA1 présente la plus grande incertitude de mesure.

Tableau II.11 Propriétés surfaciques des matériaux polymères étudiés.

|      |              | Angle de contact<br>(eau, °) | Energie de surface<br>(mN/m) | Dispersive<br>(mN/m) | Polaire<br>(mN/m) |
|------|--------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|-------------------|
| PC1  |              | 84,8 ± 3,4                   | 45,8 ± 0,9                   | 44,4 ± 0,2           | 1,5 ± 0,7         |
| PC2  |              | 78,7 ± 2,1                   | 46,8 ± 2,0                   | 43,6 ± 1,3           | 3,2 ± 0,7         |
| PLA1 |              | 79,3 ± 4,5                   | 37,8 ± 6,3                   | 32,4 ± 4,2           | 5,4 ± 2,1         |
| PLA2 |              | 73,7 ± 4,1                   | 45,7 ± 2,8                   | 39,9 ± 1,1           | 5,7 ± 1,7         |
| PLA3 | Côté plateau | 73,0 ± 4,5                   | 43,3 ± 4,2                   | 36,2 ± 2,1           | 7,1 ± 2,1         |
|      | Face sup.    | 72,9 ± 2,1                   | 44,6 ± 2,9                   | 38,0 ± 1,9           | 6,6 ± 1,1         |
| PLA4 | Côté plateau | 71,0 ± 4,2                   | 45,5 ± 3,0                   | 38,0 ± 1,1           | 7,4 ± 1,9         |
|      | Face sup.    | 77,9 ± 1,8                   | 42,9 ± 2,9                   | 38,5 ± 2,1           | 4,5 ± 0,8         |

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

Des différences plus significatives peuvent être observées en comparant les composantes dispersives et polaires des matériaux. Les composantes dispersives des PC sont plus grandes que celles des PLA, tandis qu'au contraire les composantes polaires des PLA sont plus élevées que celles des PC. Ainsi, considérant à la fois la rugosité surfacique et les propriétés surfaciques, nous pouvons espérer obtenir des résultats proches sur PC et sur PLA pour la sérigraphie (qualité du motif imprimé avant recuit et adhésion après recuit).

### 6. Discussion et conclusion

Nous avons déterminé les propriétés de nos grades de polymères. Les deux grades de PC servent de référence pour comparaison avec les PLA tout au long de l'étude. Dans le cas des différents grades de PLA, nous avons confirmé les faibles propriétés thermiques de ce matériau, avec une Tg autour de 55-60°C qui pose problème pour le recuit de l'encre et de la colle en sérigraphie (expliqué dans la partie IV de ce chapitre), et des propriétés mécaniques moins bonnes que celles du PC (PLA cassant et PC ductile). Les caractéristiques de résistance aux chocs des échantillons IME posent la question de l'intérêt de la structure IME qui permettrait par la combinaison film/matière injectée d'améliorer les propriétés mécaniques du dispositif final. Les propriétés surfaciques et la rugosité jouent néanmoins un rôle essentiel pour l'utilisation du PLA en électronique imprimée. Des caractéristiques surfaciques proches du PC sont observées pour le PLA et l'utilisation sur PLA d'encres initialement conçues et testées pour le PC est donc concevable.

La différence la plus significative entre tous les grades de PLA est le temps nécessaire à la fabrication d'un substrat-film. En extrusion, les films PLA1 sont produits à la chaîne de manière ininterrompue tant que l'extrudeuse est alimentée en granulés. En impression 3D (avec les imprimantes de laboratoire), les films sont extrudés 1 par 1 et 4h sont nécessaires pour fabriquer 1 seul substrat-film. Ainsi, la fabrication des films de PLA3 et PLA4 exige beaucoup de temps. Quelques expériences réalisées avec les substrats PLA3 et PLA4 sont présentées en Annexe 4. Toutefois, ces substrats ayant des rugosités surfaciques importantes et ne présentant pas de propriétés mécaniques ou thermiques significativement plus avantageuses que les films PLA1, ils ont été écartés dans le reste de l'étude.

## IV. Caractérisation expérimentale des encres et colles

Selon l'application, des encres et colles de diverses natures (conductrice, décorative, diélectrique) peuvent être utilisées dans le procédé IME par sérigraphie ou dépôt à la seringue. Les encres IME commerciales sont disponibles auprès de plusieurs fournisseurs (DuPont, Loctite Henkel, Encres Dubuit) et sont majoritairement conçues et utilisées pour leur bonne adhésion et bon étirement sur film PC. L'objectif de cette partie est de déterminer les propriétés thermiques et d'adhésion de ces encres/colles pour leur adaptation au substrat PLA en électronique imprimée.

### 1. Etude thermique de l'encre ME603

Les analyses DSC et ATG de l'encre ME603 sont présentées à la Figure II.16. Ces caractérisations sont effectuées en mode non isotherme. Au cours de l'ATG, la masse de l'échantillon diminue avec l'augmentation de la température, se stabilisant à 58% de la masse initiale. La teneur en solide de l'encre est donc d'environ 60%, ce qui concorde avec les 50-60% de particules d'argent indiqués dans la Fiche de Données Sécurité du fournisseur. En comparant la courbe DSC avec l'ATG, la première réduction de la masse peut être identifiée comme une baisse rapide de 34% de la masse de l'échantillon entre 30°C et 250°C. Cette réduction correspond à l'évaporation des solvants démontrée par la réaction endothermique sur la courbe DSC. Au-dessus de 250°C, les solvants résiduels sont décomposés et évaporés. Le fournisseur de l'encre ME603 recommande un recuit à 120°C pendant 20 minutes pour un séchage optimal. Sachant que la Tg du PLA1 se trouve autour de 55°C, il n'est pas envisageable de faire subir un traitement thermique aussi important aux films de PLA.

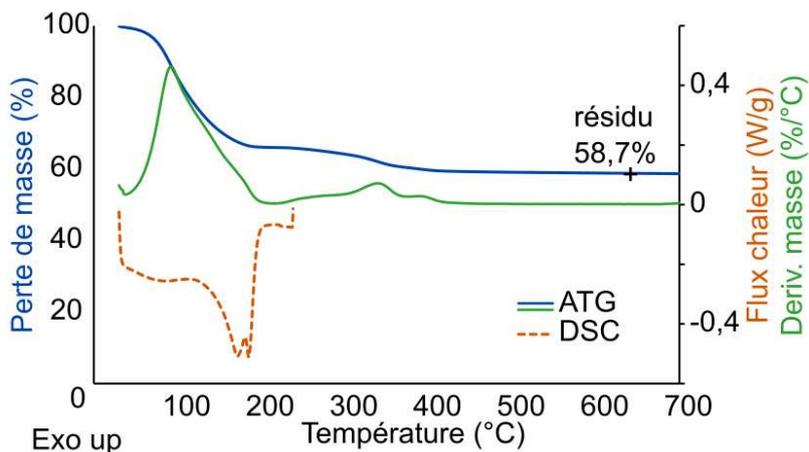


Figure II.16 Perte de masse et dérivée de la perte de masse (lignes) en ATG et courbe DSC (pointillés) pour l'encre ME603.

Nous avons précédemment démontré que des températures trop élevées (cf. Figure II.12) affectent la cristallinité du substrat PLA et conduisent à son opacification. Toutefois, la courbe de dérivée de perte de masse montre un optimum de l'évaporation des solvants autour de 90°C. Nous avons donc cherché à déterminer s'il est possible d'obtenir des performances acceptables de l'encre ME603 (adhésion, résistivité) à plus basse température de séchage.

Une étude ATG en mode isotherme a été réalisée. Les isothermes 55°C et 65°C sont considérés car ils encadrent la Tg du PLA, puis 80°C et 100°C pour encadrer l'optimum de l'évaporation des solvants, 120°C pour les recommandations du fournisseur et 150°C pour la valeur la plus extrême. La Figure II.17 présente les résultats pour des isothermes de 1h à chaque température. Nous pouvons clairement remarquer que plus la température de l'isotherme est faible, plus le séchage de l'encre est long. Il est donc nécessaire d'adapter le temps de séchage en plus de la température. Il y a également un saut très net dans le comportement d'évaporation des solvants entre 65°C et 80°C. Nous avons supposé que la température influence le comportement du liant polymère dans l'encre.

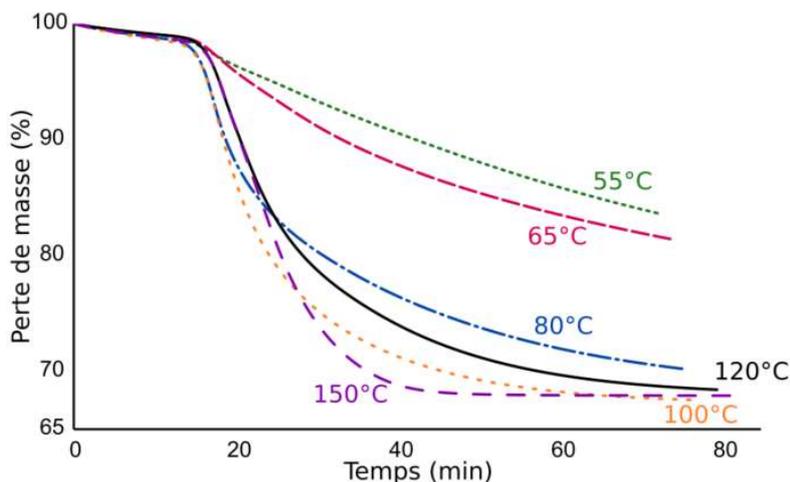
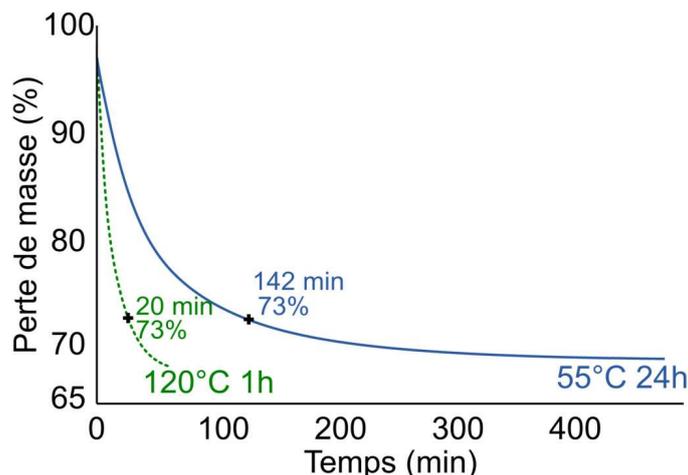


Figure II.17 Etude ATG isotherme du séchage de l'encre ME603 pour adapter au PLA (isotherme 1h).

La Figure II.18 présente les isothermes pour deux températures, 36h à 55°C et 1h à 120°C. Une règle empirique a été de choisir un temps de recuit permettant d'atteindre une perte de masse (évaporation des solvants) identique à ces deux températures. Le fournisseur recommande de sécher l'encre à 120°C pendant 20 min sur PC soit un résidu d'environ 73%, ce qui correspond à un temps de séchage adapté au PLA de 142 min (2h22) à 55°C.

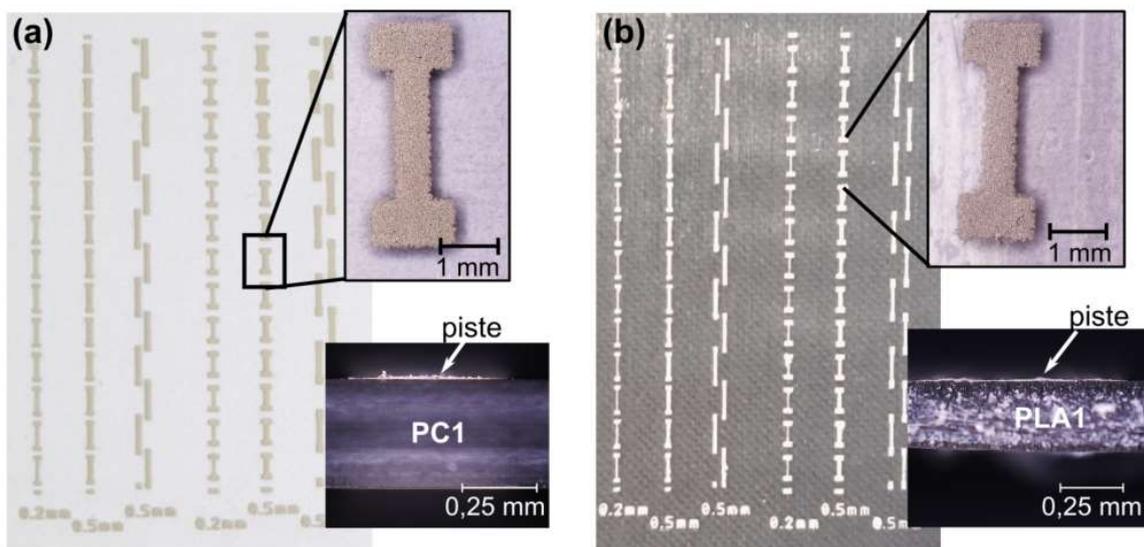


**Figure II.18** Etude ATG isotherme de l'encre ME603 à 120°C pendant 1h (pointillés) et à 55°C pendant 24h (ligne). Une correction temporelle de 15 min est appliquée sur les deux courbes pour compenser les phases de chauffe et stabilisation de l'appareil.

Ainsi, nous avons décidé d'appliquer les conditions suivantes de séchage pour l'encre ME603 sur PLA : température de 55°C pendant 2h30.

## 2. Résistivité de l'encre ME603 sur PC et sur PLA

Dans un premier temps, nous avons observé et comparé les motifs imprimés sur les substrats PC1 et PLA1. La Figure II.19 présente une vue zoomée d'un motif avec la vue en coupe correspondante. Les motifs sont équivalents en termes de largeur et d'épaisseur. L'épaisseur de l'encre sérigraphiée manuellement est d'environ 5 à 9  $\mu\text{m}$  (écran 110 fils/cm) sur les deux polymères comme observé avec les vues en coupe. Cette épaisseur est d'environ 14 à 18  $\mu\text{m}$  lorsqu'un écran à 90 fils/cm est utilisé.



**Figure II.19** Observation au microscope du Motif 2 d'encre ME603 sérigraphiée (a) sur un film de PC1 et (b) sur un film de PLA1.

### a. Séchage à l'étuve

Les impacts de la température et du temps de séchage sur la résistivité de l'encre ME603 ont été quantifiés et sont présentés dans le Tableau II.12. Une comparaison avec l'argent massif et les données fournisseur a été réalisée. Les expériences réalisées ont permis de constater que la résistivité de ME603 séchée à 55°C pendant 2h30 sur PLA1 est 5 à 7 fois plus élevée que sur PC1 avec un séchage à 120°C pendant 20 min. Ainsi, sécher l'encre à plus basse température conduit à une augmentation significative de résistivité. Mu et al. [19] ont montré que plus la température de séchage et le temps de séchage augmentent, plus les pistes d'encre ME603 seront

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

conductrices, mais elles seront également moins étirables. L'encre ME603 est donc moins conductrice sur PLA1 que sur PC1, mais cela est suffisant pour faire fonctionner un dispositif électronique en IME.

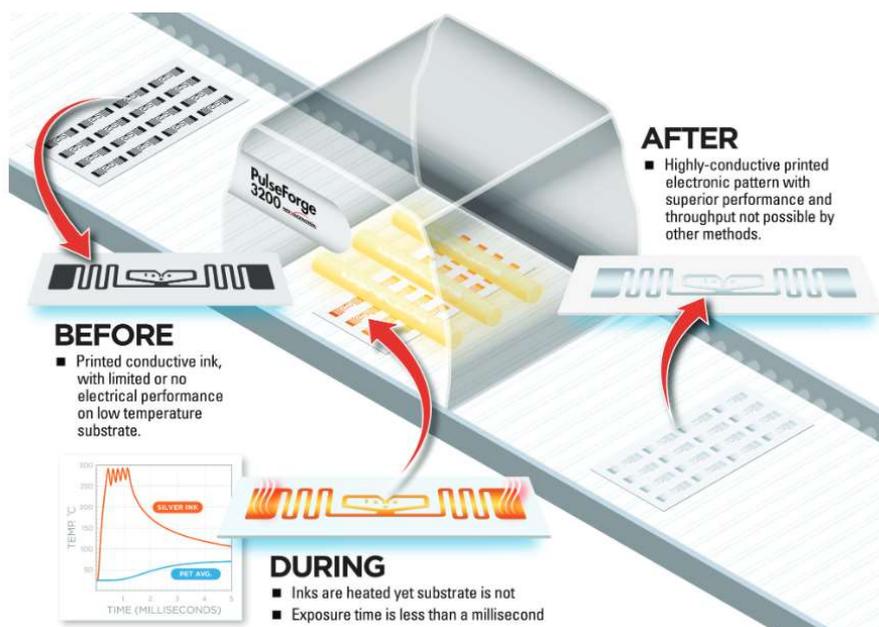
**Tableau II.12** Comparaison des valeurs de résistivité de l'argent massif et de l'encre ME603.

| Substrat (séchage)                | Expérimental                      |                                 | Littérature   |   |
|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------|---|
|                                   | ME603 sur PC1<br>(120°C – 20 min) | ME603 sur PLA1<br>(55°C – 2h30) | Argent massif | ME603 données fournisseur<br>(120°C – 20 min) |
| Résistivité<br>( $\mu\Omega.cm$ ) | 31 – 54                           | 250 – 300                       | 1,59          | $\leq 90$                                     |

De manière à atteindre des performances de l'encre ME603 pour le PLA comparables à celles du PC, nous avons donc envisagé la méthode de recuit photonique.

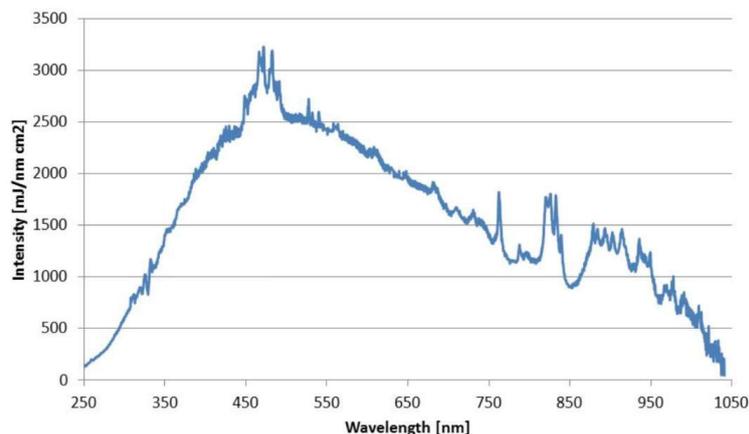
### b. Séchage par recuit photonique : principe général et étude bibliographique sur PLA

Cette nouvelle technologie a été développée notamment par la société NovaCentrix et est compatible avec un procédé à l'échelle industrielle. Elle a été initialement proposée pour le séchage rapide de films minces d'encre conductrice à base de nanoparticules métalliques (Ag ou Cu) déposés sur des substrats *basse température*, comme schématisé à la Figure II.20.



**Figure II.20** Schéma du principe de recuit photonique développé par NovaCentrix [89].

L'encre avec des particules métalliques est exposée à des impulsions lumineuses brèves et intenses provenant de lampes flash au xénon. Le spectre de la lampe xénon de la machine au laboratoire est montré à la Figure II.21. Il est possible d'en sélectionner une partie avec des filtres optiques. Le recuit se fait généralement pour des couches fines d'encre d'épaisseur comprise entre 0,5 et 5  $\mu m$ . Pour déterminer les conditions idéales de recuit photonique, le type et la taille des particules, l'épaisseur de l'encre déposée, le type et l'épaisseur du substrat, et le système de liant des particules jouent un rôle important [20]. L'énergie rayonnante idéale déterminée expérimentalement pour la majorité des matériaux d'intérêt (tels que les substrats polymères ou papier) est de l'ordre de 1  $J/cm^2$  « déposée » en quelques millisecondes environ [20].



**Figure II.21** Caractéristiques du spectre complet de la lampe flash xénon, fourni dans la FDS de la machine NovaCentrix.

Cette méthode a montré son efficacité dans le domaine de l'électronique imprimée, où les températures de séchage élevées sont généralement associées à de très bonnes performances électroniques et la rapidité du procédé à des coûts de production bas [90]. Les trois principaux avantages de cette méthode de recuit sont :

- La possibilité de remplacer les substrats chers et rigides par des substrats bon marché et plus flexibles tout en conservant des performances comparables ;
- Le séchage très rapide des couches fines d'encre (quelques ms), ce qui rend ce procédé adapté à une utilisation dans les chaînes de production industrielle ;
- La tendance des particules métalliques à capter le flash lumineux tandis que le substrat polymère ne captera pas ou très peu la lumière et ne sera donc pas affecté de manière significative par le recuit [91].

Le recuit photonique pourrait permettre de résoudre le problème de tenue thermique des films de PLA durant le traitement thermique de l'encre sérigraphiée.

Quelques articles bibliographiques existent à propos du recuit photonique d'encres conductrices sur substrat PLA.

Dans une publication de 2014 [92], Quintero et al. ont étudié le frittage des encres à base de nanoparticules d'argent sur substrat PLA grâce à la méthode du recuit photonique dans le domaine du proche Infrarouge (SunTronic Jet EMD 506 de SunChemical et TC-PR-020 de InkTec, IR 500-1500 nm). Sur un substrat PLA de 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, les encres ont été déposées par jet d'encre et ont une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$ . Les paramètres de recuit photonique ont été optimisés car la formation de fissures dans l'encre est observée au-dessus de 830  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . La machine PulseForge 1200 de NovaCentrix a été utilisée : l'optimum a été déterminé à plusieurs impulsions de 808  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Une encapsulation a également été réalisée avec les substrats PLA les plus fins (24  $\mu\text{m}$ ) et le résultat est prometteur.

Dans une publication de 2015 [93], Mattana et al. ont cherché à réaliser un condensateur sur substrat PEN<sup>14</sup> en utilisant le PLA en tant que diélectrique et de l'encre à base d'argent pour les électrodes du condensateur. Dans cette étude, une encre à base de nanoparticules d'argent (SunTronic Jet EMD 506 de SunChemical) a été déposée sur le PLA par jet d'encre. Après impression, les couches d'encre argent ont été séchées sous vide pendant 5h et une étape de recuit photonique a été également appliquée. La machine PulseForge 1200 de NovaCentrix a été utilisée avec les paramètres suivants : tension d'allumage 250 V, durée d'impulsion 1000  $\mu\text{s}$ , énergie 704  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  pour une série de 5 impulsions. Les résultats ont montré que les encres ayant subi le recuit photonique présentent des performances électriques (conductivité) très satisfaisantes, parmi les meilleures de celles que l'on trouve dans la littérature avec des valeurs proches de celles pour les métaux massifs. De plus, la couche diélectrique en PLA n'a pas été endommagée (faibles pertes et très peu de courants de fuite).

<sup>14</sup> PEN = PolyEthylene Naphtalate

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

Comparé à la littérature, nous avons donc choisi d'utiliser cette méthode sur substrats PC et PLA avec des encres à base de microparticules d'argent. Notre cas d'étude est donc différent et semble n'avoir jamais été considéré : les encres sont déposées par sérigraphie et non jet d'encre, et elles sont fortement chargées en microparticules (60%) et non pas en nanoparticules.

### c. Résultats expérimentaux pour le recuit photonique

L'avantage principal de cette méthode est que le séchage de l'encre devrait être réalisé sans aucun impact sur le substrat polymère 2D. Seules les particules d'argent vont réagir et absorber l'énergie envoyée par les impulsions lumineuses. La zone de recuit sur la machine PulseForge au laboratoire est de 7,5 cm de largeur pour 30 cm de longueur. Plusieurs programmes et paramètres ont été testés comme le présente le Tableau II.13. Dans le cas du programme 1bis, les conditions de recuit sont trop sévères : l'encre ME603 s'est presque entièrement décollée et a été pulvérisée au cours des quelques secondes de recuit. Ces paramètres ont donc été définitivement écartés.

**Tableau II.13** Paramètres des programmes de recuit photonique et observations suite à ces recuits.

| Programme           | 1  | 1bis  | 2   | 3   | 4  |
|---------------------|--|---|---|---|--|
| <b>Paramètres</b>   | 400 V<br>1500 $\mu$ s<br>1 J/cm <sup>2</sup><br>10 impulsions<br>10 Hz | 500 V puis 450 V<br>1500 $\mu$ s<br>1 J/cm <sup>2</sup><br>10 impulsions<br>10 Hz | 450 V<br>1000 $\mu$ s<br>0,89 J/cm <sup>2</sup><br>10 impulsions<br>10 Hz | 450 V<br>1000 $\mu$ s<br>0,89 J/cm <sup>2</sup><br>20 impulsions<br>10 Hz | 450 V<br>1000 $\mu$ s<br>0,89 J/cm <sup>2</sup><br>20 impulsions<br>1 Hz                       |
| <b>Observations</b> | Le recuit se passe dans de bonnes conditions.                          | L'encre est totalement pulvérisée pour 500 V et partiellement pour 450 V.         | Le recuit se passe dans de bonnes conditions.                             | Le recuit se passe dans de bonnes conditions.                             | Le substrat a tendance à plus chauffer que lors des autres essais. (Dissipation de la chaleur) |
| <b>Temps recuit</b> | Environ 1 à 2 s  | Environ 1 à 2 s   | Environ 1 à 2 s   | Environ 5 à 10 s  | Environ 5 à 10 s   |

Les quatre autres programmes ont été testés sur des échantillons de PC1 et de PLA1 et une comparaison a été effectuée. Le Tableau II.14 présente les résultats des mesures de résistivité. De manière générale, pour un même programme, la résistivité de la ME603 sur le substrat PLA est plus grande que sur le substrat PC, mais les valeurs pour les deux substrats sont maintenant dans la gamme du fournisseur (bien inférieures à 90  $\mu\Omega$ .cm). Pour le PLA, le recuit photonique a donc bien permis d'améliorer la conductivité de l'encre pour atteindre des valeurs de résistivités équivalentes aux mesures sur PC pour un séchage à 120°C – 20 min. L'encre possède les meilleures propriétés de conductivité avec les programmes 1 et 4.

**Tableau II.14** Résistivité de l'encre ME603 après recuit photonique sur substrat PC1 et PLA1.

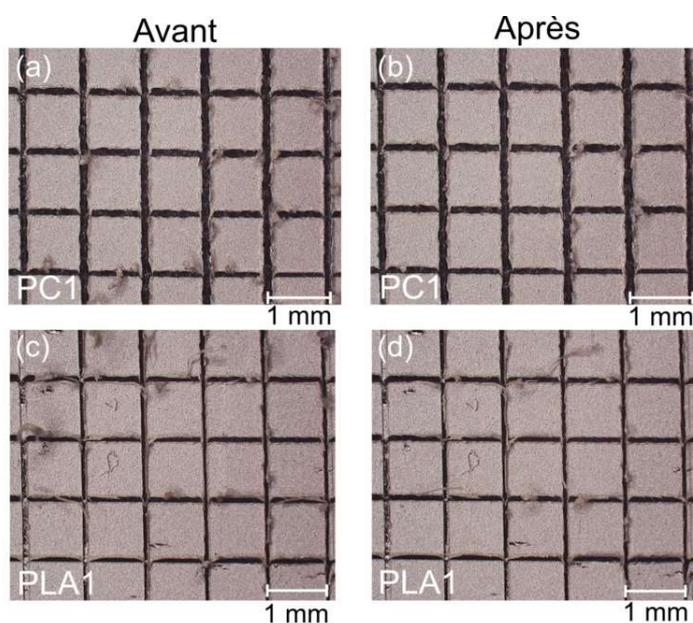
| Résistivité ( $\mu\Omega$ .cm) | Sur PC1        | Sur PLA1       |
|--------------------------------|----------------|----------------|
| Programme 1                    | 23,4 $\pm$ 1,8 | 39,7 $\pm$ 4,1 |
| Programme 2                    | 34,7 $\pm$ 3,4 | 53,1 $\pm$ 5,1 |
| Programme 3                    | 37,4 $\pm$ 3,8 | 57,7 $\pm$ 4,5 |
| Programme 4                    | 25,3 $\pm$ 0,6 | 37,7 $\pm$ 7,5 |
| <b>En moyenne</b>              | <b>23 à 37</b> | <b>37 à 57</b> |

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

Avec cette méthode de recuit des encres sur substrat 2D, nous pouvons donc grandement améliorer le temps de séchage de l'encre qui ne se calcule plus en minutes voire heures, mais bien en millisecondes ou secondes. Nous pouvons aussi améliorer la résistivité pour atteindre des valeurs similaires au PC mais sur substrat PLA. Il faut néanmoins vérifier la qualité d'adhésion de la ME603 sur les substrats PC et PLA après séchage ainsi que l'adhésion des composants CMS pour former le circuit électronique.

### 3. Propriétés d'adhésion de l'encre et des colles

Pour réaliser des tests d'adhésion qualitatifs de l'encre ME603 sur les substrats polymères 2D, des lignes croisées ont été gravées à l'aide d'un outil tranchant pour former une grille, comme montré à la Figure II.22. D'après la classification des résultats, le type d'adhésion de l'encre sur les deux types de substrat correspond à la catégorie 0 de la norme ISO 2409, ce qui signifie que les coins de découpe sont propres et aucun carré de la matrice ne s'est décollé. Nous avons donc une très bonne adhésion de ME603 sur PC1 et PLA1. Ces résultats sont en accord avec les propriétés de surface des polymères précédemment discutées dans la partie III.5. de ce chapitre.



**Figure II.22** Test d'adhésion normalisé de l'encre ME603 (a, b) sur substrat PC1 et (c, d) sur substrat PLA1.

Les CMS sont placés sur le film et connectés au motif d'encre conductrice ME603 à l'aide d'un adhésif conducteur électrique, dans notre cas la colle ME902. Si cela est nécessaire et notamment pour améliorer la force d'adhésion des CMS, une colle structurale isolante peut être déposée. Nous avons étudié trois colles structurales : SMA, 3609 et Superglue-3. Contrairement à la ME603, ces adhésifs ne sont pas déposés par sérigraphie mais point par point à l'aide d'une seringue manuelle et d'une machine de dépôt semi-automatique. Toutes ces colles nécessitent comme la ME603 d'être séchées après dépôt. Seule la Superglue-3, colle à base de cyanoacrylate d'éthyle, sèche à température ambiante en quelques secondes.

En consultant les FDS de l'encre ME603 et de la colle ME902, nous avons constaté que les compositions chimiques des deux produits sont très proches avec notamment le même solvant majoritaire, le (2-méthoxyméthylethoxy)propanol. La Figure II.23 présente les analyses DSC et ATG de la colle ME902. La masse de l'échantillon diminue avec l'augmentation de la température, se stabilisant à 61% de la masse initiale. La teneur en solide de l'adhésif est donc en accord avec les 60-70% de particules d'argent indiquées dans la FDS du fournisseur. La première étape de la perte de masse commence par une chute de 24% de la masse de l'échantillon entre 40°C et 250°C, qui correspond à l'évaporation des solvants et est confirmé par la réaction endothermique sur la courbe DSC. Les solvants résiduels sont décomposés et évaporés après 250°C.

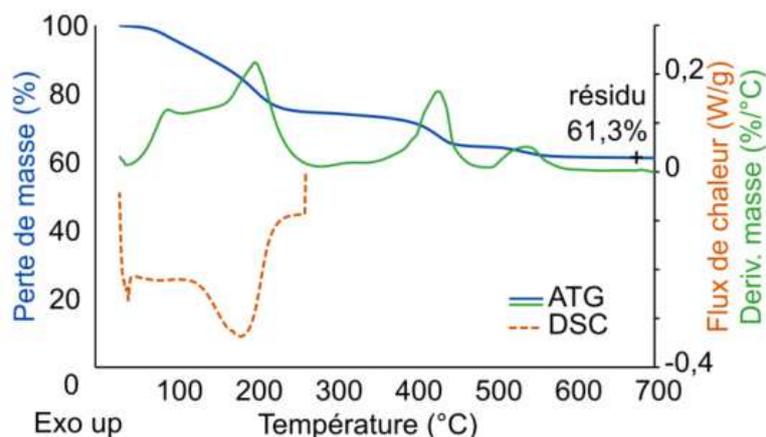


Figure II.23 Perte de masse et dérivée de la perte de masse (lignes) en ATG et courbe DSC (pointillés) de la colle ME902.

Ainsi, l'adhésif ME902 a un comportement thermique équivalent à celui de l'encre ME603. Sachant que le fournisseur conseille de sécher l'encre et la colle à la même température et pour le même temps sur substrat PC, nous avons appliqué le même raisonnement pour les substrats PLA. La température et le temps de recuit de l'adhésif ME902 sont donc fixés respectivement à 55°C et à 2h30 sur PLA.

Les colles structurales SMA et 3609 sont des références pour une utilisation sur PC. Nous avons vérifié leurs propriétés thermiques en DSC et ATG, présentées à la Figure II.24. Leur comportement thermique est similaire, et contrairement à la colle ME902, la réaction observée en DSC lors de la première étape de perte de masse de l'échantillon est une réaction exothermique. L'optimum est à 129°C pour la SMA (avec une petite marche à 100°C) et à 114°C pour la 3609, ce qui signifie que la colle est activée thermiquement (amorceur thermique) et ne séchera pas au mieux si la température de l'optimum n'est pas atteinte, voire dépassée. Les fournisseurs recommandent un recuit des colles à haute température (au-dessus de 100°C) pour un temps optimal de séchage (moins de 5 min).

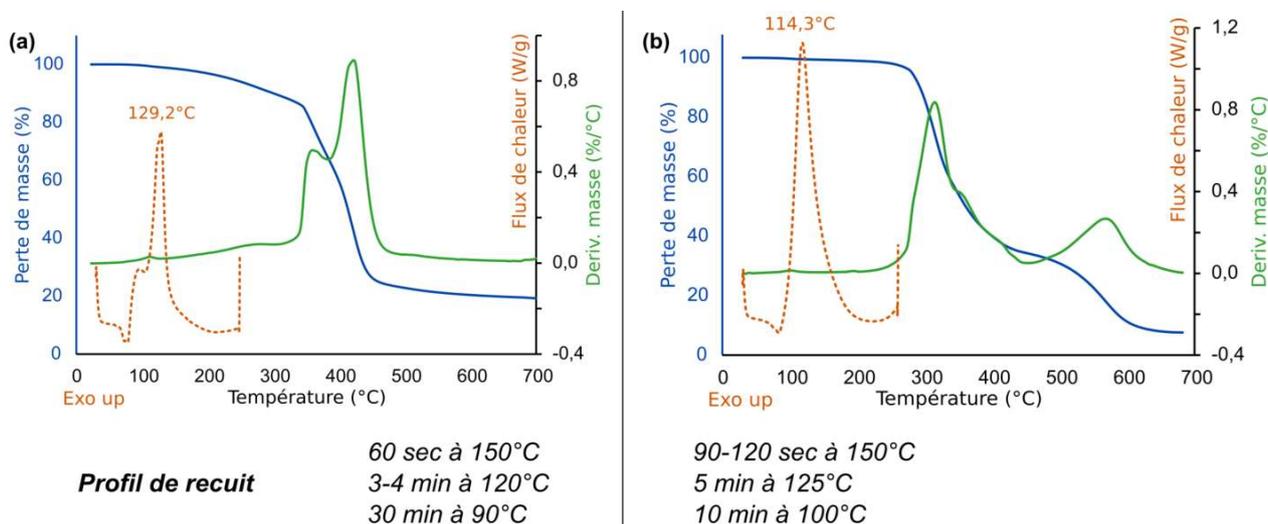


Figure II.24 Perte de masse et dérivée de la perte de masse (lignes) en ATG et courbe DSC (pointillés) des colles structurales SMA (a) et 3609 (b) avec les profils de recuit indiqués par les fournisseurs.

Enfin, le choix de la colle structurale cyanoacrylate d'éthyle Superglue-3 se justifie grâce à sa capacité à sécher à température ambiante, ce qui n'affectera pas les propriétés du substrat PLA.

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

Le véhicule test 2D (Motif 2 présenté Tableau II.4) a été spécifiquement dessiné pour évaluer l'adhésion des composants CMS en boîtier 0805 et 0603 standard<sup>15</sup>. Les tests de cisaillement permettent de déceler rapidement et efficacement les problèmes d'adhésion. L'effet du cisaillement sur l'intégrité structurale des points de colle est le principal paramètre observé ; cela nous donne des informations sur les faciès de rupture des adhésifs.

Avec ce véhicule test, les pistes de ME603 ont une largeur de 0,5 mm ou 0,2 mm et une longueur de 0,4 mm ou 0,6 mm. Les CMS ont été placés de manière longitudinale ou transversale mais cela n'impacte pas la force d'adhésion car le cisaillement a été réalisé à l'aide d'un outil rotatif permettant de parfaitement aligner la pointe de l'outil avec chaque CMS. La qualité de l'adhésion des CMS sur le circuit électronique a été vérifiée pour plusieurs combinaisons de colles conductrice et structurale. Le Tableau II.15 récapitule les résultats sur substrats PC1 et PLA1 pour différentes conditions de séchage (température et temps). Dans un premier temps, des tests de cisaillement ont été réalisés, d'une part, pour déterminer la force d'adhésion de ME902 seule sur les pistes ME603 et, d'autre part, pour nous donner des valeurs de référence de la force d'adhésion de la colle conductrice sur PC et sur PLA dans les conditions optimales de séchage. Dans un second temps, la colle conductrice a été combinée à une colle structurale pour tenter d'améliorer la force d'adhésion du CMS sur le substrat polymère. Les contraintes de cisaillement ont été déterminées pour certains échantillons à l'aide des faciès de rupture et pour une série de 10 échantillons par type de collage.

Tout d'abord, nous comparons les conditions de séchage de ME902 sur PC1. La contrainte de cisaillement est près de trois fois plus grande quand ME902 est séchée à 120°C (7,68 N/mm<sup>2</sup>) que lorsqu'elle est séchée à 55°C (2,76 N/mm<sup>2</sup>). Cette même différence est observable dans les forces de cisaillement entre 120°C (0,76 kgf) et 65°C (0,29 kgf). Quand la température de recuit diminue, la force d'adhésion diminue donc également. A 55°C, l'adhésion est plus faible car la colle n'est pas séchée de manière optimale : une petite quantité de solvant organique reste piégée comme nous pouvons le voir avec la courbe ATG de ME902 à la Figure II.23, où la température optimale d'évaporation des solvants (pic large entre 90°C et 190°C) n'est pas atteinte.

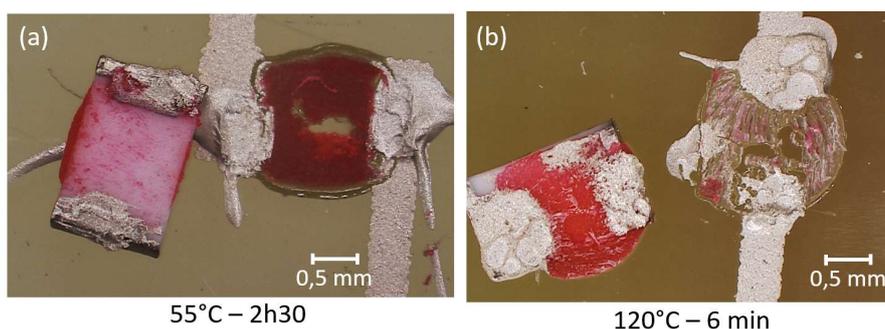
**Tableau II.15** Données des tests de cisaillement sur substrats PC1 et PLA1.

| Combinaison colles / substrat   | Température de séchage | Temps de séchage  | Force de cisaillement (kgf) | Contrainte de cisaillement (N/mm <sup>2</sup> ) |
|---------------------------------|------------------------|-------------------|-----------------------------|---|
| Brasure SnBi / FR-4 (LDS) [94]  | 137°C (Tf)             | Quelques secondes | /                           | 16 à 24   |
| <b>ME902 / PC1 (réf)</b>        | <b>120°C</b>           | <b>20 min</b>     | <b>0,76</b>                 | <b>7,68 ± 0,71</b>                              |
| ME902 / PC1                     | 65°C                   | 30 min            | 0,29                        | /   |
| ME902 / PC1                     | 55°C                   | 2h30              | 0,35                        | 2,76 ± 0,63                                     |
| <b>ME902 / PLA1 (réf)</b>       | <b>55°C</b>            | <b>2h30</b>       | <b>0,27</b>                 | <b>1,80 ± 0,30</b>                              |
| ME902 + 3609 / PC1              | 55°C                   | 2h30              | 0,11 à 0,15                 | /   |
| <b>ME902 + 3609 / PC1 (réf)</b> | <b>120°C</b>           | <b>6 min</b>      | <b>1,20 à 1,70</b>          | /   |
| ME902 + SMA / PLA1              | 55°C                   | 2h30              | 0,15                        | /   |
| ME902 + SMA / PLA1              | 55°C + 120°C           | 2h30 + 1 à 2 min  | 0,38                        | /   |
| ME902 + Superglue-3 / PC1       | 55°C                   | 2h30              | 2,09                        | 8,67 ± 1,93                                     |
| ME902 + Superglue-3 / PLA1      | 55°C                   | 2h30              | 1,87 à 2,68                 | 9,10 ± 2,74                                     |

<sup>15</sup> Les chiffres (8, 5, 6, 3) correspondent à n fois le 1000<sup>ème</sup> de pouce (2,54 mm) pour définir la longueur et la largeur du boîtier respectivement.

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

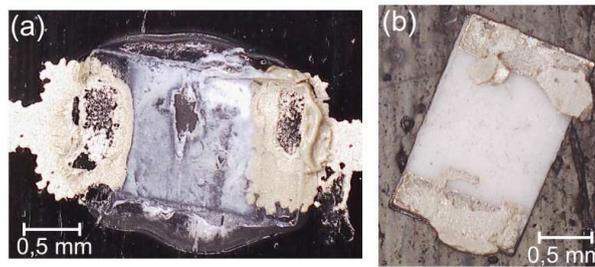
De même à 55°C, les colles structurales 3609 et SMA n'ont pas été convenablement recuites. Nous avons une différence d'un facteur 10 pour 3609 dans les forces de cisaillement, entre 0,11 kgf à 55°C et 1,2 kgf à 120°C, et d'un facteur 2 à 3 pour SMA entre 0,15 kgf à 55°C et 0,38 kgf avec un complément d'1 à 2 min à 120°C. La Figure II.25 illustre un faciès de rupture pour deux CMS collés avec ME902 et la colle structurale 3609, l'un ayant subi un séchage à 55°C pendant 2h30, et l'autre à 120°C pendant 6 min (conditions optimales selon le fournisseur, cf. profil de recuit à la Figure II.24.b). Nous observons qu'à 55°C la colle structurale n'est pas sèche car le faciès de rupture est dans la couche de 3609 avec une grande quantité restante sur le substrat et au dos du CMS (rouge-rose pâle). Au contraire après un séchage à 120°C, le faciès de rupture se trouve entre le substrat et le point de colle 3609 et la totalité de la colle structurale est restée fixée au CMS. Ces mêmes faciès de rupture sont observés pour la SMA, ce qui confirme bien les observations en DSC pour ces deux colles avec un amorceur thermique du durcissement autour de 130°C pour SMA et de 115°C pour 3609.



**Figure II.25** Photos du faciès de rupture d'un CMS sur PC1 collé avec ME902 + 3609 pour (a) un recuit à 55°C et (b) à 120°C.

Dans les mêmes conditions de séchage (55°C – 2h30), la contrainte de cisaillement est 1,5 fois plus élevée sur substrat PC que sur substrat PLA. Donc la capacité d'adhésion de ME902 sur PLA1 à 55°C est légèrement moins bonne que sur PC1. Ceci s'explique notamment par la différence de faciès de rupture avec les pistes ME603 qui sont partiellement arrachées avec ME902 sur PLA pendant le cisaillement, ce qui correspond avec l'énergie de surface plus faible du PLA1 discutée en partie III.5 de ce chapitre.

Enfin, sachant que la force d'adhésion de ME902 seule sur PLA n'est pas optimale, que le séchage de SMA et 3609 doit se faire à trop haute température pour le PLA et que nous souhaitons atteindre la valeur référence sur PC1 avec le substrat PLA1, les CMS ont été connectés au circuit avec ME902 et la colle structurale Superglue-3. Dans ces conditions, les résultats sont excellents avec une très bonne contrainte de cisaillement sur PLA1 d'environ 9,1 N/mm<sup>2</sup> ; cette valeur est même plus élevée que la référence sur PC1 (7,68 N/mm<sup>2</sup>) pour les conditions optimales de séchage. Cette excellente force d'adhésion est logique sachant que la colle structurale sèche parfaitement à température ambiante. Nous avons comparé cette valeur aux mêmes conditions de séchage (temps et température) sur PC1 et nous avons conclu que l'augmentation de la force d'adhésion est entièrement due à la présence de la Superglue-3, avec des résultats équivalents sur PC1 et PLA1 de l'ordre de 9 N/mm<sup>2</sup>. En regardant l'empreinte laissée par le CMS après cisaillement sur substrat PLA1, le faciès de rupture se trouve dans la couche d'adhésif cyanoacrylate d'éthyle et dans la couche ME902. Nous pouvons voir l'empreinte de la colle structurale sur le substrat PLA (Figure III.26.a, zone centrale blanche) et la colle ME902 restante sur le CMS (Figure III.26.b). Ceci explique l'augmentation significative dans la force de cisaillement et ainsi la force d'adhésion du CMS sur PLA. La Superglue-3 est donc un choix approprié pour une utilisation sur PLA.



**Figure II.26** Photos du faciès de rupture d'un CMS sur PLA1 collé avec ME902 + Superglue-3 à 55°C, (a) empreinte laissée sur le substrat par le CMS, (b) dos du CMS.

#### 4. Discussion et conclusion

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les performances des encres et colles conductrices en fonction des paramètres de séchage choisis pour ne pas abîmer ou dégrader le substrat polymère.

Pour le PC, les paramètres préconisés par les fournisseurs pour le séchage de l'encre sont réalisables : nos conditions optimales de séchage de l'encre ME603 sur PC1 pour chaque étape en IME sont donc fixées à 120°C pendant 20 minutes. Pour le PLA, la sensibilité thermique de ce matériau ne permet pas d'appliquer ces paramètres. Grâce à l'étude ATG en isotherme de l'encre ME603, nous sommes parvenus à optimiser nos conditions de séchage : l'encre ME603 sur PLA1 est séchée de manière optimale à 55°C pendant 2h30. La résistivité de l'encre est moins bonne dans ces conditions mais reste suffisante pour faire fonctionner un circuit électronique. Toutefois, les premiers essais de recuit photonique ont montré l'intérêt de la méthode pour grandement réduire le temps de recuit tout en améliorant la conductivité de l'encre. Cependant, n'ayant eu à disposition la machine de recuit photonique qu'en fin de thèse, nous avons manqué de temps pour pousser l'étude sur le sujet. Une autre thèse poursuivra ces travaux pour compléter les résultats.

De même, ces conditions optimales de séchage sont appliquées pour le recuit de la colle conductrice ME902 assurant la connexion des CMS aux pistes conductrices ME603. La colle structurale Superglue-3 ayant démontré des propriétés intéressantes d'adhésion aussi bien sur PLA que sur PC, elle devient notre référence pour améliorer l'adhésion des CMS sur nos substrats. Son séchage rapide en quelques secondes et à température ambiante en fait un candidat idéal pour l'IME sur PLA.

### V. Conclusion du chapitre

Les travaux de caractérisation présentés dans ce chapitre ont permis de mettre en évidence les propriétés principales des matériaux polymères (substrat et pièce injectée) à étudier pour optimiser les paramètres du procédé IME. Nous pouvons notamment citer :

- Connaître la nature chimique exacte du matériau pour s'assurer que les additifs et/ou charges ne viendront pas impacter les performances des films ou des pièces injectées ;
- Déterminer la température de transition vitreuse  $T_g$  des substrats pour pouvoir adapter le séchage de l'encre sur le substrat et pour le thermoformage ;
- Vérifier le taux de cristallinité des polymères si une  $T_f$  et  $T_c$  est présente en DSC. Une cristallinité trop importante est un frein dans de nombreuses étapes de l'IME (traitement thermique, thermoformage, injection) ;
- Evaluer les propriétés surfaciques des substrats pour déterminer leur mouillabilité et s'assurer que l'adhésion de l'encre et la qualité des motifs sérigraphiés ne soient pas affectées. Si cette mouillabilité est mauvaise, des traitements de surface peuvent être réalisés ;
- Comparer les comportements mécaniques d'un film extrudé avec une pièce injectée. Les pièces IME comprenant les deux, il est possible de se rendre compte qu'une pièce IME a de très bonnes propriétés mécaniques, comparée à un film seul ou à une pièce injectée seule.

## CHAPITRE II. CARACTERISATION DES SUBSTRATS ET MATERIAUX

De la même manière, les travaux ont fait ressortir les paramètres d'intérêt pour une bonne intégrité du circuit électronique déposé sur le substrat polymère :

- Les conditions de séchage et recuit des encres et colles (température et temps) sont les paramètres les plus importants pour optimiser les performances du circuit électronique. Ces paramètres sont en lien direct avec la cinétique d'évaporation des solvants et vont affecter toutes les propriétés de résistivité et d'adhésion qui feront que le circuit est performant ou non ;
- Evaluer la résistivité de l'encre permet de s'assurer que pour des conditions de séchage données, les performances sont suffisantes pour l'application électronique recherchée. Dans le Chapitre III, nous avons complété ces données avec des mesures de résistivité avant et après thermoformage.
- L'adhésion de l'encre et des colles dépendra principalement de la mouillabilité du substrat.

Modifier la formulation des encres peut également permettre d'adapter l'électronique imprimée à tous les types de substrats. Ce point sur la formulation des encres fait actuellement l'objet d'une thèse au laboratoire AMPERE. Une formulation d'encre conductrice à base de PLA est en cours d'étude pour tenter d'améliorer les performances de l'encre sur le substrat PLA et également dans une optique de mise en œuvre d'une encre biosourcée pour faire des circuits électroniques plus respectueux de l'environnement.

## CHAPITRE III. FABRICATION DE DISPOSITIFS ELECTRONIQUES PAR IN-MOLD ELECTRONICS SUR ACIDE POLYLACTIQUE

Le procédé d'In-Mold Electronics n'a à notre connaissance jamais été mis en œuvre avec l'acide polylactique. Dans le chapitre précédent, les propriétés des matériaux pour l'IME ont été mises en évidence en 2D. Dans ce chapitre, nous présenterons les travaux expérimentaux réalisés avec le PLA en enchaînant chacune des étapes du procédé IME. Des observations et une optimisation des paramètres des procédés de plasturgie ont été avancées puis une preuve de concept avec un circuit électronique simple sera présentée. Le but est de démontrer la faisabilité de la fabrication de dispositifs plastroniques en PLA, en passant des étapes en 2D à l'implémentation avec une forme en 3D.

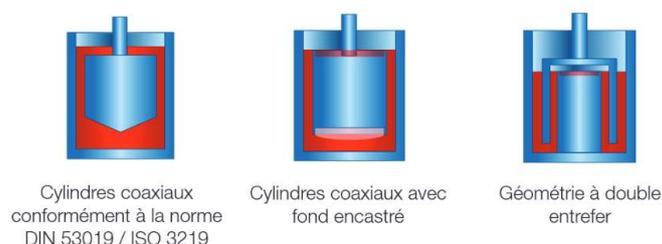
### I. Outils et machines de fabrication et mise en forme

#### 1. La sérigraphie

##### a. Rhéologie

La rhéologie permet de définir les propriétés des matériaux au comportement intermédiaire entre celui d'un solide élastique parfait (théorie de l'élasticité où contraintes et déformations sont proportionnelles) et celui d'un liquide visqueux newtonien (mécanique des fluides où contraintes et vitesses de déformations sont proportionnelles). On parle alors de matériaux viscoélastiques. La classification du comportement des fluides ainsi que les géométries standard en rhéologie sont décrites en Annexe 1.8. En général, la taille du maillage des écrans de sérigraphie est déterminée à l'aide de la rhéologie des encres.

Nous avons utilisé le rhéomètre HAAKE Viscotester iQ de Thermo Fisher Scientific avec une géométrie cylindrique concentrique. Il existe plusieurs types de géométries concentriques (Figure III.1). Celle montée sur notre rhéomètre correspond aux cylindres coaxiaux conformes à la norme DIN 53019 / ISO 3219.

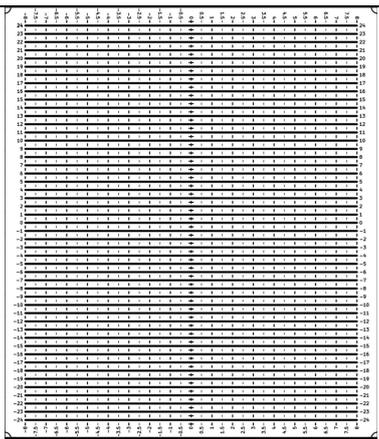
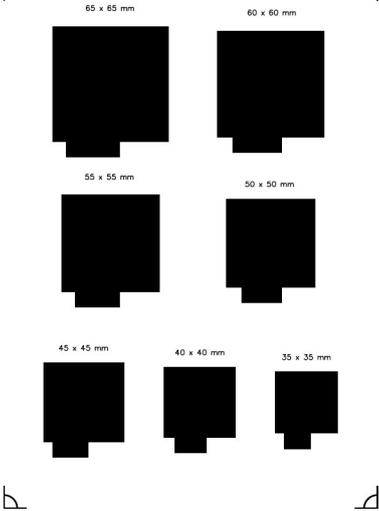


**Figure III.1** Géométries de mesure standard pour les cylindres concentriques, adaptée de [95].

##### b. Ecrans de sérigraphie

Comme expliqué Chapitre II partie I.4, un dispositif de sérigraphie manuelle a été utilisé pour déposer l'encre conductrice sur le substrat polymère. En complément des motifs précédemment introduits, le Tableau III.1 présente deux autres motifs avec leur objectif. Les mêmes paramètres que précédemment ont été appliqués.

Tableau III.1 Principaux motifs d'écran de sérigraphie utilisés au cours des travaux de thèse.

|   | Motif écran  | Objectif  | Maillage   |
|---|--|---|--|
| 3 |   | Observation du comportement électrique de l'encre ME603 avant et après thermoformage. Motif destiné à faciliter les mesures de résistances et de résistivités sur des lignes. | 90 fils/cm et 110 fils/cm pour encre conductrice |
| 4 |  | Motif pour la couche de diélectrique destiné à la réalisation de condensateurs plans multicouches.  | 77 fils/cm pour encre diélectrique               |

De même, les colles conductrices ont été déposées à la seringue selon les paramètres indiqués au Chapitre II partie I.4.

c. Etapes de recuit

Les substrats polymères subissent plusieurs traitements thermiques au cours de la mise en place du circuit électronique. La première étape de séchage intervient pour le recuit de l'encre ME603 déposée par sérigraphie. La seconde étape pour le séchage des colles permet la bonne connexion des CMS au circuit. Les paramètres de recuit des encres ont été choisis suite à l'étude détaillée dans le Chapitre II. Nous avons ainsi sélectionné la méthode par étuvage et ses paramètres associés aux substrats PC (120°C – 20 min) et PLA (55°C – 2h30).

2. Le thermoformage

Les films électroniques sont thermoformés à l'aide de la machine Vacuum Former 1820 de CR Clarke, montrée à la Figure III.2a. Le film est fixé sur un cadre de dimensions 270 x 240 mm et thermoformé à 180-190°C pour le PC et 110-120°C pour le PLA. La pression de thermoformage est de -1 bar (vide) et les moules 3D sont en résine haute température (FLHTAM02) obtenus par stéréolithographie (SLA) avec l'imprimante Form 3 de Formlabs (Figure III.2b).

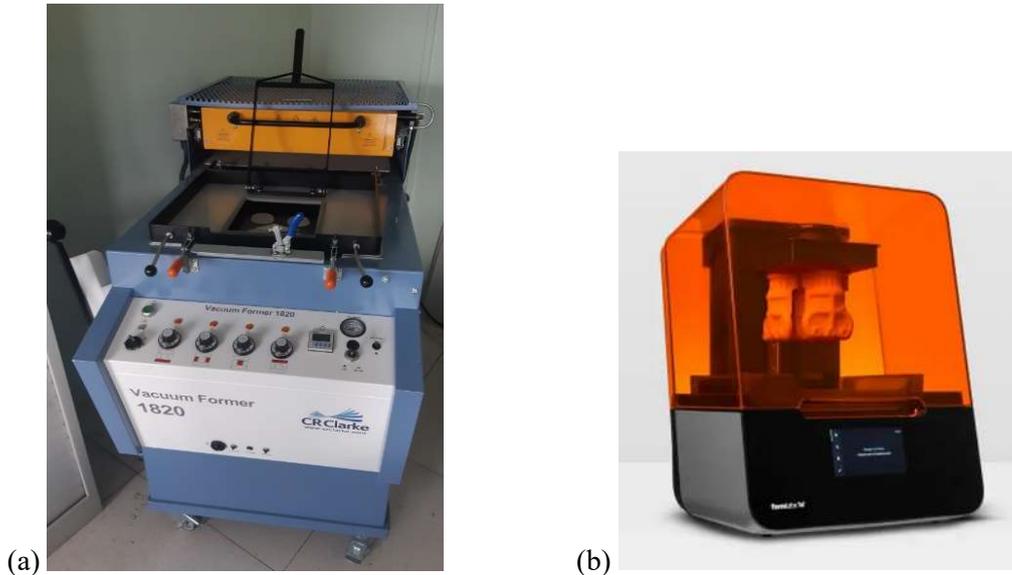


Figure III.2 (a) Thermoformeuse, et (b) machine de SLA pour l'impression des moules 3D au laboratoire.

Plusieurs formes de moules 3D sont utilisées : un double cône et des moules cylindriques dont les paramètres géométriques sont récapitulés dans le Tableau III.2. Des images SolidWorks sont présentées à la Figure III.3.

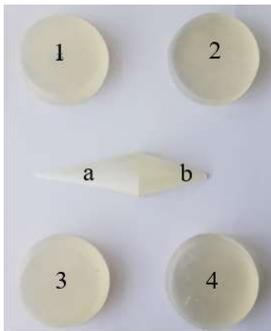


Tableau III.2 Moules de thermoformage imprimés par SLA avec leurs paramètres géométriques respectifs.

| Moule       | Angle de dépouille (°) | Congé (mm)     | Hauteur (mm) |
|-------------|------------------------|----------------|--------------|
| 1           | 30                     | 5              | 10           |
| 2           | 10                     | 2              | 10           |
| 3           | 30                     | 2              | 10           |
| 4           | 10                     | 5              | 10           |
| Double cône | (a) 70 mm long         | (b) 50 mm long | 15           |

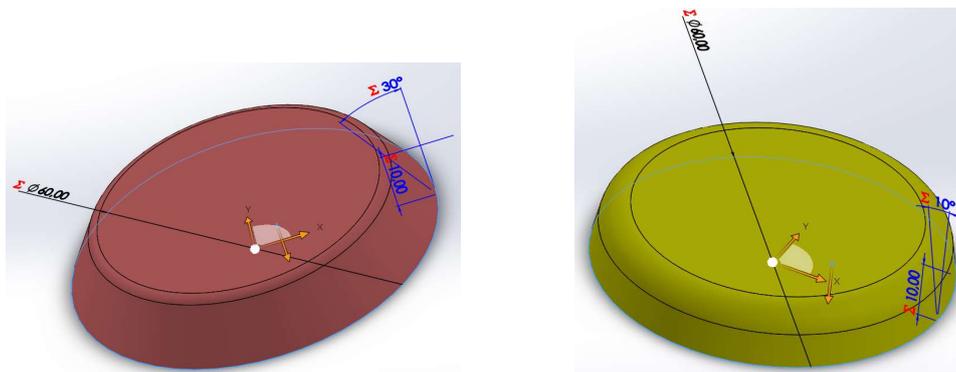


Figure III.3 Images issues de SolidWorks pour les moules 3 et 4 imprimés en SLA.

Un moule conique à paliers en métal a également été conçu au laboratoire Ampère pour améliorer les échanges thermiques au cours du thermoformage et pour réaliser des mesures de résistivité de l'encre conductrice pour différents degrés d'étirement des pistes. Le moule (Figure III.4) a été usiné à l'atelier de l'Université Claude Bernard Lyon 1 : il a une longueur de 120 mm et une hauteur en son point le plus haut de 30 mm.

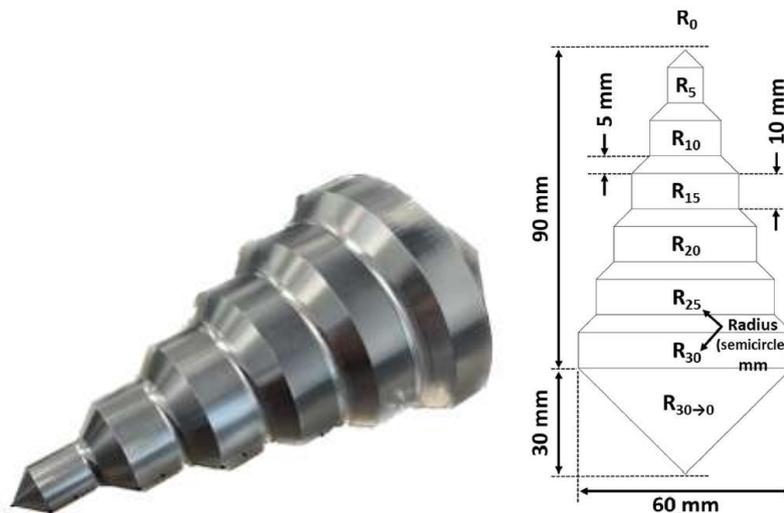


Figure III.4 Moule métallique conique et à paliers conçu au laboratoire.

En complément, des simulations du thermoformage ont été effectuées avec le logiciel T-SIM de la société SIMCON de manière à observer les zones de plus grand étirement pour des films PC d'épaisseur spécifiée et pour avoir une première idée des variations d'épaisseur de films en comparant à l'expérimental.

### 3. Le surmoulage par injection

Deux machines d'injection avec des moules plaques différents sont disponibles au laboratoire IMP à l'INSA sur le site d'Oyonnax. Nous nous sommes intéressés à deux moules car les points d'injection sont distincts :

- Presse à injecter 200 HERCULE de la société Billion avec un moule plaque rectangulaire de 150 x 100 x 2 mm (moule d'injection 1). Le point d'injection est latéral, sur le côté largeur du rectangle ;
- Presse à injecter BOY35E de la société Dr. Boy GmbH avec un moule plaque rectangulaire de 100 x 80 mm et une hauteur ajustable de 1,5 mm à 3 mm (moule d'injection 2, Figure III.5). Le point d'injection se trouve au centre de la plaque rectangulaire.

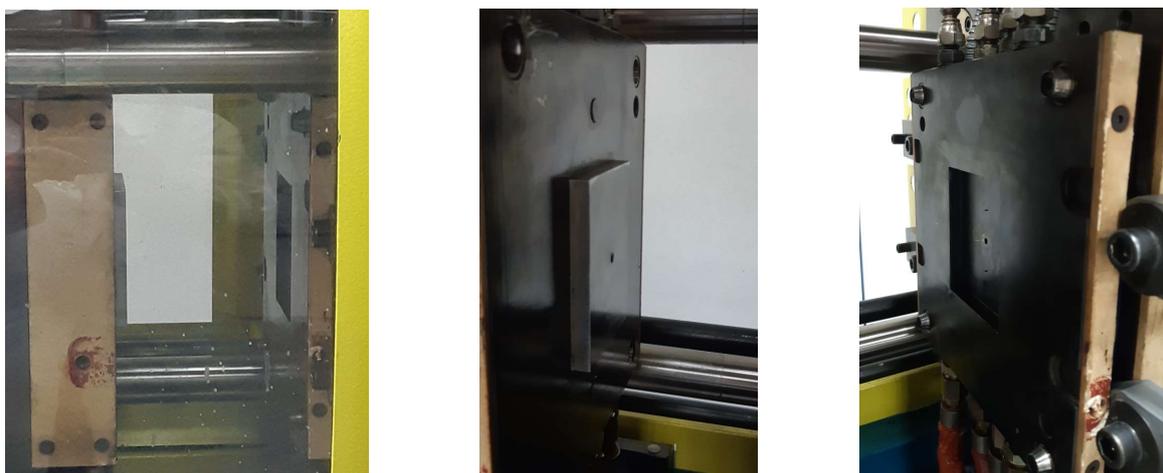
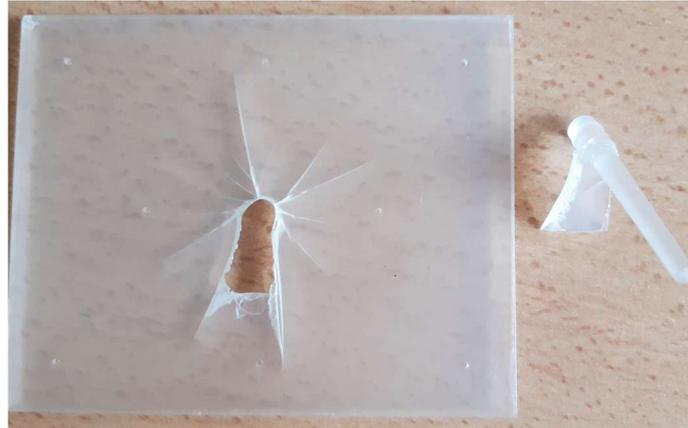


Figure III.5 Moule d'injection 2 de la presse à injecter BOY35E.

Pour le moule d'injection 1, les granules de PC2 sont injectés avec un profil de température de 270-285-295-305-310°C, la pression de maintien est de 1600 bar pendant 10 s et la température du moule d'injection est réglée à 110°C. Les granules de PLA2 sont injectés avec un profil de température de 170-185-195-205-210°C de l'entrée de la matière jusqu'à la buse d'injection, la pression de maintien est de 750 bars pendant 10 s et le moule reste à température ambiante.

Pour le moule d'injection 2, les granules de PC2 sont injectés avec un profil de température de 260-270-280-285-295°C de la trémie jusqu'à la buse d'injection, la vitesse d'injection est de 60 mm/s, la pression

d'injection est fixée à 130 bars et un temps de refroidissement de 40 secondes est appliqué avant ouverture rapide du moule (100 mm/s, 210 bars). Les granulés de PLA2 sont injectés avec un profil de température de 160-175-185-190-200°C de la trémie jusqu'à la buse d'injection, la vitesse d'injection est de 80 mm/s, la pression d'injection est fixée à 130 bars et un temps de refroidissement de 55 secondes est appliqué avant ouverture progressive et lente du moule (5 mm/s, 120 bars). Cette ouverture lente permet de contrôler le retrait de la pièce dans le moule et d'éviter les cassures indésirables des carottes d'injection au moment de l'éjection de la pièce. La Figure III.6 illustre ce problème de casse au niveau de la carotte d'injection dans le moule en raison de la nature fragile du PLA.



*Figure III.6* Plaque PLA2 injectée avec carotte brisée au moment de l'éjection de la pièce.

## II. Observations et optimisation des procédés

### 1. Comportement rhéologique en sérigraphie

Le comportement rhéologique de l'encre et celui de la colle conductrice ont été évalués de manière notamment à déterminer si elles sont rhéofluidifiantes, rhéoépaississantes et/ou thixotropiques. Ces informations ne sont pas renseignées dans les fiches techniques des produits. Or, chaque écran de sérigraphie possède un maillage adapté à la rhéologie de l'encre. Nous pourrions donc faire le lien entre la viscosité de l'encre et la recommandation d'un maillage d'écran de 90 fils/cm ou 110 fils/cm du fournisseur.

Le premier programme s'intéresse au comportement viscoélastique des matériaux pour une vitesse de cisaillement de  $10 \text{ min}^{-1}$ . De 0 à 30 s, le taux de cisaillement monte de manière linéaire jusqu'à atteindre  $12,9 \text{ s}^{-1}$  (zone 1 de la Figure III.7). Le taux de cisaillement est ensuite maintenu constant à  $12,9 \text{ s}^{-1}$  pendant 10 s (zone 2 de la Figure III.7). Ainsi, lorsque le taux de cisaillement augmente, la viscosité de l'encre ME603 diminue : l'encre ME603 a donc un comportement rhéofluidifiant. Le comportement de la ME902 est similaire sauf aux premières secondes de l'analyse : la viscosité de la colle commence par augmenter pour atteindre un seuil vers 360 Pa.s (comportement rhéoépaississant), immédiatement suivi par une diminution rapide de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement. Le comportement de la ME902 est donc majoritairement rhéofluidifiant.

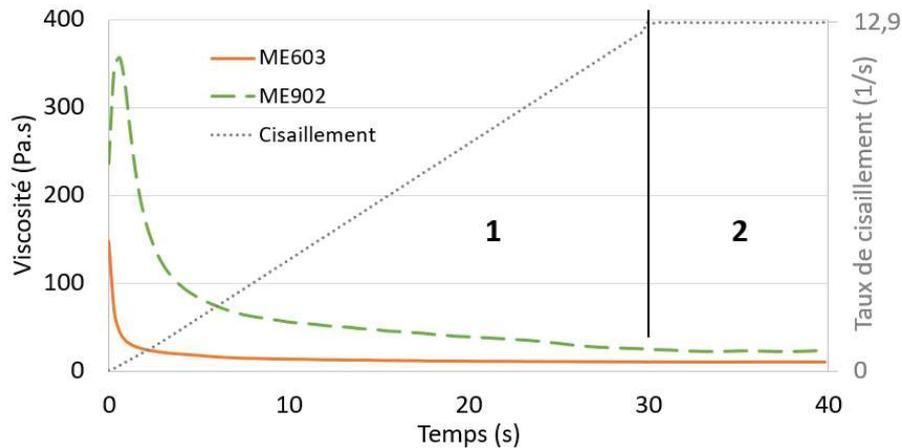


Figure III.7 Comportement rhéologique de l'encre ME603 et de la colle ME902 en fonction du taux de cisaillement.

Pour un taux de cisaillement constant ( $12,9 \text{ s}^{-1}$ ) sur la Figure III.8, la viscosité de la ME603 est parfaitement stable et celle de la ME902 fluctue très légèrement selon une sinusoïde. L'encre ME603 n'est donc pas thixotrope. Les légères variations observées pour la ME902 semblent principalement dues au fait qu'il s'agit d'une colle et donc à son comportement plus pâteux-collant, ce qui la rend légèrement thixotrope.

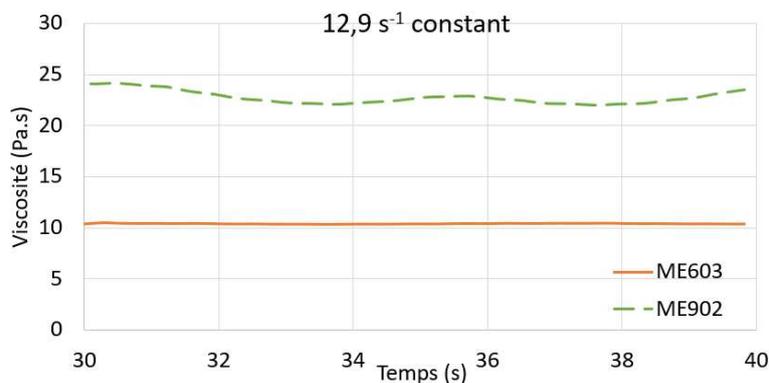


Figure III.8 Comportement rhéologique de l'encre ME603 et de la colle ME902 en fonction du temps.

Le second programme reprend l'évolution du comportement de l'encre au cours de la sérigraphie et de la colle pour le dépôt à la seringue. Chaque taux de cisaillement correspond à une étape précise de la sérigraphie ou du dépôt à la seringue :

1. Taux de cisaillement constant à  $1 \text{ s}^{-1}$  pendant 60 s (dépôt de l'encre sur écran / seringue au repos).
2. Montée rapide du taux de cisaillement à  $200 \text{ s}^{-1}$  et maintien pendant 30 s (impression avec la racle, encre sur le substrat / application d'une pression pour injecter une goutte de colle, dépôt sur les pistes conductrices).
3. Descente rapide du taux de cisaillement à  $1 \text{ s}^{-1}$  et maintien pendant 2 min (encre et colle sur le substrat après impression).

Comme nous pouvons l'observer sur la Figure III.9, la viscosité initiale de la colle ME902 (120 Pa.s) est plus importante que la viscosité initiale de l'encre ME603 (20 Pa.s) au cours des 60 premières secondes d'analyse. Puis, pour la seconde étape correspondant au raclage en sérigraphie ( $200 \text{ s}^{-1}$ ), les viscosités des deux produits diminuent grandement pour atteindre le même ordre de grandeur (autour de 6 Pa.s). Ce résultat explique la facilité à déposer la colle tout comme l'encre. Les différences de viscosité observées à la première étape se retrouvent au repos ( $1 \text{ s}^{-1}$ ) à l'étape 3 mais avec des écarts moindres.

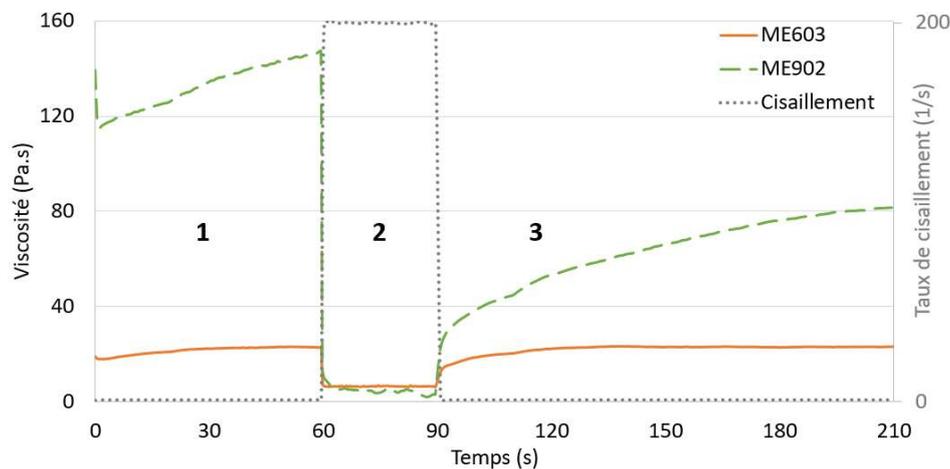


Figure III.9 Evolution de la viscosité de l'encre ME603 et de la colle ME902 en fonction du temps à taux de cisaillement constant.

Un dernier point important a été constaté : pour un taux de cisaillement constant et faible (ici  $1 \text{ s}^{-1}$ ), la viscosité de l'encre ME603 reste constante tandis que la viscosité de la colle ME902 augmente au cours du temps. Nous confirmons ainsi l'observation faite précédemment du comportement thixotrope de la colle conductrice, qui est plus facilement remarquable pour un faible taux de cisaillement que pour un fort taux (à  $200 \text{ s}^{-1}$ , la courbe est plutôt sinusoïdale).

Ainsi, au cours de la sérigraphie, l'encre conductrice ME603 et la colle conductrice ME902 auront des comportements rhéofluidifiants équivalents avec une viscosité identique pendant l'étape 2 de dépôt de l'encre ou de la colle sur le substrat. La ME902 peut donc également être sérigraphiée en utilisant des maillages d'écran similaires à la ME603 (90 fils/cm). De plus, nous pouvons noter que la ME902 est thixotrope pour de faibles taux de cisaillement (inférieurs à  $200 \text{ s}^{-1}$ ), avec sa viscosité qui augmente au cours du temps.

Nous avons ensuite observé le comportement des encres et substrats au cours du thermoformage et du surmoulage par injection, et vérifié les propriétés électriques de l'encre après thermoformage.

## 2. Simulation du procédé de thermoformage

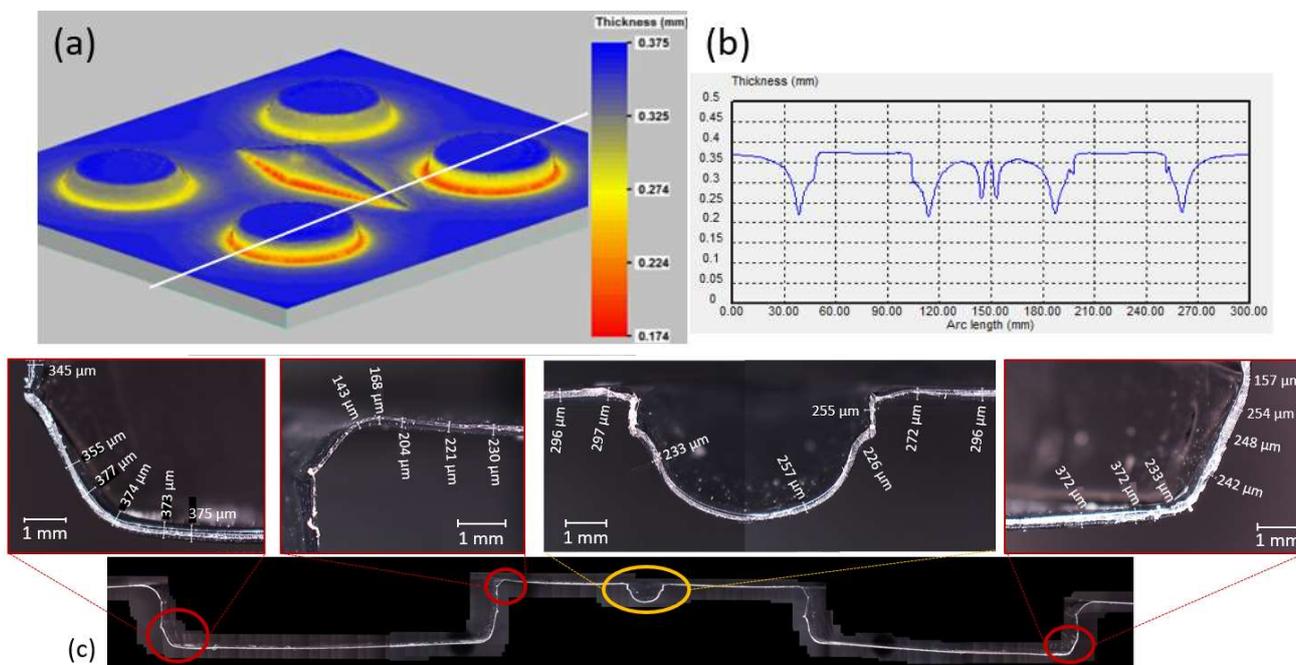
Les moules cônes et cylindriques (Figure III.3 et Tableau III.2) ont été développés et correspondent aussi aux recommandations de Gong et al. [46] effectuées indépendamment. Il s'agit d'étudier l'effet des paramètres géométriques (angle de dépouille et rayon de congé) sur les déformations (étirement) du film polymère. Du thermoformage positif sous vide est réalisé.

A l'aide du logiciel T-SIM, nous avons tout d'abord réalisé une étude préliminaire en simulation du procédé de thermoformage pour un film de PC. Les paramètres de la simulation sont détaillés dans le Tableau III.3. La simulation se concentre principalement sur les variations d'épaisseur de film. En effet, plus le film est étiré, plus son épaisseur diminue.

**Tableau III.3** Paramètres de la simulation avec le logiciel T-SIM pour le thermoformage d'un film PC.

|  |  |
|--|--|
| Film polymère  | Dimensions = 270 x 234 mm  |
|  | Epaisseur = 375 µm   |
|  | Nombre d'éléments = 10000 au début puis affiné 2 fois                |
| Moule  | Réalisé avec SolidWorks et imprimé en SLA                            |
| Paramètres de procédé                                | Le moule se déplace selon l'axe Z de haut en bas.                    |
|  | Température du thermoformage = 180°C                                 |
|  | Pression du vide = 100 kPa   |
| Matériau du film                                     | PC de la base de données T-SIM (PC Dow Calibre 603-3)                |
|  | Température initiale du moule = 25°C                                 |
| Coefficients de transfert thermique et de frottement | Coefficient de transfert thermique (moule) = 100 W/m <sup>2</sup> .K |
|  | Coefficient de frottement (moule) = 1                                |
|  | Température de l'air = 25°C  |
|  | Coefficient de transfert thermique (air) = 5 W/m <sup>2</sup> .K     |

Une comparaison est réalisée entre la simulation et le travail expérimental de manière à vérifier la justesse des simulations réalisées. Le travail de simulation est effectué avec une coupe du film comparé au travail expérimental pour une coupe d'un film PC au même endroit que sur la simulation. D'après le code couleur de la Figure III.10a, les zones en bleu correspondent à l'épaisseur initiale du film (375 µm) tandis que les zones rouges sont celles de plus grandes déformations (perte de 200 µm d'épaisseur). Le logiciel nous donne également les variations d'épaisseur du film en chaque point le long d'une coupe (Figure III.10b). Pour finir, les épaisseurs d'un film PC1 sont récupérées à l'aide d'un microscope numérique (Figure III.10c) et quantifiées sur toute la longueur de la coupe pour comparer à la simulation. La conclusion principale est que les mêmes tendances sont observables en simulation et dans le travail expérimental : les zones les plus fines et les zones les plus épaisses se trouvent au même endroit tout le long de la coupe. Ainsi, la simulation est conforme à l'expérimental.



**Figure III.10** (a) Simulation T-SIM pour un film PC, (b) observation de la variation d'épaisseur le long de la coupe (trait blanc) réalisée sur la simulation, et (c) modélisation de la vue en coupe expérimental d'un film PC1 à l'aide du microscope numérique.

Pour le PLA, le thermoformage est effectué à 110°C. Sachant que l'épaisseur initiale des films PLA1 est moindre comparée aux films PC1 (300 µm contre 375 µm) et que le PLA ne se trouve pas dans la base de données du

logiciel T-SIM, il n'est pas possible d'utiliser les coupes précédentes en l'état pour comparaison. Nous pouvons toutefois faire une étude qualitative du thermoformage de PLA1 et la comparer au PC1. Pour cela, nous avons utilisé le Motif 1 du Tableau II.4 sérigraphié avec ME603 et séché selon les conditions optimales déterminées précédemment sur PC1 (120°C – 20 min) et sur PLA1 (55°C – 2h30). Nous observons les déformations des lignes de la grille d'encre illustrées à la Figure III.11 qui nous montrent où l'étirement du film est le plus important. Cette étude qualitative démontre premièrement, que les films PLA1 de 300 µm d'épaisseur sont thermoformables sans l'apparition ni de trous ni de fissures dans le film ou l'encre ME603 et deuxièmement, que le motif de la grille est qualitativement déformé de la même façon sur PC1 et sur PLA1. Ainsi, les zones de plus grandes déformations sont bien les mêmes pour PC1 et pour PLA1 ce qui confirme que l'épaisseur des films de PLA1 variera de la même manière que celle des films de PC1.

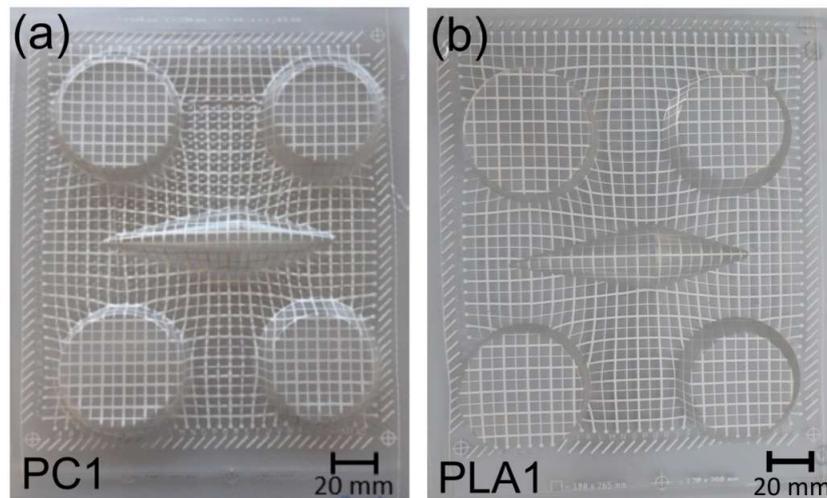


Figure III.11 Motif 1 de la grille d'encre ME603 thermoformé (a) sur PC1, et (b) sur PLA1.

Enfin, une observation plus précise de l'encre ME603 sur des films PLA1 a été réalisée. Un moule cylindrique de 1,5 mm de hauteur a été utilisé pour thermoformer le motif 2 avec ME603 et pour coller des CMS, comme présenté sur la Figure III.12. Aucune fissure de l'encre ou décollement de CMS n'est observé après thermoformage. Ainsi, nous pouvons conclure que la qualité d'un film PLA1 thermoformé avec de l'électronique est bonne. La qualité du thermoformage de l'encre est dans la suite évaluée pour de plus grands degrés d'étirement.

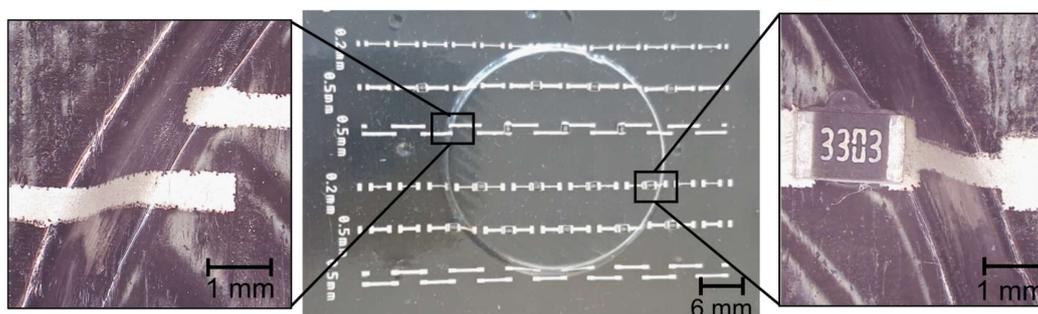


Figure III.12 Film PLA1 avec de l'encre ME603 et des CMS après thermoformage.

### 3. Mesures de résistance avant et après thermoformage

Nous avons présenté dans le Chapitre II les propriétés électriques, notamment la résistivité des encres, sur substrat PC1 et PLA1 après séchage pour les conditions optimales propres à chaque substrat. Dans cette partie, nous souhaitons quantifier l'évolution de la résistance des encres en fonction du degré d'étirement en thermoformage et pour les conditions optimales de séchage des encres à l'étuve. Pour cela, nous avons utilisé le moule conique

### CHAPITRE III. FABRICATION DE DISPOSITIFS ELECTRONIQUES PAR IME SUR ACIDE POLYLACTIQUE

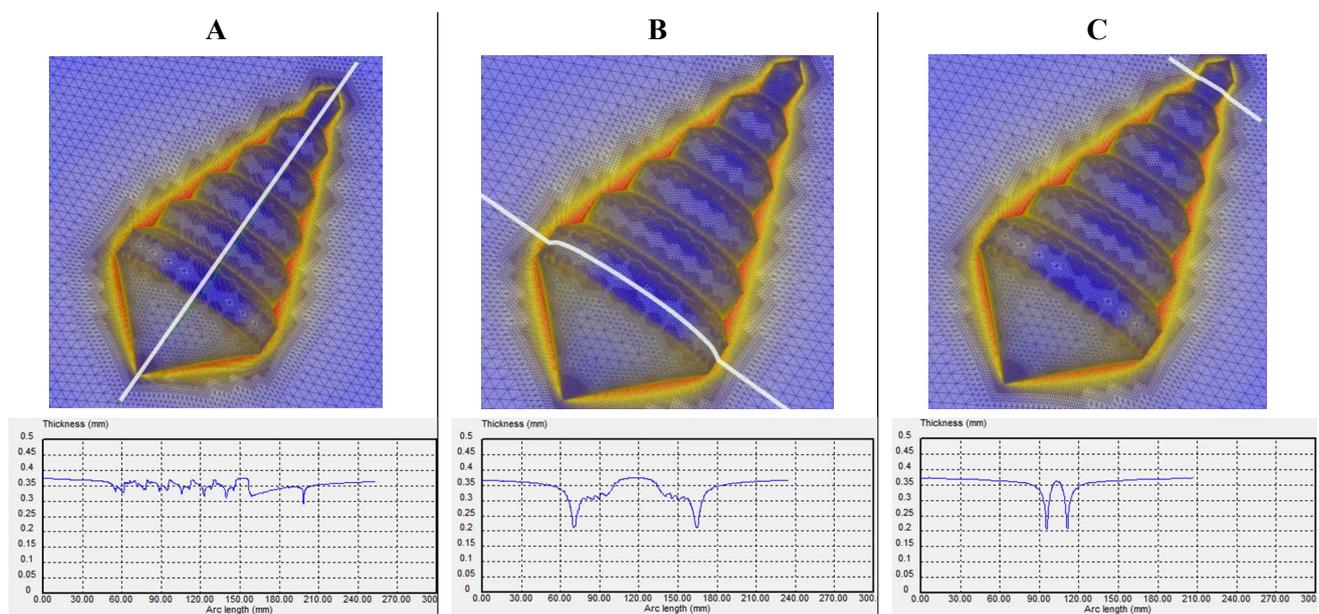
à paliers développé au laboratoire et présenté à la Figure III.4 : ce moule présente six paliers avec des rayons de courbure variant par pas de 5 mm, du plus grand rayon de courbure de 30 mm au plus petit de 5 mm.

Dans un premier temps, le thermoformage d'un film PC a été simulé pour ce moule avec T-SIM de manière à s'assurer que le substrat ne se déchire pas pour les plus grandes déformations (rayon de courbure de 30 mm). Les paramètres de la simulation sont détaillés dans le Tableau III.4. Les paramètres qui varient sont liés au moule de thermoformage, qui n'est plus en résine SLA haute température mais en aluminium.

**Tableau III.4** Paramètres de la simulation T-SIM pour le thermoformage d'un film PC avec le cône à palier.

|  |   |
|--|---|
| Film polymère  | Dimensions = 270 x 234 mm   |
|  | Epaisseur = 375 $\mu\text{m}$   |
|  | Nombre d'éléments = 10000 au début puis affiné 3 fois   |
| Moule  | Réalisé avec SolidWorks et usiné en aluminium   |
| Paramètres de procédé                                | Le moule se déplace selon l'axe Z de haut en bas.   |
|  | Température du thermoformage = 180°C<br>Pression du vide = 100 kPa                              |
| Matériau du film                                     | PC de la base de données T-SIM (PC Dow Calibre 603-3)   |
| Coefficients de transfert thermique et de frottement | Température initiale du moule = 35°C  |
|  | Coefficient de transfert thermique (moule) = 230 W/m <sup>2</sup> .K                            |
|  | Coefficient de frottement (moule) = 1   |
|  | Température de l'air = 25°C<br>Coefficient de transfert thermique (air) = 5 W/m <sup>2</sup> .K |

La Figure III.13 montre que les variations d'épaisseur sont faibles dans la longueur du moule (entre 300  $\mu\text{m}$  et 375  $\mu\text{m}$ ) mais beaucoup plus marqué dans la largeur (autour de 200  $\mu\text{m}$  pour les zones rouges de plus grand étirement tout autour de la base du moule). Les zones de plus grand étirement se trouve non pas sur les paliers mais à la base du moule au niveau de la jonction entre chaque palier. De plus, aucun déchirement du film n'est visible (épaisseur minimale atteinte autour de 100  $\mu\text{m}$ ). La déformation imposée par ce moule est donc tout à fait soutenable pour un film PC de 375  $\mu\text{m}$  d'épaisseur.



**Figure III.13** Coupe symbolisée par la ligne blanche en trois zones A, B et C du cône à palier pour observer les variations d'épaisseur du film PC en simulation.

### CHAPITRE III. FABRICATION DE DISPOSITIFS ELECTRONIQUES PAR IME SUR ACIDE POLYLACTIQUE

Dans un second temps, expérimentalement, nous avons mesuré avant et après thermoformage les résistances des lignes conductrices sérigraphiées sur le substrat polymère à l'aide du motif 3 d'écran de sérigraphie (Tableau III.1). Ce motif présente 49 lignes de 160 mm de longueur numérotées de +24 à -24 sur toute la surface de la zone de thermoformage. Les graphiques de la Figure III.14 présentent l'évolution des valeurs de résistance pour chaque ligne avant et après thermoformage sur PC1 et sur PLA1, combinés avec une photo de l'échantillon après thermoformage.

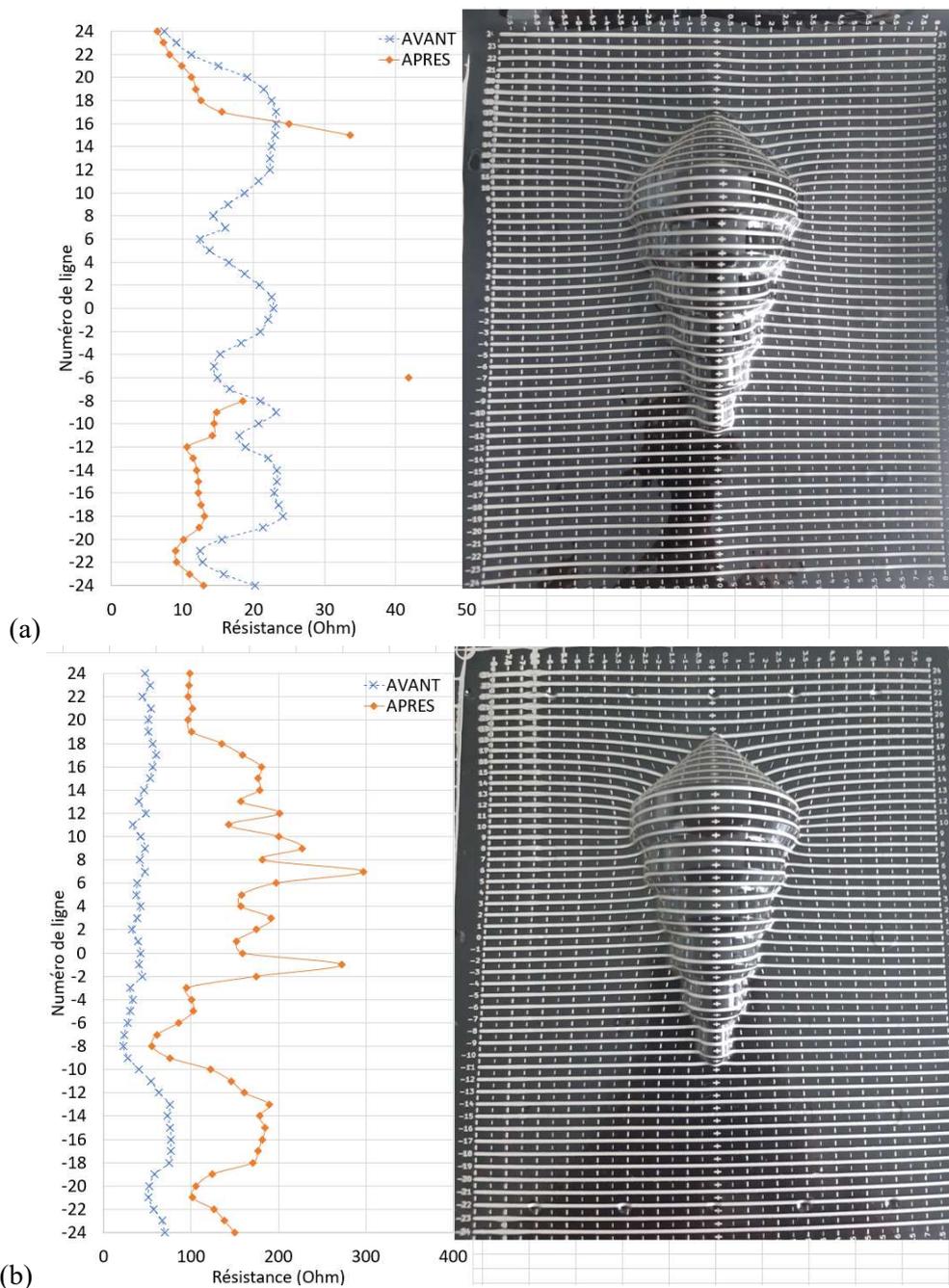


Figure III.14 Evolution de la résistance de lignes d'encre ME603 avant et après thermoformage (a) sur PC1 et (b) sur PLA1.

A l'aide des valeurs de résistance  $R$  avant thermoformage (2D) et de mesures de section de lignes (moyenne sur 10 lignes) au profilomètre confocal, nous avons estimé la résistivité  $\rho$  de l'encre avant thermoformage. Après thermoformage (3D), la résistance des lignes est à nouveau mesurée au multimètre. Le Tableau III.5 récapitule les valeurs moyennes de résistance sur 3 échantillons, obtenues pour les 49 lignes sur PC1 et sur PLA1 pour les conditions optimales de séchage de ME603 sur chaque substrat. Les valeurs de résistance 3D sont à interpréter avec précaution (incertitudes très importantes) sachant que :

### CHAPITRE III. FABRICATION DE DISPOSITIFS ELECTRONIQUES PAR IME SUR ACIDE POLYLACTIQUE

1. Lors de la déformation en thermoformage, l'étirement de la ligne n'est pas constant ;
2. Chaque ligne subit un étirement différent selon son placement au niveau du moule ;
3. La plupart des paramètres de la thermoformeuse ne sont pas contrôlés. Il s'agit d'une machine majoritairement manuelle.

Les conclusions tirées à partir du tableau sont donc préliminaires et les résultats numériques mettent principalement en avant des tendances. La résistance 2D et la résistivité 2D sont plus élevées sur PLA1 que sur PC1 et les valeurs correspondent aux ordres de grandeur présentés au Chapitre II. Ensuite, la résistance 3D semble légèrement diminuer après thermoformage sur PC1 tandis qu'elle augmente sur PLA1 (augmentation d'un facteur 2-3) : les tendances sont donc contraires. On peut penser que le recuit des encres sur chaque substrat, 120°C – 20 min sur PC et 55°C – 2h30 sur PLA, est le principal facteur responsable de cette différence.

**Tableau III.5** Valeurs moyennes de résistance avant (2D) et après (3D) thermoformage sur PC1 et sur PLA1.

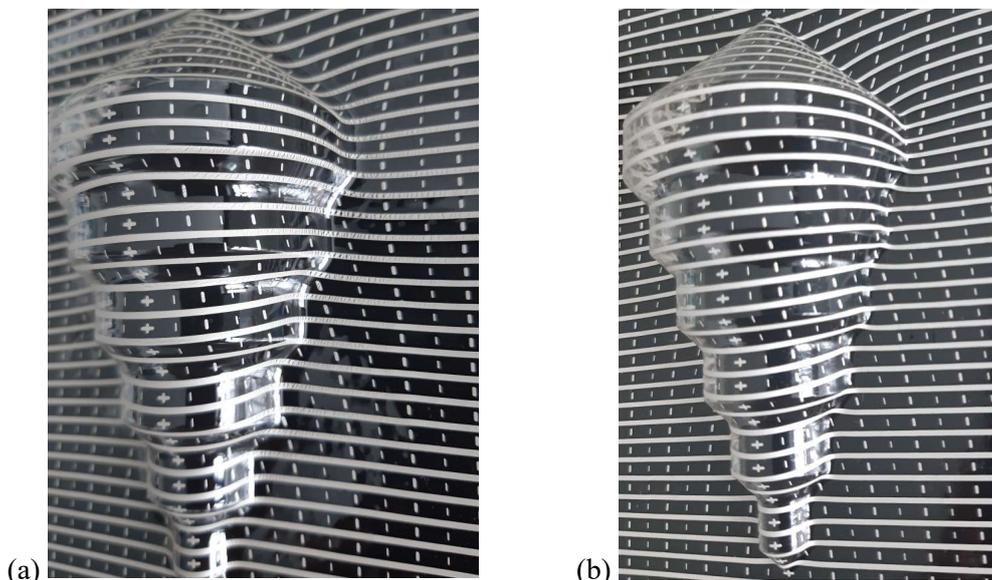
| Moyenne<br>Thermoformage | Résistance (en Ohm) |          | Résistivité (en $\mu\Omega.cm$ ) |                  |
|--------------------------|---------------------|----------|----------------------------------|------------------|
|                          | 2D                  | 3D       | 2D                               | 3D <sup>16</sup> |
| PC1                      | 19 ± 4              | 14 ± 7   | 20 à 60                          | n/a              |
| PLA1                     | 49 ± 12             | 149 ± 50 | 250 à 300                        | n/a              |

Après thermoformage, nous avons également constaté que toutes les lignes ont été déformées et sont encore continues sur PLA1 tandis que de nombreuses lignes ont été fissurées sur PC1. Il semblerait donc que l'encre sur PC1 ait un comportement moins étirable que sur PLA1. Mu et al. [19] ont expliqué ce phénomène par le fait que plus la température de séchage de l'encre est élevée, moins elle sera étirable. Et inversement, plus la température de séchage est basse, plus la capacité de l'encre à s'étirer est importante. Appliquant des paramètres différents pour le recuit de l'encre sur PC et sur PLA, nos résultats semblent corroborer ce phénomène.

La Figure III.15 compare l'état visuel de lignes ME603 thermoformées sur PC1 et sur PLA1. Avec les conditions optimales de séchage de la ME603 sur PLA1 (55°C – 2h30), nous avons démontré que le thermoformage du film et de l'encre est réalisable tout en conservant une bonne continuité des pistes étirées, même pour d'importants rayons de courbure. Cette observation est cependant différente pour le thermoformage de PC1 avec ME603 et des conditions optimales de recuit de l'encre sur ce substrat (120°C – 20 min). En effet, bien que le film de PC1 se thermoforme parfaitement pour tous les rayons de courbure du moule, nous avons remarqué que seules les lignes d'encre ME603 déformées avec les plus petits rayons de courbures (5 et 10 mm) ont conservé leur continuité (fissures observables Figure III.15.a).

<sup>16</sup> Il est très difficile d'obtenir une valeur exploitable de résistivité pour une ligne 3D de 16 cm.

Pour obtenir des valeurs vraiment représentatives de la résistivité d'une ligne 3D, il faudrait réaliser une succession de mesures localisées sur une portion de ligne (par exemple 1 cm) dont on connaît la déformation exacte (épaisseur et section liée à son étirement). N'ayant pas de dispositif à disposition au laboratoire permettant de réaliser précisément ces mesures sur substrat 3D, les résultats ne peuvent pas être communiqués ici.



**Figure III.15** Observation de l'état des lignes ME603 en surface (a) du substrat PC1 et (b) du substrat PLA1 après thermoformage.

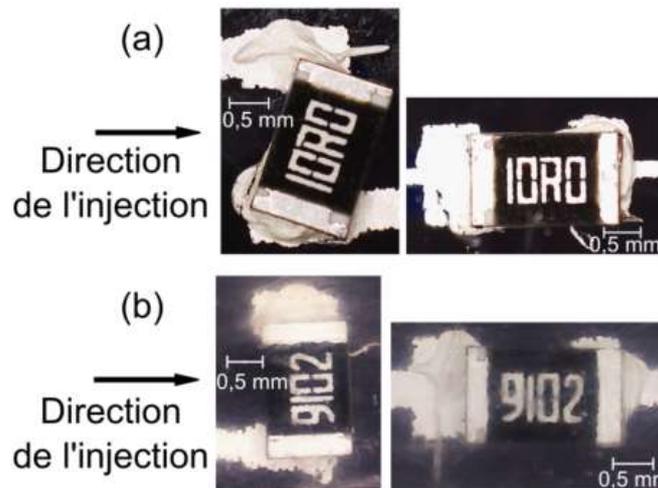
Ainsi, la thermoformabilité de films PC1 et PLA1 ainsi que de l'encre ME603 sur PLA1 est démontrée. Nous avons également soulevé une contrainte pour la thermoformabilité de l'encre ME603 sur PC1 en lien avec les paramètres appliqués au cours du thermoformage. Une optimisation complémentaire semble nécessaire pour éviter les fissures dans l'encre pour des rayons de courbures supérieurs à 10 mm. Une méthode hybride est notamment en cours de développement au laboratoire avec un ajout de cuivre par dépôt *electroless* à la surface des pistes d'argent sur film PC thermoformé pour combler ces fissures [21].

#### 4. Surmoulage par injection du circuit électronique

La dernière étape du procédé IME est l'injection, et plus précisément le surmoulage de l'électronique imprimée par injection. Nous avons déterminé la faisabilité de l'injection de PLA2 sur substrat PLA1 et avons comparé nos résultats au PC, avec l'injection de PC2 sur PC1.

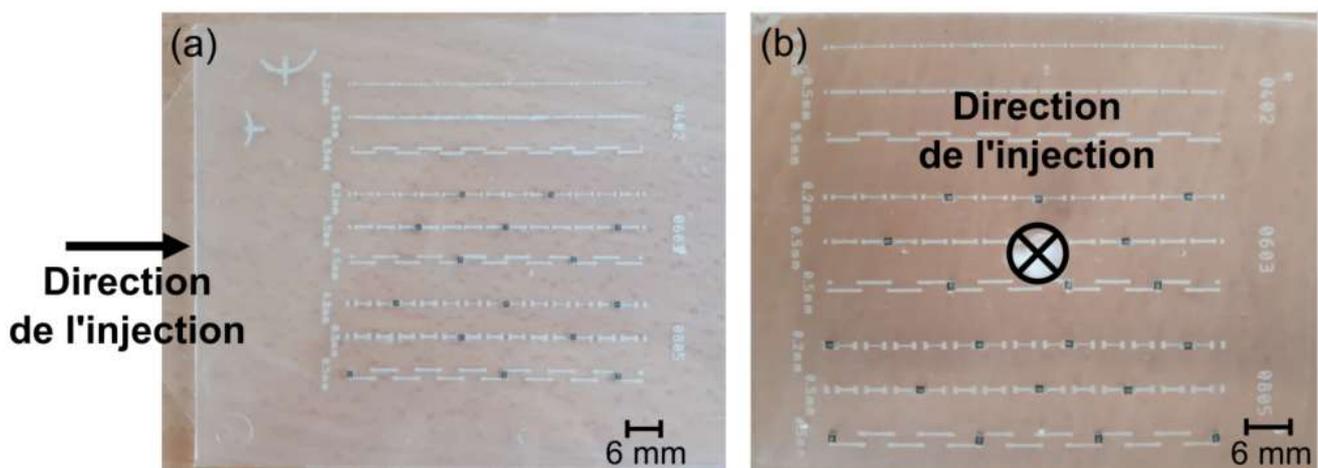
Comme nous n'avons pas disposé à temps d'un moule d'injection 3D de forme complexe, nous avons effectué les essais avec les deux moules 2D présentés en partie I.3 ; il n'y donc pas eu d'étape de thermoformage (ces essais seront effectués par mes successeurs).

Avec le motif 2 pour les composants CMS présenté dans le Tableau II.4 et les deux moules d'injection décrits dans la partie I.3 de ce chapitre, les paramètres d'injection optimisés ont été obtenus pour le PLA comme suit : température du polymère fondu à 200°C, moule d'injection à température ambiante et vitesse de la vis à 60 mm/s. Pour le PC, la température du polymère fondu est augmentée à 300-310°C et le moule d'injection 1 est maintenu à 110°C. D'une part, en dehors des zones comportant des motifs de ME603 ou des CMS, l'injection de PLA2 sur PLA1 et de PC2 sur PC1 s'est déroulée sans problème. L'adhésion de la plaque injectée sur le film polymère est qualitativement excellente car les deux polymères sont de même nature chimique. En d'autres termes, l'adhésion PLA2/PLA1, et PC2/PC1, est excellente. D'autre part, les CMS ont été collés et séchés à 55°C pendant 2h30 pour le PLA1, et suivant les mêmes conditions avec un supplément de 120°C pendant 6 minutes pour le PC1. Dans un premier temps, seule la colle conductrice ME902 a été utilisée. Un léger délavage des composants électroniques a été observé lors de l'injection du PLA2 et du PC2 en utilisant le moule avec le point d'injection latéral. Les images réalisées au microscope numérique (Figure III.16) montrent ce déplacement des CMS dans la direction du flux d'injection. Ce problème de délavage est moins visible pour le PLA que pour le PC car la température plus élevée d'injection du PC conduit les CMS à subir davantage de cisaillement. Cela démontre principalement l'importance d'utiliser un adhésif structural isolant pour coller les CMS de façon à renforcer l'adhésion sur le film polymère.



**Figure III.16** Images microscopiques du délavage des CMS collés avec ME902 (a) sur substrat PC1 après surmoulage avec PC2, (b) sur substrat PLA1 après surmoulage avec PLA2, point d'injection latéral.

Dans un second temps, les CMS ont été collés avec ME902 et la colle cyanoacrylate d'éthyle qui est compatible pour un séchage à basse température sur PLA. Comme le montre la Figure III.17, l'injection de PLA2 sur le film électronique PLA1 n'a aucun effet sur la position de l'encre et des composants électroniques : rien, ni ME603 ni les CMS, n'a bougé ou n'a été délavé. La preuve de concept dans la partie III de ce chapitre démontrera la bonne connectivité et le bon fonctionnement du circuit électronique après l'injection.



**Figure III.17** Surmoulage par injection de PLA2 sur un film sérigraphié avec CMS de PLA1. L'encre conductrice est ME603 et les CMS sont collés avec ME902 et Superglue-3. Utilisation (a) du moule d'injection 1, et (b) du moule d'injection 2.

Il est également possible d'utiliser des encres de décoration en IME pour améliorer l'esthétique des dispositifs fabriqués. L'Annexe 5 présente les premières observations du comportement des encres de décoration combinées à ME603 avec le PLA. Cependant, ces encres de décorations ne sont pas obligatoires et nous avons choisi de nous focaliser sur le démantèlement en écartant ce type d'encre.

Nous pouvons donc conclure que le délavage des CMS n'est observé que lorsque la colle ME902 est utilisée seule et pour un point d'injection latéral. Par conséquent, pour obtenir des performances optimales du dispositif plastronique dans la section suivante, l'utilisation de colle structurale et le moule avec le point d'injection central (moule d'injection 2) seront privilégiés.

### III. Preuve de concept pour un circuit électronique simple

La fabrication d'un dispositif IME simple en PLA est illustrée au travers d'un véhicule de test réalisé par IME avec les PLA1 et PLA2. Le circuit électronique dessiné au laboratoire est présenté en rouge à la Figure III.18 : il est constitué d'un NE555 (IC timer [96]) ainsi que de 3 résistances (470 k $\Omega$ , 1 k $\Omega$  et 150  $\Omega$ ), d'un condensateur (1  $\mu$ F) et d'une diode électroluminescente (DEL). Tous les composants électroniques sont des CMS de taille 0805 et le composant le plus épais est le NE555 avec une hauteur de 1,8 mm. Des rivets métalliques sont installés pour permettre de connecter le dispositif plastronique après surmoulage à une source d'alimentation électrique externe.

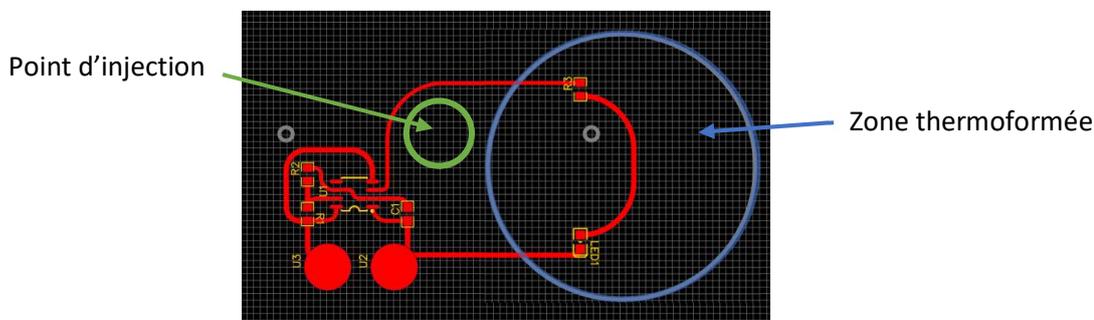


Figure III.18 Design du circuit électronique pour la preuve de concept avec l'outil EasyEDA.

#### 1. Preuve de concept avec le PLA

La Figure III.19.a montre le dispositif plastronique sur PLA1 après sérigraphie des pistes conductrices ME603 et connexion des CMS avec ME902 et Superglue-3. Le séchage est réalisé à 55°C pendant 2h30. Des rivets en cuivre sont ajoutés. Le film électronique PLA1 est thermoformé à 110°C par formage sous vide contre un moule cylindrique imprimé en SLA (hauteur 1,5 mm, diamètre 40 mm et angle de dépouille 30°, Figure III.19.b). Enfin, le tout est surmoulé par injection de PLA2 à 200°C à l'aide du moule d'injection 2 et d'un insert de la forme du pion de thermoformage (imprimé par filament 3D, Figure III.19.c). Le moule d'injection 3D étant en cours de développement, nous avons ajouté l'insert dans le moule 2D pour conserver la déformation en injection. Le résultat est un dispositif fonctionnel d'une épaisseur totale en PLA d'environ 3,2 mm avec le circuit électronique parfaitement encapsulé et donc protégé des agressions extérieures.

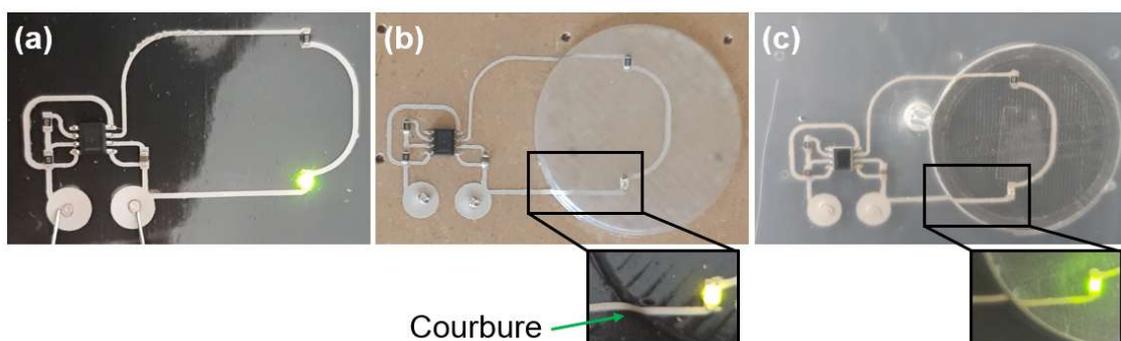


Figure III.19 Circuit électronique (a) après sérigraphie, (b) après thermoformage, (c) après surmoulage par injection.

Une observation importante d'un point de vue pratique est que nous avons été surpris par la solidité mécanique du dispositif. Bien que le PLA soit un matériau fragile, nous avons remarqué la rigidité structurelle intéressante ainsi qu'une surprenante résistance aux chocs des pièces finales (discuté au Chapitre II). Ce résultat est prometteur d'un point de vue mécanique. En complément, le PLA s'est avéré suffisamment translucide pour des applications d'éclairage ou de guidage d'ondes, de sorte qu'il est possible d'envisager des applications pour les IHMs.

## 2. Comparaison avec le PC

Pour compléter la comparaison, la preuve de concept a été reproduite avec le PC pour les conditions suivantes : sur substrat PC1, les pistes conductrices ME603 sont sérigraphiées, les CMS sont collés avec ME902 et Superglue-3. Le séchage est effectué à 120°C pendant 20 min. Des rivets en cuivre sont ajoutés. Le film électronique PC1 est thermoformé à 180°C par formage sous vide contre un moule cylindrique imprimé en SLA (hauteur 1,5 mm, diamètre 40 mm et angle de dépouille 30°). Enfin, le tout est surmoulé par injection de PC2 à 300°C à l'aide du moule d'injection 2 et d'un insert de la forme du pion de thermoformage (imprimé en SLA). La Figure III.20 montre le dispositif plastronique PC final avec une DEL verte allumée.

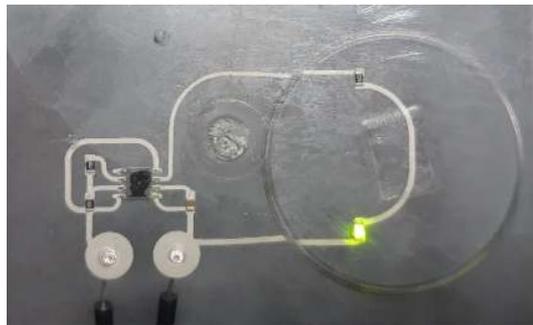


Figure III.20 Dispositif plastronique en PolyCarbonate mis en forme par IME.

L'objet IME en PC est parfaitement transparent et brillant. Il est également possible de retirer l'insert en résine haute température à l'arrière de la zone thermoformée car le pion en résine et le PC n'adhèrent pas entre eux même après injection. Les pièces IME en PLA sont moins transparentes que celles en PC du fait du caractère semi-cristallin du PLA, mais la transparence reste tout à fait suffisante pour observer l'éclairement de la DEL.

## IV. Développement préliminaire d'un dispositif électronique pour capter l'énergie électromagnétique ambiante

Au laboratoire AMPERE, le développement d'un moule 3D plus complexe (présenté en Annexe 6) ainsi que la conception numérique d'antennes RF ont été réalisés en collaboration avec le doctorant électronicien Valernst Gilmus.

### 1. Fonctionnalité du circuit électronique envisagée pour l'IME sur PLA

Comme expliqué en Introduction du manuscrit, le projet BioAntenna a également pour objectif d'élaborer un dispositif électronique innovant. La fonction de ce circuit électronique sera de récupérer et de stocker l'énergie ambiante afin d'acquérir, de gérer et de transmettre sans fil des données physiques. Ce circuit est actuellement en cours de développement au laboratoire suite aux travaux de plusieurs doctorants et stagiaires et devrait posséder les fonctions présentées à la Figure III.21. Les constituants « antenne + redresseur + stockage énergie » ont pour objectif de remplacer les piles couramment utilisées pour alimenter de petits dispositifs électroniques. Le principe repose sur le fait que l'antenne capte l'énergie électromagnétique ambiante (Wi-Fi), puis cette énergie RF est convertie en énergie DC qui sera stockée dans un dispositif spécifique tel qu'un condensateur. Le circuit électronique comprendra un microcontrôleur et un capteur pour l'intelligence du dispositif : par exemple pour un capteur de température, ce dernier serait alimenté par l'énergie stockée pour mesurer la température de la pièce et envoyer l'information sur un téléphone via une autre antenne communicant sans fil.

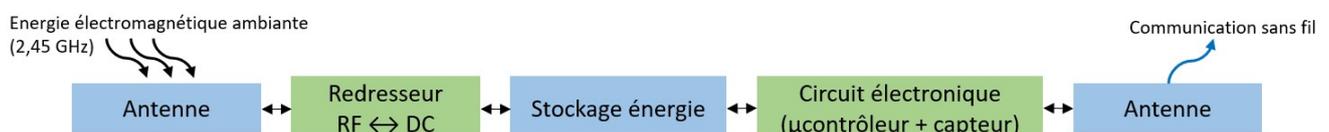


Figure III.21 Représentation par blocs du circuit électronique envisagée pour le dispositif plastronique IME en PLA.

Avec le PLA, nous avons procédé à des essais de fabrication du système de stockage de l'énergie ainsi que d'antennes par IME.

## 2. Fonction de stockage de l'énergie

Dans le contexte de l'IME, nous souhaitons déterminer la possibilité de fabriquer nos propres composants passifs à partir de méthodes d'électronique imprimée. Notamment, nous avons tenté de fabriquer un condensateur plan par sérigraphie de couches successives d'encres ME603/diélectrique/ME603. Pour ce faire, nous avons choisi d'étudier deux encres diélectriques, la ME779 de DuPont et le blanc diélectrique (BDi) 24800 de la société Encres Dubuit. Une étude comparative de ces deux encres à partir des FDS est donnée en Annexe 7.1. Le comportement en thermoformage de ces deux encres est très similaire, seul le niveau de dilution du BDi pourrait impacter le comportement en sérigraphie de l'encre. Par contre, les compositions de chaque encre diffèrent aussi bien pour les solvants que pour les charges utilisées. La constante diélectrique de BDi 24800 n'est pas indiquée.

Des condensateurs plans ont été fabriqués à l'aide du motif 4 présenté dans le Tableau III.1, testés et comparés pour évaluer les performances de ces deux encres diélectriques. L'Annexe 7.2 présente la démarche pour remonter à la constante diélectrique de l'encre diélectrique pour le calcul de capacité.

Les condensateurs plans fabriqués sont constitués de deux couches conductrices ME603 de part et d'autre d'une couche épaisse de diélectrique (superposition de 2 à 4 couches). Une optimisation des paramètres de séchage des encres est nécessaire pour éviter que les premières couches sérigraphiées du condensateur ne séjournent trop longtemps à l'étuve. Avec le BDi 24800, nous avons fabriqué deux condensateurs de dimensions différentes. Le protocole présenté dans le Tableau III.6 a été appliqué. Les températures de séchage sont aussi hautes que pour l'encre conductrice (120°C), nous avons donc dans un premier temps fabriquer des condensateurs plans sur PC1 pour vérifier la faisabilité.

**Tableau III.6** Protocole de fabrication de condensateurs plans par sérigraphie.

| Type d'encre            | Temps séchage | Température séchage |
|-------------------------|---------------|---------------------|
| ME603 couche inférieure | 5 min         | 120°C               |
| Diélectrique : couche 1 | 2 min         | 120°C               |
| Diélectrique : couche 2 | 2 min         | 120°C               |
| Diélectrique : couche 3 | 2 min         | 120°C               |
| Diélectrique : couche 4 | 2 min         | 120°C               |
| ME603 couche supérieure | 10 min        | 120°C               |

Les condensateurs présentés à la Figure III.22 sont fonctionnels et leurs valeurs de capacité sont mesurées :

- (a)  $C = 18,6 \text{ nF}$  pour une surface de  $36 \text{ cm}^2$ , soit  $517 \text{ pF/cm}^2$ .
- (b)  $C = 10 \text{ nF}$  pour une surface de  $25 \text{ cm}^2$ , soit  $400 \text{ pF/cm}^2$ .
- (c)  $C = 20,7 \text{ nF}$  pour une surface de  $36 \text{ cm}^2$ , soit  $575 \text{ pF/cm}^2$ .

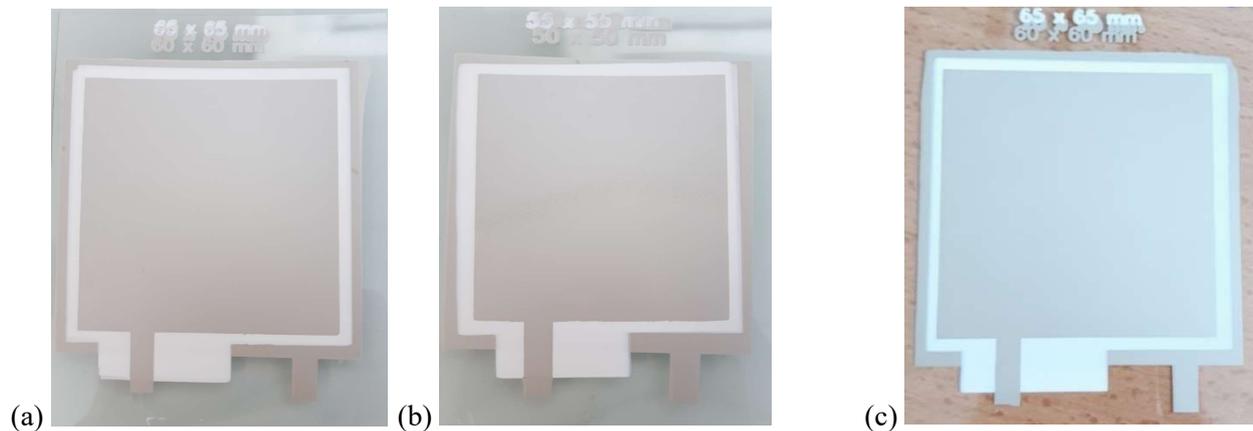


Figure III.22 Condensateurs ME603 / diélectrique (4 couches) / ME603 fonctionnels obtenus par sérigraphie : pour BDi, (a) dimensions 60 x 60 mm et (b) dimensions 50 x 50 mm ; pour ME779, (c) dimensions 60 x 60 mm.

A l'aide de la sonde confocale sur le microscope numérique, nous avons déterminé l'épaisseur des différentes couches d'encre ME603 et de BDi tel que récapitulé dans le Tableau III.7. Ces valeurs sont approximatives car les profils de rugosité n'étaient pas parfaitement horizontaux mais les ordres de grandeur sont respectés.

Tableau III.7 Epaisseur des couches d'encres conductrice et diélectrique obtenue à la sonde confocale.

|                         |                 |                    |
|-------------------------|-----------------|--------------------|
| <b>Condensateur (a)</b> | Ag ME603        | 5,1 $\mu\text{m}$  |
|                         | BDi (4 couches) | 40,3 $\mu\text{m}$ |
| <b>Condensateur (b)</b> | Ag ME603        | 5,1 $\mu\text{m}$  |
|                         | Ag ME603        | 3,8 $\mu\text{m}$  |
|                         | BDi (4 couches) | 41,5 $\mu\text{m}$ |
|                         | Ag ME603        | 2,8 $\mu\text{m}$  |

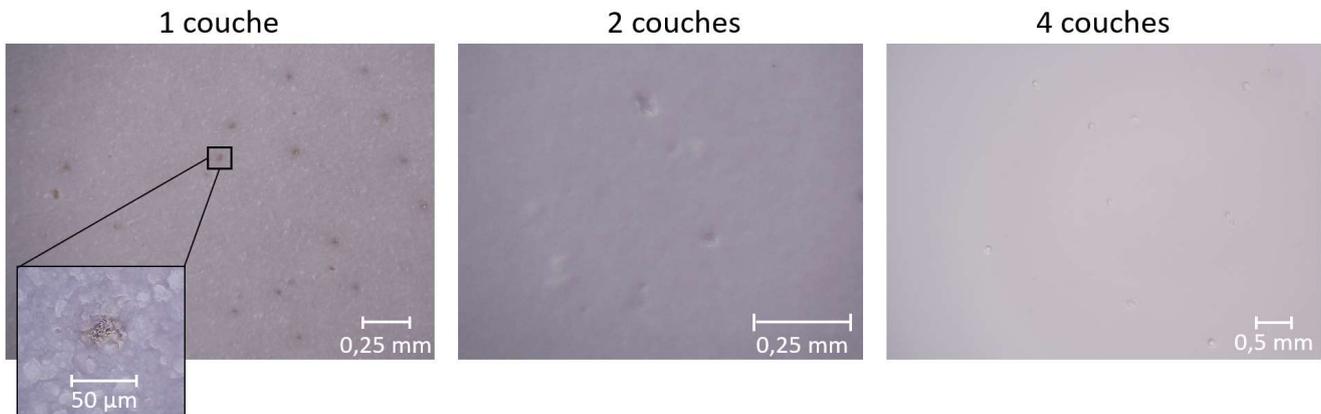
Nous avons ensuite déterminé une valeur moyenne de la permittivité relative des deux encres diélectriques à l'aide des mesures réalisées sur ces condensateurs :

|  | <b>Condensateur (a)</b>  | <b>Condensateur (b)</b>  | <b>Condensateur (c)</b>  |
|--|--|--|--|
| <b>Aire A</b>  | 3600 mm <sup>2</sup>   | 2500 mm <sup>2</sup>   | 3600 mm <sup>2</sup>   |
| <b>Epaisseur diélectrique d</b>                      | 40,3 $\mu\text{m}$   | 41,5 $\mu\text{m}$   | 40,0 $\mu\text{m}$   |
| <b>Capacité C</b>                                    | 18,6 nF  | 10,0 nF  | 20,7 nF  |
| <b>Permittivité relative <math>\epsilon_r</math></b> | $\frac{18,6 \times 10^{-9} \times 40,3 \times 10^{-6}}{8,84 \times 10^{-12} \times 3600 \times 10^{-6}}$<br>= 23,6 | $\frac{10 \times 10^{-9} \times 41,5 \times 10^{-6}}{8,84 \times 10^{-12} \times 2500 \times 10^{-6}}$<br>= 18,8 | $\frac{20,7 \times 10^{-9} \times 40 \times 10^{-6}}{8,84 \times 10^{-12} \times 3600 \times 10^{-6}}$<br>= 26,0 |

Le blanc diélectrique d'Encres Dubuit possède donc une constante diélectrique moyenne autour de 21, ce qui est légèrement plus élevée que celle de la ME779 indiqué dans la FDS (à 18) mais plus faible que la valeur expérimentale de 26 obtenue avec le condensateur (c). Les propriétés de ces deux encres diélectriques sont donc équivalentes.

Un problème est néanmoins remonté lors de la fabrication de ces condensateurs plans : des courts-circuits ont eu lieu pour les condensateurs possédant 1 à 3 couches de diélectrique. Avec un rapide test au multimètre, la présence du court-circuit entre les couches conductrices est facilement identifiée. Des images au microscope numérique 3D ont permis d'observer la surface du diélectrique pour l'ajout de chaque nouvelle couche. La Figure III.23 montre l'état de la ME779 pour chaque couche de diélectrique. Pour la première couche de diélectrique, nous observons clairement la formation de trous micrométriques à la surface, les particules d'argent sont visibles au

travers. Ce phénomène de formation de trous (*pinholes*) au cours du séchage du diélectrique explique la présence du court-circuit entre les deux couches conductrices. C'est pourquoi il est recommandé de sérigraphier plusieurs couches d'encre diélectrique pour obtenir une bonne isolation. Pour deux couches de diélectriques, un court-circuit est toujours présent entre les deux couches conductrices du condensateur. Ceci peut s'expliquer par le fait que la première couche de diélectrique interagit en créant des trous avec la première couche d'encre conductrice alors que la deuxième couche de diélectrique interagit en formant des trous avec la couche supérieure d'encre conductrice. Ces interactions « se rejoignent » au cœur du diélectrique engendrant le court-circuit.



**Figure III.23** Photos de la surface d'une à quatre couches de ME779 sur substrat PC1.

Les condensateurs fonctionnant correctement ont uniquement été obtenus pour 4 couches de diélectrique. De plus, la formation de trous est observée aussi bien pour le ME779 que pour le BDi.

Nous avons donc conclu que sur substrat PC1, les performances du condensateur avec ME779 (575 pF/cm<sup>2</sup>) sont comparables à celles de ceux fabriqués avec BDi (516,7 pF/cm<sup>2</sup>). Néanmoins, le thermoformage de tel dispositif devient particulièrement compliqué car l'épaisseur d'encre formant le condensateur (autour de 50 µm) est importante et limite les échanges thermiques pour permettre la déformation du substrat dans des conditions optimales. Plusieurs tentatives de thermoformage ont été réalisées sur PC1 mais les résultats n'ont pas été concluants. Que la déformation imposée par le moule de thermoformage soit respectée ou non, le condensateur ne fonctionne plus après thermoformage.

### 3. Développement d'antennes IME en PLA

Des antennes feront partie du circuit électronique et seront fabriquées selon les différentes étapes du procédé IME. Sérigraphie, thermoformage et surmoulage par injection ont été effectués avec tous les paramètres optimaux pour le PLA déterminés précédemment dans ce chapitre. Les propriétés et performances des antennes fabriquées devront également être évaluées pour s'assurer de leur bon fonctionnement après chaque étape du procédé IME. Les deux grades de PLA sont considérés en IME (PLA1 et PLA2) et les antennes choisies sont des dipôles.

#### a. Sérigraphie et connecteurs pour les mesures

Les antennes sont sérigraphiées sur un film de PLA1 à l'aide de papier vinyle (pour faire office d'écran de sérigraphie) préalablement découpé. L'épaisseur de la couche d'encre est d'environ 20 µm. Pour permettre la mise en place de connecteurs de mesure, des rivets métalliques sont ajoutés ainsi que de petits morceaux d'adhésif en cuivre pour augmenter la surface de connexion avec les connecteurs de mesure. En effet, le substrat PLA ne tient pas la chaleur et une soudure sur la surface même du matériau est difficile (donc la soudure du connecteur métallique sera à faire sur le cuivre, Figure III.24).

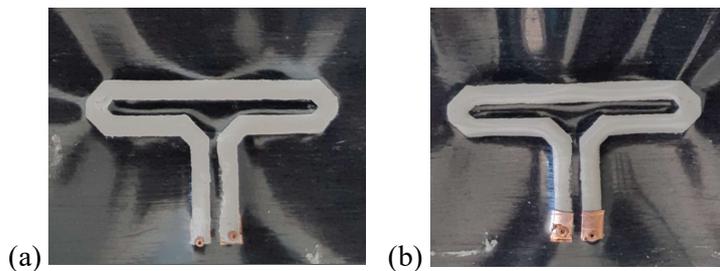


Figure III.24 Antennes sérigraphiées sur substrat PLA : (a) face avant, (b) face arrière.

Les tests de performance de ces différentes antennes ont d'abord été réalisés sur le VNA (Vector Network Analyzer) du laboratoire AMPERE, puis elles ont été testées à Grenoble au G2ELab. Les premiers résultats pour les antennes sérigraphiées sur PLA1 sont prometteurs.

*b. Thermoformage et surmoulage par injection*

Pour avoir une idée du comportement des antennes suite à un thermoformage 3D, celles-ci sont thermoformées selon trois zones : sur la branche gauche, sur la branche droite et au centre de l'antenne comme représenté Figure III.25. Le pion de thermoformage est un cylindre de 40 mm de diamètre et 1,5 mm de hauteur.



Figure III.25 Thermoformage des antennes sur substrat PLA1.

Enfin, la Figure III.26 montre les échantillons thermoformés ou non qui ont été surmoulés avec du PLA2. Pour les antennes non thermoformées, le surmoulage s'est bien passé. L'encre ME603 est restée en place. Pour les antennes thermoformées, l'encre est délavée au niveau de la zone de thermoformage. Ce délavage est très marqué pour les branches gauche et droite de l'antenne et beaucoup moins pour la zone centrale.



Figure III.26 Antennes sérigraphiées sur PLA1 et surmoulées avec PLA2 : (a) sans thermoformage, (b) avec thermoformage.

Après vérification au multimètre, aucune antenne n'a été coupée ou détruite au cours du surmoulage. Cependant, le délavage de l'encre risque de poser problème pour les performances de l'antenne. Les tests de performances de ces différentes antennes sont en cours à Grenoble au G2ELab. Ces résultats préliminaires sont encourageants.

## V. Discussion et conclusion du chapitre

Dans ce chapitre, nous avons démontré la faisabilité de fabrication de dispositifs électroniques par In-Mold Electronics avec l'acide PolyLActique.

Au cours du thermoformage, le PLA nécessite des températures de mise en forme plus faibles que pour le PC, ce qui lui confère un avantage significatif pour des applications industrielles à plus faible impact environnemental. De plus, la capacité des films PLA à s'affaisser rapidement lorsqu'ils sont chauffés en fait un

### CHAPITRE III. FABRICATION DE DISPOSITIFS ELECTRONIQUES PAR IME SUR ACIDE POLYLACTIQUE

matériau très facile à déformer et à façonner en thermoformage. Nous avons conclu que le thermoformage des films de PC1 et de PLA1 sans encre est excellent : les films s'étirent convenablement sans déchirures ni trous pour des rayons de courbure jusqu'à 30 mm.

En ce qui concerne les pistes conductrices ME603 sur PC1 et PLA1, leur étirabilité en thermoformage se présente mieux après un recuit initial de l'encre à plus basse température (rayons de courbure jusqu'à 10 mm sur PC avant fissures et jusqu'à 30 mm sur PLA sans déchirure de ME603). En effet, une encre bien séchée aura une bonne conductivité (résistivité de  $35 \mu\Omega.cm$  sur PC1) mais sera moins étirable en thermoformage qu'une encre avec une moins bonne conductivité initiale (résistivité de  $250 \mu\Omega.cm$  sur PLA1) et des conditions de séchage moins sévères. Dans ce cadre, le recuit photonique est une solution intéressante pour recuire l'encre plus rapidement et à plus haute température sans affecter le substrat polymère. Le brasage photonique pourra également être considéré pour remplacer les colles conductrices et structurales avec des pâtes à braser.

Au cours du surmoulage, la température plus basse de la matière PLA fondue lors de l'injection entraîne moins de problèmes de délavage de l'encre et des CMS qu'avec le PC.

D'autre part, la fragilité du PLA a semblé en premier lieu comme défavorable à l'IME. Cependant, nous avons remarqué que notre démonstrateur présente une tenue mécanique intéressante et une très bonne résistance aux chocs. En d'autres termes, malgré un allongement à la rupture de moins de 5% et une résistance aux chocs autour de  $1,7 kJ/m^2$  (marteau 1 J, échantillons entaillés), le démonstrateur de la Figure III.19 réalisée en IME sur PLA avec une épaisseur de 3,2 mm, n'est pas endommagé si on le laisse tomber sur le sol du laboratoire d'une hauteur de 1 m (test répété 3 fois sur le même dispositif).

Un point qui reste néanmoins à analyser est le vieillissement des dispositifs IME fabriqués avec du PLA (pour des températures, des taux d'humidité spécifiques, etc), surtout parce que le PLA est moins résistant à la chaleur que le PC.

## Conclusion générale de la partie A

L'utilisation du PLA à chaque étape du procédé IME a été étudiée. Des films de PLA d'une épaisseur appropriée pour l'IME (environ 300  $\mu\text{m}$ ) ont été fabriqués par extrusion et utilisés comme substrats. L'encre servant à imprimer le motif conducteur présente une bonne adhérence sur les substrats PLA conformément à la norme ISO 2409, même si elle a été recuite à une température inférieure aux recommandations du fournisseur.

Même si le PC a une excellente stabilité thermique jusqu'à 140°C et une très bonne résistance aux chocs qui en font un candidat favorable à l'IME, le PLA présente également des caractéristiques intéressantes : ce polymère est biosourcé et biodégradable (peu de polymères ont ces deux caractéristiques), il possède une très haute rigidité et une excellente réactivité chimique ce qui est un avantage considérable pour l'adhésion de l'encre conductrice et des colles. Bien que la  $T_g$  du PLA soit un inconvénient, nous sommes parvenus à recuire l'encre ME603 et la colle conductrice ME902 en abaissant la température et en augmentant le temps de séchage. La résistivité de l'encre sur le PLA est d'environ 250 à 300  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  pour ME603 séchée pendant 2h30 à 55°C, ce qui est suffisant pour permettre le fonctionnement d'un circuit électronique. L'adhésion des CMS connectés au circuit avec la colle conductrice ME902 et l'adhésif structural Superglue-3 a également été caractérisée avec une résistance au cisaillement très convenable de 9 N/mm<sup>2</sup>.

Lors du thermoformage, le comportement thermomécanique du PLA1 a permis de donner facilement une forme 3D au circuit. Enfin, lors du surmoulage avec le PLA2, l'encre, les adhésifs et les composants électroniques n'ont pas été délavés. Cela a été facilité par la température de fusion de 200°C lors de l'injection. Le dispositif final présente une résistance mécanique et des propriétés optiques intéressantes.

L'IME sur PLA est très prometteur et le procédé est susceptible d'être amélioré en vue d'une production de masse à l'échelle industrielle. Le développement de moules d'injection 3D complexes en cours dans les laboratoires AMPERE et IMP permettra d'étudier des déformations plus importantes de films de PLA pendant le thermoformage, ainsi que son surmoulage dans des conditions plus réalistes.

Une solution pragmatique consisterait à mélanger le PC et le PLA, notamment pour améliorer les propriétés thermiques. Cela a été fait industriellement pour des pièces injectées uniquement (téléphones portables par exemple). Cependant, en raison de la différence de nature chimique entre le PC et le PLA, l'un des principaux problèmes serait le recyclage. Le point central est la séparation convenable et efficace des deux polymères car le recyclage mécanique ou chimique pour les polymères consiste à traiter un flux majoritairement monomatériau. Le choix d'un dispositif entièrement en PLA se justifie donc ainsi.

Quant au circuit électronique de stockage et de récupération de l'énergie, les premiers essais de fabrication de condensateurs et d'antennes ont donné des résultats prometteurs qu'il est encore important d'étouffer pour justifier les choix technologiques qui apparaîtront avec le dispositif électronique innovant final.



# PARTIE B.

# DEMANTELEMENT DE

# DISPOSITIFS IME EN PLA

## CHAPITRE IV. ETAT DE L'ART

En IME, les dispositifs plastroniques sont constitués d'un circuit électronique encapsulé par la structure polymère, c'est-à-dire que le polymère et l'électronique forment une seule et même pièce, où l'électronique est enfouie dans le polymère. L'enfouissement n'est pas symétrique à cause du film, ce qui est intéressant pour constituer des surfaces intelligentes pour des interfaces homme machine (IHM). Par contre, le problème majeur de cette configuration est que l'on n'a plus accès à l'électronique, ce qui rend impossible la réparation du dispositif IME (ce qui n'est pas le cas des dispositifs 3D MID en LDS). En effet, il n'est pas possible d'accéder au circuit électronique pour détecter une coupure de piste ou pour remplacer un composant électronique défaillant.

Par ailleurs se pose la question de la fin de vie des dispositifs IME, qui entrent dans la catégorie des Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE).

Dans ce chapitre, après avoir défini quelques notions d'importance dans le cadre de la fin de vie des produits de consommation, nous présenterons les méthodes de valorisation et de recyclage des déchets avec d'un côté, les déchets électroniques, et de l'autre, les déchets polymères. Cela nous permettra de conclure sur la méthode de recyclage choisie pour nos dispositifs plastroniques fabriqués en IME avec le PLA.

### I. Quelques notions d'importance

#### 1. Déchets en fin de vie et chiffres clés

D'après la loi française n°75-633 sur l'élimination des déchets de 1975, un déchet est défini comme « *tout résidu d'un processus de production, de transformation, toute substance, matériau ou, plus généralement, tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon.* ».

Selon cette même loi, les déchets ultimes sont « *ceux qui ne trouvent pas de méthode de valorisation selon les connaissances techniques du moment ou selon les critères économiques du moment.* ». Il faut donc bien différencier les déchets en fin de vie des déchets ultimes. Les déchets en fin de vie sont ceux qui seront en priorité recyclés ou valorisés énergétiquement tandis que les déchets ultimes sont mis en décharge. Bien entendu, des avancées techniques et technologiques peuvent faire basculer de plus en plus de déchets d'ultimes à valorisables. C'est un enjeu de la Transition Ecologique [97].

Depuis 1950, la production mondiale de plastiques a augmenté de manière exponentielle, de 1,5 Mt par an à 360 Mt par an produits en 2018, et pourrait atteindre 1000 Mt en 2050 (Figure IV.1). 40% de cette production concerne uniquement les emballages plastiques et on estime à environ 12 000 Mt la quantité totale de déchets plastiques qui seraient rejetés dans l'environnement ou en décharge d'ici 2050, pour actuellement 4 à 12 Mt rejetés chaque année dans les océans [98].

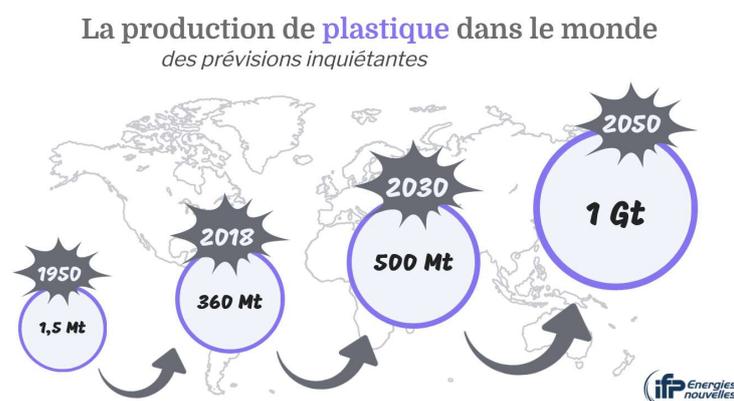


Figure IV.1 Evolution de la production mondiale de plastiques et prévisions, issue de [99].

## Chapitre IV. ETAT DE L'ART

De la même manière, les dispositifs électroniques représentent aujourd'hui une source importante de déchets. Les Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE) ont été estimés en moyenne à 5,8 kg/personne/an générés dans le monde en 2014 et 7,5 kg/personne/an en 2020, ce qui signifie une augmentation de 30% en 6 ans alors que la population mondiale s'est accrue de 11%. Les estimations prédisent que les DEEE seront de l'ordre de 9 kg/personne/an dans le monde en 2030 [1].

En France, la loi n°2020-105 relative à la lutte **contre le gaspillage et à l'économie circulaire** a vu le jour en 2020. **Son but est de transformer une économie linéaire** consistant à produire, consommer, puis jeter, **en une économie circulaire** pour réduire, réparer, réutiliser, recycler et réinventer.

### 2. L'économie circulaire

Ce concept a fait son apparition dans les années 2000 quand la société a commencé à se questionner sur l'impact de la pollution environnementale par nos déchets et que la notion de transition écologique et énergétique a été mentionnée. La société du XX<sup>ème</sup> siècle fonctionnait sur un modèle linéaire résumé par « fabriquer, consommer et jeter ». Aujourd'hui, ce modèle se heurte aux problèmes environnementaux tels que l'épuisement des ressources de la planète. L'économie circulaire est un modèle de production et de consommation qui consiste à intégrer l'ensemble du cycle de vie des produits, de leur conception à la gestion des déchets en passant par leur consommation, et en limitant le gaspillage, comme récapitulé en Figure IV.2.



*Figure IV.2* Modèle de l'économie circulaire [100].

L'idée principale est de considérer nos déchets comme de nouvelles ressources. Les produits existants sont mutualisés, loués, réutilisés, réparés, reconditionnés et recyclés aussi longtemps que possible. Ainsi, la durée de vie des produits est allongée et permet de réduire au minimum la production de déchets. Le but de ce concept est également de lutter contre le principe de « l'obsolescence programmée » signifiant qu'un produit possède une durée de vie limitée et programmée pour inciter à la consommation.

L'économie circulaire vise à diminuer les flux physiques de matières et d'objets, pour contribuer à la diminution des déchets. Cela nécessite une éco-conception des objets et l'adhésion du monde industriel à l'idée d'une économie de marché différente, privilégiant sans doute le local à l'international, pour faire des économies de ressources, pour travailler en boucle fermée et pour réduire les émissions annuelles de gaz à effet de serre jusqu'à près de 70% en Europe [101], [102].

Depuis quelques années, l'Union Européenne commence à mettre en place un certain nombre de mesures pour assurer cette transition vers une économie circulaire [100], [103], [104]. En 2020, la commission européenne a présenté son « plan d'actions en faveur de l'économie circulaire », dont le but est de promouvoir l'éco-conception, la réduction des déchets, et de permettre aux consommateurs de se tourner vers la réparation de leurs produits en fin de vie plutôt que la mise en décharge [105]. Les principaux domaines ciblés sont l'électronique, les plastiques, les textiles et la construction. Le Parlement Européen souhaiterait au travers de ce plan atteindre une économie entièrement circulaire d'ici 2050. La première série de mesures pour accélérer la transition vers une économie circulaire a été annoncée début 2022 pour notamment favoriser la production de produits durables, revoir la législation sur les matériaux de construction et mettre en place une stratégie pour des textiles durables [100]. Courant 2022, ce sont des mesures sur les emballages plastiques qui ont été annoncées, de manière à réduire les déchets et améliorer la conception de ces emballages avec notamment un appel à davantage de plastiques biosourcés, biodégradables et compostables.

### 3. L'éco-conception

Notre but est de développer un procédé de fabrication avec un nouveau matériau qui pourrait être intéressant en éco-conception. L'éco-conception est une démarche qui consiste à s'inquiéter de la protection de l'environnement dès la première étape de conception d'un bien ou d'un service. C'est une approche préventive qui doit permettre sur le long terme de faire face aux problèmes environnementaux (disparition des ressources, pollution, etc) [106]. Elle est aujourd'hui déployée dans de nombreux secteurs d'activité. Elle s'applique autant au développement de produits et de procédés qu'aux filières technologiques avec le plus souvent un dessein technique et économique : continuer à fabriquer des produits avec des performances techniques équivalentes sans augmenter les coûts de production [107].

L'objectif est ainsi de réduire les impacts environnementaux de l'ensemble des étapes du cycle de vie d'un produit, notamment en pensant à réintroduire dans le cycle de consommation les matériaux et l'énergie récupérables en fin de vie. Le cycle de vie d'un produit comprend plusieurs étapes (extraction des matières premières pour la fabrication du produit, distribution, utilisation, élimination vers les filières de fin de vie en vue d'une valorisation) sur lesquelles s'appuie le modèle de pensée de l'économie. La Figure IV.3 présente les points clés à prendre en compte lors de l'élaboration d'un produit éco-conçu. Par exemple, la maîtrise des coûts revient à produire de manière économiquement viable à l'échelle industrielle, notamment avec des matières premières facilement accessibles. Le point « environnement » revient d'une part, à considérer des matières premières renouvelables respectueuses de l'environnement et d'autre part, à prendre en compte tous les impacts environnementaux d'un procédé.

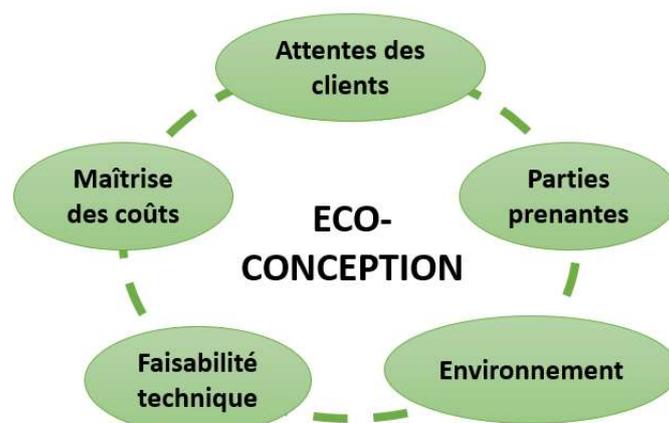


Figure IV.3 Points clés dans l'élaboration d'un produit éco-conçu <sup>17</sup>.

<sup>17</sup> Ce schéma est inspiré d'un autre trouvée en 2019 sur le site <https://weloop.org/fr/eco-conception/>, mais le schéma n'existe plus sur cette page internet aujourd'hui.

## Chapitre IV. ETAT DE L'ART

Cette approche des impacts environnementaux (consommations de matière et d'énergie, effets sur le climat et la biodiversité, rejets dans l'environnement, etc) est donc multi-étapes (cycle de vie complet) et multicritères.

Pour réaliser une étude de ces impacts lors de la conception, il est nécessaire d'utiliser des outils spécifiques permettant d'estimer, d'évaluer et/ou de quantifier les impacts potentiels avec leurs voies d'amélioration.

Dans une optique d'économie circulaire, l'Analyse de Cycle de Vie (ACV) est l'outil le plus abouti et répandu pour évaluer l'impact environnemental d'un produit. Selon la définition de l'ADEME [108], « *la méthode d'ACV consiste à recenser et quantifier, tout au long de la vie des produits, les flux physiques de matières et d'énergie associés aux activités humaines. Les impacts potentiels sont évalués puis interprétés en fonction des cibles initiales* ». Il s'agit d'une méthode normalisée (ISO 14040) qui s'applique de la fabrication à l'élimination du produit, en passant par la distribution, l'utilisation, la collecte et les phases de transports. Un résumé du contenu de ces normes est présenté dans la Figure IV.4.

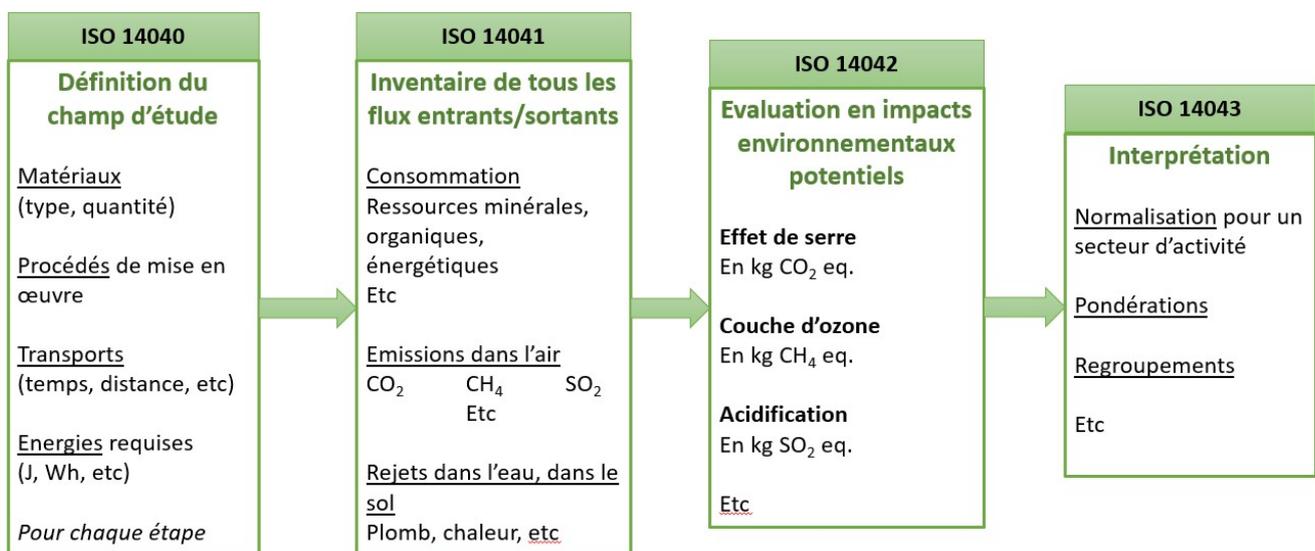


Figure IV.4 Principe de l'ACV pour le calcul des impacts environnementaux selon les normes ISO, inspirée de [109].

Dans le cadre de ce travail, l'analyse de cycle de vie de nos dispositifs plastroniques fabriqués en IME sur PLA et leur démantèlement sera discutée, sur la base des méthodes de fabrication, valorisation et recyclage mises en œuvre à l'échelle du laboratoire. L'ACV sera présentée en Annexe 13 en fin de manuscrit.

### 4. La valorisation et le recyclage des déchets

Depuis une vingtaine d'années, le recyclage est devenu une préoccupation de premier ordre pour la société. Des verrous techniques et technologiques apparaissent du point de vue industriel pour parvenir à traiter l'immense quantité de déchets produits par notre mode de vie consumériste et pour pallier l'épuisement des ressources de la planète. De nombreuses associations de protection de l'environnement mentionnent que notre planète se transforme en « poubelle géante » avec la pollution grandissante des sols et des océans. Un « 7<sup>ème</sup> continent de plastiques » est aussi mentionné [110]–[112]. Un mode de gestion des déchets en amont s'est ainsi développé au cours des trois dernières décennies : le tri sélectif. Aujourd'hui, le traitement des déchets en fin de vie est une réalité industrielle, en partant de la collecte, pour s'approvisionner en matières premières, jusqu'à la commercialisation de matériaux régénérés, et en passant par leur traitement, avec la mise en place de procédés plus ou moins complexes permettant de les recycler ou bien de les détruire. Cette gestion se fait dans le respect d'une hiérarchie des modes de traitement des déchets (définie dans le Code de l'environnement article L541-1) présentée à la Figure IV.5.

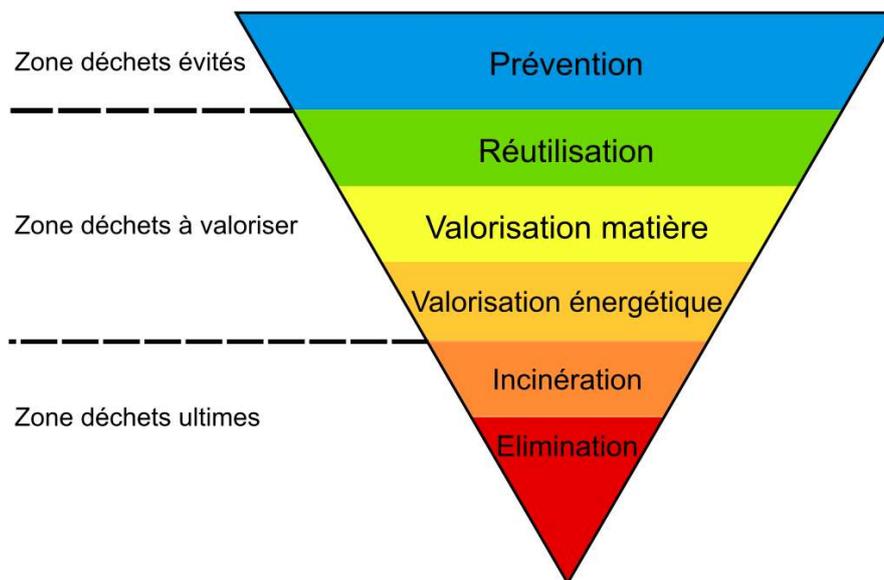


Figure IV.5 Hiérarchisation des modes de traitement des déchets.

De manière générale, les procédés de valorisation énergétique (présentés en Annexe 8) ne sont pas les plus pertinents pour nos dispositifs plastroniques car ils conduisent à une destruction complète de la matière. De plus, d'après la Directive Européenne 2008/98/EC sur la gestion des déchets (Waste Framework Directive WFD), le recyclage est défini comme « toute opération de valorisation par laquelle les déchets de matériaux sont retraités en produits, matériaux ou substances soit dans le processus de production d'origine, soit à d'autres fins. Cela inclut le retraitement de la matière organique mais exclut la valorisation énergétique et la transformation en matériaux utilisés comme carburants ». La valorisation matière et la réutilisation sont ainsi les deux seules catégories permettant un recyclage suivant le cadre hiérarchique défini par l'Union Européenne.

Les méthodes de recyclage mécanique ou chimique sont des formes de valorisation des matières. Elles nécessitent une destruction physique ou chimique du déchet pour en extraire une matière à valeur ajoutée, par la mise en place de procédés multi-étapes.

A l'origine, dans ce projet, nous avons pour but de voir comment nous pouvons démanteler un dispositif IME. Le démantèlement a pour objectif de dissocier la partie électronique de la partie polymère, pour pouvoir ensuite traiter une partie en DEEE et l'autre comme déchet polymère. C'est la raison pour laquelle, il nous a paru utile d'étudier les méthodes couramment utilisées pour traiter ces déchets. Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons d'abord l'état de l'art des procédés de recyclage existants pour les déchets électroniques DEEE, puis nous nous pencherons sur la question du recyclage des polymères.

## II. Valorisation des déchets électroniques (DEEE) et polymères

L'article R543-172 du Code de l'environnement définit les équipements électriques et électroniques (EEE) comme « les équipements fonctionnant grâce à des courants électriques ou à des champs électromagnétiques, ainsi que les équipements de production, de transfert et de mesure de ces courants et champs, conçus pour être utilisés à une tension ne dépassant pas les 1000 V en AC et 1500 V en DC ». Les déchets issus de ces EEE en fin de vie sont ainsi qualifiés de DEEE [113]. En France, ces objets électriques et électroniques représentent environ 20 kg/personne/an de déchets, quantité qui augmente tous les ans de 3 à 5% [114]. La valorisation et le recyclage des DEEE sont donc un enjeu majeur pour la protection de l'environnement.

## 1. Méthodes de valorisation des déchets

### a. La réutilisation

La réutilisation est une méthode de valorisation qui n'implique pas de procédé industriel complexe. Son but premier est de prolonger la durée de vie d'un produit en participant à l'économie circulaire avec une optique de réduction du gaspillage et des déchets. D'après la définition donnée par l'article L541-1-1 du Code de l'environnement, la réutilisation est « *toute opération par laquelle des substances, matières ou produits qui sont devenus des déchets sont utilisés de nouveau* » [115]. Ainsi, un bien ou produit usagé, dont un propriétaire se débarrasse dans une borne d'apport volontaire ou dans une déchetterie, devient alors un déchet. Après diverses étapes de préparation (contrôle, nettoyage, réparation), le déchet peut redevenir un produit qui sera proposé en seconde vie.

**La possibilité de réutilisation des composants CMS de nos dispositifs plastroniques est un point d'étude dans ce travail et sera abordé dans le Chapitre V.**

### b. Le réemploi

Une méthode de valorisation proche de la réutilisation est le réemploi. La nuance entre ces deux méthodes réside dans le fait que le produit n'est pas considéré comme un déchet. Il s'agit de réemployer des substances, matières ou produits qu'il contenait pour un usage identique à celui pour lequel ils ont été conçus. Elle consiste donc à valoriser des produits usagés ou des composants usagés, et s'oppose à la notion de produit à usage unique [116].

Les produits les plus concernés par ces méthodes de valorisation sont les EEE (électroménager notamment) ou encore les véhicules usagés grâce à une réutilisation de pièces détachées. Le but est principalement d'éviter la production de déchets de consommation.

**Cependant, la méthode d'IME choisie pour fabriquer nos dispositifs plastroniques ne permet pas la réparation ou le remplacement des pièces défectueuses ou endommagées. En effet, l'électronique est parfaitement encapsulée par une couche polymère. Les méthodes de valorisation par réutilisation et par réemploi ne sont donc possibles que si le dispositif plastronique est toujours fonctionnel lors de sa fin de vie et est simplement considéré comme obsolète par son 1<sup>er</sup> utilisateur.**

Pour valoriser nos déchets IME, deux catégories de méthodes de recyclage ont été considérées : d'une part, celles pour le circuit électronique, qui peuvent être assimilées aux circuits imprimés des DEEE en électronique conventionnelle, et d'autre part, celles pour la structure polymère.

## 2. Méthodes de recyclage des DEEE

Une difficulté majeure dans le recyclage des DEEE est leur composition. En effet, les matériaux entrant dans la composition des EEE sont nombreux (métaux ferreux et non ferreux, polymères, verre, etc). La gestion en fin de vie de ce type de déchets multimatériaux est donc complexe et peut avoir un impact immédiat sur l'environnement [117].

Les appareils électriques conventionnels sont conçus et fabriqués par un assemblage de pièces en divers matériaux. Prenons par exemple le cas de l'aspirateur qui possède un capot de protection en polymère, des fils électriques, un transformateur, un moteur et un circuit imprimé. Les circuits imprimés (aussi appelés cartes électroniques ou PCB) sont primordiaux pour le fonctionnement des EEE : il s'agit de l'élément commun à presque tous les EEE. Fabriquer des dispositifs plastroniques est un moyen de s'affranchir de l'utilisation de circuits imprimés, mais regarder la composition précise de ces PCB permet de comprendre la complexité des procédés de recyclage des DEEE.

## Chapitre IV. ETAT DE L'ART

### a. Composition des déchets de circuits imprimés

De manière générale, les circuits imprimés incluent les pistes conductrices, les composants CMS et le substrat nu. Dans le cas traditionnel, ce substrat nu est du FR-4, un matériau composite constitué d'une résine époxy bromée renforcée par des fibres de verre et recouverte d'une couche de cuivre [117]<sup>18</sup>. Environ 19 à 22 % en poids d'atomes de brome sont liés à la chaîne carbonée du polymère et quand le matériau surchauffe (arc électrique, incinération), les atomes de brome sont séparés et se recombinent à l'hydrogène pour former du bromure d'hydrogène, un retardateur de flamme efficace [118]. Toutefois, ce dernier est hautement corrosif, toxique et chimiquement actif, ce qui augmente la pollution environnementale, quelle que soit la solution de valorisation (la mise en décharge et l'incinération prévalent actuellement pour les cartes électroniques avec le FR-4) [117], [118].

Plus précisément, les cartes électroniques contiennent environ 40% de métaux, 30% de plastiques (résines polymères) et 30% de céramiques, sachant que le substrat représente à lui seul 23% des déchets totaux [119]. Le Tableau IV.1 récapitule les matériaux principaux constituant les déchets de circuits imprimés en %massique.

**Tableau IV.1** Matériaux composant les déchets de circuits imprimés, issu de [120].

| Metals (~ 40%)  | (%)      | Ceramics (~ 30%)               | (%)     | Plastics (~ 30%) | (%)   |
|-----------------|----------|--------------------------------|---------|------------------|-------|
| Base metals     |          |                                |         |                  |       |
| Cu              | 6-27     | SiO <sub>2</sub>               | 15-30   | PE               | 10-16 |
| Fe              | 1.2-8.0  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6.0-9.4 | PP               | 4.8   |
| Al              | 2.0-7.2  | Alkali-Earthoxides             | 6.0     | PS               | 4.8   |
| Sn              | 1.0-5.6  | Titanates-micas                | 3.0     | Epoxy            | 4.8   |
| Pb              | 1.0-4.2  |                                |         | PVC              | 2.4   |
| Ni              | 0.3-5.4  |                                |         | PTPE             | 2.4   |
| Zn              | 0.2-2.2  |                                |         | Nylon            | 0.9   |
| Sb              | 0.1-0.4  |                                |         |                  |       |
| Precious metals |          |                                |         |                  |       |
| Au (ppm)        | 9.0-2050 |                                |         |                  |       |
| Ag (ppm)        | 110-5700 |                                |         |                  |       |
| Pd (ppm)        | 3.0-4000 |                                |         |                  |       |
| Pt (ppm)        | 5-40     |                                |         |                  |       |
| Co (ppm)        | 1-4000   |                                |         |                  |       |

Les composants CMS sont connectés aux pistes conductrices par des soudures pouvant être réalisées avec différents métaux : la plus ancienne est la soudure 63% Sn – 37% Pb [121]. Néanmoins, depuis la mise en place de la directive européenne RoHS (Restriction of Hazardous Substances, aussi appelée directive « sans plomb »), l'utilisation du plomb est grandement réduite pour les soudures de composants sur les cartes électroniques. Le plomb est donc aujourd'hui remplacé par d'autres métaux tels que le cuivre, le zinc ou encore l'argent. La soudure la plus utilisée est la SAC pour une composition 96,5% Sn – 3% Ag – 0,5% Cu. Cette dernière est considérée comme la plus intéressante pour remplacer la soudure traditionnelle Sn-Pb en raison de sa bonne fiabilité, son excellente résistance au fluage et ses caractéristiques de fatigue thermique [122]. Le Tableau IV.2 présente les éléments et alliages existants pour faire les soudures des circuits imprimés, l'élément chimique de base de tous ces alliages étant l'étain.

<sup>18</sup> En plastronique, le substrat nu des circuits imprimés peut être un polymère thermoplastique ou thermodurcissable, et les pistes conductrices sont généralement en cuivre ou en argent. Dans le cas particulier de l'IME, le substrat nu est un polymère thermoplastique et les pistes conductrices sont à base d'argent.

**Tableau IV.2** Composition des alliages métalliques pouvant être utilisés pour la soudure de CMS sur circuits imprimés, adapté de [120].

| Élément chimique associé à l'étain (Sn) | Composition possible       |
|---|----------------------------|
| Cadmium (Cd)                            | 67% Sn – 33% Cd            |
| Plomb (Pb)                              | 63% Sn – 37% Pb            |
|   | 60% Sn – 40% Pb            |
| Zinc (Zn)                               | 91% Sn – 9% Zn             |
| Argent (Ag)                             | 96,5% Sn – 3,5% Ag         |
| Cuivre (Cu)                             | 99,3% Sn – 0,7% Cu         |
|   | 60% Sn – 40% Cu            |
| Aluminium (Al)                          | 99,5% Sn – 0,5% Al         |
| Autre (SAC)                             | 96,5% Sn – 3% Ag – 0,5% Cu |

Ainsi, la grande variété de matériaux présents dans la composition des circuits imprimés pris comme déchets complexifie les méthodes de recyclage à mettre en œuvre. Dissocier les composants CMS de leur substrat PCB est la première étape dans la chaîne du recyclage et l'une des plus essentielles car elle peut permettre de limiter la consommation de ressources rares, de réutiliser éventuellement ces composants CMS, de traiter à part et de manière correcte la partie organique, et d'éviter le rejet de matériaux dangereux dans l'environnement [123].

*b. Fonctionnement d'une usine de recyclage des métaux et des « plastiques » contenus dans les DEEE*

Plusieurs techniques de séparation et de recyclage des métaux et des « plastiques » existent dans le cas des DEEE. Elles sont récapitulées à la Figure IV.6. Elles se divisent en cinq grandes étapes : le pré-tri, le prétraitement, la transformation, le traitement et la fin ultime. Chacune de ces étapes est elle-même divisée en deux sous-étapes : la première, se situant sur la gauche de la figure, est une manière de traiter la partie « plastique » des circuits imprimés, la seconde, se situant sur la droite, permet de traiter les métaux récupérés. Par souci de clarté, seuls les principaux liens nécessaires à la compréhension sont représentés dans cette figure. Les méthodes pour valoriser les « plastiques » (résine) et les métaux dans les DEEE sont présentées de manière non exhaustive.

Tout d'abord, un *pré-tri* est effectué pour distinguer les DEEE valorisables de ceux qui seront immédiatement envoyés vers leur fin ultime.

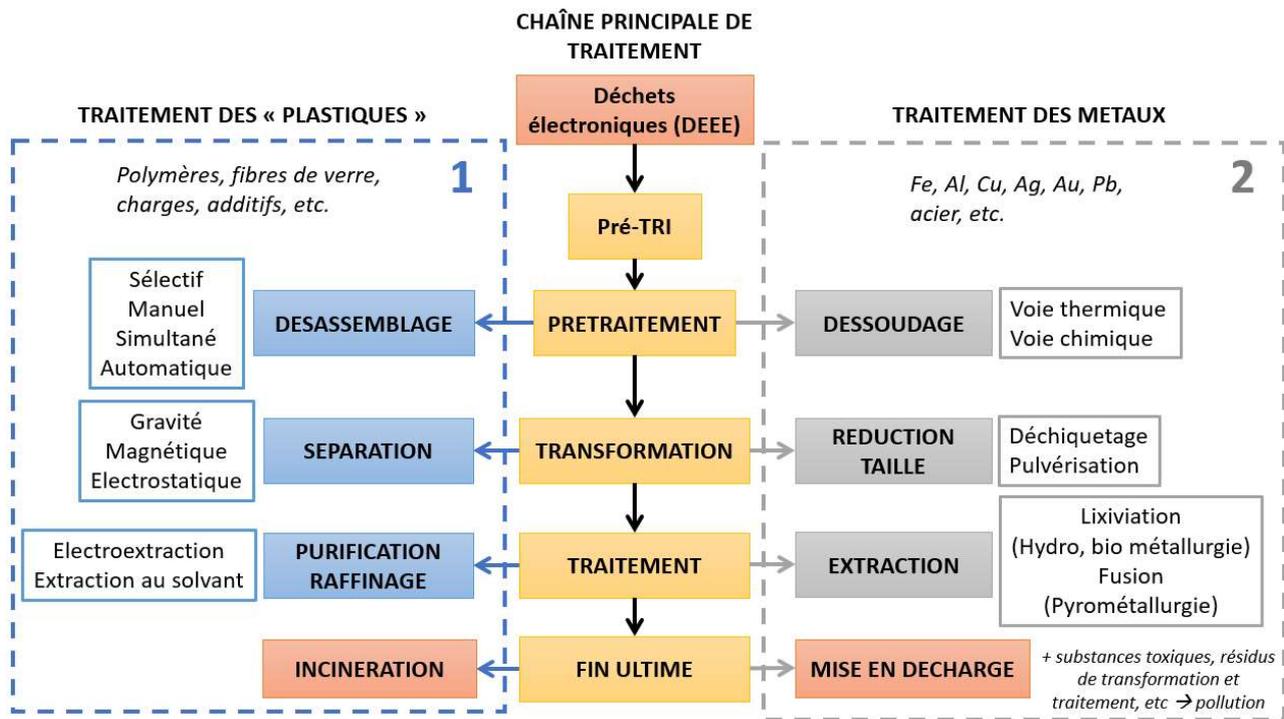


Figure IV.6 Chaîne de recyclage des DEEE et des déchets de cartes électroniques avec méthodes de traitement, inspirée de [117], [124].

- Etapes de prétraitement

Le **désassemblage** est la première étape du prétraitement des DEEE. Cette étape consiste en un retrait systématique des cartes électroniques ou de toutes parties ou sous-parties électriques ou mécaniques pouvant être prélevées facilement. Par exemple, il s'agit de la séparation systématique des cartes électroniques de la coque plastique de l'objet (téléphone, aspirateur, télécommande, etc) dans laquelle elles se trouvent. L'objectif est d'envoyer chaque matériau vers le procédé de traitement suivant. Le désassemblage peut être manuel, automatique ou une combinaison des deux. Il peut être effectué de manière partielle (sélective) ou complète. Les techniques sélectives ont l'avantage de cibler les substances toxiques ou les métaux précieux pour permettre leur traitement ultérieur spécifique. Les techniques automatiques sont également plus avantageuses que les manuelles.

Le **dessoudage** consiste à dissocier les composants électroniques du substrat PCB. De nombreux travaux s'accordent sur une méthode de dessoudage en deux étapes :

1. Retirer/éliminer les brasures entre le substrat et le CMS en dissolvant les brasures avec des agents chimiques [125], [126], en faisant fondre les brasures par chauffe (IR) [127], à l'aide d'air chaud [128] ou de liquides chauds (huiles) [129], [130] ;
2. Déloger le composant électrique du déchet PCB par balayage mécanique, par jet de vapeurs [128] ou par centrifugation [124].

Les technologies chimiques posent des problèmes de choix des agents chimiques qui peuvent endommager les composants électriques et le substrat. Ce sont les technologies thermiques (IR, tube chauffant, milieu liquide chaud, creuset chauffant) qui sont donc les plus couramment utilisées. Ces dernières sont réalisées pour des températures autour de 225°C à 265°C, ce qui est en moyenne 40 – 50°C au-dessus du point de fusion des brasures. En raison de ces hautes températures, des dioxines, substances POP<sup>19</sup>, peuvent se former au cours de cette étape [119], [124], [128].

<sup>19</sup> POP = Polluants Organiques Persistants.

- Etapes de transformation

Quand tous les composants CMS possibles ont été enlevés, il reste le substrat ainsi que les pistes conductrices, les résidus de brasure et d'autres composés métalliques.

La **séparation** revient donc à écarter les impuretés principalement métalliques encore présentes. Elle peut se faire de trois façons suivant les différences entre les propriétés physiques des métaux et des polymères :

- La séparation par gravité repose sur les différences de densité significatives entre les métaux et les polymères. Les métaux ont des densités comprises entre 7 et 12 g.cm<sup>-3</sup> (du Cr au Pb, 19 g.cm<sup>-3</sup> pour Au) tandis que les polymères ont tous des densités inférieures à 2 g.cm<sup>-3</sup>. Seul l'aluminium peut poser problème car sa densité de 2,7 g.cm<sup>-3</sup> est très proche de celles des polymères [131]. Cette méthode est donc efficace pour séparer la majorité des métaux des pièces plastiques [117] ;
- La séparation magnétique s'intéresse aux différences de propriétés magnétiques entre les matériaux. Les matériaux paramagnétiques (Sn, Al, etc) ou ferromagnétiques (Fe, Ni, etc) seront donc attirés par un aimant, tandis que les diamagnétiques (Ag, Cu, Pb, etc) seront repoussés par l'aimant et les autres (plastiques, verre, etc) seront simplement non sensibles au champ magnétique [117] ;
- La séparation électrostatique s'appuie sur la conductivité électrique des matériaux. Les plastiques et le verre ne sont pas conducteurs alors que les métaux ont des conductivités variant pour les plus petites de moins de 10×10<sup>6</sup> m<sup>-1</sup>.Ω<sup>-1</sup> (Pb, Sn, Fe) jusqu'aux plus élevées à 59×10<sup>6</sup> m<sup>-1</sup>.Ω<sup>-1</sup> pour le cuivre ou encore 68×10<sup>6</sup> m<sup>-1</sup>.Ω<sup>-1</sup> pour l'argent. Cette méthode exploite ainsi les différences de conductivité électrique des matériaux après leur mise en charge dans un champ électrique entre deux électrodes [132].

La **réduction en taille** des « substrats métalliques » est indispensable pour faciliter l'extraction et l'élimination des impuretés et métaux restants. Cette réduction s'effectue à l'aide de systèmes mécaniques qui déchiquettent, pulvérisent et/ou broient les matériaux. La surface spécifique des morceaux de déchets à traiter est ainsi grandement augmentée, ce qui facilite les interactions avec les milieux chimiques ou biologiques au cours des étapes restantes.

- Etapes de traitement

Une **purification** ou **raffinage** est enfin nécessaire. Elle peut se faire par électroextraction ou électroraffinage (extraction au solvant) et agit préférentiellement pour enlever le cuivre des pistes conductrices restantes à la surface du substrat. L'**extraction** de tous les métaux qui n'ont pas été éliminés lors des étapes précédentes peut aussi se faire par des méthodes chimiques, biologiques (lixiviation), ou thermiques (fusion).

Tout déchet métallique produit au cours des étapes de *prétraitement*, *transformation* et *traitement* des plastiques est systématiquement envoyé dans la filière de traitement des métaux une fois séparé du polymère.

- Fin ultime

Après toutes ces étapes, il reste plus de 70% de rebuts de circuits imprimés, correspondant à la fraction non métallique. Ces rebuts « plastiques » ne sont que peu voire pas récupérés. Ils sont donc **incinérés** sans valorisation ou **mis en décharge** [133].

En général, après traitement des DEEE dans une usine de recyclage industriel, environ 2 à 3% du flux de matériaux correspondent aux parties métalliques (métaux précieux) récupérées pour leur valeur économique, et environ 25% sont des résidus plastiques qui partent principalement à l'incinération [134]. A notre connaissance, il n'existe pas de méthode de recyclage écologique pour les substrats utilisés pour les cartes électroniques, notamment en raison de la présence des retardateurs de flamme bromés dans le FR-4.

De plus, ces techniques de valorisation des déchets PCB font aujourd'hui l'objet de restrictions en raison de leur efficacité limitée et de leur impact négatif sur l'environnement et la santé humaine [135]. Notamment, les métaux récupérés ne constituent qu'une très petite partie valorisable dans un déchet électronique et la partie polymère est trop souvent écartée. Ainsi, il est essentiel de mettre en place des procédés plus durables, aussi bien pour la récupération de ces métaux précieux que pour la valorisation des rebuts de matières plastiques. Quelques études récentes se sont penchées sur l'utilisation de procédés plus soutenables pour la récupération des matériaux métalliques dans les DEEE [136], [137].

Les filières de valorisation et de recyclage des polymères font aussi face à des règles pour mettre en place un procédé viable économiquement (efficace et écologique) au sens industriel. Contrairement au DEEE, les composés à traiter et recycler sont moins toxiques pour l'environnement et les méthodes à mettre en place moins complexes.

### 3. Méthodes de recyclage des déchets polymères

De nombreuses méthodes existent mais compte tenu des normes en vigueur, seules les méthodes de valorisation des matières nous intéressent, c'est-à-dire le recyclage mécanique, le compostage et le recyclage chimique.

#### *a. Le recyclage mécanique*

Le recyclage mécanique est la méthode la plus développée et la plus utilisée industriellement. Deux grandes filières peuvent être distinguées : le recyclage des déchets mono-matières et celui des déchets multi-matières [138]. Les procédés de recyclage sont toutefois similaires sur de très nombreux points.

La Figure IV.7 présente les étapes du recyclage mécanique avec une liste non exhaustive de méthodes possibles à chaque étape. Ces étapes sont notamment [138] :

- Le tri, pouvant être manuel, magnétique, optique, par dissolution sélective, etc ou une combinaison de plusieurs types de tri selon le niveau de contamination des gisements. Cette étape de tri peut s'effectuer avant et/ou après l'étape de broyage. Elle ne s'applique que pour les déchets multi-matières ;
- Le broyage, consistant à réduire la taille des déchets selon des contraintes de cisaillement, d'impact, de torsion ou de compression ;
- Le lavage, au cours duquel la matière est brassée dans de l'eau contenant soit des détergents non moussants (amélioration du dégraissage), soit des bases fortes (aluminium éliminé par dissolution), soit des agents antimoussants (pour limiter la formation de mousses liées à la présence de résidus de détergents) ;
- La purification par centrifugation et/ou séparation par densité, permettant d'éliminer toutes les impuretés (sable, cailloux, verre, particules fines métalliques) qui n'ont pas été détectées lors du tri ;
- Le séchage en flux d'air chaud, au cours duquel les particules sont agitées mécaniquement par brassage dans le courant d'air chaud ;
- Le reconditionnement par agglomération, extrusion, puis trempage, pour faire par exemple les granulés qui seront ensuite utilisés dans les procédés conventionnels plasturgiques [139].

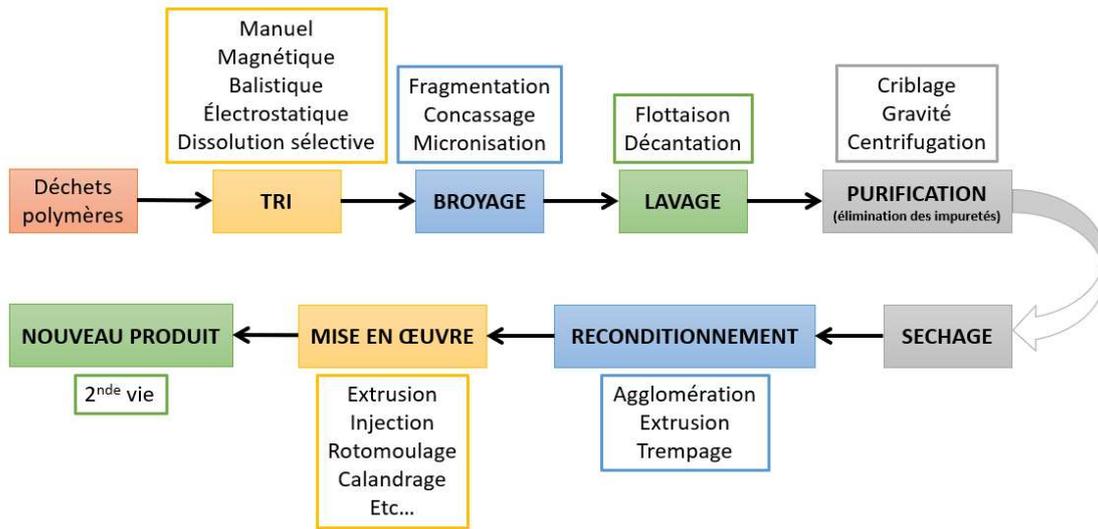


Figure IV.7 Schéma des principales étapes du recyclage mécanique, avec une liste non exhaustive de méthodes pour chaque étape.

Le recyclage mécanique ne permet cependant pas un recyclage à l'infini de la matière broyée. En effet, au cours du broyage, les chaînes polymères sont coupées/cassées, ce qui engendre une dégradation des propriétés du polymère recyclé et donc la nécessité de rajouter de la matière vierge à la matière recyclée pour retrouver des propriétés similaires au produit d'origine [140]–[143]. Quand les propriétés mécaniques du polymère ne sont plus suffisantes, il peut être valorisé par pyrolyse pour obtenir des composés chimiques utiles, ou biodégradé chimiquement.

b. Le compostage ou biodégradation chimique

Le compostage s'appuie sur le caractère biodégradable de certains matériaux. Cette méthode ne porte pas atteinte à l'environnement mais est limitée par la vitesse de dégradation du matériau qui dépendra de facteurs environnementaux (pH, humidité, température, type de micro-organismes vivants, etc) [144]. Il existe différents types ou groupes de polymères biodégradables dont une classification a été proposée (Figure IV.8). Les trois colonnes de gauche présentent les polymères obtenus à partir de ressources renouvelables tandis que la dernière colonne regroupe les polymères de synthèse issus de ressources fossiles.

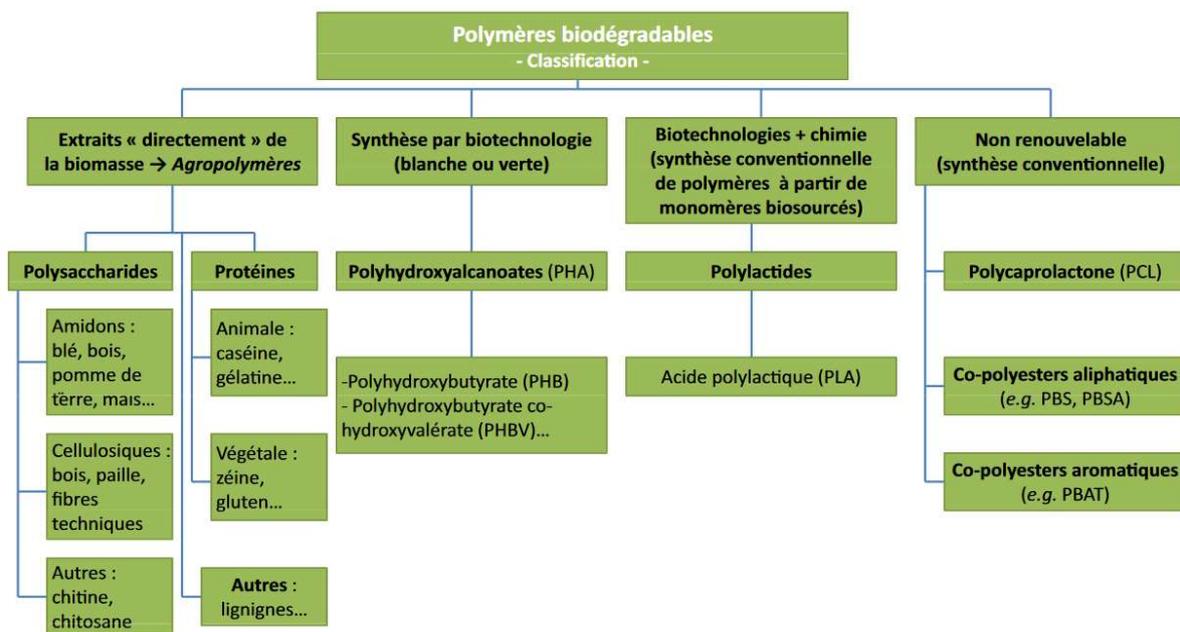


Figure IV.8 Classification des polymères biodégradables, proposée par [145], [146].

## Chapitre IV. ETAT DE L'ART

La biodégradation chimique d'un polymère, schématisée à la Figure IV.9, est la combinaison entre des réactions chimiques abiotiques (hydrolyse, photodégradation, oxydation) et une coupure enzymatique des chaînes polymères pour former des produits ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , sels minéraux, biomasse et éventuellement du  $CH_4$ ) provenant des enzymes du métabolisme des micro-organismes [147], [148]. Les enzymes ont tendance à dégrader préférentiellement les zones les plus amorphes du polymère.

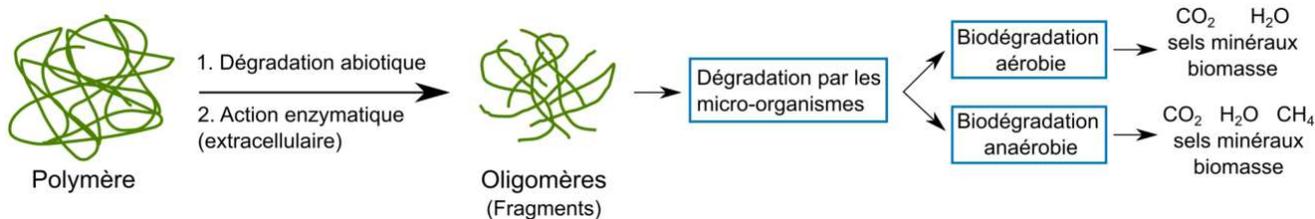


Figure IV.9 Représentation schématique des étapes de la biodégradation chimique (compostage), adaptée de [148].

Il existe plusieurs normes internationales qui définissent les conditions spécifiques de biodégradation des bioplastiques. Par exemple, la norme NF EN 13432:2000 est une référence en Europe et traite de la valorisation par compostage des bioplastiques. Elle définit la valorisation par compostage et biodégradation telle que : « *sous l'action de micro-organismes en présence d'oxygène, [il s'agit de la] décomposition d'un composé chimique organique en dioxyde de carbone, eau, et sels minéraux (minéralisation) avec apparition d'une nouvelle biomasse ; en l'absence d'oxygène, [il s'agit de la] décomposition en dioxyde de carbone, méthane, sels minéraux et création d'une nouvelle biomasse.* » [146]. Elle décrit le fait que les bioplastiques considérés comme compostables doivent se décomposer à 90% en 3 mois entre 50°C et 60°C dans un compost industriel [149]. La Figure IV.10 présente un exemple de compostage industriel en France.



Figure IV.10 Exemple de compostage industriel. Les plastiques compostables sont introduits dans un mélange de biodéchets (80% déchets alimentaires et déchets verts, 10% broyats végétaux et 10% structurant végétal issu de compost de déchets verts), issue de [150].

Néanmoins, en réalité, la vitesse de biodégradation peut être extrêmement lente selon le type de bioplastique et les conditions appliquées au compost. Un autre désavantage important du compostage est l'impossibilité de récupérer les composés moléculaires issus du polymère qui se mélangent avec le compost et les micro-organismes. L'Annexe 9 présente des compléments d'informations sur le compostage industriel et sur le compostage domestique.

En conclusion, dans ce travail, dans une optique d'économie circulaire, la méthode de recyclage chimique sera favorisée, car contrairement au compostage, elle permet de redonner de la valeur aux matériaux et produits de recyclage [151].

c. Le recyclage chimique

Contrairement au recyclage mécanique, le recyclage chimique permet de recycler et réutiliser la matière en théorie à l'infini et sans dégradation des propriétés des produits recyclés. En réalité, les procédés sont encore en cours de développement pour une mise en œuvre industrielle. Seuls des procédés laboratoire et pilote ont été optimisés.

Le principe du recyclage chimique est schématisé à la Figure IV.11. Il consiste à « dépolymériser » le polymère, la dépolymérisation n'étant totale que lorsque les molécules finales sont des monomères. Autrement, elle n'est que partielle et conduit à des oligomères (polymères à chaîne courte).

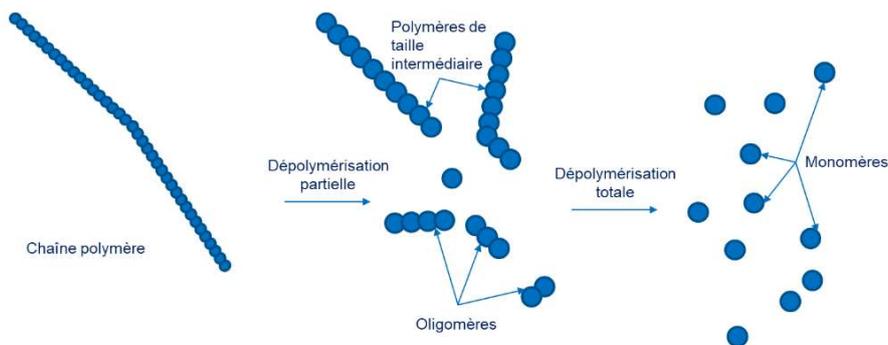


Figure IV.11 Schéma de principe du recyclage chimique, issue de [152].

Trois voies existent pour la dépolymérisation : enzymatique, solvolysé ou thermolyse.

- Dépolymérisation enzymatique

Ce type de dépolymérisation se fait par voie biologique : on parle alors de biorecyclage. En effet, la réaction est basée sur l'action de catalyseurs biologiques très spécifiques en phase liquide : les enzymes. Toutefois, ces réactions sont compliquées à mettre en œuvre en milieu hétérogène et chaque enzyme sélectionnée est capable de dépolymériser de façon spécifique un polymère particulier.

La société Carbios a inauguré à Clermont-Ferrand son premier démonstrateur de recyclage enzymatique des polyesters (bouteilles et textiles) en 2021. Le procédé mis en place est aujourd'hui au stade pilote : il utilise une enzyme, étudiée dans [153], capable de dépolymériser de façon spécifique le PET (polyéthylène téréphtalate) en monomères initiaux. Le procédé n'est pas décrit dans la littérature mais le concept général est présenté en Figure IV.12. A la différence des procédés thermomécaniques conventionnels, le procédé innovant de Carbios permet d'une part, un recyclage de tous types de déchets en PET et d'autre part, la production de produits en PET 100% recyclés et recyclables sans perte de qualité de la matière polymère [154].

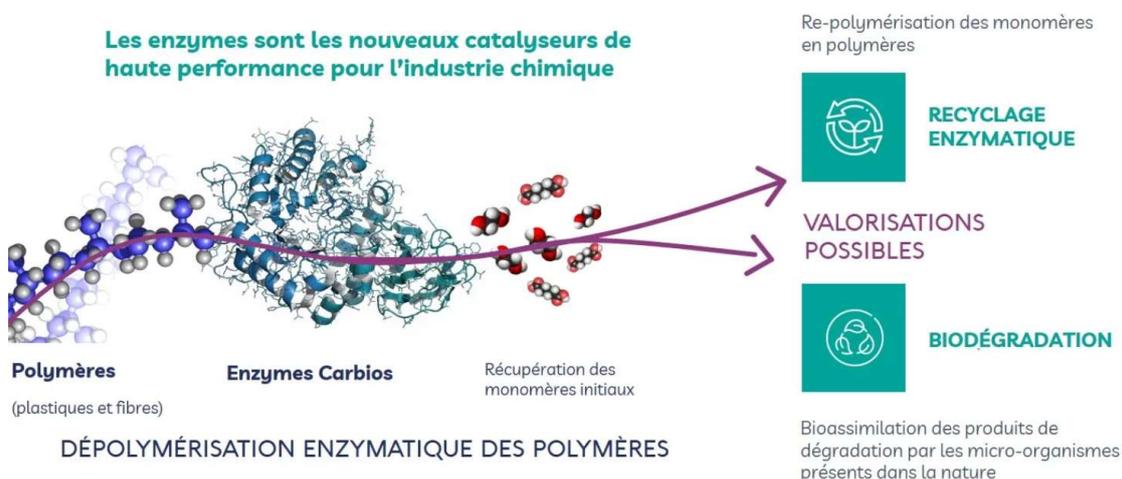


Figure IV.12 Concept général du procédé de dépolymérisation enzymatique développé par Carbios, issue de [154].

## Chapitre IV. ETAT DE L'ART

D'autres polymères sont déjà identifiés pour cette méthode de recyclage (les polyamides, les polyoléfines ou encore le caoutchouc naturel). Néanmoins, il est nécessaire d'identifier de nouvelles enzymes de dégradation spécifique à ces polymères.

- Solvolyse

La solvolyse est une méthode de recyclage thermo-chimique dans laquelle le réactif nucléophile permettant la dépolymérisation du polymère est un solvant (Figure IV.13). Le choix du solvant justifie le nom de la réaction chimique pour la dépolymérisation : avec l'eau, une hydrolyse est effectuée ; avec un alcool, on parle de réaction d'alcoololyse. Pour être le plus efficace possible, ces réactions sont réalisées par chauffage et en présence d'un catalyseur. Le polymère est dépolymérisé en monomères, oligomères ou d'autres produits chimiques valorisables (solvants à valeur ajoutée, gaz, etc).



Figure IV.13 Schéma de base de la solvolyse.

La solvolyse est une réaction couramment utilisée pour les polymères initialement obtenus par polycondensation<sup>20</sup>. Les polymères de notre étude, PC et PLA, font partie de cette catégorie et nous pourrions donc nous intéresser à la solvolyse pour leur recyclage.

- Thermolyse

Dans la famille des procédés de thermolyse, la dépolymérisation et le craquage thermiques sont des procédés qui s'inspirent de la pyrolyse et de la gazéification en valorisation thermique. La dépolymérisation thermique est sélective alors que le craquage thermique ne l'est pas. Les polymères avec une chaîne totalement carbonée sont plus facilement soumis à ce type de recyclage (PMMA, PS et PA6) : ils sont chauffés sous atmosphère inerte et un retour au monomère s'observe. Le choix du procédé se fera selon la nature du polymère et de sa capacité à se décomposer en monomères : la dépolymérisation thermique sera favorisée pour le PS, le PA ou le PMMA, alors que le craquage thermique sera nécessaire dans le cas des polyoléfines (PE, PP) [152]. Le projet européen MMAtwo explore un type de dépolymérisation thermique sélective du PMMA [155].

Le recyclage chimique ne représente que 1% des matières plastiques recyclées aujourd'hui. Une forte croissance de ces procédés est toutefois observable depuis environ 5 ans : les industriels se tournent vers le recyclage chimique des matières plastiques pour travailler en boucle fermée et ne plus dépendre des filières d'approvisionnement en matières premières issues de la pétrochimie. En France, plusieurs entreprises ont démarré des projets de recyclage chimique des matières plastiques : il s'agit principalement des recyclages chimiques du PolyUréthane (PU, matelas de lit) et du PolyÉthylène Téréphtalate (PET, bouteilles plastiques).

Les entreprises Loop et Suez ont un projet de construction d'une usine de recyclage chimique de PET en Normandie dans les prochaines années [156]. Dans la même région, la première unité au monde de recyclage des matelas en PU a été inaugurée en 2021 par Dow Polyuréthanes et Orrion Chemicals Orgaform [157]. Nous pouvons également citer le chimiste américain Eastman qui a investi 850 millions d'euros pour la construction d'ici 2025 d'une usine de recyclage chimique des polyesters en Normandie : l'objectif est de traiter 160 000 t/an de déchets polyester [158].

<sup>20</sup> Lors d'une réaction de polycondensation, les monomères réagissent entre eux pour former le polymère et de petites molécules, le plus souvent d'eau, sont éliminées.

Toutes ces unités de production s'appuient sur un procédé de recyclage chimique (enzymes ou alcoololyse) consistant à dépolymériser la matière plastique pour obtenir de la matière première vierge réutilisable pour refaire le même polymère ou bien pour fournir des matières premières aux industriels du monde entier.

#### 4. Bilan des méthodes de recyclage

En Europe aujourd'hui, les polymères majoritaires dans les flux de déchets plastiques à recycler sont le polyéthylène téréphtalate (PET, environ 40%), les polyéthylènes (PE, environ 20%), le polypropylène (PP, environ 10%) ainsi que le polystyrène (PS, moins de 2%) [143]. Parmi les polymères moins communs mais tout de même remarquables, nous trouvons le polyuréthane (PU), et dans le domaine de l'électronique, le polycarbonate (PC). Ces deux derniers polymères sortent du lot avec les premiers procédés de recyclage chimique en développement. Le Tableau IV.3 liste les différentes voies de recyclage envisagées pour les principaux polymères recyclés à ce jour, ainsi que pour les plastiques des DEEE.

**Tableau IV.3** Récapitulatif des méthodes de recyclage connues de la littérature pour les principaux polymères et plastiques des DEEE.

| Polymère               | Applications principales  | Méthode de recyclage            | Littérature                   |
|------------------------|---|---------------------------------|-------------------------------|
| PET                    | Bouteilles d'eau et autres<br>brevages alimentaires             | Recyclage mécanique             | [159]–[161]                   |
|                        |   | Thermolyse                      | [162]                         |
|                        |   | Solvolyse                       | [163]–[167]                   |
|                        |   | Dépolymérisation enzymatique    | [154], [156]                  |
| PE                     | Contenants de produits<br>ménagers, sacs, films<br>alimentaires | Recyclage mécanique             | [168], [169]                  |
|                        |   | Thermolyse (craquage thermique) | [152], [162], [170],<br>[171] |
| PP                     | Emballages alimentaires,<br>pailles                             | Recyclage mécanique             | [172], [173]                  |
|                        |   | Thermolyse (craquage thermique) | [152], [162], [170]           |
| PS                     | Emballages alimentaires,<br>matériaux d'isolation               | Recyclage mécanique             | [143]                         |
|                        |   | Dépolymérisation thermique      | [162], [174], [175]           |
|                        |   | Solvolyse                       | [176]–[178]                   |
| PU                     | Matelas   | Recyclage mécanique             | Review [179]                  |
|                        |   | Recyclage chimique              | [157]                         |
| PC                     | CD, DVD, lentilles, verres<br>optiques, électronique            | Recyclage mécanique             | [180]                         |
|                        |   | Recyclage chimique              | [181], [182]                  |
| Plastiques<br>des DEEE | DEEE  | Recyclage mécanique             | [180]                         |
|                        |   | Recyclage chimique              | [183]                         |

Actuellement, seuls certains polymères (PET, PE, PP, PS) peuvent être facilement et efficacement recyclés avec les méthodes existantes. Les autres polymères sont valorisés énergétiquement (énergie et machefers) ou éliminés en tant que déchets dangereux. C'est le cas par exemple des mousses PU thermostables que l'on trouve dans les réfrigérateurs ou encore des plastiques bromés dans les écrans. Certaines fractions résiduelles sont aussi détruites sans valorisation et se retrouvent dans des installations de stockage de déchets non dangereux avant d'être incinérées. L'atteinte des objectifs des réglementations est donc limitée.

Dans un dossier pour ECOSYSTEM [152], ce sont les méthodes de dissolution sélective, pyrolyse et solvolyse qui sont mises en valeur. En effet, les éco-organismes européens voient le **recyclage chimique comme un moyen intéressant pour augmenter la valorisation des matières plastiques issues de DEEE**. Un gros

travail pour rendre ces technologies de recyclage chimique viables industriellement est toutefois encore nécessaire.

En résumé, le développement des filières de collecte des DEEE doit permettre de diminuer les rejets dans l'environnement. En effet, la partie polymère est majoritaire dans un DEEE car elle constitue la structure de l'objet (substrat pour accueillir le circuit électronique, coque de protection, gaine de fils électriques, etc). Les flux de DEEE constituent donc un gisement de polymères à recycler qui est présent en quantité et doit satisfaire à des critères de qualité (composition, propreté). Cependant, le recyclage et l'utilisation de plastiques recyclés doivent également progresser pour rendre les matériaux des DEEE (polymères, métaux) plus circulaires. Enfin, il est crucial de travailler à l'éco-conception de nouveaux produits, notamment électroniques, pour accroître l'efficacité de l'ensemble des étapes du processus (collecte, recyclage et nouvelle utilisation). La meilleure solution reste de fabriquer des dispositifs électroniques faciles à démanteler. Pour cela, l'IME et le PLA jouent un rôle majeur.

### III. Démantèlement et recyclage de dispositifs plastroniques en PLA

Par définition, la déconstruction et le démantèlement d'un objet électronique sont deux notions proches. La déconstruction consiste simplement à séparer les différentes couches de matériaux les unes des autres sans s'intéresser à leur valorisation. Le démantèlement est l'idée que la séparation des couches de matériaux va permettre de recycler/valoriser de manière la plus optimale possible chaque matériau du dispositif, pour s'orienter vers une boucle fermée des matières s'inscrivant dans l'économie circulaire. Le démantèlement commence donc par une phase de déconstruction.

Nous nous intéresserons donc au démantèlement de nos dispositifs plastroniques IME, dont la structure polymère est en PLA et l'électronique est constitué de composants CMS reportés par collage sur des pistes conductrices obtenues par des encres conductrices à base d'argent. Ces déchets plastroniques sont complexes à traiter en raison de leur composition multimatériaux. Les polymères et la partie électronique ne seront pas valorisés de la même façon.

De manière générale, le démantèlement industriel des DEEE est largement étudié à travers le monde [184]–[187], mais le cas de nos dispositifs plastroniques est particulier en raison de leur nouveauté : à notre connaissance, leur démantèlement n'est pas discuté dans la littérature. Seul est étudié le recyclage du PLA. Nous présentons donc ci-dessous l'état de l'art sur le recyclage du PLA avec les études ACV qui s'y réfèrent.

#### 1. Le recyclage du PLA

En raison de son caractère biosourcé et biodégradable, le PLA fait depuis une vingtaine d'années l'objet de nombreuses études pour trouver une alternative aux polymères issus de la pétrochimie. Il est tout aussi important de s'intéresser à la fin de vie de ces matériaux qu'à leur production, et de mettre en place des infrastructures adéquates pour les recycler efficacement. Une idée fautive très courante circule lorsque l'on parle de « plastique biodégradable » qui amène à penser que ce matériau va se dégrader tout seul dans l'environnement. Or, la dégradation des plastiques peut prendre plusieurs centaines d'années dans des conditions environnementales naturelles. Le PLA se dégrade à partir de 1 à 2 mois au minimum en compost industriel, c'est-à-dire à une température de 55°C et des conditions d'humidité et de pH spécifiques, mais sur plusieurs dizaines d'années dans l'environnement naturel. La mauvaise gestion de la fin de vie de ces matières plastiques contribue donc grandement à la pollution environnementale [188].

Le PLA est très prisé (emballages, médical) car il possède de bonnes propriétés mécaniques comparables à celles du PE ou du PS et sa disponibilité ainsi que sa biocompatibilité sont intéressantes [63], [72], [189]. Pour que le PLA devienne un polymère viable sur le marché, la question de la gestion de la fin de vie de ce matériau est importante. La production de PLA à partir de la filière de recyclage permet d'économiser de grandes quantités d'énergie, si on la compare aux procédés traditionnels de fabrication à partir de matières premières vierges [190].

Le PLA peut être facilement dégradé soit en compost industriel (58°C, 6 mois pour un taux de dégradation de 90%), soit par digestion anaérobie thermophile (52°C) [191], soit chimiquement [192]. Il peut également être recyclé mécaniquement ou dépolymérisé par hydrolyse, alcoololyse ou sous l'action d'enzymes [154], [193], [194].

Aucune usine de recyclage chimique du PLA n'existe à ce jour. Néanmoins, un projet de la société Futerro est en cours de développement [195], [196]. Ce type de procédés étant en plein essor, parvenir à déconstruire nos dispositifs IME en PLA (c'est-à-dire séparer l'électronique du polymère) et à dépolymériser le polymère constituerait une avancée potentiellement importante pour la filière électronique et celle du recyclage des « plastiques ». Le PLA ne nécessite pas de conditions extrêmes de température ou de pression pour son recyclage chimique. De nombreux chercheurs se sont intéressés à son recyclage depuis une vingtaine d'années. Plusieurs méthodes de recyclage sont possibles.

*a. Dégradation et recyclage enzymatique*

De nombreux travaux ont d'abord été menés dans les années 1980-1990 sur la dégradation enzymatique du PLA [144], [197]–[199]. En se basant sur le principe de biodégradabilité du PLA, les chercheurs ont notamment déterminé les enzymes responsables de la dégradation du PLA en compost industriel. Cependant, il faut faire la différence entre (bio)dégradation et recyclage. Si elle est dégradée, la matière est détruite et il est donc impossible de la réutiliser. Elle peut toutefois être valorisée dans le compost pour enrichir la matière avec certaines molécules biologiques, à condition que les additifs présents dans l'objet dégradé ne viennent pas polluer les sols. Pour le recyclage, le but ultime est de parvenir à réutiliser à l'infini la matière déjà extraite et ne plus faire pression sur les ressources naturelles.

Hajjighasemi et al. [193] ont étudié près de 90 enzymes afin de déterminer lesquelles peuvent efficacement hydrolyser les polyesters et notamment le PLA. Il en ressort qu'en milieu aqueux, deux enzymes de type microbial carboxyl esterases permettent la dépolymérisation du PDLA, comme présenté à la Figure IV.14 : ABO2449 (issue de *Alcanivorax borkumensis*) et RPA1511 (issue de *Rhodopseudomonas palustris*).

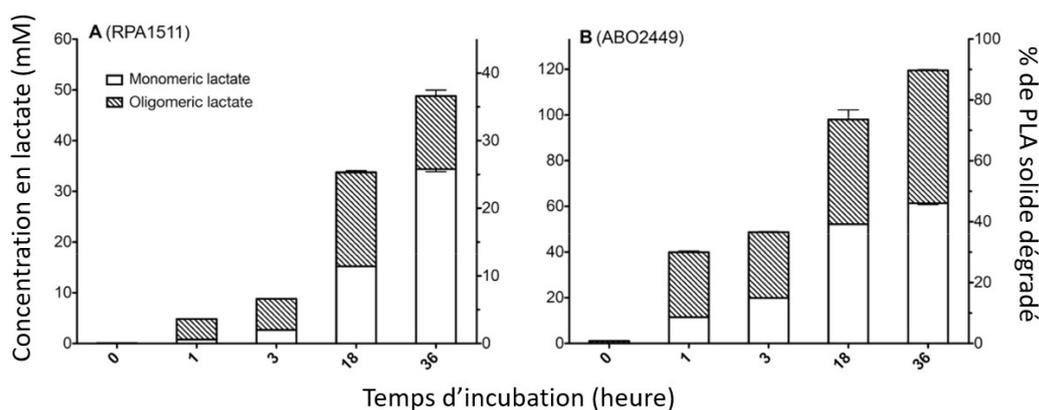


Figure IV.14 Production d'acide lactique à partir de PLA solide et par l'action des enzymes (a) RPA1511 et (b) ABO2449, issue de [193].

Suite à cette réaction, il est produit un mélange de monomères d'acide lactique et de différents oligomères. Il s'agit donc du recyclage enzymatique des polyesters en milieu aqueux, avec les enzymes ayant à la fois les rôles de nucléophile et de catalyseur.

*b. Hydrolyse autocatalytique*

Les premiers travaux explorant la piste du recyclage chimique du PLA par hydrolyse remontent à 2003 [200]. H. Tsuji, H. Daimon et K. Fujie se sont penchés sur le PLLA et son hydrolyse à l'état fondu dans une large gamme de température (de 180°C à 350°C). L'hydrolyse du PLLA en L-LA ou composé de L-LA est

## Chapitre IV. ETAT DE L'ART

supposée se dérouler de manière aléatoire et homogène selon un mécanisme d'érosion. Cependant, le problème de cette méthode est le faible rendement en monomères et la nécessité de retirer catalyseur et additifs en fin de réaction avec des températures de réaction inférieures à la température de fusion  $T_f$  du PLLA. Des résidus cristallins peuvent se former dans les zones amorphes du polymère au cours de l'hydrolyse, conduisant à une augmentation du temps total de dépolymérisation (jusqu'à 40h) ou à une diminution du rendement en L-LA (autour de 56%). Dans le cas d'une hydrolyse à haute température, c'est-à-dire au-dessus de la  $T_f$  du PLA, il est possible de dépolymériser rapidement le PLLA en L-LA sans utiliser de catalyseur et avec un rendement en L-LA avoisinant les 90%. Les auteurs ont hydrolysé des granulés de PLLA de grade médical dans de l'eau distillée à une température supérieure à la  $T_f$  du PLA sous atmosphère inerte (argon). Ils ont conclu que le rendement maximal de 90% en oligomères et monomères est obtenu pour une réaction de 15 minutes à une température de 250°C. Toutefois, pour les températures entre 300 et 350°C, le rendement maximal a tendance à diminuer du fait de la dégradation du PLLA (Figure IV.15). Le temps de réaction diminue quand la température augmente mais des températures supérieures à 250°C conduisent à une décomposition de l'acide lactique formé.

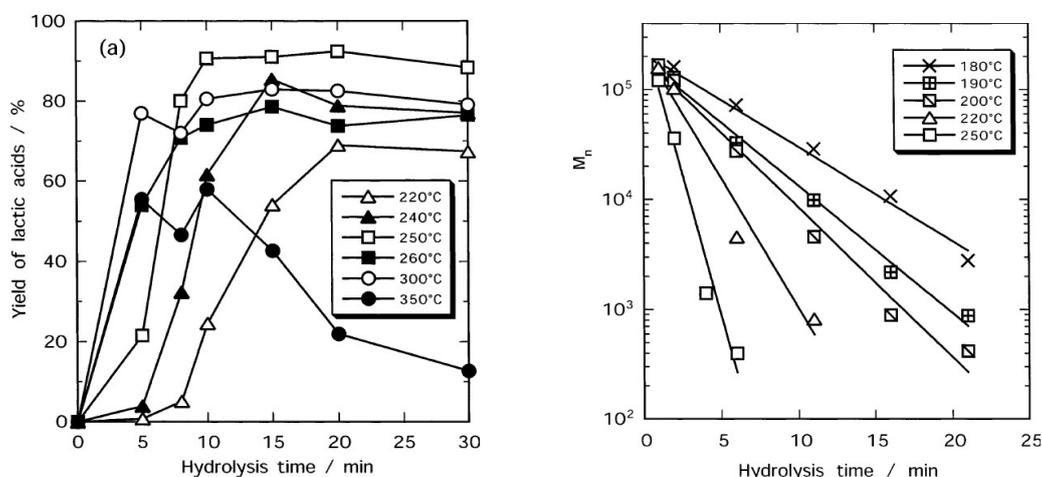


Figure IV.15 Rendement en acide lactique et évolution des  $M_n$  du PLLA en fonction du temps d'hydrolyse, issue de [200].

En 2010, un procédé de recyclage chimique du PLA par hydrolyse en conditions douces a été breveté par la société Galactic S.A. en Belgique [194]. Ce procédé de recyclage du PLA produit en quatre étapes des monomères de haute qualité et à haut rendement. Après broyage, le PLA est mis en solution dans un ester lactique (lactate d'éthyle notamment) qui permet à la fois de dissoudre le PLA et de séparer les impuretés solides. Il ne faut pas dépasser la  $T_f$  du PLA au cours de cette dissolution et une étape de filtration peut être nécessaire pour récupérer les impuretés. La solution de PLA est dépolymérisée par hydrolyse autocatalytique selon un mécanisme d'attaque nucléophile avec l'eau ou une solution alcaline (NaOH, KOH, etc) à une température comprise entre 120 et 140°C pour une pression entre 1 et 4 bars. Plus la quantité de nucléophile est importante, plus la réaction sera rapide. Enfin vient l'étape de purification par n'importe quelle méthode de purification connue.

V. Piemonte et F. Gironi ont publié de nombreux travaux en lien avec la cinétique de la réaction de dépolymérisation du PLA par hydrolyse. En 2012, ils ont supposé que la dépolymérisation hydrolytique du PLA suit un mécanisme autocatalytique [201], ce qui est en accord avec les travaux de Tsuji et al. [200]. Un an plus tard, ils reprennent le brevet de Galactic SA [194] et modifient leur modèle cinétique pour la réaction de dépolymérisation du PLA 2003D par hydrolyse [202]. Le modèle cinétique du mécanisme autocatalytique est développé pour y associer la théorie des deux phases réactionnelles proposée par Lyu et al [203]. Les effets de la diffusion de l'eau sur la cinétique générale de la dépolymérisation hydrolytique du PLA sont négligés en supposant que la vitesse de diffusion de l'eau est beaucoup plus grande que celle de la dépolymérisation. Avec plus d'une centaine d'essais expérimentaux, deux conclusions principales ont été tirées : **la concentration initiale en PLA n'affecte pas la cinétique de réaction**, et **la température est le facteur principal déterminant**

**la cinétique de dépolymérisation.** Le meilleur résultat obtenu montre que plus de 95% du PLA a été hydrolysé en LA après 120 minutes de réaction entre 160°C et 180°C.

En 2016, F. Gironi, S. Frattari et V. Piemonte s'intéressent à l'optimisation du procédé de recyclage chimique du PLA [204]. Pour cela, ils étudient la solubilisation du PLA dans deux solvants organiques, l'acétone et le lactate d'éthyle, pour différentes concentrations en nucléophile (eau) à 50°C (acétone) et à 80°C (lactate d'éthyle). **L'hydrolyse du PLA est principalement influencée par le pH, la température et la cristallinité du PLA.** La conclusion principale de cette étude est que **l'acétone semble être plus efficace que le lactate d'éthyle pour solubiliser le PLA**, mais l'acétone étant très volatile, les températures de travail restent faibles (50°C), ce qui n'est pas un avantage pour la cinétique d'hydrolyse du PLA.

Les avantages et inconvénients de chaque méthode sont résumés dans le Tableau IV.4.

*Tableau IV.4 Avantages et inconvénients de l'hydrolyse autocatalytique du PLA.*

| Méthode         | Avantages   | Inconvénients   |                                     |
|-----------------|---|---|-------------------------------------|
| [200]           | Au-dessus Tf du PLLA et en-dessous 300°C<br>Dépolymérisation rapide sans catalyseur<br>Rendement en L-LA de 90% | En-dessous Tf du PLLA<br>Nécessité catalyseur<br>Faible rendement en monomères (56% max)        | Au-dessus 300°C<br>Dégradation PLLA |
| [194]           | Conditions douces (130°C – 3h à 4h)   | Quatre étapes indépendantes   |                                     |
| [201]–<br>[203] | Ajout théorie des deux phases réactionnelles  | Modèle cinétique autocatalytique initial incomplet  |                                     |
| [204]           | Acétone plus efficace que le lactate d'éthyle pour solubiliser le PLA   | Température de réaction faible (50°C et 80°C), ce qui ralentit la cinétique de dépolymérisation |                                     |

*c. Alcoolyse par transestérification*

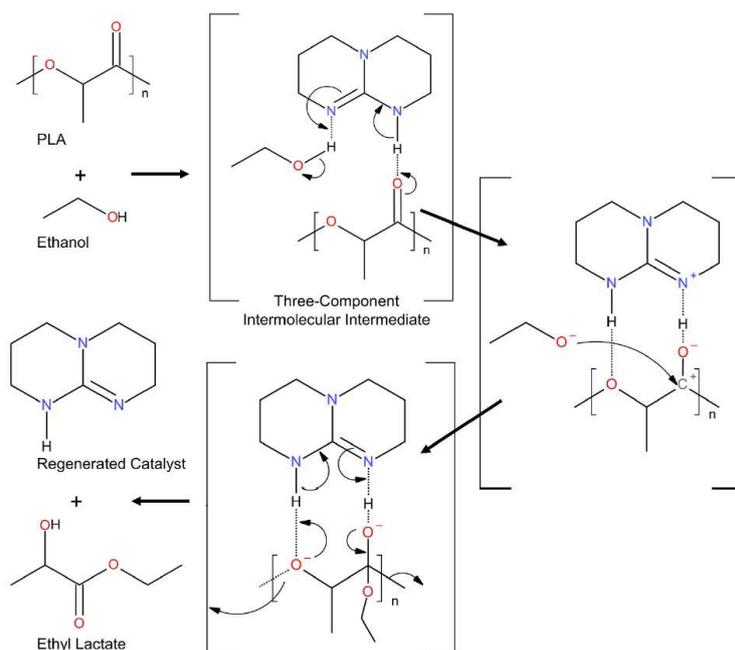
L'alcoolyse du PLA permet d'obtenir un lactate d'alkyle : nous nous intéressons principalement au lactate d'éthyle. Ces composés sont des solvants utilisés pour différentes applications (composant des vernis, agent de nettoyage, de dégraissage, parfum) et aussi, comme présenté précédemment, ils peuvent servir à dissoudre le PLA lors de sa dépolymérisation par hydrolyse. Or, les lactates d'alkyle sont des solvants coûteux dont l'utilisation est en plein essor (comme pour beaucoup de produits dit « verts ») et dont la production est aujourd'hui limitée. Pour donner un exemple, le lactate d'éthyle s'achète entre 60 et 90 €/L tandis que des solvants tels que l'éthanol (qui peut être biosourcé) et l'acétone (non biosourcée) sont plutôt respectivement autour de 30 €/L et 8 €/L [205]. Par ailleurs, produire notre propre lactate d'éthyle à partir de la dépolymérisation du PLA par alcoolyse pourrait aussi nous permettre de réutiliser le solvant obtenu et de travailler en boucle relativement fermée pour le procédé de recyclage. Le Tableau IV.5 récapitule les rendements en lactate d'éthyle obtenus dans la littérature pour différentes conditions d'alcoolyse de polyesters. Dans les années 1990, la société DuPont a breveté son procédé de dégradation d'un polyester (PHA) en lactate d'alkyle [206], qui a servi de base pour les réactions de dépolymérisation mises en œuvre pour le PLA.

**Tableau IV.5** Rendement maximal en lactate d'éthyle suite à l'alcoolyse du PLA, pour différentes conditions opératoires.

| Réactifs                                       | Solvant                   | Catalyseur                     | Conditions opératoires                          | Rendement en lactate d'éthyle (%) | Sources                   |
|--|---------------------------|--------------------------------|---|-----------------------------------|---------------------------|
| PHA<br>Méthanol à hexanol                      |                           | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 150-190°C<br>2h                                 | 78                                | [206]                     |
| Granulés ou déchets PLA<br>Ethanol ou méthanol | THF<br>Acétone<br>2-MeTHF | Complexe Zn(II)                | 50°C et 90°C<br>3h<br>Atmosphère inerte (argon) | 71                                | [192],<br>[207],<br>[208] |
| Déchets PLA<br>Ethanol                         | Acétone                   | TBD                            | 50°C - 1 bar<br>3h                              | 80                                | [209]                     |

Des chercheurs au Royaume-Uni se sont intéressés au recyclage de déchets PLA en lactates d'alkyle (méthyle et éthyle) catalysé par des complexes Zn(II) [192], [207], [208]. Ils ont étudié l'utilisation d'un complexe Zn(II) dans la réaction d'alcoolyse de grades industriels de PLA (2500HP et 6202D, NatureWorks LLC) et de produits PLA en fin de vie (gobelets, jouets, objets imprimés en 3D) pour former des lactates de méthyle ou d'éthyle. Le choix du solvant de dissolution du PLA a été optimisé en testant le THF, acétone ou 2-MeTHF pour faciliter les interactions entre le PLA et l'alcool (méthanol ou éthanol). Le THF est considéré comme le solvant le plus efficace. Un modèle cinétique a également démontré que **les principaux paramètres affectant la dégradation du PLA sont la température du milieu réactionnel et la concentration en catalyseur**. Il a également été conclu que **le complexe Zn(II) possède une meilleure réactivité à basse température**, transformant les objets PLA en lactate d'éthyle avec des rendements plus importants au bout de 3h à 50°C qu'à 90°C.

Une étude récente par des chercheurs en Allemagne développe le procédé de recyclage chimique de produits PLA en fin de vie en lactate d'éthyle [209]. **Les avantages principaux d'une dépolymérisation alcoolytique du PLA assistée par un solvant sont de hauts rendements en esters de lactate, un mécanisme réactionnel relativement simple et un maintien complet de la stéréochimie** [207]. Les grades de PLA Luminy LX 175 (Total Corbion) et Ingeo 6302D (NatureWorks LLC) sont utilisés dans l'étude et des impuretés PET et PP sont introduites dans le mélange pour observer la sélectivité du solvant et du catalyseur. Un mécanisme réactionnel de l'action du catalyseur est proposé à la Figure IV.16.

**Figure IV.16** Mécanisme réactionnel de la dépolymérisation par alcoolyse du PLA en présence de TBD, issue de [209].

## Chapitre IV. ETAT DE L'ART

La réaction a lieu à basse température (50°C) et la quantité de nucléophile introduite varie pour déterminer son influence sur le rendement de réaction. Les meilleurs rendements en lactate d'éthyle obtenus au cours de la dépolymérisation sont de l'ordre de 80% pour des rapports molaires « éthanol : unité de répétition » du PLA de 3:1 et 6:1.

### d. Thermolyse

Un brevet de 2012 [210] présente une méthode de production de lactides à partir de la dépolymérisation thermique du PLA avec pour application principale, la production de PLA et autres bioplastiques (PHA et PHB). Trois principes de production sont distingués et la dépolymérisation a lieu autour de 200°C en présence d'un catalyseur Ti(II).

La thermolyse est peu couverte dans la littérature car elle est **polluante** (catalyseur métallique), **énergivore** (réaction à haute température pendant plusieurs heures) et **complexe** (nombreuses étapes de purification pour obtenir le produit final).

## 2. Analyse de cycle de vie : cas du recyclage du PLA

Plusieurs travaux s'intéressent au cycle de vie des biopolymères comparés aux polymères issus de la pétrochimie. Les polymères conventionnels pétrochimiques sont présentés comme plus avantageux que les biopolymères dès que la fin de vie du matériau est prise en compte dans la comparaison des cycles de vie des deux types de polymères. En effet, le recyclage des plastiques conventionnels se caractérise par un impact environnemental plus faible qu'un bioplastique, qui est incinéré, composté ou enfoui [190]. C'est pourquoi le choix de la méthode de recyclage des bioplastiques en fin de vie est primordial pour déterminer leur viabilité environnementale. Dans la suite, l'étude s'intéresse uniquement au poids de l'efficacité énergétique du recyclage chimique comparé au recyclage mécanique et au compostage dans l'ACV du PLA.

Vink et al. ont publié une série d'articles de 2003 à 2015 dans lesquels ils analysent et mettent à jour le cycle de vie de la production du PLA via la technologie Ingeo de NatureWorks [65], [211], [212]. Au travers de ces articles, il est démontré que le procédé de production du PLA, comparé à celui des polymères pétrochimiques, génère en moyenne trois fois moins de gaz à effet de serre et consomme moins de ressources énergétiques non renouvelables (environ 1/3 moins gourmand en énergie).

Des études complémentaires ont également souligné que l'utilisation des sols ainsi que l'utilisation de ressources naturelles sont plus faibles pour la production d'1 kg de PLA que pour d'autres bioplastiques [213]–[215], [67]. La Figure IV.17 présente une étude comparative des principales tendances quantifiées dans le cas de la canne à sucre pour trois bioplastiques (PLA, bio-PE et bio-PET).

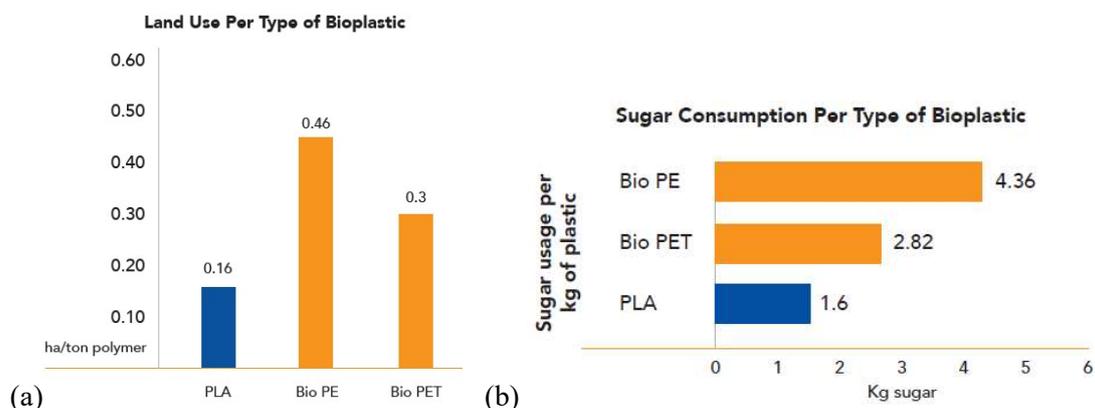


Figure IV.17 (a) Utilisation des sols et (b) des ressources de canne à sucre pour fabriquer 1 kg de plastique [67], [214].

## Chapitre IV. ETAT DE L'ART

V. Piemonte, S. Sabatini et F. Gironi se sont intéressés à l'efficacité énergétique du procédé de recyclage chimique du PLA, pour obtenir du LA puis refaire du PLA, en la comparant à l'énergie nécessaire au procédé de production du LA par fermentation du glucose [139]. Ces deux procédés ont également été comparés à celui de recyclage mécanique du PLA. La consommation d'énergie pour la production d'acide lactique (LA) à partir du maïs a été estimée à 54 MJ/kg [65]. Cette consommation d'énergie provient de 3 éléments distincts : l'énergie équivalente pour produire le maïs, l'énergie pour produire le glucose à partir de l'amidon de maïs et l'énergie pour produire l'acide lactique par fermentation du glucose. Pour la dépolymérisation par hydrolyse du PLA, trois unités sont prises en compte :

- L'unité de la réaction, comprenant l'énergie nécessaire pour le milieu réactionnel (2 kg de matière à 180°C pendant 50 minutes) et l'énergie dissipée au cours de la réaction. Soit une énergie de l'ordre de 3 MJ/kg ;
- L'unité de séparation, avec un système de centrifugation (2500 rpm/min) à alimenter en énergie. Soit une énergie de  $8 \times 10^{-6}$  MJ/kg ;
- L'unité de concentration, pour évaporer les solvants, dont l'énergie à fournir dépend de la concentration finale en LA. Soit une énergie pouvant aller jusqu'à 10 MJ/kg.

Les contributions des étapes de collecte, tri et purification (1,2 MJ/kg) des objets PLA en fin de vie et de l'énergie nécessaire au fonctionnement de l'usine de recyclage (4 à 14 MJ/kg) sont également ajoutées. Le total de l'énergie nécessaire à la production de LA par dépolymérisation du PLA varie donc de 8 MJ/kg à 30 MJ/kg, ce qui reste inférieur à la consommation d'énergie pour la production de LA à partir de maïs (54 MJ/kg). La production de LA à partir de la dépolymérisation du PLA est donc préférable d'un point de vue énergétique à la production de LA à partir de ressources naturelles (maïs). Cette conclusion tend à souligner la nécessité de favoriser le recyclage chimique du PLA.

Enfin, trois options A, B et C de recyclage chimique du PLA ont été comparées au recyclage mécanique (Figure IV.18). Les auteurs ont démontré que le recyclage mécanique est plus rentable d'un point de vue environnemental.

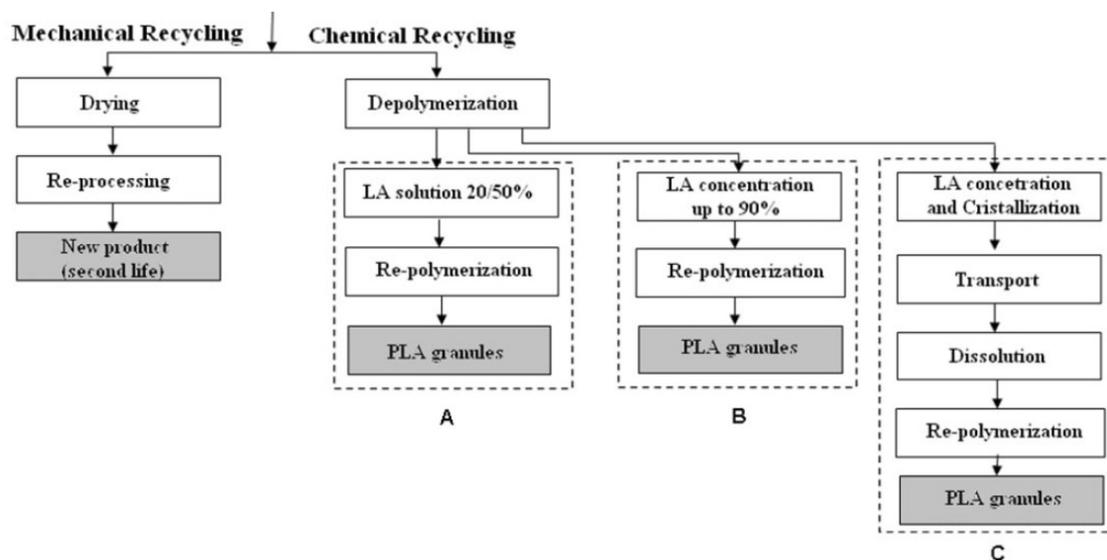


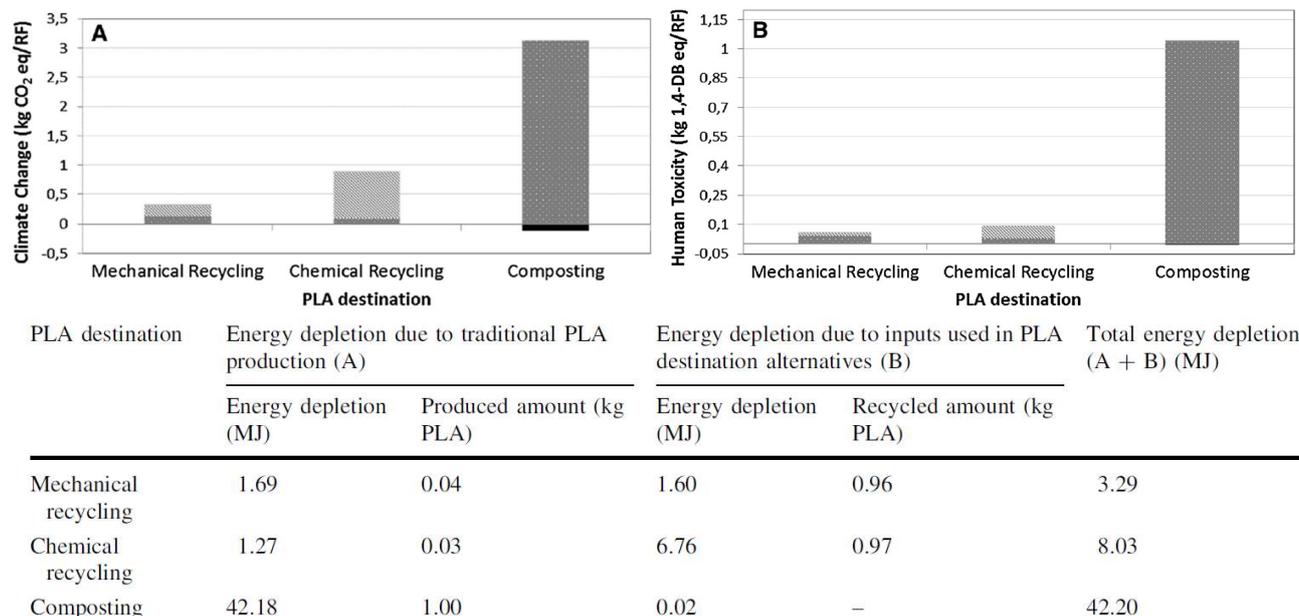
Figure IV.18 Etapes du recyclage du PLA à l'échelle industrielle, image coupée issue de [139].

Toutefois, leur modèle d'analyse ne prend pas en compte la qualité de la matière obtenue au bout de la chaîne de recyclage et notamment le fait que de la nouvelle matière vierge doit être ajoutée à la matière recyclée mécaniquement pour conserver de bonnes propriétés dans l'objet final.

Une autre étude plus récente présente une comparaison des procédés de recyclage chimique, de recyclage mécanique et de compostage pour le cycle de vie du PLA [140]. Pour ne pas compromettre les qualités

## Chapitre IV. ETAT DE L'ART

environnementales des plastiques biosourcés, l'étape finale de l'élimination du matériau est primordiale. L'impact en termes d'émissions de gaz à effet de serre, de consommation globale d'énergie et de génotoxicité des résidus est quantifié (Figure IV.19).



**Figure IV.19** Données comparatives des recyclages mécanique, chimique et du compostage dans l'analyse du cycle de vie du PLA [140].

Ainsi la possibilité de recycler chimiquement du PLA représente une solution de fin de vie très intéressante : les monomères d'acide lactique produits suite à la dépolymérisation chimique du PLA sont une nouvelle matière vierge aux propriétés identiques à n'importe quel monomère d'acide lactique issu d'une filière de production par fermentation du glucose. De plus, d'un point de vue de l'ACV, si les étapes du procédé de recyclage chimique en boucle (quasi) fermée sont convenablement contrôlées, cette méthode deviendra économiquement viable dans le futur.

### 3. Conclusion de l'étude et présentation des choix

Plusieurs particularités sont à prendre en compte dans le cas du démantèlement des dispositifs IME en PLA.

#### 1. Chaque objet fini est constitué de deux grades de PLA, film extrudé (10% massique) et partie injectée (90% massique).

La littérature a montré que la différence de cristallinité des PLA pourrait influencer la vitesse de dépolymérisation dans le cas de l'hydrolyse : plus le PLA est cristallin, plus la dépolymérisation est ralentie. Cette différence reste cependant assez faible (2-3%) et l'impact sur la vitesse de réaction sera donc négligé.

L'étude bibliographique fait principalement ressortir deux procédés pour le recyclage chimique du PLA, qui pourraient être envisagés après déconstruction des dispositifs IME :

- Brevet de 2010 [194] : le produit obtenu est le monomère acide lactique, ce qui redonne de la matière première vierge pour fabriquer de nouveau du PLA ;
- Réaction d'alcoolyse citée en 2021 [209] : le produit obtenu est dans ce cas du lactate d'éthyle, solvant à haute valeur ajoutée, dont l'utilisation dans l'industrie est en pleine expansion et qui peut par exemple être réutilisé dans la réaction de dépolymérisation pour dissoudre le PLA.

## 2. La séparation des parties électroniques et organiques des dispositifs IME par dissolution du PLA.

Nous avons notamment la possibilité d'étudier la sélectivité de la dissolution du PLA par rapport à l'électronique de manière à convenablement séparer les deux parties. Il pourrait s'agir d'un argument majeur pour l'utilisation du PLA. En effet, le démantèlement s'effectuerait dans un réacteur chimique. Il serait parfaitement envisageable de l'automatiser pour l'industrialiser.

## 3. Les problématiques multimatériaux pour l'électronique.

Les circuits électroniques des dispositifs IME sont constitués d'une encre et d'une colle conductrices chargées en particules d'argent avec un liant polymère et des résidus de solvant, ainsi que de composants CMS (résistances, condensateurs, LED et NE555 dans le cas du démonstrateur). On trouve également une colle isolante pour renforcer l'adhésion des CMS.

Le procédé de démantèlement doit donc prendre en compte l'aspect multimatériaux du circuit électronique, dont la nature chimique est différente de la structure PLA.

Nous avons donc décidé de mettre en place un procédé de démantèlement qui comprend plusieurs étapes, schématisées à la Figure IV.20.

- Broyage : il se fera à l'aide d'une méthode mécanique pour augmenter la surface spécifique des pièces traitées et donc pour favoriser les interactions avec les solvants.
- Dissolution sélective : en fonction de leur nature chimique et de leur différence de solubilité, cette méthode permettra de séparer différents types de plastiques et d'extraire certaines charges (particules Ag, CMS, etc) en dissolvant sélectivement le polymère ciblé du mélange, c'est-à-dire le PLA. La dissolution sélective va dissoudre le PLA par action de la température sans pour autant le décomposer ou le modifier chimiquement (ce que nous vérifierons). Compte tenu du grand nombre de solvants disponibles, cette technologie peut trouver beaucoup d'applications mais nécessite notamment un recyclage efficace de ces solvants pour être compétitive [152].
- Séparation physique : cette étape permet de séparer le polymère des autres composants. Pour cela, la méthode de la filtration est sélectionnée. Elle se fera sous vide pour de meilleures performances de séparation.
- Recyclage : d'un côté, le recyclage chimique du PLA sera étudié en comparant les performances de deux réactions de dépolymérisation : l'alcoololyse et l'hydrolyse. De l'autre, le circuit électronique peut être recyclé dans les filières traditionnelles des DEEE.

En fin de la boucle de démantèlement, les produits à valeur ajoutée obtenus pourront être réutilisés dans un autre procédé ou pour une autre application selon les besoins.

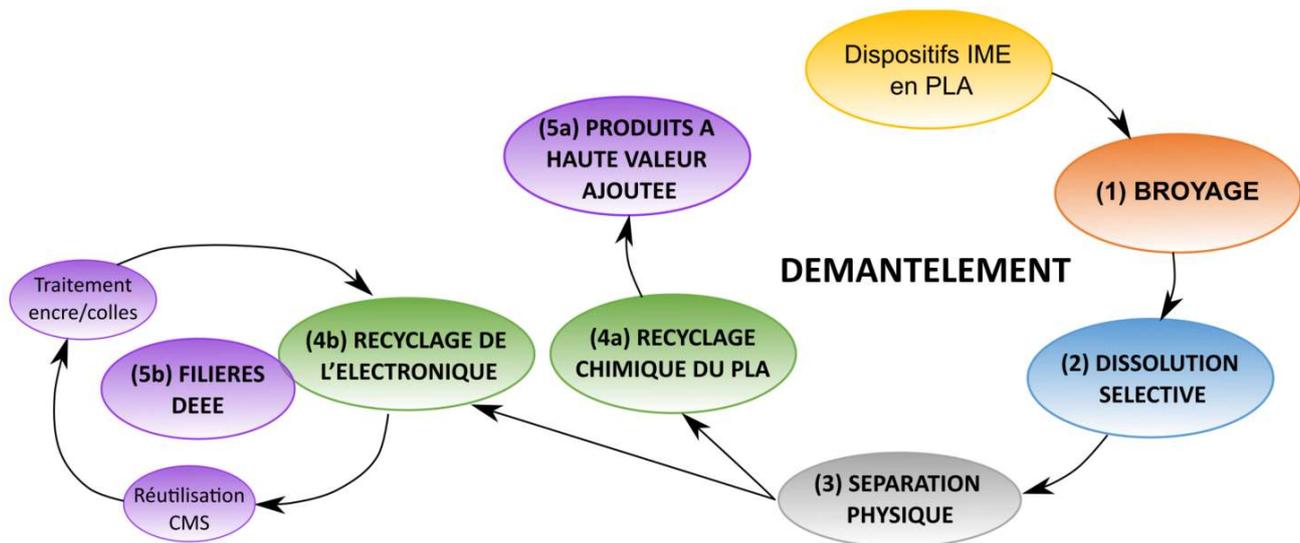


Figure IV.20 Etapes du procédé proposé de démantèlement de dispositifs IME en PLA.

Le recyclage du circuit électronique ne constitue pas la partie principale dans ce travail. Toutefois, nous nous intéresserons brièvement au potentiel de récupération et de réutilisation des composants CMS constituant le circuit après démantèlement. Pour les encres commerciales, pyrolyser le liant polymère pourrait être une solution pour ne récupérer que les particules d'argent et éliminer le liant. La formulation d'une encre à base de particules d'argent mais avec un liant PLA (en cours de développement au laboratoire) pourrait aussi faciliter la dissolution de l'encre au cours du démantèlement du dispositif IME en PLA et il conviendra alors de s'intéresser principalement à la récupération des particules d'argent.

#### IV. Conclusion du chapitre

La valorisation et le recyclage des déchets en France (et dans le monde) sont soumis à des normes européennes et internationales : une hiérarchisation des modes de traitement des déchets a notamment été établie. Dans le cas des déchets électroniques, ce sont surtout les normes DEEE, RoHS (ou directive sans plomb) et POP (pour les polluants organiques persistants) qui prédominent. Les méthodes de valorisation des DEEE sont encore aujourd'hui complexes et énergivores. Quant aux déchets plastiques, des lois européennes commencent à voir le jour pour permettre de lutter contre le gaspillage de matières premières (interdiction des plastiques à usage unique) et conduire progressivement à l'idée que l'éco-conception est la meilleure solution pour fabriquer des objets de manière durable.

La mise en décharge n'est aujourd'hui plus du tout une solution écologiquement viable pour traiter et éliminer nos déchets. Les filières de valorisation et recyclage des DEEE se développent et les méthodes mises en œuvre sont nombreuses. Les parties « plastiques » et les métaux sont traités et valorisés séparément avec une volonté particulière des industriels de principalement récupérer les métaux et notamment les métaux précieux (Au, Ag, etc). Le reste est le plus souvent incinéré ou mis en décharge, ce qui constitue un problème majeur dans le cas des PCB. De nombreuses étapes de séparation sont nécessaires en raison de la complexité dans la variété des matériaux constituant un DEEE et surtout en ce qui concerne les déchets de circuits imprimés. Des méthodes mécaniques, chimiques, biologiques et thermiques peuvent être utilisées pour traiter ces circuits imprimés, mais les agents chimiques sont le plus souvent des substances toxiques et dangereuses. Il est donc aujourd'hui nécessaire de s'orienter vers la mise en œuvre de procédés plus propres.

Les filières de valorisation et recyclage des polymères sont bien implantées et de nombreuses voies de valorisation existent. Les polymères sont généralement recyclés par voie mécanique ou sinon ce sont les techniques de valorisation thermique qui se trouvent favorisées (incinération surtout, faute de mieux). Toutefois depuis 2020, le recyclage chimique de certains polymères (PET, PU, PLA) se développe à l'échelle industrielle.

## Chapitre IV. ETAT DE L'ART

En France, plusieurs usines de recyclage chimique (par voie enzymatique ou solvolyse) devraient voir le jour d'ici 2025. Les méthodes mises en œuvre sont moins énergivores et moins complexes que les méthodes actuelles de recyclage des DEEE.

Mais en IME, le polymère et l'électronique sont dans une seule et même pièce, ce qui pourrait faciliter la séparation des deux et donc présenter un avantage considérable.

De manière générale, le démantèlement des DEEE est largement étudié à travers le monde, mais le cas de nos dispositifs plastiques est particulier et n'est pas décrit à ce jour dans la littérature. Seule une étude très récente de « déconstruction active » est mentionnée pour l'IME sur PC et PET. L'IPC<sup>21</sup> en partenariat avec Rescoll étudie la possibilité d'utiliser un *debonding primer* réversible entre le film thermoformé et le polymère injecté pour favoriser la déconstruction du dispositif [216]. Il s'agit d'ajouter un composant chimique supplémentaire et les possibilités de recyclage de ce *debonding primer* ne sont pas connues.

La mise en place d'une méthode respectueuse de l'environnement pour nos objets IME en PLA revient donc à inscrire la fabrication des dispositifs présentés dans la Partie A de ce manuscrit dans une logique d'éco-conception.

---

<sup>21</sup> Centre Technique Industriel de la Plasturgie et des Composites français.

## CHAPITRE V. DECONSTRUCTION PAR DISSOLUTION DU PLA

Quand un objet électronique ne fonctionne plus, il devient le plus souvent un déchet ou DEEE voué à être détruit. L'utilisation du PLA permet d'envisager une autre fin de vie pour les déchets plastroniques. Dans ce chapitre, nous allons étudier les premières étapes du procédé de démantèlement (*cf.* Figure IV.20) : le broyage du dispositif, sa dissolution dans un solvant sélectif, et l'étape de séparation de l'électronique et du polymère par filtration. Une vérification de la nature chimique des matériaux et solvants est effectuée pour déterminer la pureté des produits après séparation.

### I. Matériaux et solvants commerciaux

#### 1. Les matériaux des dispositifs IME

Comme détaillé dans la partie A, les dispositifs plastroniques sont constitués de deux grades d'un même polymère, l'un servant à l'extrusion de film et l'autre à l'injection pour surmouler et protéger le circuit électronique. Nous avons utilisé les PLA Ingeo 2003D (PLA1) et 3251D (PLA2) spécialement dédiés à ces méthodes de mise en forme. Le circuit électronique est constitué de l'encre conductrice ME603 pour l'impression par sérigraphie des motifs de pistes conductrices, ainsi que de composants électroniques montés en surface (CMS) collés sur le circuit à l'aide de la colle conductrice ME902 et de la colle structurale Superglue-3. Les CMS sont de taille 0805 et de quatre types : le NE555 IC, les résistances (470 k $\Omega$ , 1 k $\Omega$  et 150  $\Omega$ ), le condensateur (1  $\mu$ F) et la DEL verte. Le Tableau V.1 résume les différents matériaux présents dans le dispositif IME qui sera l'objet de la valorisation dans cette partie du manuscrit et dont le schéma électrique du circuit est présenté Figure III.18.

**Tableau V.1** Données fournisseur pour les matériaux polymères et l'électronique dans la fabrication des dispositifs IME en PLA à démanteler.

| POLYMERES        | Fournisseur     | Type                    | Grade           | Données          | Indice de fluidité                   |
|------------------|-----------------|-------------------------|-----------------|------------------|--------------------------------------|
| PLA1             | NatureWorks LLC | Granulés pour extrusion | 2003D           | 4,1% isomères D  | 6,0 g / 10 min                       |
| PLA2             | NatureWorks LLC | Granulés pour injection | 3251D           | 1,6% isomères D  | 80 g / 10 min                        |
| ELECTRONIQUE     | Fournisseur     | Type                    | Fonction        | Couleur / Taille | Autres données                       |
| ME603            | DuPont          | Encre conductrice       | Sérigraphie     | Argent           | < 90 $\mu\Omega$ .cm <sup>(22)</sup> |
| ME902            | DuPont          | Colle conductrice       | Adhésion CMS    | Argent           | ~300 $\mu\Omega$ .cm <sup>(23)</sup> |
| Superglue-3      | Loctite, Henkel | Colle structurale       | Adhésion CMS    | Transparent      | Gel cyanoacrylate d'éthyle           |
| NE555 IC         | RS Components   | CMS                     | Circuit intégré | 0805             | 8 contacts                           |
| Résistances      | RS Components   | CMS                     | Circuit         | 0805             | 470 k $\Omega$ et 1 k $\Omega$       |
| Condensateur     | RS Components   | CMS                     | Circuit         | 0805             | 1 $\mu$ F                            |
| DEL + résistance | RS Components   | CMS                     | Circuit         | 0805             | Verte et 150 $\Omega$                |

#### 2. Les solvants commerciaux pour la dissolution sélective

Les solvants sont utilisés pour dissoudre la structure polymère du dispositif IME, idéalement sans abîmer les CMS et les pistes conductrices. C'est l'étape de dissolution sélective, dans le sens où seul le PLA doit être dissous. Une étude comparative a été réalisée avec plusieurs solvants respectueux de l'environnement. L'objectif est de mettre en place une dissolution efficace du point de vue du temps et de la température de dissolution.

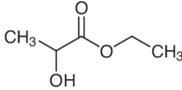
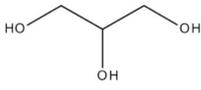
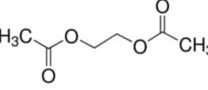
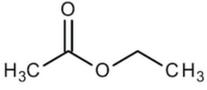
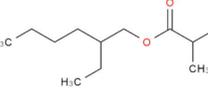
<sup>22</sup> Valeur déterminée en Chapitres I et II à partir des données fournisseur

<sup>23</sup> Valeur déterminée en Chapitres I et II à partir des données fournisseur

## Chapitre V. DECONSTRUCTION PAR DISSOLUTION DU PLA

De nombreux solvants sont connus pour la mise en solution du PLA à température ambiante, notamment le toluène, le chloroforme, le dichlorométhane, le chlorobenzène, le benzène, etc [194]. Or, ces solvants sont toxiques et non respectueux de l'environnement. L'utilisation de ces solvants n'est donc pas pertinente dans ce projet. Comme dans le brevet de la société Galactic (2010), nous nous sommes alors intéressés aux solvants de la famille des esters d'acide lactique tels que le lactate d'éthyle. Nous avons également considéré des solvants dérivés de nature chimique similaire qui ne sont pas mentionnés dans ce brevet. Deux familles chimiques sont représentées : les acétates et les lactates. De plus, le glycérol a été utilisé pour vérifier la capacité d'un alcool à dissoudre le PLA. Le Tableau V.2 liste les propriétés importantes pour les solvants considérés. Ces solvants ont été choisis pour leur faible toxicité pour l'environnement. Ils sont biosourcés et d'origine naturelle (lactate d'éthyle, glycérol, acétate d'éthyle, 2-ethylhexyl L-lactate) ou simplement de nature chimique similaire aux autres solvants (éthylène glycol diacétate). Les solvants ont été fournis par Sigma Aldrich, sauf le 2-ethylhexyl L-lactate dont un échantillon de 1L a été fourni par le producteur Corbion.

**Tableau V.2** Caractéristiques des solvants pour la dissolution sélective du PLA.

| Solvant               | Lactate d'éthyle   | Glycérol   | Ethylène Glycol diacétate  | Acétate d'éthyle   | 2-Ethylhexyle L-lactate  |
|-----------------------|--|--|--|--|--|
| <b>Abréviation</b>    | <b>LEt</b>   | <b>Gly</b>   | <b>EGd</b>   | <b>AcE</b>   | <b>EHL (purasolv)</b>  |
| <b>N° CAS</b>         | 97-64-3  | 56-81-5  | 111-55-7   | 141-78-6   | 186817-80-1  |
| <b>Molécule</b>       |  |  |  |  |  |
| <b>T<sub>éb</sub></b> | 154°C  | 290°C  | 186°C  | 77°C   | 243°C  |
| <b>Densité</b>        | 1,031  | 1,260  | 1,104  | 0,902  | 0,954  |

Les informations de solubilité pour chaque solvant ont également été documentées grâce aux FDS :

- LEt : soluble dans l'eau, les alcools, les hydrocarbures, l'éther éthylique ;
- Gly : soluble dans l'eau, l'éthanol et l'acétone ;
- EGd : soluble dans l'eau (160 g/L) ;
- AcE : modérément soluble dans l'eau (8,7 g / 100 g d'eau), miscible aux solvants organiques (éthanol, acétone, éther éthylique, etc). Il forme avec l'éthanol un azéotrope qui bout à 71,8°C et contient 30,8% en masse d'alcool et avec l'eau un azéotrope qui bout à 70,4°C et contient 7,8% en masse d'eau<sup>24</sup> ;
- EHL : faiblement soluble dans l'eau (0,429 g/L).

## II. Protocole expérimental

L'étape initiale de broyage des dispositifs IME en PLA n'est pas obligatoire dans le procédé<sup>25</sup> mais elle est utile pour augmenter la surface spécifique d'interaction des matériaux avec les solvants. Le broyage se fait à l'aide d'un massicot équipé d'une lame guillotine. Les morceaux broyés sont des fragments de dimensions moyennes L10 mm x 15 mm x h3 mm. Ces fragments sont ensuite dissous dans un solvant, en utilisant le montage réactionnel décrit Figure V.1.

Nous n'avons pas de broyeur mécanique approprié au laboratoire. A l'échelle pilote ou industrielle, il sera plus intéressant de considérer un broyeur mécanique automatique : il permettrait de diminuer la taille des fragments à dissoudre.

<sup>24</sup> Données des fiches de l'INRS.

<sup>25</sup> Il est possible de dissoudre un dispositif IME en entier sans broyage. Néanmoins, il y a deux points à soulever : la forme de la pièce ne permet pas d'homogénéiser convenablement le mélange en dissolution et la surface spécifique étant limitée à la surface extérieure du dispositif, le temps de dissolution est augmenté de quelques heures à plusieurs jours.

### 1. Description du montage

Pour dissoudre les fragments de dispositifs IME, nous utilisons un montage réactionnel (Figure V.1) comprenant un bécher contenant le milieu de dissolution et une plaque chauffante avec agitation magnétique pour homogénéiser ce milieu. La plaque chauffante est équipée d'une sonde thermique qui réalise un rétrocontrôle de la température directement dans le milieu réactionnel tout le long de la réaction. Pour éviter une évaporation indésirable des solvants sous l'effet de la température et l'introduction d'impuretés dans le milieu, du papier aluminium recouvre le bécher.

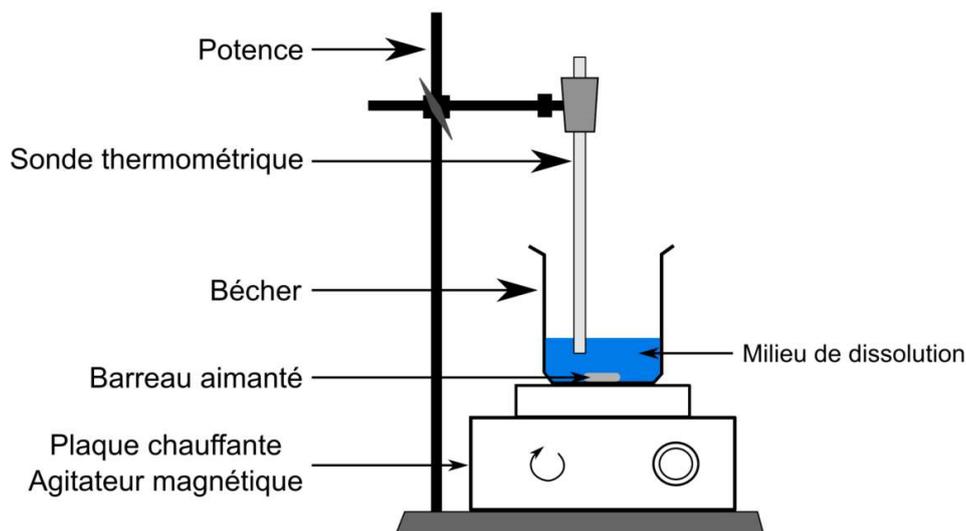


Figure V.1 Schéma du montage au laboratoire pour la mise en solution du PLA.

Après dissolution, le milieu est filtré sur un dispositif de type Büchner présenté Figure V.2. L'entonnoir est équipé d'un filtre en PolyEthylène haute densité (PEHD) sur lequel on dépose un papier filtre. Le filtre en PEHD permet d'éviter toute déchirure à la surface du papier filtre. Nous avons considéré deux porosités de papier filtre : filtration moyenne (rétention 7-10  $\mu\text{m}$ ) et filtration lente (rétention 3-5  $\mu\text{m}$ ). Une pompe à vide permet de créer une aspiration pour améliorer l'efficacité de la filtration.

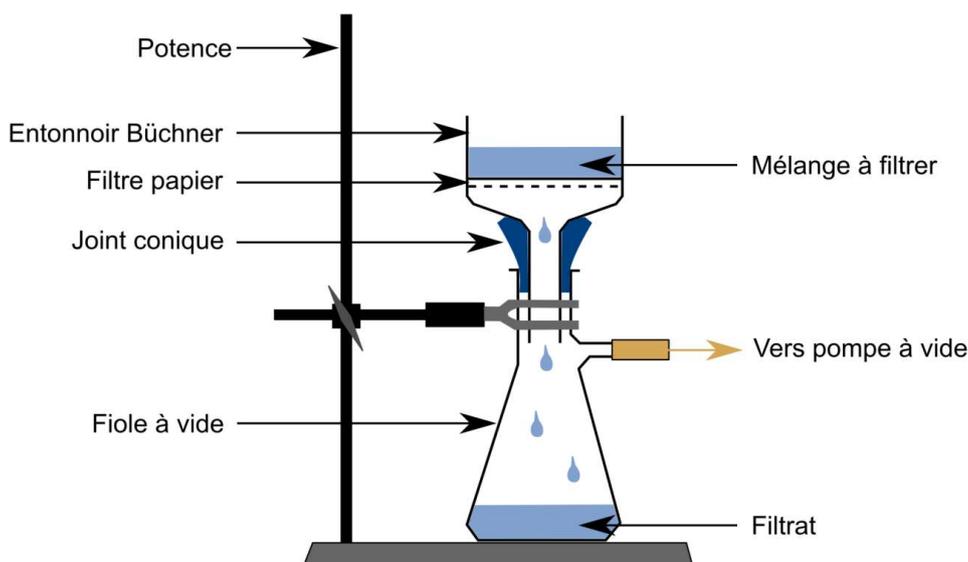
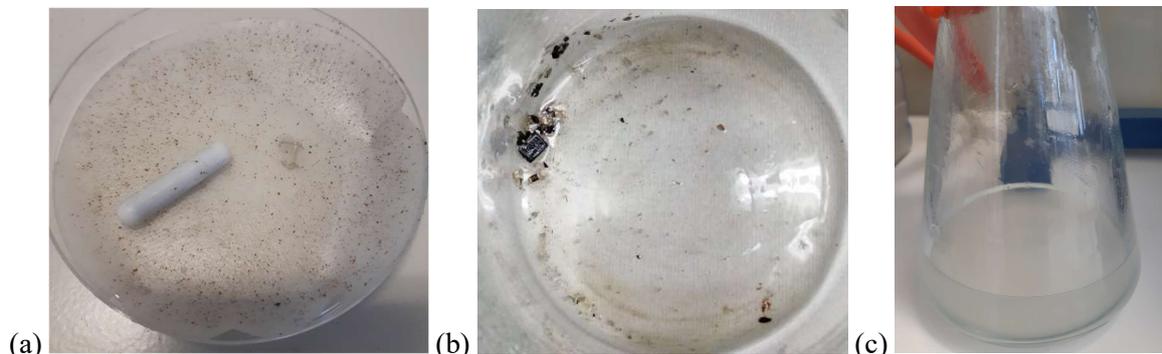


Figure V.2 Schéma du montage au laboratoire pour la filtration de type Büchner.

## 2. Equipements de laboratoire

Après la filtration, les particules solides sont récupérées sur le filtre de l'entonnoir et le filtrat se trouve dans la fiole à vide. Les particules solides sont notamment les particules d'argent et les CMS, ou ce qu'il en reste. Des résultats préliminaires sont présentés à la Figure V.3.



**Figure V.3** Résultats préliminaires : (a) Particules d'argent récupérées sur le filtre de l'entonnoir, (b) CMS et particules d'argent restantes au fond du bécher de dissolution et (c) filtrat (PLA dissous dans L'Et).

Quant au filtrat, il comprend le solvant de dissolution et le PLA en solution, que nous souhaitons séparer pour pouvoir ensuite les analyser. En effet, il est important de vérifier que le PLA ne réagit pas avec son solvant de dissolution et ne forme pas de produits secondaires non souhaités.

Deux méthodes sont possibles pour récupérer le polymère :

- Avec une étuve sous vide, le solvant est évaporé et seul le polymère solide reste. Néanmoins, l'inconvénient majeur de cette méthode est l'impossibilité de récupérer le solvant pour l'analyser ;
- A l'aide d'un évaporateur rotatif. Cet équipement sert à séparer le ou les produits contenus dans un ou plusieurs solvants par un processus d'évaporation à chaud/condensation à froid, grâce à leur différence de températures d'ébullition  $T_{éb}$ . La rotation du ballon contenant l'échantillon permet d'agrandir la zone de contact, de chauffer rapidement et de façon homogène le mélange, et facilite ainsi l'évaporation. Le solvant à analyser est récupéré dans le ballon sous le réfrigérant. La Figure V.4 présente l'évaporateur rotatif utilisé au laboratoire pour nos échantillons.



**Figure V.4** Evaporateur rotatif utilisé pour la séparation polymère/solvant au laboratoire.

## Chapitre V. DECONSTRUCTION PAR DISSOLUTION DU PLA

Avec cet appareil, nous pouvons contrôler quatre paramètres pour adapter l'évaporation à la  $T_{\text{éb}}$  :

- La température du liquide de refroidissement dans la colonne de condensation des vapeurs,  $T_{\text{refr}}$  ;
- La pression. Le système est couplé à une pompe à vide qui permet de régler la pression dans l'appareil ;
- La vitesse de rotation du ballon contenant l'échantillon au-dessus du bain ;
- La température du bain  $T_{\text{bain}}$  d'eau ou d'huile. Nous ne souhaitons pas monter au-dessus de  $80^{\circ}\text{C}$ , l'eau déionisée a donc été choisie pour remplir le bain.

Nous allons ainsi pouvoir éliminer de manière contrôlée et efficace les solvants dans les échantillons par évaporation. De plus, le solvant est recondensé et récupéré dans un second ballon sous la colonne de condensation. Les échantillons obtenus, d'un côté de la poudre solide et de l'autre un mélange liquide, ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyse.

### 3. Préparation des échantillons et paramètres d'analyse

Plusieurs méthodes d'analyse sont considérées pour les échantillons obtenus après dissolution sélective et déconstruction : la résonance magnétique nucléaire (RMN) pour vérifier la nature chimique des poudres de polymère dissous, la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour déterminer les masses molaires des différents échantillons, et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) pour identifier si des impuretés ou produits secondaires sont présents dans le solvant récupéré après dissolution. L'Annexe 10 présente les principes de fonctionnement des appareils d'analyses RMN, SEC et GC.

#### a. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Nous avons utilisé la RMN afin de vérifier la composition chimique des échantillons poudres obtenus suite à la dissolution puis la filtration. Ils ont été préparés sous sorbonne. Nous avons introduit environ 70 à 250 mg de chaque composé dans 1 mL de  $\text{CDCl}_3$  ( $d = 1,5$ ). Chaque échantillon est mis sous agitation 10 min à 1 heure pour s'assurer de la bonne dissolution du solide ou dilution du liquide dans le solvant. L'utilisation de solvants deutérés est obligatoire en RMN du proton pour que les signaux du solvant ne masquent pas, en partie ou totalement, les signaux du produit à analyser.

La RMN est une technique d'analyse non destructive et quantitative. Nous nous limiterons à l'étude des noyaux d'hydrogène  $^1\text{H}$  (RMN du proton) et de carbone  $^{13}\text{C}$ .

L'appareil principalement utilisé est un spectromètre Brüker AVANCE III opérant à 400 MHz pour  $^1\text{H}$  et 100,6 MHz pour  $^{13}\text{C}$ . Il est équipé d'une sonde large bande BBFO ainsi que d'un passeur BACS 60 positions. Les tubes d'analyse doivent avoir une hauteur maximale de 24 cm pour 5 mm de largeur.

Le second appareil est un spectromètre Brüker AVANCE II ASCEND opérant à 400 MHz et équipé d'une tête de mesure sélective au carbone (SEX  $^{13}\text{C}$  10 mm) ainsi que d'un passeur SampleCase 24 positions. Les tubes d'analyse doivent avoir une hauteur maximale de 22,5 cm pour 10 mm de largeur.

Les spectres RMN obtenus ont été traités avec le logiciel TopSpin de Brüker.

#### b. Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

L'utilisation de la SEC a pour but de vérifier l'impact de la dissolution sélective sur l'évolution des masses molaires des échantillons de PLA initialement introduits. Les échantillons sont solides et sont préparés sous sorbonne. Pour nos analyses, l'éluant est le chloroforme. Pour obtenir une concentration relativement homogène de nos échantillons, nous avons considéré 3 mg de PLA pour 1 mL de chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ). Le solide est très précisément pesé avec une balance de précision à 0,001 mg près. Le solide dans le solvant est mis sous agitation à température ambiante pendant toute une nuit pour s'assurer de la bonne dissolution de l'échantillon. A l'aide d'une seringue, quelques mL de l'échantillon ont été prélevés et filtrés lors de l'introduction dans la fiole

d'analyse, pour éviter l'introduction dans la colonne capillaire de particules non dissoutes qui risqueraient de la boucher.

L'appareillage est une chaîne de chromatographie par exclusion stérique comprenant une pompe Shimadzu LC 20AD, un four Shimadzu CTO 20A (température des colonnes fixée à 30°C), un injecteur automatique Perkin Elmer Series 200, une pré colonne PLgel 5 µm Guard 50 x 7,5 mm (Agilent), et trois colonnes PLgel 5 µm Mixed-C 300 x 7,5 mm (Agilent). Ce dispositif est couplé avec quatre détecteurs :

- Détecteur par diffusion de la lumière (Wyatt TREOS 3 angles) (three-angle laser light scattering, LS)
- Détecteur UV (Shimadzu SPD 20A opérant à 280 nm)
- Détecteur réfractométrique (RI Shimadzu RID 10A) (differential refractive index dRI)
- Détecteur viscosimétrique (ViscoStar II Wyatt)

Les deux détecteurs d'intérêt pour nos analyses sont le détecteur réfractométrique pour connaître la concentration des échantillons, et le détecteur par détection de la lumière pour déterminer les masses moléculaires exactes. Les données ont été traitées avec le logiciel Astra 6 (Wyatt). Cette analyse a une limite de détection autour de 2000 g/mol.

Un dernier facteur d'importance est l'incrément d'indice de réfraction  $dn/dc$ .<sup>26</sup> Ce paramètre permet de traduire les informations en sortie du détecteur réfractométrique RI en une concentration exacte de l'échantillon en polymère. Cette valeur est unique pour chaque mélange échantillon-éluant car il représente la différence d'indice de réfraction entre l'échantillon et l'éluant. Si l'échantillon et l'éluant ont exactement le même indice de réfraction, alors  $dn/dc$  vaut 0. Ainsi, si la valeur du  $dn/dc$  est connue, un échantillon de concentration inconnue peut être analysé et la courbe de signal du dRI peut être utilisée pour déterminer la concentration. Cette dernière est ensuite appliquée dans les équations des autres détecteurs rendant possible la détermination des masses moléculaires de l'échantillon inconnu. Pour le couple PLA – chloroforme,  $dn/dc$  est connu et vaut 0,023 mL/g.

c. *Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS)*

La méthode d'analyse GC-MS est qualitative, c'est-à-dire qu'elle permet d'identifier les molécules chimiques pour chaque temps de rétention. Nous avons utilisé cette méthode afin de déterminer les temps de rétention de solvants de dissolution et afin de s'assurer qu'aucune impureté (produit secondaire) ne s'est formé au cours de la dissolution du PLA dans les divers solvants.

L'éluant en GC-MS est le dichlorométhane. Divers échantillons liquides et solides sont préparés sous sorbonne. Les échantillons pouvant contenir des particules solides sont dissous par agitation manuel puis à l'aide d'une seringue, quelques mL de l'échantillon ont été prélevés et filtrés (filtre PTFE 0,45 µm) pour éliminer toutes les particules solides non dissoutes qui pourraient boucher la colonne capillaire. On prélève ensuite à l'aide d'une micro-seringue entre 0,2 et 1 µL d'échantillon, que l'on injecte dans la colonne pour analyse. Les échantillons liquides ont été initialement dilués dans le dichlorométhane mais en raison de chevauchements de pics entre l'éluant et nos solvants après les premiers essais, ils ont ensuite été injectés purs dans l'appareil.

L'appareil utilisé pour la GC-MS est un chromatographe Agilent 6890 couplée à un spectromètre de masse 5973 Network. Il est équipé d'un injecteur fonctionnant en mode split (ratio 13/1). Le gaz vecteur est l'hydrogène à un débit de 1 mL/min. La colonne utilisée est une colonne capillaire HP-5 MS apolaire de 20 mètres de longueur et de 0,18 mm de diamètre interne. La phase stationnaire contenant 5% phényl-diméthylpolysiloxane a une épaisseur de 0,18 µm. Le spectromètre de masse possède un mode d'ionisation par impact électronique (EI) pour une gamme de masse de 10 à 700 m/z.

<sup>26</sup> Cet incrément caractérise la variation de l'indice de réfraction  $n$  à la concentration  $c$ . Il est connu de la littérature pour de nombreux polymères et peut également se mesurer selon l'éluant choisi.  $dn/dc$  du PLA dans le chloroforme [217].

### III. Résultats expérimentaux

Le travail expérimental a été divisé en trois grandes étapes :

- La détermination du rapport massique optimal de dissolution du PLA dans le solvant. En effet, la dissolution du polymère dans un solvant conduit à la formation d'un milieu plus ou moins visqueux. Un compromis a donc été recherché de manière à pouvoir filtrer convenablement le milieu sur Büchner. Cela a permis de définir un rapport massique optimal PLA:solvant ;
- L'étude comparative de la dissolution du PLA dans divers solvants pour le rapport optimal. Tous les produits solides et liquides obtenus aux différentes étapes ont été analysés ;
- La sélection finale d'un solvant pour dissoudre le PLA et envisager le recyclage du polymère.

#### 1. Détermination du rapport massique optimal PLA:solvant

Au cours de la dissolution du PLA, nous avons constaté une augmentation de la viscosité du milieu. Nous nous sommes donc intéressés à différents rapports massiques PLA:solvant afin de limiter cette augmentation de viscosité de la solution et pour favoriser l'étape de filtration. A l'aide du lactate d'éthyle, soit pour PLA:LEt, les rapports massiques testés sont 1:1, 1:5, 1:8 et 1:10. Le Tableau V.3 récapitule les observations après dissolution et après filtration pour chaque rapport massique étudié. Les rapports massiques 1:1 et 1:5 ne sont pas intéressants car le milieu est trop visqueux et ne permet donc pas la filtration, le circuit électronique et le polymère ne pourront donc pas être séparés. Le rapport massique 1:8 n'est envisageable que si nous filtrons avec un papier à rétention moyenne. Sachant que la taille des particules d'argent dans l'encre est plutôt de l'ordre de 2 à 5 µm de diamètre, il faut pouvoir filtrer avec une rétention fine. Seul le rapport massique 1:10 a permis de filtrer et de séparer convenablement le polymère de l'électronique.

**Tableau V.3** Etude de plusieurs rapports massiques PLA:LEt par observation du milieu après dissolution et après filtration.

| Rapport massique PLA:LEt | Observations après dissolution  | Observations après filtration  |
|--------------------------|---|--|
| 1:1                      | Milieu très visqueux, solution opaque proche de la couleur des granulés de polymères.   | La filtration est impossible avec les papiers filtres fin et moyen. La viscosité du milieu conduit à un bouchage des pores de filtration.  |
| 1:5                      | Milieu moyennement visqueux, assez compact. Le milieu s'est opacifié.   | Tout comme pour le rapport 1:1, la filtration est impossible car les pores se bouchent.  |
| 1:8                      | Milieux moins visqueux, consistance du miel liquide.<br>La solution prend la teinte des granulés mais reste translucide.        | La filtration est réalisable avec un papier filtre à rétention moyenne mais le processus est très lent. La filtration ne fonctionne pas pour un papier filtre à rétention plus fine. |
| 1:10                     | Milieu relativement liquide.<br>Il change de couleur (de transparent à translucide) pour prendre la teinte des granulés de PLA. | La filtration est réalisable avec les deux types de papiers filtres à disposition (rétention moyenne et rétention lente).  |

Ainsi, le rapport massique optimal pour permettre une bonne filtration du milieu a été fixé à 1:10 dans le cas du lactate d'éthyle comme solvant. L'étude a été réalisée de la même manière avec des rapports massiques 1:5 et 1:10 pour trois autres solvants (éthylène glycol diacétate, acétate d'éthyle et 2-Ethylhexyl L-lactate). Les observations sont identiques à l'étude avec le LEt. Le rapport massique 1:10 a donc été utilisé pour tous les solvants de l'étude comparative.

## 2. Dissolution sélective de la matrice PLA

Une étude comparative a été réalisée dans un premier temps sur cinq solvants appartenant à différentes familles chimiques. Les dissolutions pour chaque solvant ont été effectuées à 110°C avec une agitation magnétique à 200 rpm et avec un rapport massique PLA:solvant de 1:10. Le Tableau V.4 résume les paramètres, les résultats et les observations pour chaque solvant utilisé. Le glycérol est immédiatement écarté de la suite de l'étude car il ne permet pas de dissoudre le PLA, même après 24h à 110°C. Tenter de dissoudre le polymère dans ce solvant à plus haute température et/ou pendant un temps plus long ne serait pas non plus pertinent pour un procédé respectueux de l'environnement. Parmi les quatre solvants restants, la dissolution totale du PLA est lente dans le solvant EHL (380 minutes). L'acétate d'éthyle, le lactate d'éthyle et l'éthylène glycol diacétate permettent des temps de dissolution plus courts. De plus, la dissolution dans l'acétate d'éthyle est réalisée à plus basse température (70°C) afin de ne pas dépasser la  $T_{eb}$  du solvant. Nous avons également constaté qu'une augmentation du rapport massique PLA:solvant de 1:1 à 1:10 a grandement amélioré la cinétique de dissolution du PLA dans le lactate d'éthyle. Ainsi, le rapport massique 1:10 est également avantageux si une cinétique de dissolution plus rapide est recherchée.

**Tableau V.4** Résultats de la dissolution du PLA dans cinq solvants chimiques.

| Paramètres dissolution        | 110°C - 200 rpm<br>PLA:solvant = 1:10 en masse                              |   |  |   |   |
|-------------------------------|---|---|--|---|---|
|                               | Lactate d'éthyle  | Glycérol  | Ethylène Glycol diacétate  | Acétate d'éthyle                                  | 2-Ethylhexyl L-lactate  |
| <b>Solvant</b>                | Lactate d'éthyle  | Glycérol  | Ethylène Glycol diacétate  | Acétate d'éthyle                                  | 2-Ethylhexyl L-lactate  |
| <b>Dissolution du PLA</b>     | Oui   | Non   | Oui  | Oui à 70°C  | Oui   |
| <b>Temps de dissolution</b>   | 80 min <sup>27</sup>  | 24h   | 60 min   | 60 à 80 minutes (95%);<br>320 min au total        | 380 min<br>(Formation dépôt solide en surface →<br>cause : agitation ?) |
| <b>A température ambiante</b> | Reprise en masse et milieu hétérogène (solide-gel avec solvant surnageant). | Le PLA coule au repos et flotte sous agitation. | Reprise en masse et milieu assez homogène (peu de solvant surnageant). | Reprise en masse et milieu liquide bien homogène. | Faible reprise en masse et milieu homogène (pas de surnageant).         |

Après la dissolution de la structure PLA, il est nécessaire de s'intéresser à la séparation physique de l'électronique (matériaux métalliques) et du polymère. Une filtration de type Büchner a été réalisée. Toutes les particules métalliques et les composants électroniques ont été récupérés sur le papier filtre et dans le fond du bécher, tandis que le polymère dissous se retrouve dans le filtrat (étude complétée dans la partie IV de ce chapitre avec une preuve de concept). La dissolution se faisant à chaud, la filtration a aussi été réalisée à chaud. Pour éviter une reprise en masse du mélange dans l'entonnoir pendant la filtration, l'entonnoir Büchner a été placé pendant 10 min à l'étuve à 90°C. Le filtrat obtenu est constitué d'une partie liquide et d'une partie solide, il a donc été récupéré pour tenter de séparer le liquide du solide.

Le filtrat a ensuite été placé à l'évaporateur rotatif. Le Tableau V.5 présente les paramètres pour chaque séparation avec l'évaporateur rotatif. L'évaporation du solvant EHL ne s'est pas produite, même dans les conditions les plus extrêmes (pression la plus faible,  $T_{bain}$  la plus élevée et rotation la plus rapide) : la température d'ébullition  $T_{eb}$  du solvant est trop élevée. Un bain d'huile serait nécessaire pour pouvoir augmenter  $T_{bain}$  mais le

<sup>27</sup> Le temps de dissolution du PLA dans le LEt est de 240 min pour un rapport massique de 1:1.

## Chapitre V. DECONSTRUCTION PAR DISSOLUTION DU PLA

procédé deviendrait alors beaucoup plus énergivore. Dans ces conditions extrêmes, nous sommes parvenus à évaporer l'EGd dont la température d'ébullition est à 186°C. Cette opération est lente, en moyenne 105 min, mais avec une bonne séparation du solvant et du solide, qui est une poudre blanche. Une très bonne séparation du solvant et du solide est également réalisée avec LEt et AcE, sachant que les conditions les plus douces ont été appliquées pour l'acétate d'éthyle. Ces résultats sont cohérents avec les températures d'ébullition de chaque solvant et donc leur capacité à s'évaporer.

**Tableau V.5** Résultats de la séparation du liquide et du solide dans le filtrat par évaporation à l'évaporateur rotatif.

| Solvant dissolution                   | LEt   | EGd   | AcE   | EHL  |
|---------------------------------------|---|---|---|--|
| <b>Paramètres évaporateur rotatif</b> | T <sub>refr</sub> = 10°C<br>P = 10 mbar<br>Rotation = 110 rpm<br>T <sub>bain</sub> = 65°C | T <sub>refr</sub> = 15°C<br>P = 3 mbar<br>Rotation = 80 rpm<br>T <sub>bain</sub> = 80°C               | T <sub>refr</sub> = 10°C<br>P = 200 mbar<br>Rotation = 50 rpm<br>T <sub>bain</sub> = 45°C | T <sub>refr</sub> = 15°C<br>P = 3 mbar<br>Rotation = 130 rpm<br>T <sub>bain</sub> = 80°C |
| <b>Commentaires</b>                   | Bonne séparation du solide et du solvant.<br>Temps : 60 min<br>Solide = poudre blanche    | Bonne séparation solide-solvant mais évaporation lente.<br>Temps : 105 min<br>Solide = poudre blanche | Bonne séparation du solide et du solvant.<br>Temps : 30 min<br>Solide = poudre blanche    | Le solvant ne s'évapore pas : T <sub>éb</sub> trop élevée (243°C)                        |

Enfin, les parties solide et liquide récupérées ont été analysées par RMN et GC-MS pour déterminer leur composition chimique et leur pureté. En effet, si les parties liquides (solvant de dissolution) sont suffisamment pures, nous envisageons de les récupérer pour les réutiliser en boucle fermée dans le procédé de démantèlement des dispositifs IME en PLA. La SEC permet de vérifier si la dissolution a un impact sur les masses molaires du polymère initialement introduit.

### 3. Analyses du filtrat

Pour chaque filtrat, un échantillon liquide et un échantillon solide sont préparés. Les liquides sont les solvants qui seront comparés à une référence commerciale et la littérature (base de données SDBS pour les composés organiques). Les solides sont des poudres, nous avons pLEt, pEGd, pAcE et un gel-liquide gEHL. Les échantillons solides de référence sont les granulés de PLA1 et PLA2 commerciaux.

#### a. La RMN

La Figure V.5 présente les spectres en RMN <sup>1</sup>H pour les deux grades de PLA utilisés dans les dispositifs IME avec l'identification des pics caractéristiques sur la molécule. Nous avons observé deux pics caractéristiques :

- Un doublet à 1,59 ppm correspondant au groupe méthyle -CH<sub>3</sub> ;
- Un quadruplet à 5,18 ppm correspondant au -CH- dans la chaîne principale.

Les spectres RMN <sup>13</sup>C ont également été réalisés mais ne sont pas présentés en détail dans ce manuscrit. Il n'apporte pas d'informations supplémentaires par rapport aux spectres <sup>1</sup>H.

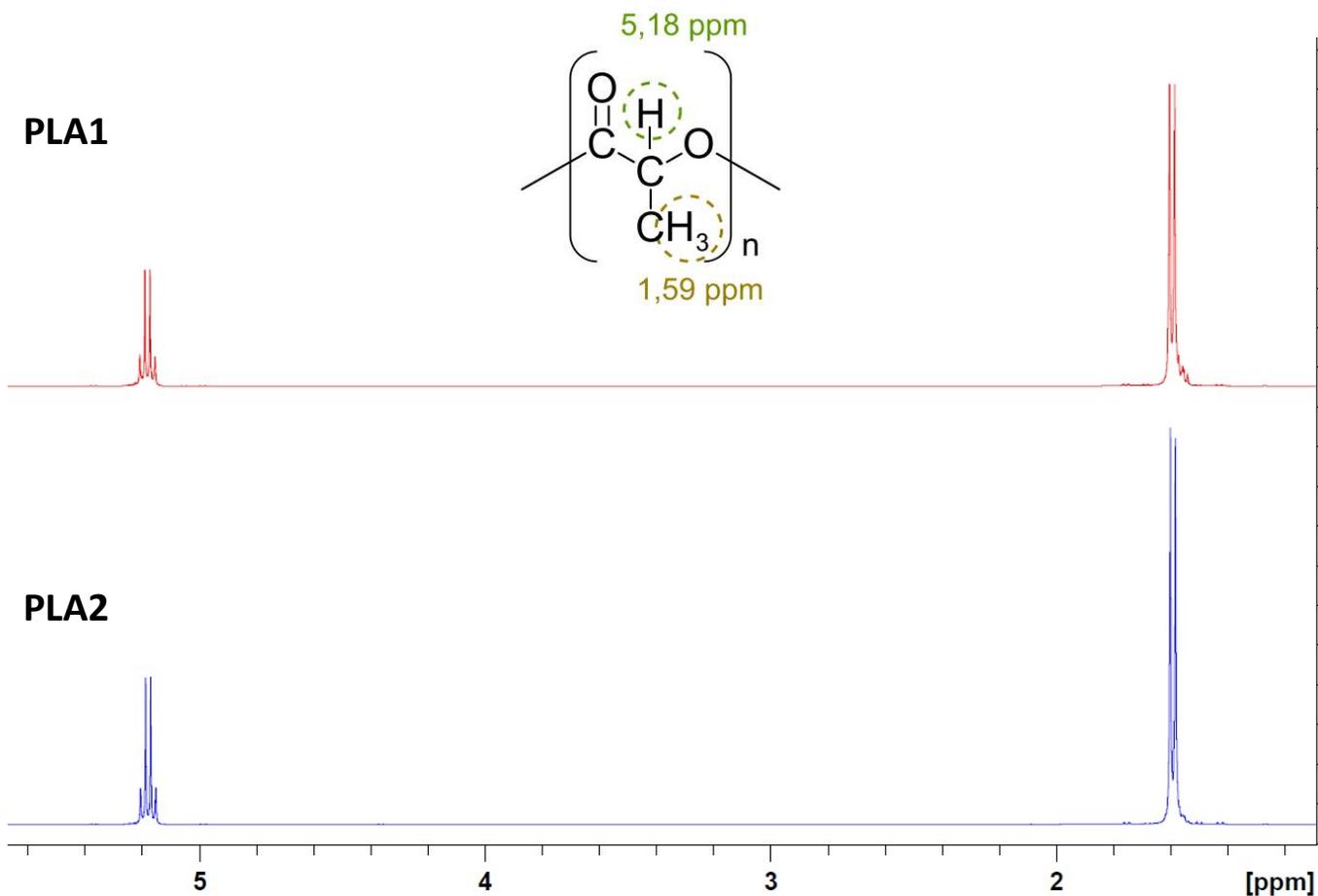
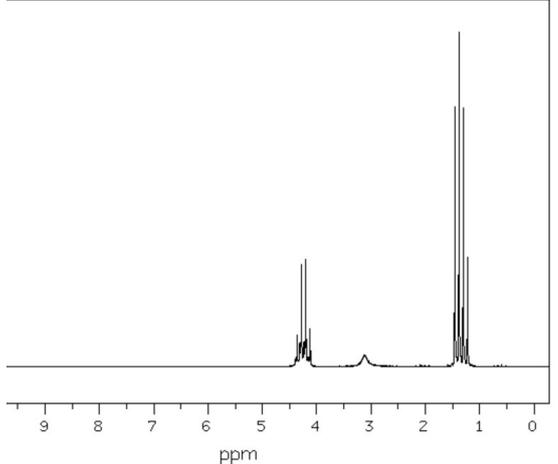
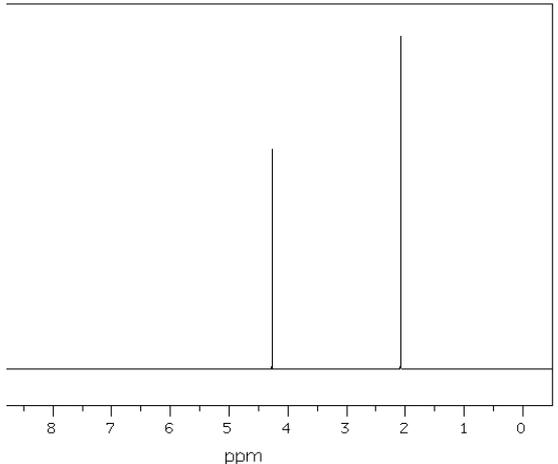
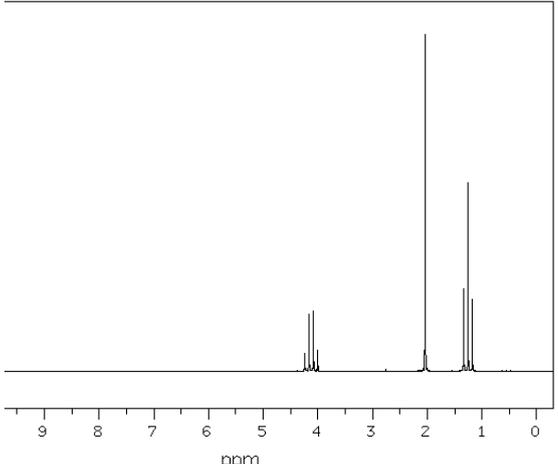


Figure V.5 Spectres RMN <sup>1</sup>H des granulés de PLA1 et de PLA2.

Ces deux pics caractéristiques seront donc recherchés dans la suite pour s’assurer que le solide poudreux récupéré est bien du PLA et qu’aucun produit secondaire n’est formé au cours de la dissolution du PLA dans les divers solvants.

Dans la littérature, il est possible de trouver les spectres RMN <sup>1</sup>H pour nos divers solvants communs, le lactate d’éthyle, l’éthylène glycol diacétate et l’acétate d’éthyle. Le Tableau V.6 présente les pics caractéristiques connus de la littérature pour chaque solvant.

**Tableau V.6** Spectres RMN <sup>1</sup>H et pics caractéristiques pour les trois solvants commerciaux courants (LEt, EGd et AcE). Ces données sont issues de la base de données SDBS pour les composés organiques.

| <p><b>LEt</b></p> |    | $  \begin{array}{ccccccc}  & & & \text{O} & & & \\  & & &    & & & \\  \text{(D)} & \text{(A)} & & & & \text{(B)} & \text{(E)} \\  \text{CH}_3 & -\text{CH} & - & \text{C} & - & \text{O} & -\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\  &   & & & & & \\  & \text{OH} & \text{(C)} & & & &   \end{array}  $ <table border="1"> <thead> <tr> <th>Assign.</th> <th>Shift(ppm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>4.27</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>4.236</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>3.1</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>1.416</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>1.328</td> </tr> </tbody> </table> | Assign.   | Shift(ppm) | A  | 4.27  | B     | 4.236 | C    | 3.1   | D | 1.416 | E | 1.328 |
|-------------------|---|--|-----------|------------|----|-------|-------|-------|------|-------|---|-------|---|-------|
| Assign.           | Shift(ppm)  |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| A                 | 4.27  |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| B                 | 4.236   |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| C                 | 3.1   |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| D                 | 1.416   |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| E                 | 1.328   |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| <p><b>EGd</b></p> |   | $  \begin{array}{ccccccc}  & & & \text{O} & & & \text{O} \\  & & &    & & &    \\  \text{(B)} & \text{H}_3\text{C} & - & \text{C} & - & \text{O} & -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 & \text{(B)} \\  & & & & & & & \\  & & & & & & \text{(A)} & \text{(A)}  \end{array}  $ <table border="1"> <thead> <tr> <th>Parameter</th> <th>ppm</th> <th>Hz</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>D(A)</td> <td>4.273</td> <td></td> </tr> <tr> <td>D(B)</td> <td>2.087</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>  | Parameter | ppm        | Hz | D(A)  | 4.273 |       | D(B) | 2.087 |   |       |   |       |
| Parameter         | ppm   | Hz   |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| D(A)              | 4.273   |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| D(B)              | 2.087   |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| <p><b>AcE</b></p> |  | $  \begin{array}{ccccccc}  & & & \text{O} & & & \\  & & &    & & & \\  \text{CH}_3 & - & \text{C} & - & \text{O} & - & \text{CH}_2-\text{CH}_3 \\  \text{(B)} & & & & & & \text{(A)} & \text{(C)}  \end{array}  $ <table border="1"> <thead> <tr> <th>Assign.</th> <th>Shift(ppm)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>4.119</td> </tr> <tr> <td>B</td> <td>2.038</td> </tr> <tr> <td>C</td> <td>1.260</td> </tr> </tbody> </table>   | Assign.   | Shift(ppm) | A  | 4.119 | B     | 2.038 | C    | 1.260 |   |       |   |       |
| Assign.           | Shift(ppm)  |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| A                 | 4.119   |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| B                 | 2.038   |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |
| C                 | 1.260   |  |           |            |    |       |       |       |      |       |   |       |   |       |

Seul le spectre pour le 2-éthylhexyle L-lactate n'existe pas dans la littérature car il s'agit d'un « nouveau solvant vert » produit par la société Corbion. Nous avons donc identifié les pics caractéristiques à partir du spectre RMN <sup>1</sup>H obtenu avec le solvant commercial pur. La Figure V.6 représente le spectre RMN <sup>1</sup>H du solvant EHL avec notre identification des pics pour chaque proton de la molécule. Le spectre RMN <sup>13</sup>C du solvant EHL est présenté en Annexe 11.

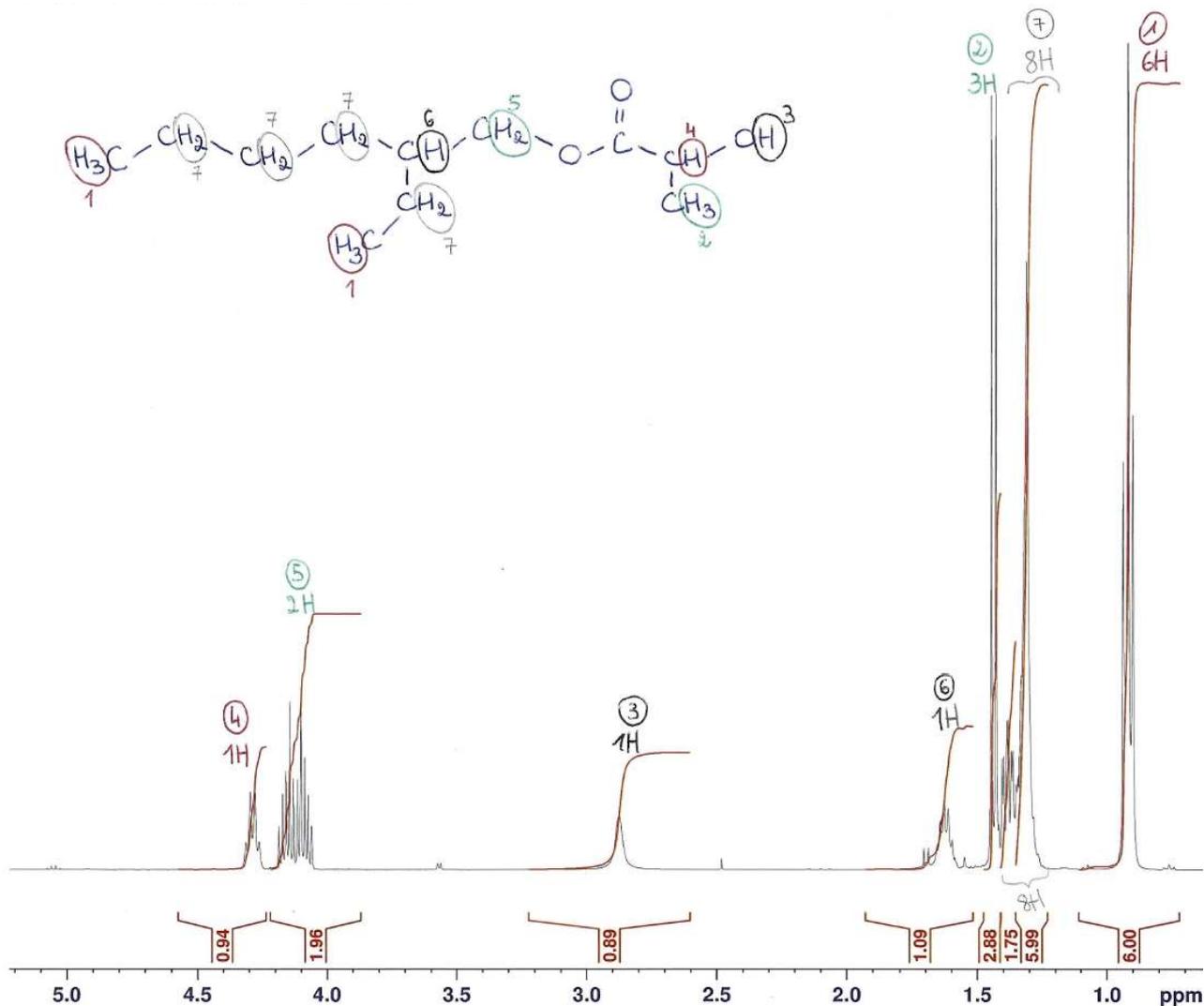


Figure V.6 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du 2-éthylhexyle L-lactate.

Ces quatre spectres RMN  $^1\text{H}$  permettent d'identifier la présence de traces de solvants dans le solide récupéré (poudre de couleur blanche). Ainsi, la Figure V.7 présente une juxtaposition des spectres RMN  $^1\text{H}$  pour les quatre produits solides. Nous retrouvons les deux pics caractéristiques pour la molécule de PLA, avec la même multiplicité et les mêmes déplacements chimiques (ppm). De plus, tous les pics supplémentaires se superposent parfaitement avec les spectres  $^1\text{H}$  pour chaque solvant.

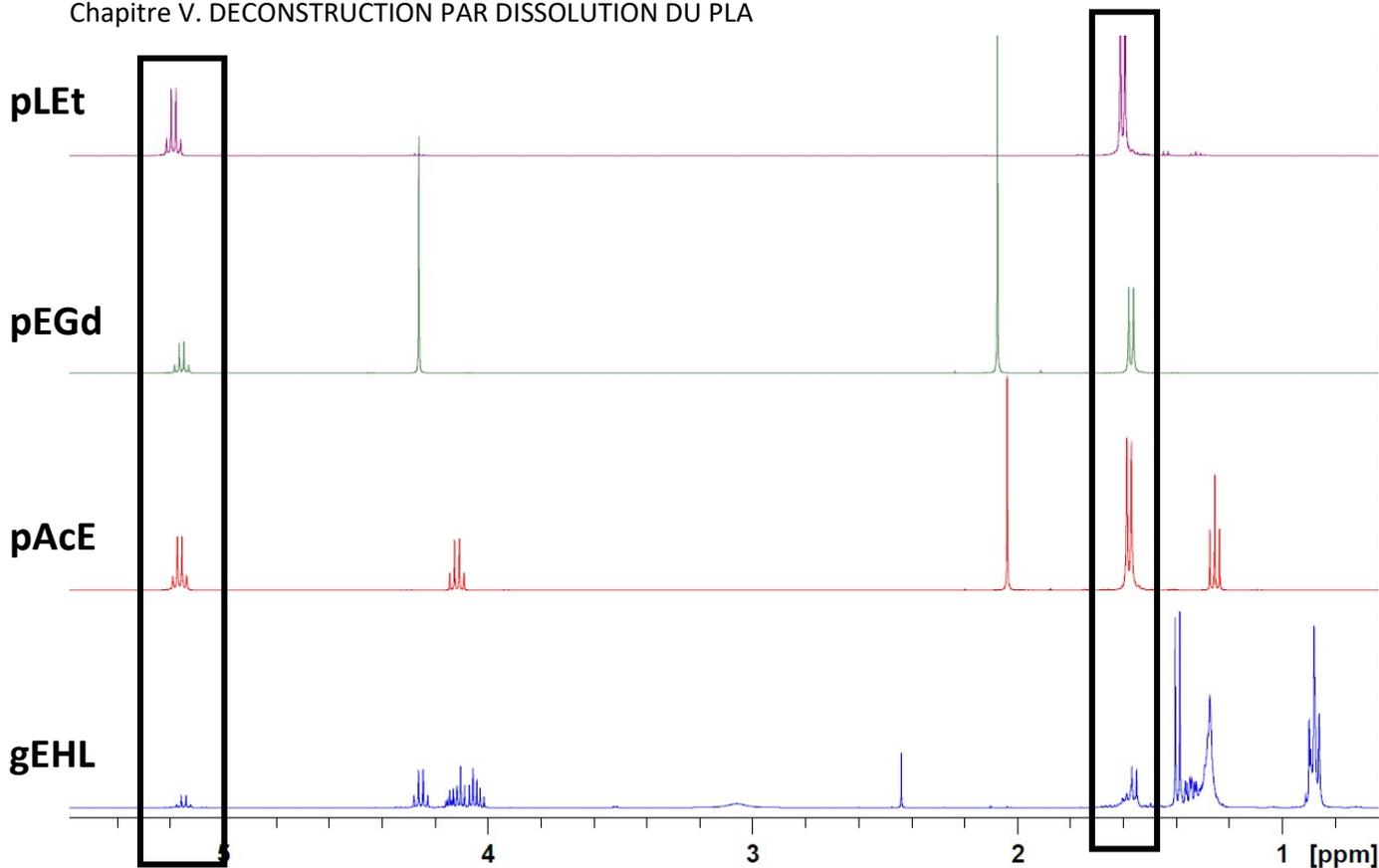


Figure V.7 Spectres RMN  $^1\text{H}$  des poudres et du gel-solide obtenus après passage du filtrat à l'évaporateur rotatif.

Toutes les poudres récupérées après dissolution et évaporation sont donc bien toujours du PLA avec des traces restantes de solvants de dissolution pour chaque échantillon. Les pics correspondent avec leur spectre de la littérature. Dans le cas de gEHL, une anomalie sous forme d'un singulet est détectée à 2,44 ppm. Nous avons émis l'hypothèse qu'une impureté ou un produit secondaire est présent dans le milieu de dissolution, ce qui peut expliquer la présence de ce pic en RMN  $^1\text{H}$ . On le retrouve d'ailleurs avec une intensité beaucoup plus faible sur le spectre Figure V.6.

Des analyses complémentaires en SEC et GC-MS sont ensuite réalisées sur les poudres et les solvants.

b. La SEC

Grâce à cette méthode d'analyse, après dissolution, nous obtenons les masses molaires exactes pour chaque poudre et nous pouvons comparer avec les masses molaires des granulés vierges, des films extrudés, des pièces injectées et IME en PLA. Les Tableaux V.7 listent les masses molaires  $M_n$  et  $M_w$  sachant que le pourcentage d'incertitudes sur les valeurs de masses molaires varie de 1% à 5% pour les échantillons du 1<sup>er</sup> tableau et de 4% à 10% pour les échantillons dans le 2<sup>nd</sup> tableau. La Figure V.8 illustre le système de références utilisées pour les noms des échantillons.

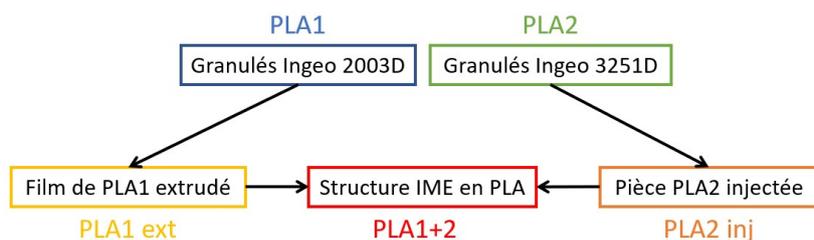


Figure V.8 Références pour chaque type d'échantillons analysés.

## Chapitre V. DECONSTRUCTION PAR DISSOLUTION DU PLA

Tout d'abord, les masses molaires  $M_n$  et  $M_w$  évoluent très peu au cours de l'extrusion (PLA1 vs. PLA1 ext) tandis que les diminutions de masses molaires sont plus importantes en injection (PLA2 vs. PLA2 inj). Alors que la dispersité diminue après extrusion, elle augmente après injection.

Ensuite, pour les poudres pLEt, pEGd et pAcE,  $M_n$  et  $M_w$  sont du même ordre de grandeur que leur référence associée (PLA2 inj ou PLA1+2). Nous pouvons donc conclure que la dissolution n'affecte pas les masses molaires de nos échantillons pour ces trois solvants. Les valeurs pourront ainsi servir de référence pour une comparaison lors du recyclage du PLA dans le Chapitre VI.

**Tableaux V.7** Résultats SEC pour les échantillons poudre comparés aux échantillons PLA non dissous.

|                             | PLA1           | PLA1 ext            | PLA2           | PLA2 inj               | pLEt          |
|-----------------------------|----------------|---------------------|----------------|------------------------|---------------|
| <i>Type</i>                 | <i>Granulé</i> | <i>Film extrudé</i> | <i>Granulé</i> | <i>Plaque injectée</i> | <i>Poudre</i> |
| <b>Mn (g/mol)</b>           | 75780          | 75900               | 45380          | 34230                  | 33720         |
| <b>Mw (g/mol)</b>           | 111600         | 105100              | 56160          | 48610                  | 44310         |
| $\bar{D} = \frac{M_w}{M_n}$ | 1,47           | 1,38                | 1,24           | 1,42                   | 1,31          |

|                             | PLA1+2 (IME)         | pEGd          | pAcE          | gEHL       |
|-----------------------------|----------------------|---------------|---------------|------------|
| <i>Type</i>                 | <i>Film surmoulé</i> | <i>Poudre</i> | <i>Poudre</i> | <i>Gel</i> |
| <b>Mn (g/mol)</b>           | 42540                | 42140         | 42760         | 29770      |
| <b>Mw (g/mol)</b>           | 57250                | 53350         | 58410         | 40380      |
| $\bar{D} = \frac{M_w}{M_n}$ | 1,35                 | 1,27          | 1,37          | 1,36       |

Pour l'échantillon gEHL, nous n'avons pas pu séparer la phase solvant (EHL) du solide (PLA) dissous car la température d'ébullition du EHL est trop importante (243°C) pour l'évaporateur rotatif. Nous avons donc analysé le gel obtenu contenant à la fois le PLA et une grande quantité de solvant. Cette analyse SEC montre que les masses molaires en nombre et en masse ont grandement diminué suite à cette dissolution. Nous pensons que l'interférence du solvant joue un rôle dans ces  $M_n$  et  $M_w$  plus faibles. Le solvant EHL a donc été écarté pour la suite de l'étude, sa  $T_{éb}$  étant de toute façon un problème récurrent pour la qualité des produits au cours du démantèlement et pour la réalisation des analyses.

### c. Analyses comparatives par GC-MS du solvant commercial et du solvant du filtrat

Après les deux premières séries d'analyses RMN et SEC, il reste trois solvants à analyser. Nous souhaitons déterminer par analyse GC-MS le niveau de pureté des solvants récupérés après l'évaporation et le comparer au solvant commercial. Pour ce faire, la GC-MS nous a permis de déterminer la composition des solvants commerciaux et de la comparer avec celles des solvants après séparation (indiqués avec la mention « évap » après leur nom dans la suite de cette partie), par superpositions de leurs chromatogrammes respectifs. L'identification pour chaque pic est réalisée grâce à la base de données de spectres de masse du logiciel.

#### - Le lactate d'éthyle (LEt)

Plusieurs pics sont observables sur le chromatogramme Figure V.9. Le pic principal situé entre 1,25 min et 1,4 min est celui de la molécule de lactate d'éthyle. Le pic du dichlorométhane ayant un temps de rétention de 0,7 min, il n'aura pas d'impact sur la sortie des autres composés de la colonne et le pic du LEt sera bien visible. Quand le lactate d'éthyle commercial est injecté pur, on constate une saturation de la colonne qui nous donne un pic très large pour le LEt, mais qui laisse aussi apparaître des petits pics de faible intensité autour du pic principal.

Chapitre V. DECONSTRUCTION PAR DISSOLUTION DU PLA

Ces derniers correspondent aux impuretés présentes en très faible quantité et l'analyse MS les identifie comme appartenant à la famille des esters d'éthyle (cf. Tableau V.8).

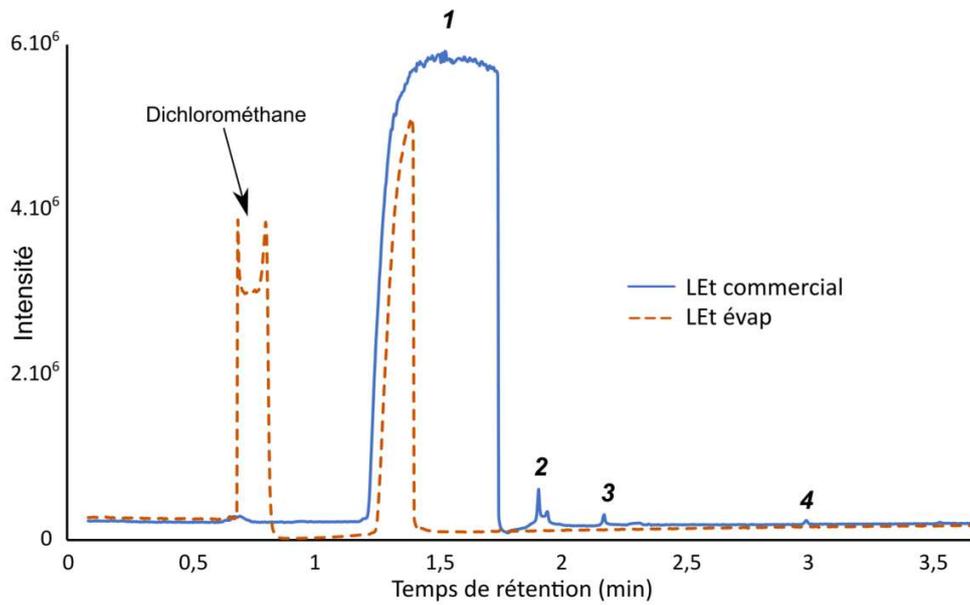
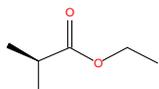
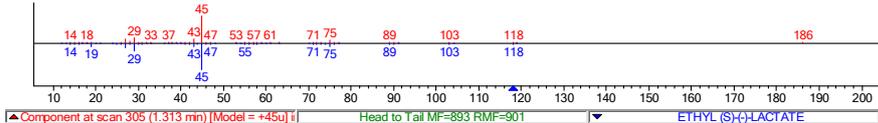


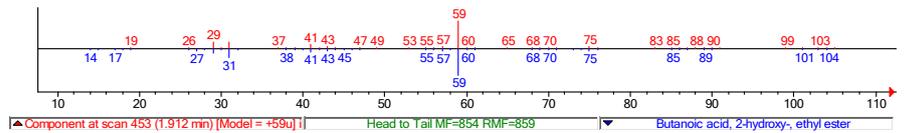
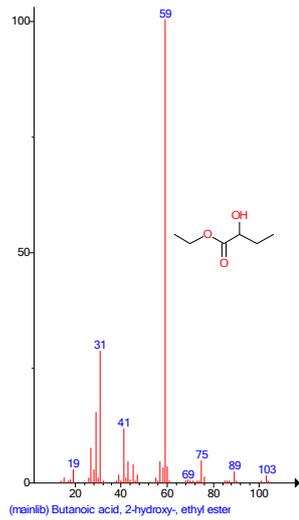
Figure V.9 Chromatogramme du lactate d'éthyle LEt récupéré à l'évaporateur rotatif comparé à la référence commerciale.

Tableau V.8 Identification par spectrométrie de masse (MS) des pics obtenus sur le chromatogramme pour le LEt.

| Pic | Tr (min) | Molécule identifiée  | Spectre de masse correspondant   |
|-----|----------|--|--|
| 1   | 1,3      | <br>(mainlib) ETHYL (S)-(+)-LACTATE | <br>Component at scan 305 (1.313 min) [Model = +45u] i Head to Tail MF=893 RMF=901 ETHYL (S)-(+)-LACTATE |

2

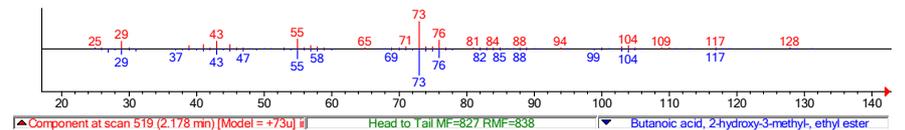
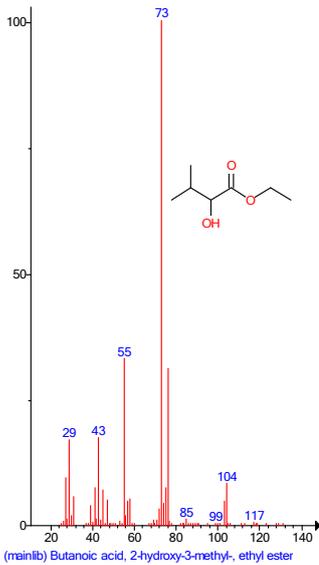
1,9



Ester d'éthyle

3

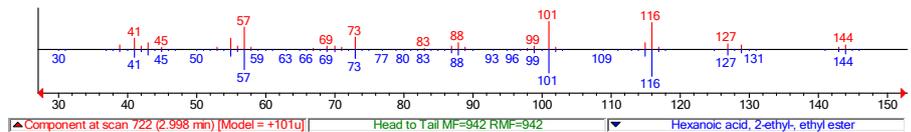
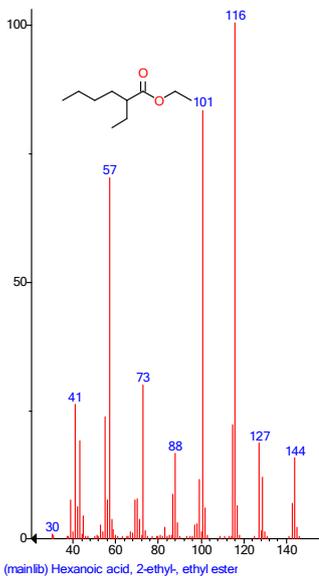
2,2



Ester d'éthyle

4

3,0



Ester d'éthyle

Quand notre échantillon LEt évap est mis en solution dans le dichlorométhane, seul le pic correspondant au LEt est présent. Du fait de la dilution, aucune impureté n'est visible, mais aucun autre composé n'est détecté. Nous pouvons donc considérer que notre solvant récupéré à l'évaporateur rotatif est le lactate d'éthyle avec une très bonne pureté.

Chapitre V. DECONSTRUCTION PAR DISSOLUTION DU PLA

- L'éthylène glycol diacétate (EGd)

Plusieurs pics sont observables sur le chromatogramme Figure V.10. Le pic principal situé entre 2,2 min et 3,6 min est celui de la molécule d'éthylène glycol diacétate. Pour le solvant commercial, nous supposons que des additifs peuvent être présents et sont représentés par les pics de faible intensité autour du pic central. Une saturation de la colonne est également observable pour nos deux échantillons mais nous n'avons pas réalisé de dilution dans ce cas pour éviter de masquer les possibles pics des traces détectées dans le solvant commercial.

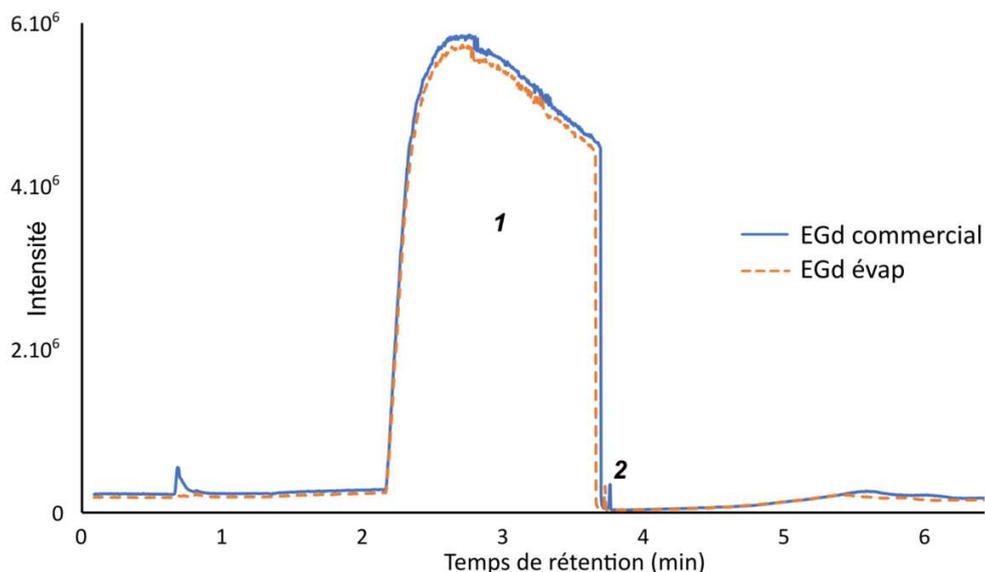
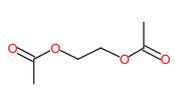
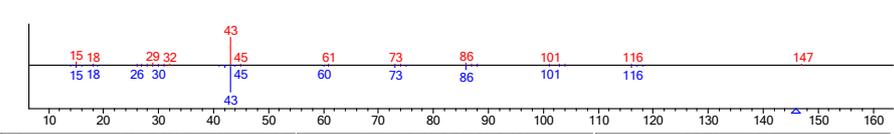


Figure V.10 Comparaison du chromatogramme de l'EGd récupéré à l'évaporateur rotatif avec celui de la référence commerciale.

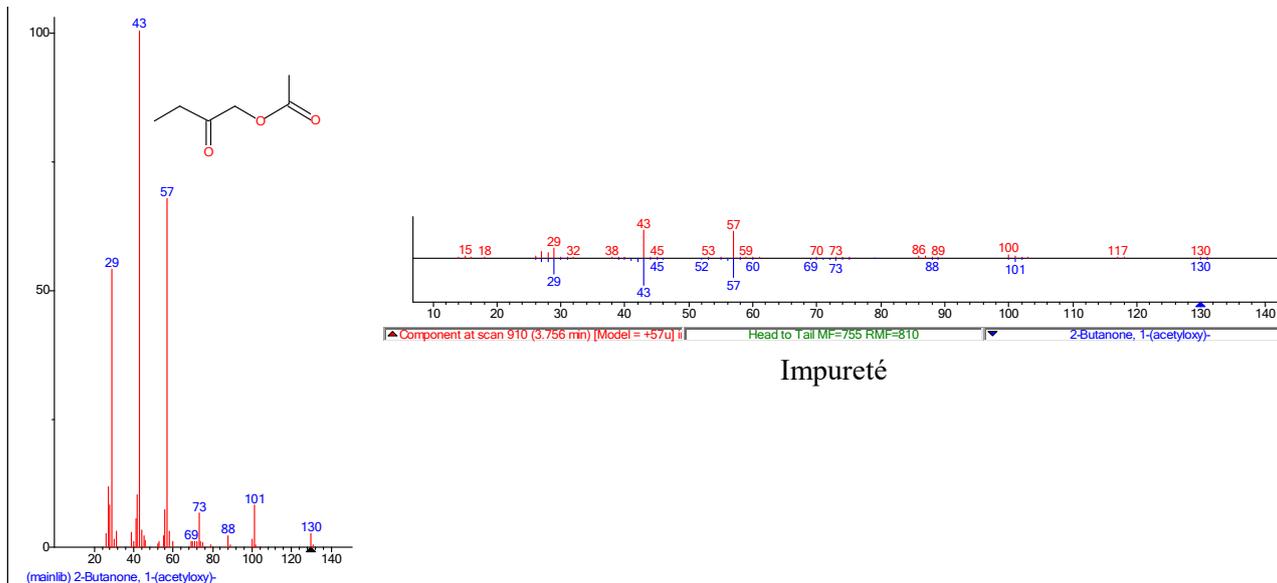
Les deux pics principaux ont été identifiés par spectrométrie de masse et les résultats ont été récapitulés dans le Tableau V.9.

Tableau V.9 Identification par spectrométrie de masse (MS) des pics obtenus sur le chromatogramme pour l'EGd.

| Pic | Tr (min) | Molécule identifiée  | Spectre de masse correspondant  |
|-----|----------|--|---|
| 1   | 3        | <br>(mainlib) 1,2-Ethanediol, diacetate | <br>Ethylène glycol diacétate |

2

3,7



L'éthylène glycol diacétate commercial est un solvant pur avec quelques traces d'impuretés. Pour EGd évap, le pic principal est bien présent tout comme le petit pic 2 d'impureté. Aucun autre composé n'est remarquable et le chromatogramme de EGd évap est superposable avec celui de EGd commercial, nous pouvons donc déduire que notre solvant récupéré à l'évaporateur rotatif a conservé sa pureté d'origine du grade commercial.

- L'acétate d'éthyle (AcE)

Pour le chromatogramme Figure V.11 de l'acétate d'éthyle, le pic principal possède deux maximums et s'étend de 0,8 min à 1,1 min.

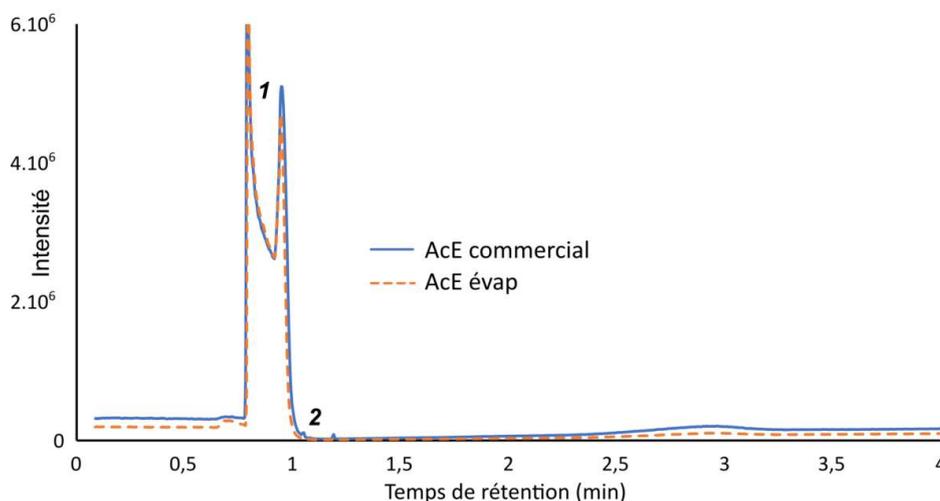
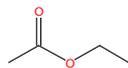
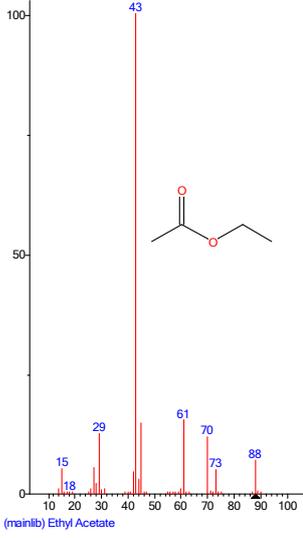
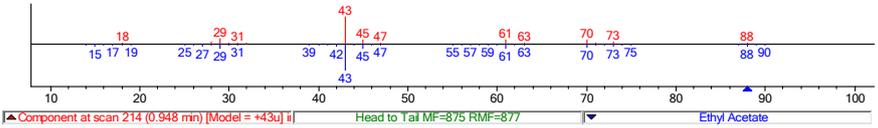
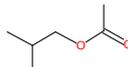
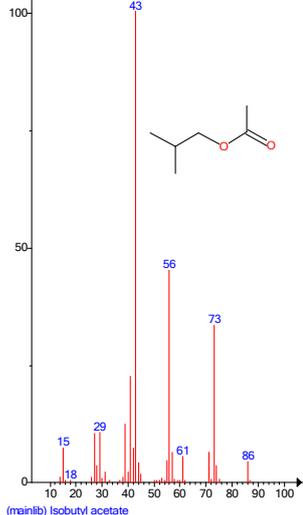
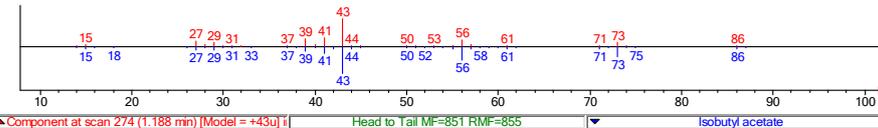


Figure V.11 Chromatogramme de l'acétate d'éthyle AcE récupéré à l'évaporateur rotatif comparé à la référence commerciale.

Le pic principal 1 ainsi que les possibles traces d'impuretés (pic 2) ont été identifiés par spectrométrie de masse et les résultats sont présentés dans le Tableau V.10.

Tableau V.10 Identification par spectrométrie de masse (MS) des pics obtenus sur le chromatogramme pour l'AcE.

| Pic | Tr (min) | Molécule identifiée  | Spectre de masse correspondant  |
|-----|----------|--|---|
| 1   | 0,95     | <br><br>(mainlib) Ethyl Acetate      | <br>Component at scan 214 (0.948 min) [Model = +43u]   Head to Tail MF=875 RMF=877   Ethyl Acetate      |
| 2   | 1,2      | <br><br>(mainlib) Isobutyl acetate | <br>Component at scan 274 (1.188 min) [Model = +43u]   Head to Tail MF=851 RMF=855   Isobutyl acetate |

L'acétate d'éthyle commercial est un solvant pur avec quelques traces d'acétate d'isobutyle, un composé dérivé très proche de l'AcE. Pour AcE évap, le pic principal est bien présent avec la même allure que pour le solvant commercial (deux maximums). Aucun autre composé n'est remarquable et les chromatogrammes se superposent parfaitement, nous pouvons donc déduire que notre solvant récupéré à l'évaporateur rotatif a conservé sa pureté d'origine du grade commercial.

Par comparaison avec les solvants commerciaux, les solvants de dissolution récupérés à l'évaporateur rotatif LEt évap, EGd évap et AcE évap présentent des niveaux de puretés comparables à leurs grades commerciaux respectifs. Il est donc tout à fait envisageable de les récupérer pour les réutiliser plusieurs fois, et ainsi de travailler en boucle fermée.

#### 4. Sélection d'une famille de solvants en vue du recyclage du PLA

Parmi les trois solvants précédents, l'EGd présente l'inconvénient d'avoir une température d'ébullition à 186°C qui rend la récupération à l'évaporateur rotatif plus longue et plus énergivore (pression minimale et T<sub>bain</sub> maximale) que pour les deux autres solvants. Ensuite, le lactate d'éthyle a déjà été utilisé dans la littérature (brevet de 2010 [194]) et il a démontré des capacités intéressantes dans la dissolution du PLA avant son recyclage à des

températures relativement élevées (supérieures à 100°C). **Pour abaisser la température de dissolution, nous avons souhaité étudier d'autres solvants. Suite aux résultats obtenus avec l'acétate d'éthyle (AcE), nous avons choisi la famille des acétates d'alkyles, plus précisément les acétates de méthyle (AcM), d'éthyle (AcE), de propyle (AcP) et de butyle (AcB), pour compléter la comparaison et vérifier leur capacité à dissoudre le PLA.** Tous les solvants ont été fournis par Sigma Aldrich.

Le Tableau V.11 reprend les principaux paramètres de cette comparaison. Plusieurs observations sont ressorties de cette étude. Tout d'abord, pour les quatre solvants testés, la dissolution totale du PLA a bien eu lieu. Dans un premier temps, nous avons travaillé à 70°C pour tous les solvants, sauf AcM ( $T_{éb} = 57^\circ\text{C}$ ) avec lequel nous avons travaillé à 50°C. Nous avons constaté qu'après plusieurs heures, le PLA ne se dissout que très partiellement dans AcP et AcB. Nous avons donc dans un second temps réajusté les paramètres de la dissolution en augmentant la température du milieu pour se rapprocher de la  $T_{éb}$  de chaque solvant. Nous avons ainsi remarqué que la dissolution du PLA dans tous les solvants de la famille des acétates se fait facilement si la température de dissolution est proche de la  $T_{éb}$  du solvant. Sélectionner un solvant avec une  $T_{éb}$  basse représente donc un double avantage ; faciliter la mise en œuvre de la dissolution du PLA tout en conservant une consommation énergétique moindre. Les acétates de méthyle et d'éthyle, dont la  $T_{éb}$  n'est pas trop élevée, sont donc de très bons candidats.

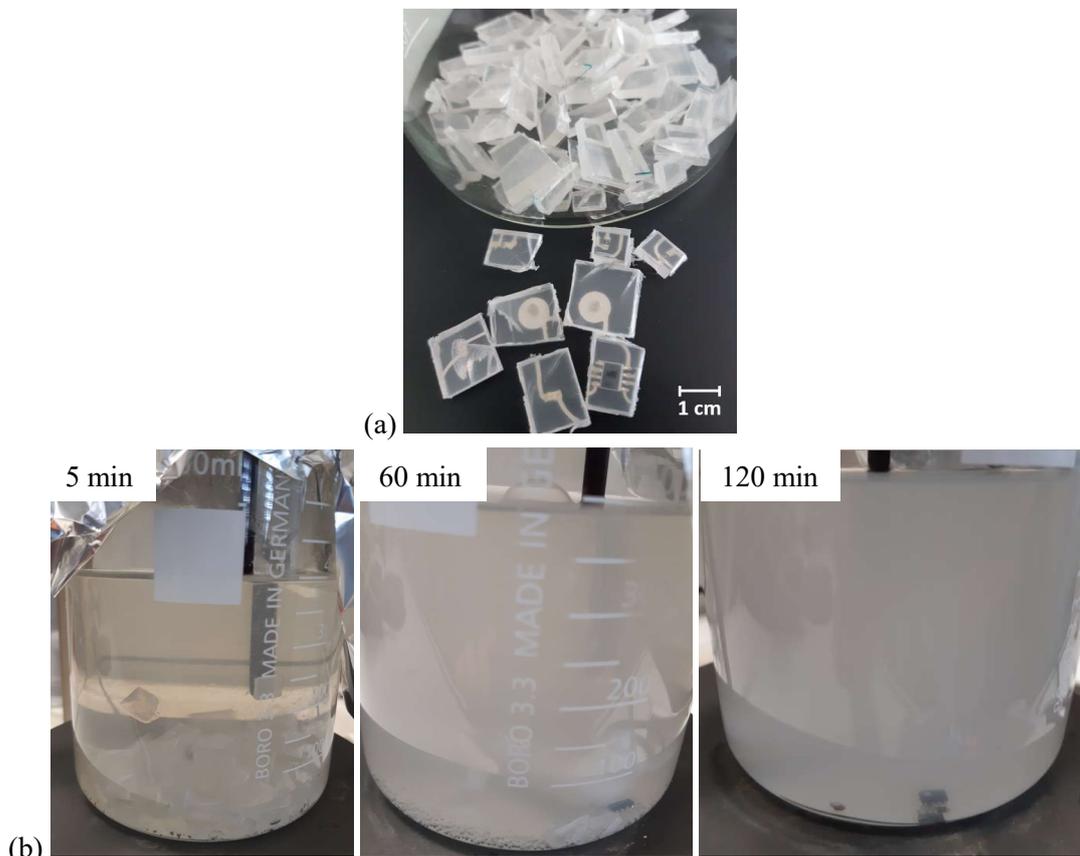
**Tableau V.11** Etude de la dissolution du PLA dans les solvants de la famille des acétates.

| Solvant                          | Acétate de méthyle                                     | Acétate d'éthyle                            | Acétate de propyle                      | Acétate de butyle                       |
|----------------------------------|--|---|---|---|
| <b>Abréviation</b>               | AcM  | AcE   | AcP                                     | AcB                                     |
| <b><math>T_{éb}</math> (°C)</b>  | 57   | 77  | 101                                     | 126                                     |
| <b>Paramètres dissolution</b>    | 50°C<br>1:10   | 70°C<br>1:10                                | 70°C<br>1:10                            | 70°C<br>1:10                            |
| <b>Dissolution du PLA</b>        | Oui  | Oui   | Partielle après<br>300 min              | Très partielle après<br>600 min         |
| <b>Ajustement des paramètres</b> | /  | /   | 90°C                                    | 100°C                                   |
| <b>Temps de dissolution</b>      | 90 min   | 100 min                                     | 40 min<br>(total 340 min)               | 30 min<br>(total 630 min)               |
| <b>A température ambiante</b>    | Milieu opaque homogène de consistance liquide-visqueux | Reprise en masse et milieu liquide homogène | Reprise en masse et milieu gel homogène | Reprise en masse et milieu gel homogène |

Nous avons également testé ces dissolutions avec une agitation magnétique à 100 rpm et sans agitation. La conclusion principale est que l'utilisation de l'agitation ne change pas de manière significative les temps de dissolution. L'agitation du milieu n'est donc pas obligatoire pour la dissolution du PLA dans ces solvants.

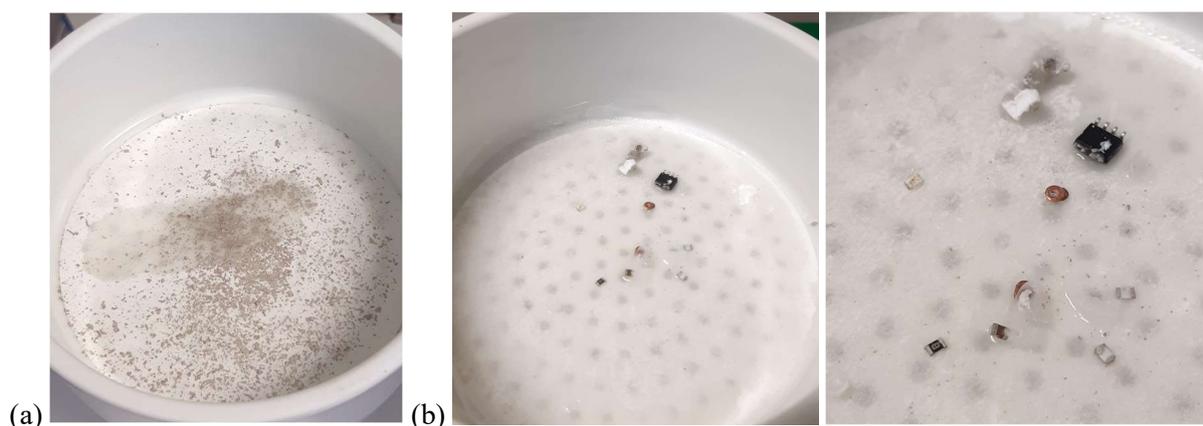
#### IV. Preuve de concept

Le démonstrateur en PLA présenté à la Figure III.19 est d'abord broyé au massicot pour augmenter la surface spécifique et ainsi faciliter la dissolution. La Figure V.12a présente l'état du broyat avec la mise en avant des morceaux comprenant les composants électroniques et les rivets en cuivre. La Figure V.12b montre l'évolution de la dissolution du PLA en fonction du temps. La suite de cette partie illustre les expériences pour le broyat mis en solution dans l'acétate de méthyle à 50°C pendant 2h.



**Figure V.12** (a) Broyat du démonstrateur en PLA, (b) mise en solution dans l'AcM.

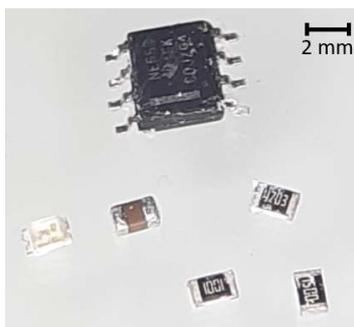
Une fois le PLA entièrement dissous, le mélange est filtré sur Büchner. La Figure V.13 présente des photos expérimentales du contenu de l'entonnoir Büchner après filtration de pièces IME avec ME603 et avec composants CMS. Les particules solides et les CMS sont bien restés sur le papier filtre. A première vue, tous les composants électroniques semblent intacts. De plus, la colle conductrice ME902 est restée accrochée aux zones de contact des CMS, ce qui peut faciliter sa récupération en vue d'un recyclage. La colle structurale étant transparente, il est difficile de voir où elle se trouve et si la dissolution dans l'AcM a eu un impact. Une petite partie des particules métalliques est aussi restée dans le fond du bécher.



**Figure V.13** Contenu du papier filtre sur l'entonnoir Büchner après filtration, (a) avec ME603 et (b) avec CMS.

Enfin, nous avons récupéré les CMS de manière à vérifier s'ils sont toujours fonctionnels. A l'aide d'un multimètre, nous avons vérifié les valeurs des trois résistances, du condensateur ainsi que l'intégrité de la LED. La Figure V.14 présente les CMS fonctionnels : les résistances ont des valeurs de 1 k $\Omega$ , 470 k $\Omega$  et 150  $\Omega$ , le condensateur est à 1  $\mu$ F et la LED s'allume lorsque la continuité est vérifiée. L'intégrité du NE555 est conservé

et nous avons vérifié qu'il fonctionne toujours en le branchant à un nouveau circuit. Des résultats identiques ont été obtenus avec les broyats mis en solution dans l'acétate d'éthyle à 70°C pendant 2h.



**Figure V.14** Composants CMS récupérés et testés au multimètre.

Par cette méthode de déconstruction, il est donc possible de récupérer et de réutiliser les composants CMS constituant notre circuit électronique. Toutefois, sachant que les composants électroniques sont peu coûteux (autour de 1 à 2 centimes d'euros l'unité, voire moins ; 70 centimes d'euros pour un NE555<sup>28</sup>), il sera donc plus difficile économiquement de traiter les CMS pour les récupérer que d'en prendre des neufs dans une chaîne industrielle.

## V. Conclusion du chapitre

Nous recherchons un procédé respectueux de l'environnement pour le recyclage de nos dispositifs plastiques en PLA. Pour cela, les solvants utilisés doivent être le moins toxique possible et la consommation d'énergie moindre (température basse, inférieure à 100°C ; temps de dissolution/réaction court, inférieur à 120 min). De plus, pour notre procédé de démantèlement, la séparation physique de la structure polymère et du circuit électronique est un point de première importance pour un recyclage optimal de chaque constituant du dispositif IME en PLA.

Nous avons testé cinq solvants (lactate d'éthyle, glycérol, acétate d'éthyle, éthylène glycol diacétate, 2-ethylhexyl L-lactate) qui sont tous écologiquement acceptables et ont des capacités pour dissoudre le PLA. Ils ont également des inconvénients. Le glycérol a été immédiatement écarté car il n'a pas permis la dissolution du PLA à une température déjà relativement élevée (110°C). L'EHL possède une très bonne capacité à dissoudre le PLA mais pose problème à cause de sa température d'ébullition très élevée (243°C)<sup>29</sup>. Il reste donc le lactate d'éthyle, l'éthylène glycol diacétate et l'acétate d'éthyle.

Pour ces trois solvants, nous avons démontré par des analyses RMN que le PLA (poudres solides récupérées) n'est pas dégradé. Par des analyses SEC, nous avons montré que la dissolution n'a pas d'impact sur les masses molaires de ces solides. En GC-MS, nous avons prouvé que les solvants ont conservé leur pureté initiale et peuvent donc être réutilisés dans un nouveau cycle de dissolution pour valoriser au maximum la matière tout en diminuant les pertes.

Pour un rapport massique PLA:solvant de 1:10, le LEt dissout le PLA en 80 minutes à 110°C, l'EGd en 60 minutes à 110°C et l'AcE en environ 90 minutes à 70°C. Ainsi, c'est avec l'EGd que la dissolution est la plus rapide mais l'AcE permet de travailler à une température plus faible pour un temps qui reste raisonnable. Ensuite, pour la séparation solide-liquide à l'aide de l'évaporateur rotatif, l'EGd s'évapore difficilement, donc pendant un temps plus long (105 min) que les deux autres solvants (LEt 60 min et AcE 30 min).

<sup>28</sup> Prix indicatifs sur le site de RS France.

<sup>29</sup> Il serait néanmoins intéressant de considérer l'utilisation de l'EHL en tant que plastifiant.

**Ce qui ressort principalement de cette comparaison est la possibilité de travailler à basse température (autour de 70°C) avec l'AcE et dans des conditions douces pour l'évaporation tandis que les conditions pour EGd sont plus extrêmes (les limites de l'évaporateur rotatif sont atteintes avec ce solvant qui a sa  $T_{\text{éb}}$  à 186°C). Le LEt a des avantages comparables à l'AcE mais n'a pas été sélectionné car nous montrerons dans le dernier chapitre de ce manuscrit que le LEt est un produit attendu au cours du recyclage chimique du PLA. Il n'est donc pas intéressant d'introduire en tant que solvant un composé chimique qui doit être produit au cours de la réaction.**

L'étude de quatre solvants appartenant à la famille des acétates a démontré l'intérêt de l'acétate d'éthyle et de l'acétate de méthyle pour réaliser la dissolution du PLA dans des conditions douces de température.

Enfin, une preuve de concept a été réalisée avec l'AcM. Nous avons séparé efficacement le circuit électronique de la structure polymère par la combinaison de la dissolution sélective du PLA avec la filtration sur Büchner. Les particules d'argent provenant des pistes conductrices ont pu être récupérées sur le filtre dans l'entonnoir Büchner au cours de cette filtration. Les CMS récupérés eux aussi sur le filtre fonctionnent toujours, et leur réutilisation est possible.

## CHAPITRE VI. RECYCLAGE CHIMIQUE DU PLA

Suite à la dissolution sélective et à la séparation de l'électronique et du PLA par filtration, la dernière étape centrale dans notre procédé de démantèlement est la valorisation des matériaux. Nous avons constaté que dans le cas des dispositifs électroniques (Chapitre IV partie II sur la valorisation des DEEE), les industriels sont principalement focalisés sur le recyclage de la partie électronique avec des filières déjà bien implantées. Dans le cas des PCB, le recyclage consiste au mieux à récupérer certains métaux précieux (or, cuivre, argent). La capacité à valoriser la structure polymère de ces dispositifs n'est pas considérée. Nous avons donc choisi de nous pencher sur une stratégie encore peu industrialisée, mais en fort développement au niveau de la recherche : le recyclage chimique des polymères. Pour ce faire, plusieurs réactions sont possibles et nous avons choisi d'en optimiser et d'en comparer deux pour le PLA : l'alcoolyse et l'hydrolyse.

Dans ce chapitre sont présentés les différents réactifs, le montage réactionnel ainsi que les analyses mises en œuvre pour chacune des deux réactions étudiées. Les résultats seront présentés et comparés de manière à déterminer quelle réaction semble la plus viable pour une transposition à l'échelle industrielle.

### I. Protocoles expérimentaux

Au moment de sélectionner notre stratégie de recyclage du PLA, plusieurs facteurs (choix des solvants, température, temps, etc) ont été pris en compte de manière à aboutir potentiellement à un procédé à l'impact environnemental le plus faible possible. L'objectif de ce travail est donc d'être capable de résoudre le problème environnemental lié à la gestion en fin de vie des déchets électroniques dans le cas de nos dispositifs plastroniques biosourcés.

#### 1. Les réactifs

Pour la mise en œuvre des réactions de recyclage, le milieu réactionnel est constitué de quatre catégories de réactifs : le dispositif IME en PLA, le solvant de dissolution, le nucléophile et le catalyseur.

Comme décrit précédemment dans les étapes du procédé de démantèlement, l'objet plastronique PLA est découpé en petits morceaux, puis dissous à chaud dans le solvant.

Pour le choix du solvant de dissolution, le chapitre précédent a montré l'intérêt de l'acétate d'éthyle et de l'acétate de méthyle<sup>30</sup>. Ils permettent de dissoudre le PLA dans des conditions douces de température en raison de leur faible température d'ébullition (57°C pour AcM et 77°C pour AcE). De plus, les utiliser pour la mise en solution n'a pas d'impact sur la structure moléculaire ou les masses molaires du PLA provenant du dispositif plastronique. Toutefois, ces solvants sont des esters. En présence d'un alcool (nucléophile) pendant l'alcoolyse, ils peuvent eux aussi subir une réaction de transestérification. Par contre, si on utilise du méthanol avec l'acétate de méthyle ou de l'éthanol avec l'acétate d'éthyle, la transestérification ne pose pas problème. Le méthanol est toutefois un produit chimique très toxique, notamment CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique). Au contraire, l'éthanol est beaucoup moins toxique, ce qui en fait un produit plus acceptable dans un procédé industriel. Sachant que la production de bio-éthanol commence à voir le jour [218], c'est aussi un produit tout à fait recommandé dans un procédé s'inscrivant dans une démarche écoresponsable. Pour ces différentes raisons, nous avons donc écarté l'alcoolyse avec le méthanol dans l'acétate de méthyle et retenu l'éthanol dans l'acétate d'éthyle.

La réaction de dépolymérisation du PLA en présence d'un alcool a été décrite dans la littérature [209] et se fait selon un mécanisme de transestérification (schématisé Figure VI.1), où la chaîne polymère est progressivement transformée en un produit à valeur ajoutée.

<sup>30</sup> L'acétate d'éthyle peut être biosourcé et produit à partir de ressources biosourcées. L'acétate de méthyle n'est pas biosourcé et peut s'hydrolyser avec l'humidité atmosphérique pour former de l'acide acétique et du méthanol (source : Fiche toxicologique INRS n°88).

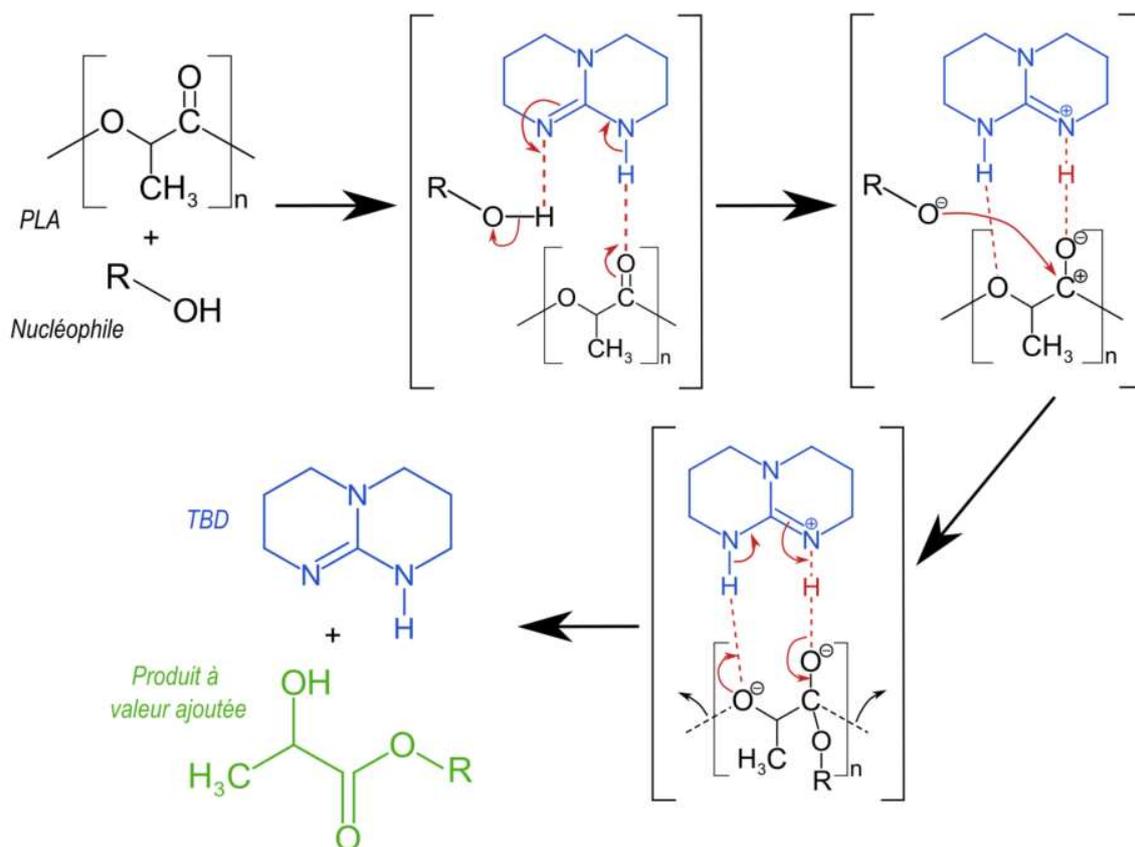


Figure VI.1 Principe de la transestérification, adaptée de [209].

Pour que l'attaque nucléophile sur la liaison carbonyle C=O (de l'unité de répétition de la macromolécule de PLA) puisse se faire, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur. Celui que nous avons choisi est couramment cité et utilisé dans la littérature pour la transestérification du PLA [194], [209], [219] : il s'agit du TBD, TriazaBicycloDécène (Figure VI.2). Ce catalyseur organique est une amine utilisée comme base forte qui présente de nombreux avantages tels que sa très bonne réactivité, son absence d'atome métallique évitant ainsi une contamination ou encore son contrôle de la dispersité<sup>31</sup> ( $\mathfrak{D}$ ). Il a notamment été démontré qu'il agit efficacement dans le cas de la dépolymérisation du PET [220]. Ce catalyseur est également soluble dans l'eau et dans l'éthanol, ainsi que dans la plupart des solvants organiques. Un article de 2014 [221] présente de manière détaillée les caractéristiques principales de ce composé chimique ainsi que toutes les réactions chimiques dans lesquelles il peut intervenir en tant que catalyseur.

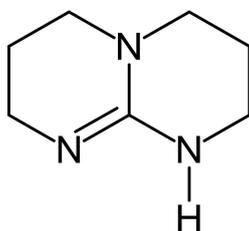


Figure VI.2 Structure moléculaire du TBD.

<sup>31</sup> En chimie, il s'agit de l'état d'une solution colloïdale dans laquelle les particules ont des dimensions très différentes. Pour un polymère, la dispersité est la distribution des degrés de polymérisation autour d'une valeur moyenne. Les polymères fabriqués aujourd'hui se caractérisent par de faibles dispersités, ce qui permet de mieux contrôler leurs diverses propriétés caractéristiques (source : encyclopédie Universalis, <https://www.universalis.fr/dictionnaire/polydispersite%25C3%25A9/>).

## Chapitre VI. RECYCLAGE CHIMIQUE DU PLA

Dans le cas de l'hydrolyse, le nucléophile est l'eau. La réaction d'attaque nucléophile sur la liaison carbonyle conduit dans ce cas à un acide carboxylique au lieu d'un ester. En l'absence d'alcools, remplacés par l'eau, l'utilisation d'acétate d'éthyle et d'acétate de méthyle pourra être étudiée dans cette réaction.

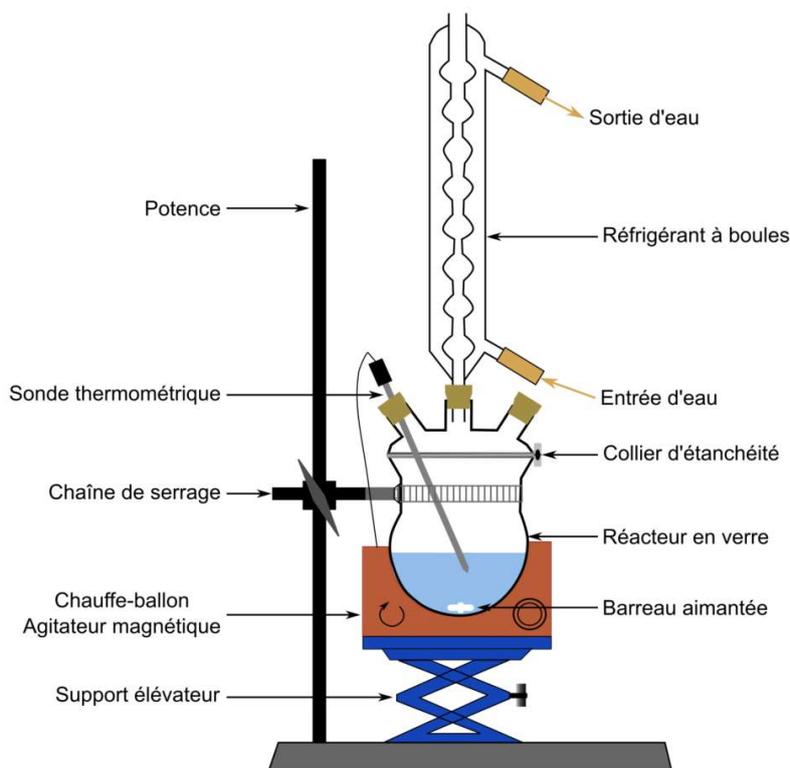
Les différents réactifs et produits utilisés pour les réactions sont récapitulés dans le Tableau VI.1.

**Tableau VI.1** Références des produits commerciaux utilisés pour le recyclage des matériaux.

| Produits                     | Fournisseur  | Type                 | Numéro CAS | Etat    |
|------------------------------|--|----------------------|------------|---------|
| <b>Dispositif IME PLA</b>    | Fabriqué au laboratoire                                    | cf. Tableau V.1      | /          | Solide  |
| <b>Acétate d'éthyle</b>      | Sigma Aldrich  | Solvant dissolution  | 141-78-6   | Liquide |
| <b>Acétate de méthyle</b>    | Sigma Aldrich  | Solvant dissolution  | 79-20-9    | Liquide |
| <b>Ethanol 96°</b>           | Carlo Erba   | Nucléophile          | 64-17-5    | Liquide |
| <b>Ethanol absolu</b>        | Sigma Aldrich  | Nucléophile          | 64-17-5    | Liquide |
| <b>Eau déionisée</b>         | Filtrée au laboratoire<br>Ultra-pure (18,2 M $\Omega$ .cm) | Nucléophile          | 7732-18-5  | Liquide |
| <b>TBD</b>                   | Sigma Aldrich  | Catalyseur           | 5807-14-7  | Solide  |
| <b>Lactate d'éthyle</b>      | Sigma Aldrich  | Produit de référence | 97-64-3    | Liquide |
| <b>Acide lactique 85-90%</b> | Sigma Aldrich  | Produit de référence | 50-21-5    | Liquide |

### 2. Montage réactionnel

La Figure VI.3 présente le schéma du montage expérimental mis en place au laboratoire. Il est constitué d'un réacteur sphérique en verre simple paroi de 1L. Il est équipé d'un réfrigérant à boules vertical pour un bon contrôle du reflux lors de la chauffe. Le chauffage du milieu réactionnel se fait à l'aide d'un chauffe-ballon équipé d'une sonde Pt100 métallique qui est plongée dans le réacteur et effectue le rétrocontrôle de la température. Le milieu réactionnel est homogénéisé par agitation magnétique. Un support élévateur est placé sous le chauffe-ballon pour la sécurité du montage.



**Figure VI.3** Schéma du montage au laboratoire pour le recyclage du PLA.

### 3. Analyses des produits de réaction

Plusieurs méthodes d'analyse sont combinées pour les échantillons obtenus en fin de réaction : la SEC permet d'étudier l'évolution des masses molaires au cours de la dépolymérisation (un polymère totalement dépolymérisé n'est plus visible en SEC car les masses molaires sont trop faibles pour être détectées), la GC-MS permet d'identifier les réactifs et les produits formés, et la GC-FID permet de les quantifier.

#### a. Centrifugation

La préparation des échantillons avant analyse nécessite une étape préalable de passage à la centrifugeuse. En effet, les échantillons prélevés au cours de la réaction peuvent être constitués d'une partie solide et d'une partie liquide. Pour séparer convenablement les deux phases, les échantillons sont placés dans des tubes pour centrifugeuse. L'appareil SIGMA 3-30KS est utilisé et paramétré de la façon suivante : vitesse de 10000 min<sup>-1</sup>, température de 15°C et durée de 10 min. La partie liquide est ensuite prélevée à la pipette pour être analysée par GC-MS et GC-FID. Le résidu solide resté au fond du tube est préparé pour être analysé par SEC.

#### b. Analyses chimiques

En SEC ainsi qu'en GC-MS, la préparation des échantillons et l'utilisation des machines suit le même mode opératoire que celui présenté au Chapitre V.

En GC-FID, les échantillons liquides sont préparés sous sorbonne. Ils sont mélangés par agitation manuelle, puis quelques mL de l'échantillon sont prélevés et filtrés sur un filtre PTFE 0,45 µm pour éliminer toutes les particules solides non dissoutes qui pourraient venir boucher la colonne capillaire. L'analyse se fait ensuite à l'aide d'une micro-seringue par injection de 1 µL de la solution filtrée.

L'appareil utilisé en GC-FID est un chromatographe Agilent 6890 couplée avec un détecteur FID. Il est équipé d'un injecteur fonctionnant en mode split (ratio 13/1). Le gaz vecteur est l'hydrogène à un débit de 1 mL/min. La GC-FID est équipée d'une colonne capillaire DB-5HT apolaire de 0,25 mm de diamètre interne et une phase stationnaire d'épaisseur 0,10 µm.

La quantification en GC-FID se fait grâce à des gammes d'étalonnage externes pour les produits attendus. Nous avons comme produit principal attendu le lactate d'éthyle (LEt, cf. Section II.1) pour l'alcoololyse et l'acide lactique (cf. Section II.2) pour l'hydrolyse. Les gammes d'étalonnage ont donc été réalisées pour ces deux composés chimiques à partir des produits commerciaux et sont présentées Figure VI.4. Les coefficients directeurs des droites vont ainsi nous permettre de calculer les concentrations des produits formés pour remonter au rendement de réaction grâce à la formule :

$$r_{\text{LEt},t} = \frac{[\text{LEt}]_t \times V_{\text{total}}}{\frac{m_{\text{PLA}}}{M_{\text{unitéPLA}}}} \times 100 \quad (3)$$

Où  $[\text{LEt}]_t$  est la concentration en lactate d'éthyle pour un temps de réaction  $t$ ,  $V_{\text{total}}$  le volume total du milieu réactionnel,  $m_{\text{PLA}}$  la masse initiale de PLA introduite et  $M_{\text{unitéPLA}}$  la masse molaire d'une unité de répétition du PLA (72,06 g/mol). La même formule est utilisée pour l'acide lactique en remplaçant la concentration du LEt par celle de l'acide lactique.

## Chapitre VI. RECYCLAGE CHIMIQUE DU PLA

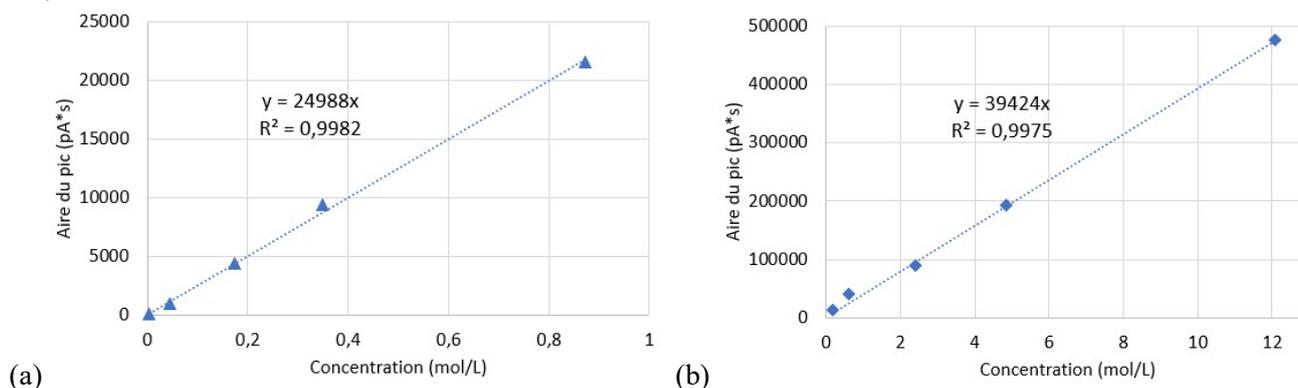


Figure VI.4 Courbes d'étalonnage (a) pour le lactate d'éthyle et (b) pour l'acide lactique.

La totalité des solvants commerciaux a été analysée en GC-FID pour déterminer leurs temps de rétention, et identifier plus facilement les molécules formées au cours de la dépolymérisation. L'eau n'est pas détectée en GC-FID, il n'y aura donc aucun pic caractéristique visible sur le chromatogramme. La littérature a également montré que l'acide lactique n'est pas détecté en un seul pic mais en plusieurs pics dépendant principalement de la taille des oligomères formés [222]. Pour la molécule d'acide lactique, le temps de rétention est repéré autour de 3,6 min à 4,5 min, et plus la chaîne moléculaire augmente (oligomères à 2 acides lactiques, puis 3 acides lactiques, etc), plus le temps de rétention est grand, sauf pour le lactide qui est un dimère cyclique.

## II. Les réactions de recyclage chimique

Nous avons fait une étude comparative des deux réactions envisagées : l'alkoolyse avec l'éthanol et l'hydrolyse avec l'eau. Chaque réaction a été mise en œuvre à plusieurs reprises avec modification d'un paramètre pour tenter d'optimiser le rendement de la réaction. Les résultats d'analyses les plus pertinents en SEC et GC pour chaque réaction sont présentés.

### 1. L'alkoolyse du PLA

#### a. Mécanisme réactionnel, réactifs et produits

Le mécanisme réactionnel de l'alkoolyse est présenté à la Figure VI.1. La réaction entre l'éthanol et le PLA conduit à la formation majoritaire du lactate d'éthyle LEt, dont la structure moléculaire est présentée Figure VI.5. Ce produit est biosourcé, possède un très grand potentiel d'utilisation et une valeur ajoutée élevée [218].

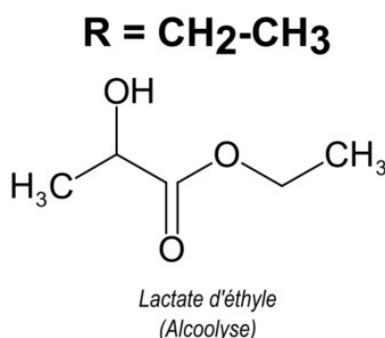


Figure VI.5 Structure moléculaire du lactate d'éthyle, principal produit de réaction de l'alkoolyse avec l'éthanol (EtOH).

Pour parvenir à déterminer le rendement en LEt en fin de réaction, les quantités introduites de réactifs sont déterminées de manière précise dans les conditions suivantes :

- La masse de solvant de dissolution introduite correspond à un rapport massique  $m_{\text{PLA}} : m_{\text{Solvant}}$  de 1:10 ;
- La quantité d'éthanol représente un rapport molaire  $n_{\text{PLA}} : n_{\text{EtOH}}$  de 1:3 ;
- Le catalyseur représente 2% de la masse initiale de PLA.

## Chapitre VI. RECYCLAGE CHIMIQUE DU PLA

La dissolution du PLA se fait à 70°C pendant 2h dans l'acétate d'éthyle et la réaction de dépolymérisation est réalisée pendant 2h à 60°C avec éthanol et TBD. Des échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers, soit t0, t5, t10, t20, t30, t60, t90 et t120 (le nombre correspond au temps de réaction en minutes).

Les réactions mises en œuvre au laboratoire sont successivement nommées AL01, AL02 et AL03.

### *b. Résultats expérimentaux*

La première réaction AL01 n'a pas fonctionné : le polymère n'a pas été dépolymérisé car les masses molaires en SEC sont du même ordre de grandeur du début à la fin de la réaction. De plus, la formation de L<sub>Et</sub> n'est pas visible en GC. Nous pensons que le problème vient de l'introduction du nucléophile et du catalyseur à température ambiante dans le milieu réactionnel à 60°C, qui a engendré une cristallisation indésirable du polymère. Etant totalement cristallisé, le polymère n'a pas pu se dépolymériser.

Pour pallier ce problème, dans les essais suivants, la solution 'éthanol + catalyseur' a été chauffée à 60°C avant d'être introduite dans le milieu réactionnel.

La différence majeure entre AL02 et AL03 est le nucléophile.

Pour AL02 (comme pour AL01), le nucléophile est l'éthanol 96° couramment utilisé comme solvant de nettoyage ; il peut contenir jusqu'à 4% d'eau ce qui représente environ 4 mL d'eau dans 100 mL d'éthanol.

Pour AL03, nous avons utilisé de l'éthanol absolu donc d'une pureté supérieure à 99,9%.

Le Tableau VI.2 indique les observations visuelles pendant chaque réaction. Ces observations seront commentées avec les résultats d'analyses.

**Tableau VI.2** Observations pour les alcoolyses du PLA, AL02 et AL03.

|   | <b>AL02</b>   | <b>AL03</b>   |
|---|---|---|
| <b>Nucléophile</b>                        | Ethanol 96°   | Ethanol absolu  |
| <b>Conditions opératoires</b>             | 60°C – 1 bar<br>Agitation magnétique  | 60°C – 1 bar<br>Agitation magnétique  |
| <b>Observations du milieu réactionnel</b> | Le polymère disparaît progressivement de la solution. Le milieu est translucide. On observe une reprise en masse dans les prélèvements des 30 premières minutes puis une diminution progressive de la quantité de solide. | La totalité du polymère a disparu après 3 minutes de réaction. Le milieu est translucide et quasi transparent après disparition du polymère. Les prélèvements sont parfaitement liquides. |

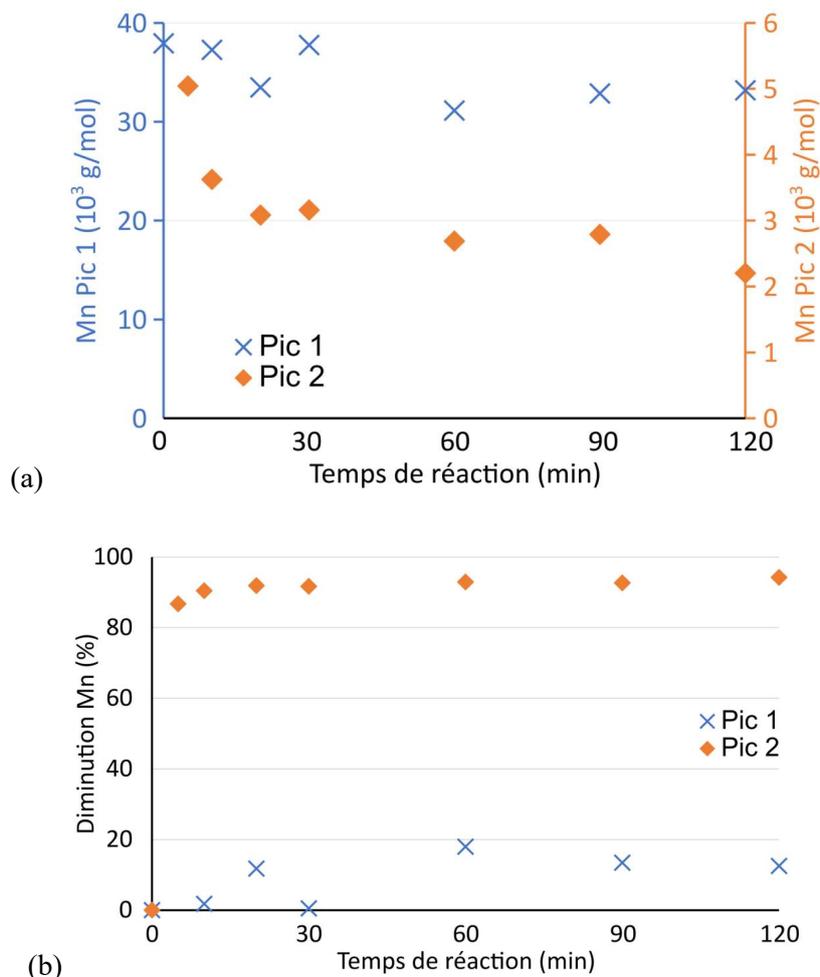
- Chromatographie d'exclusion stérique (SEC) :

Dans un premier temps, la SEC a permis d'observer la dépolymérisation par l'évolution des masses molaires en nombre  $M_n$  du PLA initialement introduit.

Pour la réaction AL02, deux pics sont quantifiables sur les chromatogrammes :

- Pic 1 : il représente en moyenne 6% du solide total analysé ;
- Pic 2 : il représente en moyenne 94% du solide total analysé.

La Figure VI.6 illustre l'évolution des  $M_n$  au cours de AL02 pour les 2 pics identifiés. La référence pour la masse molaire  $M_n$  initiale correspond à la valeur obtenue pour l'échantillon à t0. Pour le pic 1, les masses molaires en nombre et en masse sont de l'ordre de celles du polymère initial. Pour le pic 2, il s'agit des oligomères formés au cours de la réaction. Il est clairement remarqué que  $M_n$  pour le pic 1 évolue peu avec 10-20% de perte de  $M_n$  au maximum après plus de 60 minutes de réaction. Au contraire, le pic 2 correspond aux oligomères formés dès le début de la réaction car la perte de  $M_n$  est de l'ordre de 85% après 5 min et au-dessus de 90% après 10 min.



**Figure VI.6** Impact du temps de réaction sur la dépolymérisation AL02 quantifié en évolution de Mn en SEC, Mn réelles obtenues (a), diminution de Mn par rapport à  $t_0$  (b).

La dépolymérisation du PLA pour AL02 a donc bien eu lieu mais est partielle avec environ 5-7% de polymère initial toujours présent (pic 1) et des oligomères de PLA (Mn environ 2500 g/mol) en fin de réaction (pic 2).

Pour la réaction AL03, la totalité du PLA est dépolymérisée au cours des cinq premières minutes de réaction. Aucun pic n'est visible sur les chromatogrammes SEC, tout le polymère a donc bien été transformé. Les analyses par chromatographie en phase gazeuse permettent de vérifier la nature chimique du ou des produits formés et de les quantifier.

- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) :

L'analyse par GC-MS a permis de déterminer qualitativement les produits formés suite à la dépolymérisation. Les Figures VI.7 et VI.8 montrent les chromatogrammes des deux alcoolyses avec l'identification des molécules pour chaque temps de rétention. Cette identification a été réalisée à partir de la base de données du logiciel d'analyse.

Pour AL02, les principaux produits formés sont l'acide lactique et le lactate d'éthyle, ainsi que des traces de lactide. La dépolymérisation ne s'est pas déroulée comme prévu en raison de la présence d'eau dans l'éthanol et donc dans le milieu réactionnel. La quantification du lactate d'éthyle et de l'acide lactique va permettre de déterminer les pourcentages de PLA alcoolysé et hydrolysé.

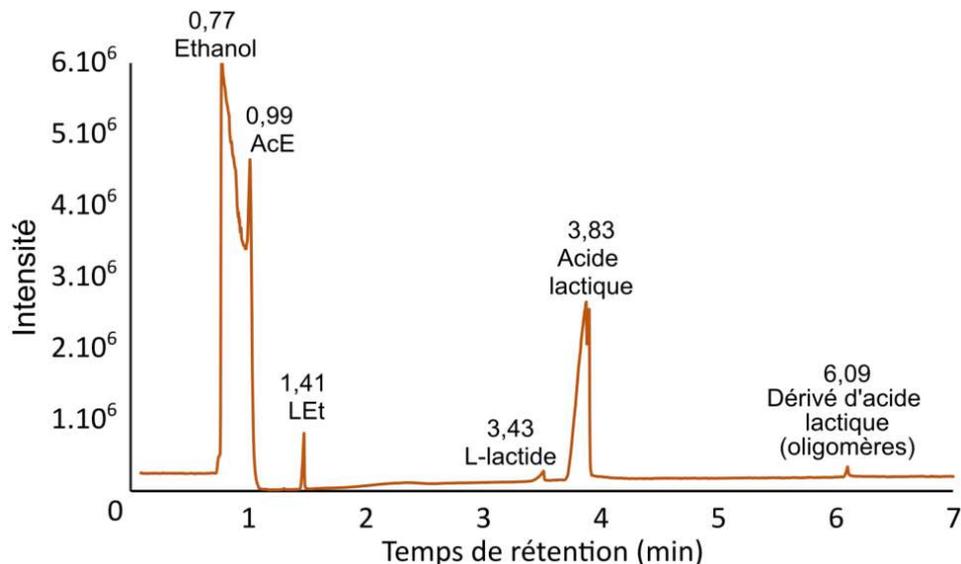


Figure VI.7 Chromatogramme avec identification des pics par spectrométrie de masse pour AL02.

Pour AL03, les produits formés sont le lactate d'éthyle et l'acide lactique avec ces dérivés. Ayant utilisé pour cette réaction de l'éthanol absolu, nous n'avons pas introduit d'eau dans le milieu réactionnel. Après quantification en GC-FID des produits, nous pourrions déterminer si la quantité d'acide lactique formée est négligeable comparée au LEt.

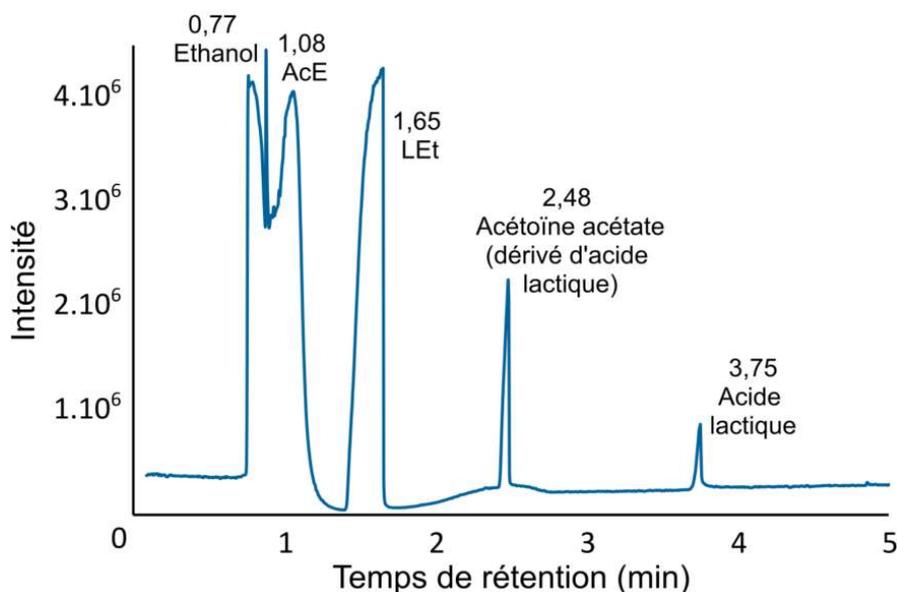


Figure VI.8 Chromatogramme avec identification des pics par spectrométrie de masse pour AL03.

- Chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) :

Grâce aux courbes d'étalonnage pour le lactate d'éthyle et l'acide lactique, nous avons déterminé les rendements en ces deux produits pour chaque réaction. La Figure VI.9 présente l'effet du nucléophile (éthanol 96° ou absolu) sur les rendements en lactate d'éthyle et en acide lactique en fonction du temps de réaction.

Avec l'éthanol à 96° (AL02), le rendement en acide lactique augmente jusqu'à 7% après 2h de réaction tandis que le rendement en lactate d'éthyle reste autour de 1%.

**Avec l'éthanol absolu (AL03), le rendement en lactate d'éthyle est très bon à près de 70% et nous pouvons voir la présence de l'acide lactique à hauteur de 2% seulement après 2h de réaction.** Il reste de l'éthanol en excès dans le milieu en fin de réaction ainsi que des particules solides correspondant à des impuretés qui n'ont pas été dissoutes. Ces impuretés restantes ainsi que les incertitudes liées aux prélèvements des

échantillons peuvent expliquer que le rendement ne soit pas plus élevé. L'Annexe 12 présente les chromatogrammes obtenus en GC-FID pour les deux alcoolyses avec un zoom sur le pic correspondant au temps de rétention pour le lactate d'éthyle.

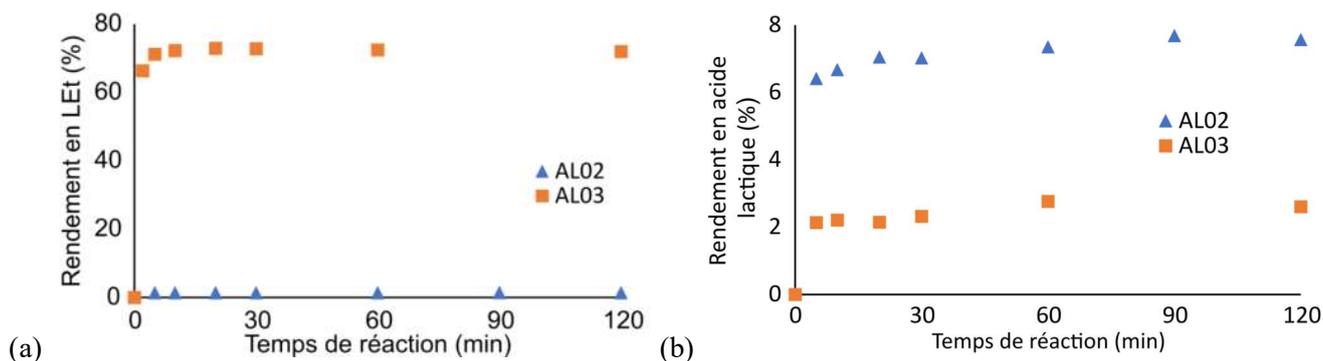


Figure VI.9 Effet du nucléophile sur les rendements en lactate d'éthyle (a) et en acide lactique (b).

c. Conclusion

Après modification du mode opératoire à cause des problèmes constatés avec la réaction AL01, nous avons mis au point une réaction dans le solvant principal qu'est l'acétate d'éthyle. L'utilisation d'éthanol 96° ne permet pas d'obtenir une bonne dépolymérisation en moins de deux heures ; le rendement en lactate d'éthyle est très faible (1%). Par contre, l'utilisation de l'éthanol absolu donne un excellent résultat, aussi bien sur la dépolymérisation du PLA que sur le rendement en lactate d'éthyle (70%). De plus, les conditions opératoires pour la mise en œuvre de AL03 respectent les conditions fixées dans le cadre de la chimie verte et pour un procédé en économie circulaire : la température de réaction est basse (60°C), le temps de réaction est court (5 à 10 minutes) et les réactifs utilisés sont respectueux de l'environnement.

## 2. L'hydrolyse du PLA

a. Mécanisme réactionnel, réactifs et produits

Suite aux observations lors de la mise en œuvre de l'alcoolèse (7% d'acide lactique obtenu dans AL02), nous avons voulu vérifier s'il est possible de réaliser cette réaction d'hydrolyse exactement dans les mêmes conditions opératoires. La réaction entre l'eau et le PLA conduit à la formation majoritaire de l'acide lactique, dont la structure moléculaire est présentée Figure VI.10. Il s'agit du monomère du PLA qui peut être valorisé pour synthétiser à nouveau le polymère, ce qui serait une stratégie pertinente.

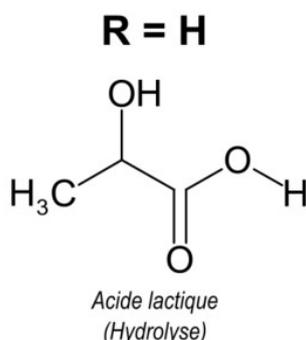


Figure VI.10 Structure moléculaire de l'acide lactique, principal produit de réaction de l'hydrolyse.

Pour déterminer le rendement en acide lactique en fin de réaction, les quantités introduites de réactifs sont déterminées de manière précise dans les conditions suivantes :

- La masse de solvant de dissolution correspond à un rapport massique  $m_{\text{PLA}} : m_{\text{solvant}}$  ;

## Chapitre VI. RECYCLAGE CHIMIQUE DU PLA

- Nous avons fait varier la quantité d'eau par rapport au solvant dans des proportions d'environ 0,1:1 à 4:1 et la quantité de PLA par rapport au solvant dans les proportions de 1:3 à 1:10 ;
- Le catalyseur représente 2% de la masse initiale de PLA.

La dissolution du PLA se fait à 70°C pendant 2h dans AcE et à 50°C pendant 2h dans AcM. La réaction de dépolymérisation est réalisée pendant 4h à la température d'équilibre atteinte (qui dépend de l'équilibre entre les points d'ébullition de l'eau et de l'AcE ou l'AcM). Des échantillons sont prélevés à intervalles de temps réguliers, t0, t15, t30, t60, t90, t120, t150, t180 et t240.

Les réactions mises en œuvre au laboratoire sont successivement nommées HY01, HY02 jusqu'à HY07.

### b. Résultats expérimentaux

Le Tableau VI.3 indique les conditions opératoires précises des réactions ainsi que les observations visuelles au cours de l'expérience. Une comparaison entre ces réactions est détaillée avec les résultats d'analyses.

**Tableau VI.3** Conditions opératoires et observations des hydrolyses du PLA.

|             | Solvant | $m_{\text{PLA}} : m_{\text{solv}}$ | $m_{\text{eau}} : m_{\text{PLA}}$ | $m_{\text{eau}} : m_{\text{solv}}$ | Conditions opératoires                        | Observations du milieu réactionnel   |
|-------------|---------|------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|---|--|
| <b>HY01</b> | AcE     | 1:10                               | 6:1                               | 0,6:1                              | 60°C – 4h<br>1 bar<br>Agitation magnétique    | Milieu homogène opaque.<br>Pas de changement significatif dans l'aspect visuel du milieu réactionnel au cours de la réaction.  |
| <b>HY02</b> | AcE     | 1:10                               | 1,33:1                            | 0,13:1                             | 74-77°C – 4h<br>1 bar<br>Agitation magnétique | La température ne monte pas au-dessus de 77°C car un équilibre est atteint entre les points d'ébullition de l'eau et de l'AcE.<br>Précipitation dans le fond du réacteur après une vingtaine de minutes de réaction. |
| <b>HY03</b> | AcE     | 1:3                                | 3,33:1                            | 1,11:1                             | 71°C – 3h<br>1 bar<br>Agitation magnétique    | Mauvaise dissolution initiale du PLA.<br>Précipitation dans le fond du réacteur après environ 10 à 15 min de réaction.   |
| <b>HY04</b> | AcE     | 1:6                                | 6,7:1                             | 1,13:1                             | 71°C – 1 bar<br>Agitation magnétique          | <i>cf.</i> Figure VI.14  |
| <b>HY05</b> | AcM     | 1:6                                | 25:1                              | 4,17:1                             | 60°C – 1 bar<br>Agitation magnétique          | <i>cf.</i> Figure VI.14  |
| <b>HY06</b> | AcE     | 1:10                               | 2,5:1                             | 0,25:1                             | 74-77°C – 4h<br>1 bar<br>Agitation mécanique  | Mêmes observations que pour HY02.  |
| <b>HY07</b> | AcM     | 1:10                               | 2,5:1                             | 0,25:1                             | 58-62°C – 4h<br>1 bar<br>Agitation mécanique  | /  |

Les réactions HY05 et HY07 effectuées dans l'acétate de méthyle seront discutées en dernier.

- Chromatographie d'exclusion stérique :

Comme pour l'alcoolyse, nous observons l'évolution des masses molaires en nombre  $M_n$  au cours de l'hydrolyse du PLA et pour les conditions opératoires détaillées ci-dessus. Pour une bonne précision des résultats, toutes les valeurs présentant une incertitude supérieure à 6% ont été écartées.

La Figure VI.11 illustre l'évolution des  $M_n$  au cours des trois premières dépolymérisations par hydrolyse dans l'acétate d'éthyle. La référence pour la masse molaire  $M_n$  initiale correspond à la valeur obtenue pour l'échantillon à  $t_0$ . Pour HY01, les masses molaires en nombre sont de l'ordre de celles du polymère initial (environ 37000 g/mol) tout au long de la réaction. Pour HY02,  $M_n$  diminue progressivement de 38600 g/mol à  $t_0$  à 20300 g/mol à  $t_{180}$ . Avec HY03,  $M_n$  a tendance à augmenter au cours de la réaction avec une évolution de 33800 g/mol à  $t_0$  à 41300 g/mol à  $t_{120}$ .

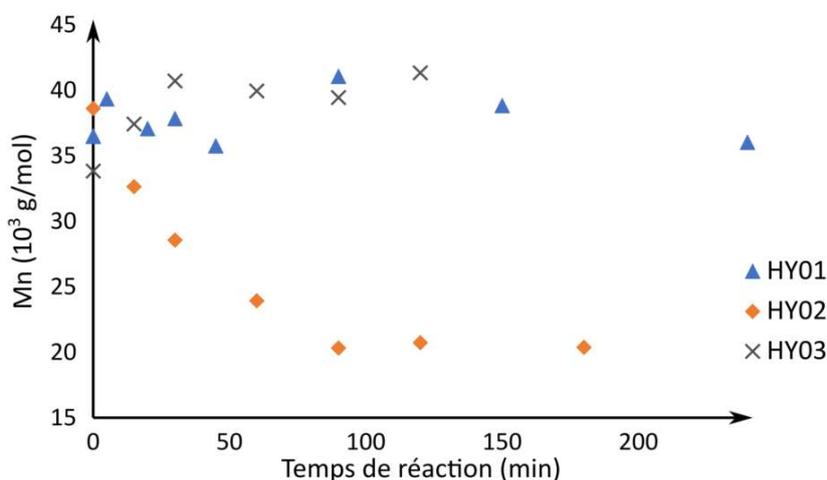


Figure VI.11 Impact du temps de réaction sur l'hydrolyse du PLA quantifié en évolution de  $M_n$  en SEC,  $M_n$  réelles obtenues.

Ainsi avec HY01, la dépolymérisation du PLA ne semble pas avoir lieu :  $M_n$  reste autour d'une valeur constante tout au long de la réaction. Au cours de HY02, la dépolymérisation du PLA a lieu avec une diminution des masses molaires de l'ordre de 45% par rapport à la masse molaire initiale. Cette tendance est opposée dans le cas de HY03 :  $M_n$  augmente d'environ 20%, ce qui signifie donc que nous avons plutôt tendance à polymériser et non pas dépolymériser.

- Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse :

Les échantillons contenant de l'eau ne peuvent pas être introduits en GC-MS pour ne pas endommager la colonne. Nous avons donc passé un échantillon provenant de la réaction HY01 fortement dilué dans le dichlorométhane. La Figure VI.12 présente l'analyse qualitative réalisée sur le chromatogramme. Ce qui ressort principalement est la présence d'un pic pour le lactide. De plus, la ligne de base n'est pas horizontale, il y a donc une assez grande incertitude sur l'analyse.

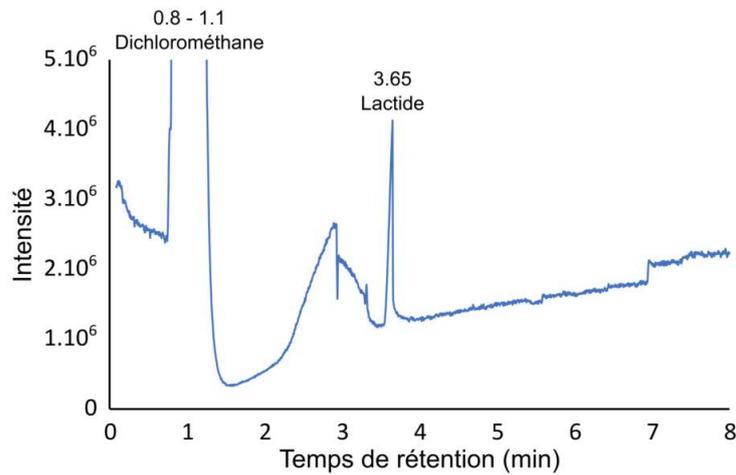


Figure VI.12 Chromatogramme avec identification des pics par spectrométrie de masse pour HY01.

La forte dilution dans le dichlorométhane ne donne pas un chromatogramme satisfaisant. Ce type d'analyse pour nos échantillons HY a donc été écarté. Ainsi, pour les échantillons des réactions d'hydrolyse, la composition du milieu sera déterminée grâce aux précédentes analyses dans le Chapitre V sur les solvants purs.

- Chromatographie en phase gazeuse couplée au détecteur à ionisation de flamme :

La Figure VI.13 présente le graphique de l'évolution du rendement en acide lactique en fonction du temps de réaction pour quatre hydrolyses dans l'acétate d'éthyle. Quelle que soit la réaction considérée, les rendements en acide lactique correspondent avec les tendances observées en SEC. HY02 et HY06 possèdent les rendements les plus élevés, avec 12% d'acide lactique produit après 4h de réaction.

Un autre point est la limite de solubilité de l'acétate d'éthyle dans l'eau. En effet, sa solubilité est de 8,7 g/100 g d'eau<sup>32</sup>. Nous pouvons donc nous demander si la réaction se déroule uniquement à l'interface entre les deux liquides, le PLA étant dissous dans la phase organique AcE. De plus, l'hydrolyse du PLA se déroule selon un mécanisme d'érosion de surface [204], ce qui implique que les échanges sont un peu plus limités par la présence du milieu biphasique AcE-eau.

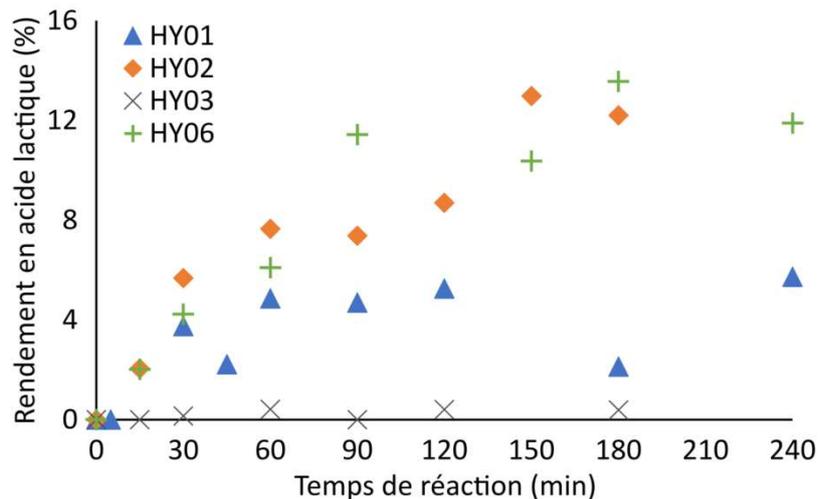


Figure VI.13 Effet des conditions opératoires de l'hydrolyse sur les rendements en acide lactique.

En classant les réactions par ordre des rapports  $m_{\text{eau}} : m_{\text{AcE}}$  croissants, on obtient :

$$\text{HY02 } 0,13:1 < \text{HY06 } 0,25:1 < \text{HY01 } 0,6:1 < \text{HY03 } 1,11:1 < \text{HY04 } 1,13:1$$

<sup>32</sup> La solubilité de l'eau dans l'acétate d'éthyle est d'environ 3 g/100 g d'AcE.

## Chapitre VI. RECYCLAGE CHIMIQUE DU PLA

Nous en avons donc déduit que plus la quantité d'eau augmente, plus la réaction est difficile, ce qui ne favorise pas la dépolymérisation du PLA. Avec la réaction HY03, il semblerait que l'acide lactique produit se repolymérise par polycondensation pour former des oligomères et autres dérivés, ce qui expliquerait l'augmentation de  $M_n$ . Pour la réaction HY04, le polymère dans la phase organique a entièrement cristallisé : ceci pourrait être dû à la grande quantité d'eau introduite dans le milieu.

### c. Comparaison avec l'utilisation de l'acétate de méthyle AcM

Deux réactions ont été effectuées dans l'acétate de méthyle pour comparaison : l'AcM a une solubilité dans l'eau plus élevée que l'AcE avec 24,5 g d'AcM/100 g d'eau<sup>33</sup>. L'utilisation d'une grande quantité de nucléophile pour HY05 a conduit à une cristallisation rapide du PLA et a bloqué la dépolymérisation lorsque les deux phases se retrouvent en contact. La Figure VI.14 montre les images obtenues au microscope numérique du solide récupéré en fin de réaction pour HY04 (acétate d'éthyle) et HY05 (acétate de méthyle). Ces deux réactions ont été réalisées dans les mêmes conditions, seul le solvant de dissolution change. Le solide obtenu en fin de HY04 a plutôt un aspect de poudre avec des grains homogènes et compacts tandis que celui en fin de HY05 ressemble à de la mousse (solide très poreux et fragile).

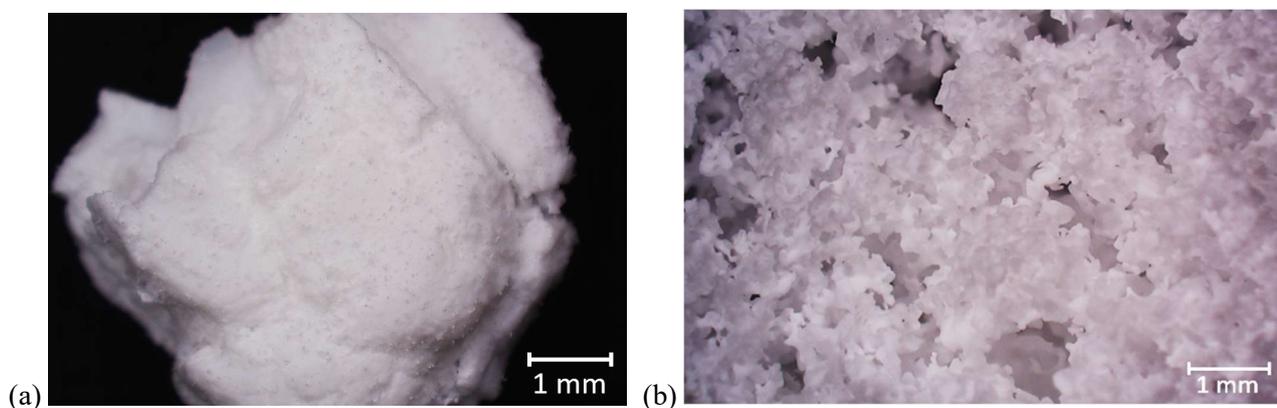
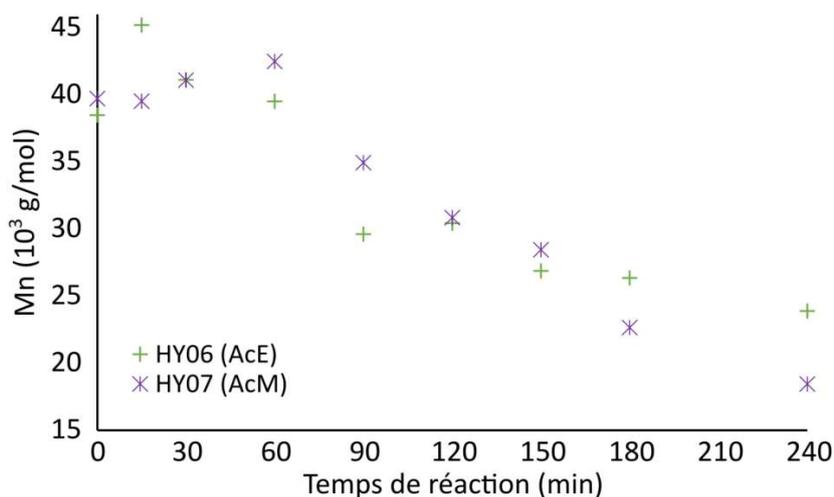


Figure VI.14 Aspect visuel (a) d'un grain de solide en fin de HY04, et (b) du solide poreux en fin de HY05.

Cette cristallisation du polymère est indésirable pour sa dépolymérisation car nous n'avons pas observé la formation d'acide lactique en GC-FID et les masses molaires obtenues en SEC restent constantes tout au long de la réaction.

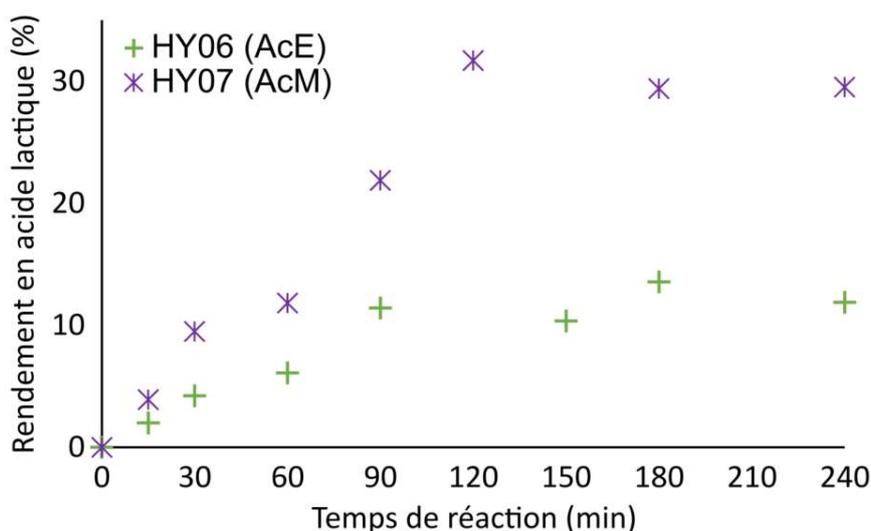
La Figure VI.15 présente l'évolution de ces masses molaires en fonction du temps de réaction. Une première observation des masses molaires  $M_n$  pour les réactions HY06 et HY07 a permis de remarquer que la  $M_n$  est plus faible en fin de réaction pour HY07 avec l'acétate de méthyle (18000 g/mol) que pour HY06 avec l'acétate d'éthyle (24000 g/mol). La dépolymérisation est donc plus efficace quand l'acétate de méthyle est le milieu de dissolution.

<sup>33</sup> La solubilité de l'eau dans l'acétate de méthyle n'est pas renseignée dans la littérature.



**Figure VI.15** Impact du temps de réaction sur l'hydrolyse du PLA quantifié en évolution de Mn en SEC, Mn réelles obtenues. L'incertitude sur les résultats est de moins de 5%.

Nous avons aussi comparé à la Figure VI.16 les réactions HY06 et HY07 de manière à observer l'effet de la solubilité du solvant de dissolution avec l'eau sur les rendements en acide lactique. Une augmentation significative du rendement en acide lactique est observée lorsque le solvant de dissolution AcM est utilisé, avec 29% pour HY07 contre 12% pour HY06 après 4h de réaction.



**Figure VI.16** Effet de la solubilité du solvant de dissolution du PLA avec l'eau sur le rendement en acide lactique.

La principale conclusion tirée de cette étude est que la bonne solubilité du solvant de dissolution avec l'eau est primordiale pour que l'efficacité de l'hydrolyse du PLA soit complète. Les solvants de la famille des acétates ne sont donc pas les plus adaptés. Du fait de sa capacité plus grande à solubiliser l'eau, l'AcM se révèle être un meilleur solvant que l'AcE pour ce type de dépolymérisation.

#### d. Conclusion

Nous avons étudié une réaction d'hydrolyse du PLA dans l'acétate d'éthyle ou l'acétate de méthyle. Bien que la dépolymérisation ne soit pas totale, nous avons pu constater l'influence de divers paramètres sur la transformation du PLA en acide lactique. L'utilisation d'une grande quantité de nucléophile (eau) ne favorise pas la cinétique de réaction (HY01 et HY03). Elle peut même la bloquer (cristallisation dans HY04 et HY05). Nous avons observé une augmentation des masses molaires Mn (HY03), ce qui signifierait plutôt qu'une polymérisation a lieu dans le milieu. Nous supposons que l'acide lactique formé a tendance à se polymériser en milieu aqueux par polycondensation pour produire du PLA à faible masse molaire (inférieure à 50000 g/mol). La réaction HY02

## Chapitre VI. RECYCLAGE CHIMIQUE DU PLA

présente néanmoins un résultat intéressant et prometteur avec une diminution des Mn de près de moitié et donc une dépolymérisation lente mais bien présente pour l'utilisation d'une petite quantité de nucléophile. Ces résultats ont été égalés avec HY06. Nous avons aussi remarqué que c'est dans ces deux réactions que la quantité d'eau dans le solvant est la plus faible (0,13:1 et 0,25:1 respectivement). Le rendement en acide lactique reste cependant faible, avec 12% environ dans le milieu réactionnel après 4h. Les conditions opératoires appliquées sont douces, avec une température de réaction ne dépassant pas 75°C et des réactifs respectueux de l'environnement. Le temps de réaction est néanmoins un frein à l'utilisation de cette méthode (un à plusieurs jours seraient nécessaires pour une dépolymérisation totale). Enfin, la limite de solubilité de l'acétate d'éthyle dans l'eau est un autre obstacle à l'efficacité de la réaction. Nous avons prouvé grâce à l'étude comparative avec l'acétate de méthyle que la bonne solubilité du solvant de dissolution avec l'eau est importante, et nous a permis d'améliorer le résultat.

### III. Récupération et recyclage des matériaux du circuit électronique

Nous avons déjà évoqué dans la preuve de concept du Chapitre V la possibilité que les CMS soient réutilisés après déconstruction des dispositifs IME s'ils sont toujours fonctionnels. Leur vieillissement reste néanmoins une étude importante qui n'a pas été menée dans le cadre de ces travaux par manque de temps.

Pour le traitement des pistes conductrices à base de particules d'argent, du liant et du solvant sont toujours présents après dissolution de la matrice PLA. Plusieurs solutions peuvent être considérées soit pour réutiliser soit pour traiter l'argent et les autres métaux précieux des CMS.

A très haute température (800-900°C), la matière organique (liant, solvant) est décomposée et seules les particules métalliques restent. Elles peuvent ensuite être réutilisées dans la formulation d'une autre encre conductrice par exemple.

Pour l'élimination des particules d'argent et autres métaux précieux des CMS, il faut considérer que seules certaines solutions les dissolvent : l'eau régale, l'acide persulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>) ou l'acide sélénique (H<sub>2</sub>SeO<sub>4</sub>) par exemple. L'eau régale est un mélange 3:1 d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique concentré, fortement oxydant pour dissoudre les métaux précieux tels que l'or et l'argent mais peu stable dans le temps [223]. L'utilisation de ces acides peut donc permettre de dissoudre les métaux, ce qui facilite ensuite leur traitement ou leur élimination.

Par manque de moyens matériels, ces solutions pour la récupération des métaux précieux n'ont pas été étudiées.

Nous pouvons également remarquer que ces méthodes font intervenir des procédés énergivores (haute température au-dessus de 800°C), ou peu respectueux de l'environnement en raison de l'utilisation d'acides forts corrosifs. Ainsi, si l'on souhaite mettre en place un procédé respectueux de l'environnement, seule la réutilisation des composants CMS permet pour le moment de respecter ce critère car elle n'implique pas d'étape supplémentaire après récupération (un lavage, nettoyage des CMS peut néanmoins être nécessaire).

### IV. Conclusion du chapitre

Deux réactions de recyclage chimique du PLA ont été comparées.

L'alcoolyse du PLA a été réalisée dans des conditions douces (60°C, 1 bar) avec des réactifs respectueux de l'environnement. De plus, en 5 min, nous avons obtenu une dépolymérisation totale du PLA en lactate d'éthyle majoritairement. L'alcoolyse présente donc un rendement et un temps de réaction (70%, 10 min) particulièrement intéressant pour une mise en œuvre du procédé à l'échelle industrielle. L'étape finale de séparation du LEt obtenu peut se faire par distillation car les points d'ébullition des solvants sont suffisamment éloignés.

## Chapitre VI. RECYCLAGE CHIMIQUE DU PLA

L'hydrolyse du PLA a été réalisée dans des conditions opératoires très similaires à l'alcoololyse et avec des réactifs respectueux de l'environnement. En conditions douces (entre 60° et 80°C, 1 bar), cette réaction est beaucoup plus lente. Nous avons observé une dépolymérisation partielle de notre polymère en 4h de réaction avec HY02, HY06 et HY07. Pour les autres réactions, la dépolymérisation n'a pas eu lieu et l'acide lactique produit en milieu aqueux a tendance à polymériser à nouveau pour former du PLA de masses molaires faibles (polycondensation).

Nous pouvons donc envisager deux solutions pour valoriser les produits : soit la dépolymérisation est réalisée mais il est nécessaire de changer le solvant de dissolution pour maximiser la solubilité avec l'eau (le milieu biphasique formé par l'acétate d'éthyle avec l'eau n'est pas favorable à l'hydrolyse du PLA), soit les oligomères de PLA solide obtenus sont purifiés, concassés et à nouveau transformés en granulés pour l'extrusion, l'injection ou sous forme de filament pour l'impression 3D. Il s'agit ainsi de faire du surcyclage<sup>34</sup> dans le cas de l'alcoololyse et du recyclage dans le cas de l'hydrolyse. De plus, il est possible de séparer et récupérer le solvant de dissolution pour le réutiliser dans un nouveau cycle de recyclage du PLA.

---

<sup>34</sup> Définition de surcyclage dans le dictionnaire Larousse : « Recyclage qui a pour but de donner une seconde vie à des matières ou à des objets destinés à être jetés en les transformant en des produits à valeur ajoutée souvent détournés de leur utilisation première ».

## Conclusion générale de la partie B

La littérature ne décrit pas de possibilités de recyclage des polymères provenant de dispositifs électroniques, les industriels ne se focalisant actuellement que sur la récupération et le recyclage des métaux précieux. Au travers de ces travaux, nous avons mis au point une méthode de démantèlement de nos dispositifs plastroniques dans des conditions respectueuses de l'environnement. La Figure VI.17 récapitule l'ensemble des étapes de déconstruction et recyclage mises en œuvre pour le démantèlement de nos dispositifs plastroniques en PLA ainsi que la fin de vie de tous les matériaux. Le broyage est un bon moyen pour augmenter la surface spécifique pour l'étape suivante de dissolution chimique, mais on pourrait peut-être s'en passer, ce qui permettrait d'éviter tout risque d'endommagement des CMS pendant cette étape.

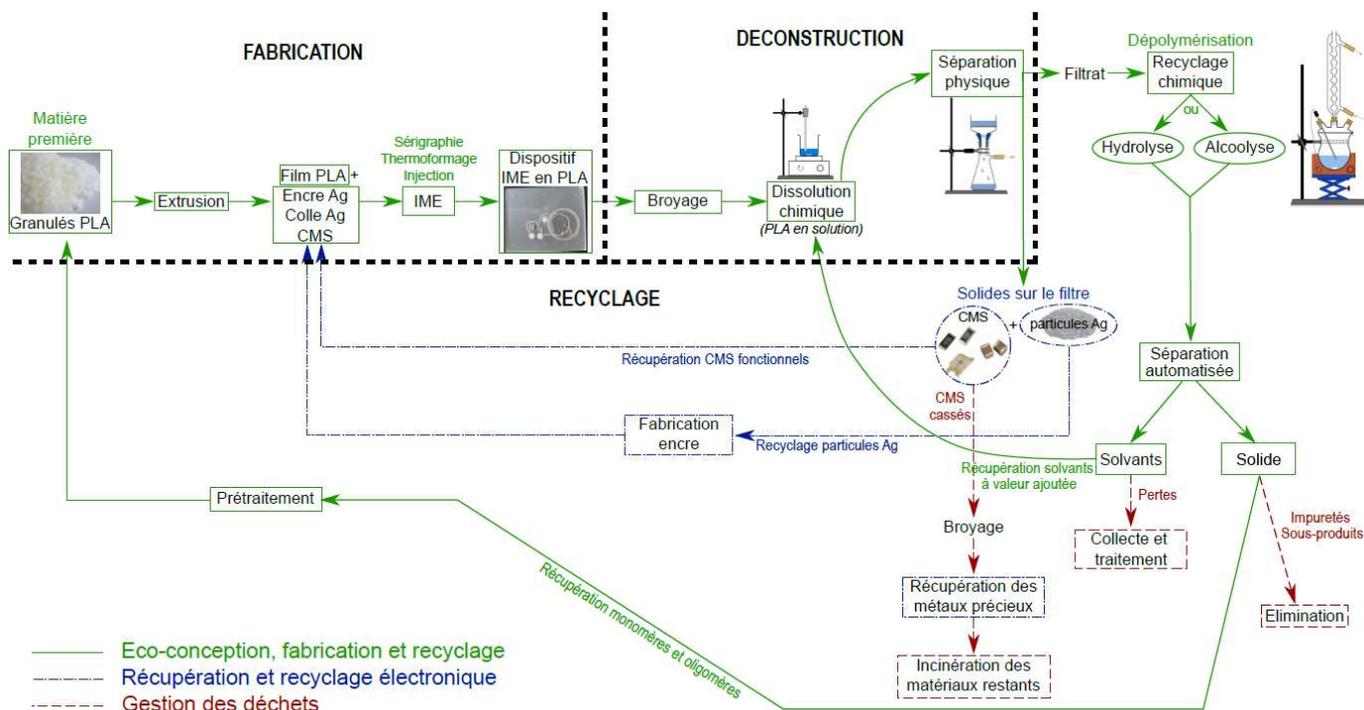


Figure VI.17 Schéma récapitulatif des étapes de fabrication et démantèlement de dispositifs plastroniques IME en PLA.

L'étude des différents solvants pour la dissolution du PLA a montré les nombreuses alternatives plus respectueuses de l'environnement qui existent pour remplacer des solvants tels que le chloroforme, le toluène, le benzène, ... Les solvants de la famille des acétates (acétate de méthyle et acétate d'éthyle) sont apparus comme les plus intéressants d'un point de vue des températures de travail et de l'efficacité de la dissolution. Grâce à la dissolution sélective du PLA dans le solvant, nous avons ainsi pu parfaitement séparer le polymère du circuit électronique dans des conditions douces (maximum 70°C pendant 2h). Les composants CMS récupérés sont en parfait état de fonctionnement et les particules d'argent des pistes conductrices peuvent assez simplement être valorisées ou éliminées.

L'utilisation des solvants de la famille des acétates s'est avérée très efficace pour l'alcoololyse, mais plus problématique pour l'hydrolyse. En effet, ces solvants sont relativement peu miscibles avec l'eau, ce qui a engendré la formation d'un milieu biphasique et des interactions limitées aux interfaces entre les deux phases. Du fait de sa meilleure solubilité dans l'eau, l'AcM a donné un meilleur résultat que l'AcE. Il pourrait être intéressant de réaliser un travail d'optimisation de l'hydrolyse avec ce solvant. On pourrait aussi refaire cette étude avec d'autres solvants miscibles à l'eau.

## Conclusion générale de la partie B

En l'état actuel de nos travaux, l'alcoolyse se présente donc comme la solution la plus pertinente de par son efficacité (70% de rendement en lactate d'éthyle en moins de 10 minutes) et de par l'utilisation de solvants respectueux de l'environnement (acétate d'éthyle et éthanol) et de conditions douces (60°C à pression atmosphérique) pour produire un solvant à haute valeur ajoutée (lactate d'éthyle). Une analyse de cycle de vie permettrait d'observer l'impact environnemental de la mise en œuvre de ce procédé à l'échelle industrielle.

## Perspectives

L'IME sur PC est aujourd'hui bien développé car toutes les propriétés (thermiques, mécaniques, physiques) de ce polymère facilite sa mise en œuvre et son utilisation. Le PC est d'ailleurs un polymère technique, tandis que le PLA est un polymère standard.

Sur le long terme, le PLA pourrait devenir un matériau de choix pour remplacer les polymères pétrochimiques techniques dans de nombreuses applications (emballages, automobile, industrie électronique). Cependant, les propriétés du PLA limitent encore son utilisation à plus grande échelle. Plusieurs travaux ont étudié la possibilité d'améliorer les propriétés mécaniques et/ou thermiques de ce polymère. Les méthodes pour y parvenir sont multiples [224], [225]. Notamment :

- La plastification : une méthode couramment employée pour améliorer la ductilité et la flexibilité des polymères vitreux. Pour le PLA, ce sont des plastifiants de type ester qui ont été étudiés, tels que le bishydroxymethylmalonate, les esters d'acide gras, le monoester de glucose ou encore le triacétate de glycéryle [226]–[228]. Mais les plastifiants de masse moléculaire plus importante sont plus efficaces pour plastifier le PLA, comme le poly(éthylène glycol) ou le poly(propylène glycol) [229]–[231]. Toutefois, la plastification du PLA conduit à une diminution indésirable de la rigidité du matériau ;
- L'utilisation d'un modificateur d'impact : il s'agit d'une alternative aux plastifiants pour réduire la fragilité du PLA tout en conservant une rigidité acceptable. Plusieurs entreprises (DuPont, Arkema, Rohm&Haas) ont commercialisé des modificateurs d'impact spécifiquement prévus pour le PLA. Un inconvénient est qu'ils ne sont pas biodégradables. Toutefois, certains polymères biodégradables peuvent servir de modificateur d'impact pour le PLA, tels que par exemple le poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL), le poly(propylène carbonate) (PPC), le poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) ou encore le poly(butylène succinate) (PBS) [232]–[236] ;
- L'ajout de charges : tous types de particules peuvent être considérées, mais il s'agit le plus souvent de matériaux naturels comme l'argile [225], [237], les polysaccharides [238], le carbonate de calcium ou le mica [239], la lignine [240], le charbon de bambou [241], etc. Les matériaux obtenus sont dans ce cas des composites dont les propriétés thermiques ou mécaniques ont été améliorées.

Il a néanmoins été montré que pour une propriété améliorée, une autre est généralement modifiée de manière négative. Toutefois, un compromis est possible et des PLA super-techniques commencent à apparaître avec d'excellentes propriétés thermiques ou mécaniques [242]. L'amélioration des propriétés thermiques et mécaniques du PLA permettrait ainsi d'accroître les possibilités d'utilisation de ce matériau.

Il serait intéressant de fabriquer des dispositifs à base de PC et de PLA. Lors d'essais préliminaires en injection, nous avons pu constater que l'adhésion du PC injecté sur le film PLA est excellente. A l'inverse, l'adhésion de PLA injecté sur le film de PC est mauvaise (pelage à la main possible). Cela s'explique par les propriétés thermiques des deux polymères : le PLA a une température de fusion à 150-170°C alors que le PC est injecté à 300°C. Un phénomène de fusion a donc lieu à l'interface entre les deux matériaux au cours de l'injection du PC sur le film PLA. Au contraire, le PC n'a pas de température de fusion et résiste très bien à la température ( $T_g$  à 150°C). Avec une injection de matière PLA à 200°C environ, la température n'est pas suffisante pour « faire fondre » la couche superficielle du film PC et la cohésion de la structure est donc mauvaise. Néanmoins, cette bonne adhésion du PC injecté sur le film PLA est prometteuse en vue de la fabrication de dispositif plus respectueux de l'environnement.

Pour le procédé de démantèlement mis en œuvre, une piste d'amélioration à explorer est l'automatisation du procédé en vue d'une montée en échelle. Avec le matériel à disposition au laboratoire, nous avons démontré

## Perspectives

expérimentalement la faisabilité du principe de la séparation du dispositif IME en PLA, mais ces opérations restent assez manuelles. Pour une transition vers une échelle industrielle, il serait intéressant de considérer la mise en place d'un procédé automatisé, par exemple à l'aide de tuyaux et de pompes péristaltiques entre les différents contenants (réacteur, fiole, etc). Avant toute production industrielle, une échelle pilote, intermédiaire entre le procédé laboratoire et le procédé industriel, doit être considérée : la faisabilité et l'efficacité des réactions chimiques mises en jeu seraient alors vérifiées, sachant que divers problèmes non rencontrés au laboratoire peuvent apparaître (par exemple diminution de rendement ou de qualité du produit formé, encrassement du réacteur, etc). Une adaptation de certains paramètres (température, pression, agitation, temps d'introduction des réactifs, etc) sera donc nécessaire avant toute mise à l'échelle industrielle.

Enfin, dans l'optique d'économie circulaire, l'impact environnemental du procédé IME sur PLA ainsi que IME sur PC doit être évalué, de même que celui du procédé de démantèlement. Des études préliminaires ont été réalisées à l'aide d'outils de l'analyse de cycle de vie (*cf.* Annexe 13) mais il faut encore approfondir la question pour déterminer la méthode la plus pertinente du point de vue environnemental.

## Références bibliographiques

- [1] “Les DEEE dans le monde en chiffres,” ECOSYSTEM. Consulté le 9 janvier 2023. <https://www.ecosystem.eco/fr/article/deee-chiffres-monde>
- [2] J. Franke, *Three-dimensional molded interconnect devices (3D-MID): materials, manufacturing, assembly, and applications for injection molded circuit carriers*. München, Carl Hanser Verlag GmbH & Co., 2014.
- [3] 3D-MID, “Technologie,” Forschungsvereinigung Räumliche Elektronische Baugruppen 3-D MID e.V. Consulté le 6 février 2023. <https://www.3d-mid.de/technologie/>
- [4] “Bioplastiques : évolution du marché 2017-2022,” NaturePlast. Consulté le 18 mai 2022. <https://natureplast.eu/es/marche-des-bioplastiques-20172022/>
- [5] “Les bioplastiques en 2020,” NaturePlast. Consulté le 18 mai 2022. <http://natureplast.eu/bioplastiques-en-2020-legislation-france/>
- [6] J. Payne et M. D. Jones, “The Chemical Recycling of Polyesters for a Circular Plastics Economy: Challenges and Emerging Opportunities,” *ChemSusChem*, vol. 14, no. 19, pp. 4041–4070, oct. 2021, doi: 10.1002/cssc.202100400.
- [7] M. K. Välimäki *et al.*, “Printed and hybrid integrated electronics using bio-based and recycled materials—increasing sustainability with greener materials and technologies,” *Int J Adv Manuf Technol*, vol. 111, no. 1–2, pp. 325–339, nov. 2020, doi: 10.1007/s00170-020-06029-8.
- [8] E. Luoma *et al.*, “Oriented and annealed poly(lactic acid) films and their performance in flexible printed and hybrid electronics,” *Journal of Plastic Film & Sheeting*, vol. 0, pp. 1–34, fév. 2021, doi: 10.1177/8756087920988569.
- [9] J. Wiklund *et al.*, “A Review on Printed Electronics: Fabrication Methods, Inks, Substrates, Applications and Environmental Impacts,” *J. Manuf. Mater. Process.*, vol. 5, no. 3, p. 89, août 2021, doi: 10.3390/jmmp5030089.
- [10] J. J. Adams *et al.*, “Conformal Printing of Electrically Small Antennas on Three-Dimensional Surfaces,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 11, pp. 1335–1340, 2011, doi: 10.1002/adma.201003734.
- [11] A. Jaafar, S. Schoinas, et P. Passeraub, “Pad-Printing as a Fabrication Process for Flexible and Compact Multilayer Circuits,” *Sensors (Basel)*, vol. 21, no. 20, p. 6802, oct. 2021, doi: 10.3390/s21206802.
- [12] C. Goth, S. Putzo, et J. Franke, “Aerosol Jet printing on rapid prototyping materials for fine pitch electronic applications,” in *2011 IEEE 61st Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, Lake Buena Vista, FL, USA: IEEE, mai 2011, pp. 1211–1216. doi: 10.1109/ECTC.2011.5898664.
- [13] K. Cheval, “Étude et réalisation de circuits imprimés sur substrats polymères 3D (MID 3D) par microtamponnage,” Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. <https://theses.hal.science/tel-01280884>
- [14] K. Cheval *et al.*, “Progress in the Manufacturing of Molded Interconnected Devices by 3D Microcontact Printing,” *Advanced Materials Research*, vol. 1038, pp. 57–60, 2014, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1038.57.
- [15] C. Delfaut, “Intégration de fonctions électroniques imprimées sur des thermoplastiques 2D et 3D pour des applications radiofréquences,” Université Grenoble Alpes, 2022.
- [16] M. Hatala, P. Gemeiner, M. Hvojník, et M. Mikula, “The effect of the ink composition on the performance of carbon-based conductive screen printing inks,” *J Mater Sci: Mater Electron*, vol. 30, no. 2, pp. 1034–1044, jan. 2019, doi: 10.1007/s10854-018-0372-7.
- [17] A. Blayo, “Formulation des encres pour l’impression,” p. 19, 2007.
- [18] S. E. Gordon, J. R. Dorfman, D. Kirk, et K. Adams, “Advances in Conductive Inks across Multiple Applications and Deposition Platforms,” *Proceedings of the IPC APEX EXPO*, 2012.
- [19] Q. Mu, C. K. Dunn, L. Wang, M. L. Dunn, H. J. Qi, et T. Wang, “Thermal cure effects on electromechanical properties of conductive wires by direct ink write for 4D printing and soft machines,” *Smart Mater. Struct.*, vol. 26, no. 4, p. 045008, avril 2017, doi: 10.1088/1361-665X/aa5cca.
- [20] K. A. Schroder, S. C. McCool, et W. F. Furlan, “Broadcast Photonic Curing of Metallic Nanoparticle Films,” *NSTI Nanotech*, vol. 7, p. 11, mai 2006.
- [21] P. Lombard, T. Gerges, H. Cauchy-Clerc, V. Semet, B. Allard, et M. Cabrera, “In-Mold Electronics Process with Conductive Electroless Copper Traces,” *LOPEC Conference and Exhibition*, Munich, 2023.
- [22] “Industrial 3D Printing of Electronics for Manufacturing and AME,” Nano Dimension. Consulté le 8 février 2023. <https://www.nano-di.com>

## Références bibliographiques

- [23] "Pollen AM | Thermoplastiques élastomères." Consulté le 8 février 2023. [https://www.pollen.am/fr/thermoplastic\\_elasromers\\_general\\_introduction/](https://www.pollen.am/fr/thermoplastic_elasromers_general_introduction/)
- [24] N. Heininger, M. Kivikoski, et Y.-H. Lee, "Advanced antennas for mobile phones," in *Proceedings of International Symposium on Antennas*, 2005, pp. 3–5.
- [25] J. Y. Chen et W. B. Young, "Two-Component Injection Molding of Molded Interconnect Devices," *AMR*, vol. 628, pp. 78–82, déc. 2012, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.628.78.
- [26] D. Unnikrishnan, "Mid technology potential for RF passive components and antennas," Université de Grenoble, 2015.
- [27] S. M. Bidoki, D. M. Lewis, M. Clark, A. Vakorov, P. A. Millner, et D. McGorman, "Ink-jet fabrication of electronic components," *J. Micromech. Microeng.*, vol. 17, no. 5, pp. 967–974, mai 2007, doi: 10.1088/0960-1317/17/5/017.
- [28] H. Bikas, P. Stavropoulos, et G. Chryssolouris, "Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review," *Int J Adv Manuf Technol*, vol. 83, no. 1–4, pp. 389–405, mars 2016, doi: 10.1007/s00170-015-7576-2.
- [29] M. Cabrera, J. Y. Jezequel, et J. C. Andre, "Three-dimensional machining by laser photopolymerization," Jan F. Rabek et Jean-Pierre Fouassier. in *Lasers in Polymer Science and Technology*. p. 73-95, CRC Press, 1989.
- [30] F. Lupone, E. Padovano, F. Casamento, et C. Badini, "Process Phenomena and Material Properties in Selective Laser Sintering of Polymers: A Review," *Materials*, vol. 15, no. 1, p. 183, déc. 2021, doi: 10.3390/ma15010183.
- [31] V. Dhinakaran, K. P. Manoj Kumar, P. M. Bupathi Ram, M. Ravichandran, et M. Vinayagamoorthy, "A review on recent advancements in fused deposition modeling," *Materials Today: Proceedings*, vol. 27, pp. 752–756, 2020, doi: 10.1016/j.matpr.2019.12.036.
- [32] T. Gerges, V. Semet, P. Lombard, B. Allard, et M. Cabrera, "Rapid 3D-Plastronics prototyping by selective metallization of 3D printed parts," *Additive Manufacturing*, vol. 73, p. 103673, juillet 2023, doi: 10.1016/j.addma.2023.103673.
- [33] X. V. Linh Nguyen *et al.*, "Stereolithography-Based Rectenna for Wireless Energy Harvesting," in *2021 IEEE 34th International System-on-Chip Conference (SOCC)*, sept. 2021, pp. 34–39. doi: 10.1109/SOCC52499.2021.9739329.
- [34] T. Gerges *et al.*, "Investigation of 3D printed polymer-based heat dissipator for GaN transistors," *23rd European Conference on Power Electronics and Applications (EPE'21 ECCE Europe)*, Ghent, Belgique, sept. 2021, p. 10.
- [35] J. Vanfleteren, F. Bossuyt, et B. Plovie, "A new technology for rigid 3D free-form electronics based on the thermoplastic deformation of flat standard PCB type circuits," *12th International Congress Molded Interconnect Devices (MID)*, Wuerzburg, Allemagne, IEEE, sept. 2016, pp. 1–4. doi: 10.1109/ICMID.2016.7738924.
- [36] C. Kallmayer, F. Schaller, T. Loher, J. Haberland, F. Kayatz, et A. Schult, "Optimized Thermoforming Process for Conformable Electronics," *13th International Congress Molded Interconnect Devices (MID)*, Würzburg, Allemagne, IEEE, sept. 2018, pp. 1-6. doi: 10.1109/ICMID.2018.8526929.
- [37] DuPont de Nemours & Co, "Functional Ink Systems for IME," 2019. Consulté le 10 janvier 2022. <https://www.dupont.com/products/in-mold-electronic-technology.html>
- [38] R.-H. Kim *et al.*, "Waterproof AllnGaP optoelectronics on stretchable substrates with applications in biomedicine and robotics," *Nature Mater*, vol. 9, no. 11, pp. 929–937, nov. 2010, doi: 10.1038/nmat2879.
- [39] S. Khan, L. Lorenzelli, et R. S. Dahiya, "Technologies for Printing Sensors and Electronics Over Large Flexible Substrates: A Review," *IEEE Sensors J.*, vol. 15, no. 6, pp. 3164–3185, juin 2015, doi: 10.1109/JSEN.2014.2375203.
- [40] M. Bakr, F. Bossuyt, J. Vanfleteren, et Y. Su, "Flexible Microsystems Using Over-molding Technology," *Procedia Manufacturing*, vol. 52, pp. 26–31, 2020, doi: 10.1016/j.promfg.2020.11.006.
- [41] T. Simula, P. Niskala, M. Heikkinen, et O. Rusanen, "Component Packages for IMSE (Injection Molded Structural Electronics)," *IMAPS Nordic Conference on Microelectronics Packaging (NordPac)*, IEEE, 2018, pp. 50-54. doi: 10.23919/NORDPAC.2018.8423845.
- [42] A. Wimmer, H. Reichel, B. Rauch, R. Schramm, J. Hörber, et B. Hässler, "Manufacturing of sandwich structures for the integration of electronics in in mold labelling components," *12th International Congress Molded Interconnect Devices (MID)*, Wurzburg, Allemagne, IEEE, sept. 2016, pp. 1–4. doi: 10.1109/ICMID.2016.7738922.

## Références bibliographiques

- [43] G. Boussatour, P.- Cresson, B. Genestie, N. Joly, et T. Lasri, "Dielectric Characterization of Polylactic Acid Substrate in the Frequency Band 0.5–67 GHz," *IEEE Microwave and Wireless Components Letters*, vol. 28, no. 5, pp. 374–376, mai 2018, doi: 10.1109/LMWC.2018.2812642.
- [44] F. Pinsolle, "Extrusion de feuilles – plaques," *Techniques de l'Ingénieur*, vol. réf AM3644 V1, p. 29, 2009.
- [45] A. Erner, "Étude expérimentale du thermoformage assisté par poinçon d'un mélange de polystyrènes," 2005, thèse de doctorat, Ecole National Supérieure des Mines de Paris.
- [46] Y. Gong, K. J. Cha, et J. M. Park, "Deformation characteristics and resistance distribution in thermoforming of printed electrical circuits for in-mold electronics application," *Int J Adv Manuf Technol*, vol. 108, no. 3, pp. 749–758, mai 2020, doi: 10.1007/s00170-020-05377-9.
- [47] J.-C. Jammet et F. Pinsolle, "Thermoformage," *Techniques de l'Ingénieur*. ref AM3660 V2, nov. 2019.
- [48] N. J. Teh, P. P. Conway, P. J. Palmer, S. Prosser, et A. Kioul, "Statistical optimisation of thermoplastic injection moulding process for the encapsulation of electronic subassembly," *Journal of Electronics Manufacturing*, vol. 10, no. 03, pp. 171–179, sept. 2000, doi: 10.1142/S096031310000150.
- [49] Cours universitaire, "Sérigraphie-Tampographie." pdf. Consulté le 7 décembre 2020.
- [50] S. Brown et MacDermid Alpha Automotive, "Development of enabling materials for IMSE," *TactoTek*, juin 2019.
- [51] H. Schnell, "Linear Aromatic Polyesters of Carbonic Acid," *Ind. Eng. Chem.*, vol. 51, no. 2, pp. 157–160, fév. 1959, doi: 10.1021/ie50590a038.
- [52] Fiche INRS Plastiques, risque et analyse thermique, "Polycarbonate PC", [www.inrs.fr/plastiques](http://www.inrs.fr/plastiques)
- [53] G. A. Adam, J. N. Hay, I. W. Parsons, et R. N. Haward, "Effect of molecular weight on the thermal properties of polycarbonates," *Polymer*, vol. 17, no. 1, pp. 51–57, janv. 1976, doi: 10.1016/0032-3861(76)90153-1.
- [54] L. Delbreilh, A. Bernès, C. Lacabanne, J. Grenet, et J.-M. Saiter, "Fragility of a thermoplastic polymer. Influence of main chain rigidity in polycarbonate," *Materials Letters*, vol. 59, no. 23, pp. 2881–2885, oct. 2005, doi: 10.1016/j.matlet.2005.04.034.
- [55] J.-M. Dumont, "Polycarbonates," *Techniques de l'Ingénieur*. ref AM3381 V1, pp. 2–13, oct. 2007.
- [56] I. Saarikoski, M. Suvanto, et T. A. Pakkanen, "Modification of polycarbonate surface properties by nano-, micro-, and hierarchical micro–nanostructuring," *Applied Surface Science*, vol. 255, no. 22, pp. 9000–9005, août 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.06.073.
- [57] DuPont de Nemours & Co, "Thermoformable polymer thick film silver conductor and its use in capacitive switch circuits," US8692131 B2, 8 avril 2014
- [58] J. Crumpton, "Flexible Hybrid Electronics, MEMS and Sensors in the Automotive Industry and Related Transportation Markets Workshop," *DuPont*, 13 sept. 2017.
- [59] Y.-W. Chang et J.-H. Cheng, "Numerical and experimental investigation of polycarbonate vacuum-forming process," *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, vol. 36, no. 7, pp. 831–841, oct. 2013, doi: 10.1080/02533839.2012.747059.
- [60] TactoTek IMSE Production, "THIS IS IMSE™." Consulté le 18 mai 2022. <https://www.tactotek.com/this-is-imse/>
- [61] M. Beltrão, F. M. Duarte, J. C. Viana, et V. Paulo, "A review on in-mold electronics technology," *Polymer Engineering & Science*, vol. 62, no. 4, pp. 967–990, 2022, doi: 10.1002/pen.25918.
- [62] K. Srinivasan et T. Muthuramalingam, "In-depth scrutinization of In- Mold Electronics for Automotive applications," *J. Phys.: Conf. Ser.*, vol. 1969, no. 1, p. 012064, juillet 2021, doi: 10.1088/1742-6596/1969/1/012064.
- [63] R. Auras, B. Harte, et S. Selke, "An Overview of Poly lactides as Packaging Materials," *Macromol. Biosci.*, vol. 4, no. 9, pp. 835–864, sept. 2004, doi: 10.1002/mabi.200400043.
- [64] E. Balla *et al.*, "Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties—From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications," *Polymers*, vol. 13, no. 11, p. 1822, mai 2021, doi: 10.3390/polym13111822.
- [65] E. T. H. Vink, K. R. Rábago, D. A. Glassner, et P. R. Gruber, "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 80, no. 3, pp. 403–419, janv. 2003, doi: 10.1016/S0141-3910(02)00372-5.
- [66] NatureWorks LLC, "NatureWorks | How Ingeo is Made." Consulté le 3 nov. 2022. <https://www.natureworkslc.com/What-is-Ingeo/How-Ingeo-is-Made>
- [67] F. De Bie, M. Ravard, P. La Scola, et R. Veras, "Sustainability aspects and advantages of renewable feedstocks in bioplastics production." 2023. [www.totalenergies-corbion.com/downloads](http://www.totalenergies-corbion.com/downloads)

## Références bibliographiques

- [68] J. Pretula, S. Slomkowski, and S. Penczek, "Polylactides—Methods of synthesis and characterization," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 107, pp. 3–16, déc. 2016, doi: 10.1016/j.addr.2016.05.002.
- [69] C. Penu et M. Helou, "Acide polylactique (PLA)," *Techniques de l'Ingénieur*. ref AM3317 V1, pp. 1–18, 2017.
- [70] S. Inkinen, M. Hakkarainen, A.-C. Albertsson, et A. Södergård, "From Lactic Acid to Poly(lactic acid) (PLA): Characterization and Analysis of PLA and Its Precursors," *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 3, pp. 523–532, mars 2011, doi: 10.1021/bm101302t.
- [71] J.-R. Sarasua, R. E. Prud'homme, M. Wisniewski, A. Le Borgne, et N. Spassky, "Crystallization and Melting Behavior of Polylactides," *Macromolecules*, vol. 31, no. 12, pp. 3895–3905, juin 1998, doi: 10.1021/ma971545p.
- [72] D. Garlotta, "A Literature Review of Poly(Lactic Acid)," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 9, no. 2, p. 22, avril 2001, doi: 10.1023/A:1020200822435.
- [73] M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, et S. Desobry, "Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites, and Release Studies," *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, vol. 9, no. 5, pp. 552–571, août 2010, doi: 10.1111/j.1541-4337.2010.00126.x.
- [74] J. R. Rocca-Smith *et al.*, "Impact of corona treatment on PLA film properties," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 132, pp. 109–116, oct. 2016, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.03.020.
- [75] National Electrical Manufacturers Association (NEMA) "NEMA," Consulté le 1 juin 2023. <https://www.nema.org/>
- [76] J. T. Bendler et D. G. Legrand, *Handbook of Polycarbonate Science and Technology*. CRC Press, 1999.
- [77] KEYENCE International, "Sa (hauteur moyenne arithmétique) | Paramètres de rugosité surfacique." Consulté le 6 mars 2023. <https://www.keyence.eu/fr/fr/ss/products/microscope/roughness/surface/parameters.jsp>
- [78] Y. Cai, J. Lv, et J. Feng, "Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-Co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy," *J Polym Environ*, vol. 21, no. 1, pp. 108–114, mars 2013, doi: 10.1007/s10924-012-0534-2.
- [79] K. Yuniarto, Y. A. Purwanto, S. Purwanto, B. A. Welt, H. K. Purwadaria, et T. C. Sunarti, "Infrared and Raman studies on polylactide acid and polyethylene glycol-400 blend," *3rd International Conference on Advanced Materials Science and Technology (ICAMST 2015)*, Semarang, Indonésie, 2016. doi: 10.1063/1.4945555.
- [80] M. Strankowski, D. Włodarczyk, Ł. Piszczyk, et J. Strankowska, "Polyurethane Nanocomposites Containing Reduced Graphene Oxide, FTIR, Raman, and XRD Studies," *Journal of Spectroscopy*, vol. 2016, pp. 1–6, 2016, doi: 10.1155/2016/7520741.
- [81] J. Zhang *et al.*, "Crystal Modifications and Thermal Behavior of Poly(L-lactic acid) Revealed by Infrared Spectroscopy," *Macromolecules*, vol. 38, no. 19, pp. 8012–8021, sept. 2005, doi: 10.1021/ma051232r.
- [82] L.-T. Lim, R. Auras, et M. Rubino, "Processing technologies for poly(lactic acid)," *Progress in Polymer Science*, vol. 33, no. 8, pp. 820–852, août 2008, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004.
- [83] H. Houichi, A. Maazouz, et B. Elleuch, "Crystallization behavior and spherulitic morphology of poly(lactic acid) films induced by casting process," *Polym Eng Sci*, vol. 55, no. 8, pp. 1881–1888, août 2015, doi: 10.1002/pen.24028.
- [84] K. Issaadi, "Étude des propriétés thermiques et de la morphologie des nanobiopolymères à base de poly acide lactique : effet de la composition et de la nature de la nanocharge," thèse de doctorat, Université de Bretagne Sud; Université Abderrahmane Mira-Béjaïa, Algérie, 2015.
- [85] A. Rosa-Sainz, G. Centeno, M. B. Silva, J. A. López-Fernández, A. J. Martínez-Donaire, et C. Vallellano, "On the Determination of Forming Limits in Polycarbonate Sheets," *Materials*, vol. 13, no. 4, p. 928, fév. 2020, doi: 10.3390/ma13040928.
- [86] L. Cui, B. Imre, D. Tátraaljai, et B. Pukánszky, "Physical ageing of Poly(Lactic acid): Factors and consequences for practice," *Polymer*, vol. 186, p. 122014, janv. 2020, doi: 10.1016/j.polymer.2019.122014.
- [87] T. Krausz, I. Ailinei, S. V. Galatanu, et L. Marsavina, "Charpy impact properties and numerical modeling of polycarbonate composites," *Mat Design & Process Comms*, vol. 3, no. 4, août 2021, doi: 10.1002/mdp2.260.
- [88] R. Jaratrotkamjorn, C. Khaokong, et V. Tanrattanakul, "Toughness enhancement of poly(lactic acid) by melt blending with natural rubber," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 124, pp. 5027–5036, 2012, doi: 10.1002/app.35617.

## Références bibliographiques

- [89] NovaCentrix, "What Is Photonic Curing." Consulté le 18 mars 2021. [https://www.novacentrix.com/tech/photonic\\_curing](https://www.novacentrix.com/tech/photonic_curing)
- [90] K. A. Schroder, "Mechanisms of Photonic Curing™: Processing High Temperature Films on Low Temperature Substrates," *Nanotechnology*, vol. 2, pp. 220-223, 2011.
- [91] M. J. Guillot, S. C. McCool, et K. A. Schroder, "Simulating the Thermal Response of Thin Films During Photonic Curing," *Volume 7: Fluids and Heat Transfer, Parts A, B, C, and D*, Houston, Texas, USA. American Society of Mechanical Engineers, pp. 19–27, nov. 2012. doi: 10.1115/IMECE2012-87674.
- [92] A. V. Quintero *et al.*, "Printing and encapsulation of electrical conductors on polylactic acid (PLA) for sensing applications," *27th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, San Francisco, CA, USA, IEEE, janv. 2014, pp. 532–535. doi: 10.1109/MEMSYS.2014.6765695.
- [93] G. Mattana, D. Briand, A. Marette, A. Vásquez Quintero, et N. F. de Rooij, "Polylactic acid as a biodegradable material for all-solution-processed organic electronic devices," *Organic Electronics*, vol. 17, pp. 77–86, fév. 2015, doi: 10.1016/j.orgel.2014.11.010.
- [94] J. K. Babu et A. Brose, "Laser Based MID Manufacturing Processes and Qualification Methods Regarding Their Metallization".
- [95] Thermo Fisher Scientific, "De meilleurs résultats rhéologiques : créer des SOP qui génèrent des mesures rhéologiques efficaces". Livre blanc disponible en ligne.
- [96] Texas Instruments, "NE555 IC Timer specifications." sept. 1973. Consulté le 25 mai 2022. <https://www.ti.com/lit/ds/symlink/ne555.pdf>
- [97] "Prévention, collecte et traitement des déchets ménagers," Cour des comptes. Consulté le 27 avril 2023. <https://www.ccomptes.fr/fr/publications/prevention-collecte-et-traitement-des-dechets-menagers>
- [98] R. Geyer, J. R. Jambeck, et K. L. Law, "Production, use, and fate of all plastics ever made," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 7, juillet 2017, doi: 10.1126/sciadv.1700782.
- [99] "IFPEN | Tout savoir sur le recyclage du plastique," IFPEN. Consulté le 8 sept. 2022. <https://www.ifpenouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/climat-environnement-et-economie-circulaire/tout-savoir-recyclage-du-plastique>
- [100] "Circular economy: definition, importance and benefits," European Parliament. Consulté le 13 fév. 2023. <https://www.europarl.europa.eu/news/en/headlines/economy/20151201STO05603/circular-economy-definition-importance-and-benefits>
- [101] W. R. Stahel, "The circular economy," *Nature*, vol. 531, no. 7595, pp. 435–438, mars 2016, doi: 10.1038/531435a.
- [102] B. Brice, *La sobriété gagnante: Pouvoir d'achat, écologie, déficits : comment sortir de l'impasse ?* Librinova, 2022.
- [103] "DÉCISION N°1386/2013/UE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 20 novembre 2013 relative à un programme d'action général de l'Union pour l'environnement à l'horizon 2020 « Bien vivre, dans les limites de notre planète », " *Journal officiel de l'Union Européenne*, p. 30, 28 déc. 2013.
- [104] P. Schosseler, C. Tock, et P. Rasqué, "Stratégie pour une économie circulaire Luxembourg," fév. 2021. Consulté le 27 avril 2023. <https://gouvernement.lu/dam-assets/documents/actualites/2021/02-fevrier/08-strategie-economie-circulaire/20210208-Strategie-economie-circulaire-Luxembourg.pdf>
- [105] Communication de la Commission au Parlement Européen, au Conseil, au Comité économique et social européen et au Comité des régions, "Un nouveau plan d'action pour une économie circulaire - Pour une Europe plus propre et plus compétitive.", 2020. Consulté le 27 avril 2023. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/fr/TXT/?qid=1583933814386&uri=COM:2020:98:FIN>
- [106] "L'éco-conception des produits," Ministères Écologie Énergie Territoires. Consulté le 13 février 2023. <https://www.ecologie.gouv.fr/leco-conception-des-produits>
- [107] P. Roux, J.-F. Patingre, F. Giroux, et O. Naud, "Eco-Technologies, Eco-Conception, Evaluation Intégrée," p. 31, mai 2005.
- [108] "Qu'est-ce que l'ACV ? – Ademe," Agence de la transition écologique. Consulté le 12 sept. 2022. <https://expertises.ademe.fr/economie-circulaire/consommer-autrement/passer-a-laction/dossier/lanalyse-cycle-vie/quest-lacv>
- [109] "Méthodologie de l'analyse de cycle de vie (ACV) - Cadre normatif (cycle de normes ISO 14000)," *Université Virtuelle Environnement et Développement (UVED)*. Consulté le 30 mai 2023. [http://stockage.univ-valenciennes.fr/MenetACVBAT20120704/acvbat/chap03/co/ch03\\_140\\_3-1.html](http://stockage.univ-valenciennes.fr/MenetACVBAT20120704/acvbat/chap03/co/ch03_140_3-1.html)

## Références bibliographiques

- [110] A. Garric, "Le 7e continent de plastique : ces tourbillons de déchets dans les océans," *Le Monde.fr*, 9 mai 2012. Consulté le 26 avril 2023. [https://www.lemonde.fr/planete/article/2012/05/09/le-7e-continent-de-plastique-ces-tourbillons-de-dechets-dans-les-occeans\\_1696072\\_3244.html](https://www.lemonde.fr/planete/article/2012/05/09/le-7e-continent-de-plastique-ces-tourbillons-de-dechets-dans-les-occeans_1696072_3244.html)
- [111] A. Ter Halle et E. Perez, "La pollution plastique en mer : le septième continent," Cité des sciences et de l'industrie. Consulté le 26 avril 2023. <https://www.cite-sciences.fr/fr/au-programme/lieux-ressources/bibliotheque/chercher-trouver/ressources-en-ligne/dossiers/les-derives-du-plastique/quest-ce-que-le-septieme-continent/>
- [112] L. Chabani et Ocean Cleanup, "Le 7e continent pourrait-il être amené à disparaître?," *National Geographic*. Consulté le 26 avril 2023. <https://www.nationalgeographic.fr/environnement/2022/10/le-7e-continent-pourrait-il-etre-amene-a-disparaitre>
- [113] "Qu'est-ce qu'un DEEE, D3E, ou déchet d'équipement électrique?," *ECOSYSTEM*. Consulté le 16 février 2023. <https://www.ecosystem.eco/fr/article/deee>
- [114] "Les déchets électroniques en France," *Futura*. Consulté le 12 septembre 2022. <https://www.futura-sciences.com/planete/questions-reponses/pollution-dechets-electroniques-france-1368/>
- [115] "Le réemploi et la réutilisation – Ademe," Agence de la transition écologique. Consulté le 14 février 2023. <https://expertises.ademe.fr/economie-circulaire/dechets/passer-a-l'action/eviter-production-dechets/reemploi-reutilisation>
- [116] B. Rahmani, "Economie circulaire en électronique de puissance : opportunité de la conception Multi-cellulaire," Thèse de doctorat, Université Grenoble Alpes, 2022. <https://theses.hal.science/tel-04051634>
- [117] M. Kaya, "Electronic Waste and Printed Circuit Board Recycling Technologies". *The Minerals, Metals & Materials Series*, Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-030-26593-9.
- [118] D. Davis, "What is FR-4 - Norplex-Micarta." Consulté le 3 juillet 2023. <https://www.norplex-micarta.com/electrical-materials/what-is-fr-4/>
- [119] H. Duan, K. Hou, J. Li, et X. Zhu, "Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns," *Journal of Environmental Management*, vol. 92, no. 3, pp. 392–399, mars 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.10.057.
- [120] M. Kaya, "Waste Printed Circuit Board (WPCB) Recovery Technology: Disassembly and Desoldering Approach," *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*, Elsevier, 2020, pp. 658–676. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11246-9.
- [121] C. Hagelüken, "Recycling of Electronic Scrap at Umicore's Integrated Metals Smelter and Refinery," *World of Metallurgy*, no. 3, pp. 152–161, 2006.
- [122] L. Sun et L. Zhang, "Properties and Microstructures of Sn-Ag-Cu-X Lead-Free Solder Joints in Electronic Packaging," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, fév. 2015, doi: 10.1155/2015/639028.
- [123] J. Li, H. Lu, J. Guo, Z. Xu, et Y. Zhou, "Recycle Technology for Recovering Resources and Products from Waste Printed Circuit Boards," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no. 6, pp. 1995–2000, mars 2007, doi: 10.1021/es0618245.
- [124] Y. Zhou et K. Qiu, "A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 175, no. 1–3, pp. 823–828, mars 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.083.
- [125] T. Haruta, T. Nagano, T. Kishimoto, Y. Yamada, et Y. Yuno, "Process for removing in and tin-lead alloy from copper substrates," US5035749, 30 juillet 1991. Consulté le 16 février 2023. <https://patentimages.storage.googleapis.com/ad/36/4f/c51807e7b80876/US5035749.pdf>
- [126] X. Zhang *et al.*, "Selective Desoldering Separation of Tin–Lead Alloy for Dismantling of Electronic Components from Printed Circuit Boards," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 3, no. 8, pp. 1696–1700, août 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00136.
- [127] S. Yokoyama et M. Iji, "Recycling of printed wiring boards with mounted electronic parts," *Proceedings of the 1997 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment (ISEE-1997)*, mai 1997, pp. 109–114. doi: 10.1109/ISEE.1997.605282.
- [128] J. Lee, Y. Kim, et J. Lee, "Disassembly and physical separation of electric/electronic components layered in printed circuit boards (PCB)," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 241–242, pp. 387–394, nov. 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.053.
- [129] M. Chen *et al.*, "Electronic Waste Disassembly with Industrial Waste Heat," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, no. 21, pp. 12409–12416, nov. 2013, doi: 10.1021/es402102t.
- [130] F. Guo, "Composite lead-free electronic solders," pp. 129–145, 2006, doi: 10.1007/978-0-387-48433-4\_8.

## Références bibliographiques

- [131] L. Baroura, "Cours Matériaux 1, densité des métaux usuels (page 5)." Consulté le 27 avril 2023. <https://fac.umc.edu.dz/ista/pdf/cours/Chapitre%201%20%20Classes%20des%20matériaux%20%202020.pdf>
- [132] A. Tilmatine, S. Flazi, K. Medles, Y. Ramdani, et L. Dascalescu, "Séparation électrostatique: complément des procédés mécaniques de recyclage des déchets industriels," *Journal of Electrostatics*, vol. 61, no. 1, pp. 21–30, mai 2004, doi: 10.1016/j.elstat.2003.11.004.
- [133] Jianzhi Li, P. Shrivastava, Zong Gao, et Hong-Chao Zhang, "Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey," *IEEE Trans. Electron. Packag. Manufact.*, vol. 27, no. 1, pp. 33–42, janv. 2004, doi: 10.1109/TEPM.2004.830501.
- [134] M. Bigum, L. Brogaard, et T. H. Christensen, "Metal recovery from high-grade WEEE: A life cycle assessment," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 207–208, pp. 8–14, mars 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.001.
- [135] X. Zeng, J. Li, H. Xie, et L. Liu, "A novel dismantling process of waste printed circuit boards using water-soluble ionic liquid," *Chemosphere*, vol. 93, no. 7, pp. 1288–1294, oct. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.06.063.
- [136] A. Rigoldi *et al.*, "Advances in Recovering Noble Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs)," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 7, no. 1, pp. 1308–1317, janv. 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b04983.
- [137] N. Sharma *et al.*, "Green Route for Beneficiation of Metallic Materials from Electronic Waste for Selective Reduction of CO<sub>2</sub>," *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 8, no. 32, pp. 12142–12150, août 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c03605.
- [138] J.-J. Robin, "Recyclage des thermoplastiques," *Plastiques et composites*, oct. 2003, doi: 10.51257/a-v1-am3832.
- [139] V. Piemonte, S. Sabatini, et F. Gironi, "Chemical Recycling of PLA: A Great Opportunity Towards the Sustainable Development?," *J Polym Environ*, vol. 21, no. 3, pp. 640–647, sept. 2013, doi: 10.1007/s10924-013-0608-9.
- [140] M. F. Cosate de Andrade, P. M. S. Souza, O. Cavalett, et A. R. Morales, "Life Cycle Assessment of Poly(Lactic Acid) (PLA): Comparison Between Chemical Recycling, Mechanical Recycling and Composting," *J Polym Environ*, vol. 24, no. 4, pp. 372–384, déc. 2016, doi: 10.1007/s10924-016-0787-2.
- [141] M. Hong et E. Y.-X. Chen, "Chemically recyclable polymers: a circular economy approach to sustainability," *Green Chem.*, vol. 19, no. 16, pp. 3692–3706, 2017, doi: 10.1039/C7GC01496A.
- [142] I. Vollmer *et al.*, "Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 59, no. 36, pp. 15402–15423, sept. 2020, doi: 10.1002/anie.201915651.
- [143] Z. O. G. Schyns et M. P. Shaver, "Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review," *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 42, no. 3, p. 2000415, fév. 2021, doi: 10.1002/marc.202000415.
- [144] J. Tuominen *et al.*, "Biodegradation of Lactic Acid Based Polymers under Controlled Composting Conditions and Evaluation of the Ecotoxicological Impact," *Biomacromolecules*, vol. 3, no. 3, pp. 445–455, 2002, doi: 10.1021/bm0101522.
- [145] L. Avérous, "Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: A Review," *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, vol. 44, no. 3, pp. 231–274, déc. 2004, doi: 10.1081/MC-200029326.
- [146] L. Avérous, "Les polymères biodégradables et biosourcés," *L'Actualité Chimique*, no. 375–376, pp. 83–90, 2013.
- [147] S. K. Mohan et T. Srivastava, "Microbial deterioration and degradation of polymeric materials," *J Biochem Tech*, vol. 2, no. 4, pp. 210–215, 2010.
- [148] G. E. Luckachan et C. K. S. Pillai, "Biodegradable Polymers- A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives," *J Polym Environ*, vol. 19, no. 3, pp. 637–676, sept. 2011, doi: 10.1007/s10924-011-0317-1.
- [149] "EN 13432 Certified Bioplastics performance in industrial composting," *European Bioplastics Association*, Berlin, 2015.
- [150] Chaire CoPack and Fondation AgroParisTech, "Projet Minéral - Tester et valider les modes de valorisation organique des emballages alimentaires.," avril 2023.
- [151] J. Payne, P. McKeown, et M. D. Jones, "A circular economy approach to plastic waste," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 165, pp. 170–181, juillet 2019, doi: 10.1016/j.polyimdegradstab.2019.05.014.
- [152] A. Parenty, G. Antonini, M. Palluau, et C. Hugrel, "Recyclage chimique des plastiques - Application aux plastiques issus des DEEE," *ECOSYSTEM*, déc. 2020.

## Références bibliographiques

- <https://www.ecosystem.eco/upload/media/download/0001/02/ac274fb768581bb5599308c8929d2076c48c5ef1.pdf>
- [153] V. Tournier *et al.*, “An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles,” *Nature*, vol. 580, no. 7802, pp. 216–219, avril 2020, doi: 10.1038/s41586-020-2149-4.
- [154] “Enzymatic recycling,” *Carbios*. Consulté le 18 mai 2022. <https://www.carbios.com/en/enzymatic-recycling/>
- [155] “MMAtwo,” Page internet du projet MMAtwo. Consulté le 15 février 2023. <https://www.mmatwo.eu/>
- [156] C. Paschal, “Recyclage du PET : SK Geo Centric rejoint Loop et Suez en Normandie,” *L’Usine Nouvelle*, 20 juin 2022. Consulté le 27 avril 2023. <https://www.usinenouvelle.com/article/recyclage-du-pet-sk-geo-centric-rejoint-loop-et-suez-en-normandie.N2017362>
- [157] C. Paschal, “Orrion et Dow ouvrent la première usine de recyclage de matelas au monde,” *L’Usine Nouvelle*, 27 janv. 2022. Consulté le 27 avril 2023. <https://www.usinenouvelle.com/article/orrion-et-dow-ouvrent-la-premiere-usine-de-recyclage-de-matelas-au-monde.N1778397>
- [158] “Recyclage chimique : la France, terre promise pour les industriels,” *L’Usine Nouvelle*. Consulté le 8 sept. 2022. <https://www.usinenouvelle.com/article/recyclage-chimique-la-france-terre-promise-pour-les-industriels.N1774662>
- [159] L. Shen, E. Worrell, et M. K. Patel, “Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 55, no. 1, pp. 34–52, nov. 2010, doi: 10.1016/j.resconrec.2010.06.014.
- [160] N. K. Barman, S. S. Bhattacharya, et A. Mandot, “Mechanical Properties of Melt-Spun Monofilaments Produced from Virgin and Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) Blends,” *International Journal of Recent Scientific Research*, vol. 6, no. 6, pp. 4517–4525, juin 2015.
- [161] F. Masmoudi, F. Fenouillot, A. Mehri, M. Jaziri, et E. Ammar, “Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly(ethylene terephthalate) (PET),” *Environ Sci Pollut Res*, vol. 25, no. 23, pp. 23307–23314, août 2018, doi: 10.1007/s11356-018-2390-7.
- [162] L. S. Diaz Silvarrey et A. N. Phan, “Kinetic study of municipal plastic waste,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 37, pp. 16352–16364, oct. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.05.202.
- [163] D. A. S. Ravens et I. M. Ward, “Chemical reactivity of polyethylene terephthalate. Hydrolysis and esterification reactions in the solid phase,” *Trans. Faraday Soc.*, vol. 57, p. 150, 1961, doi: 10.1039/tf9615700150.
- [164] T. Yoshioka, T. Motoki, et A. Okuwaki, “Kinetics of Hydrolysis of Poly(ethylene terephthalate) Powder in Sulfuric Acid by a Modified Shrinking-Core Model,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 75–79, janv. 2001, doi: 10.1021/ie000592u.
- [165] G. P. Karayannidis, A. P. Chatziavgoustis, et D. S. Achilias, “Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis,” *Advances in Polymer Technology*, vol. 21, no. 4, pp. 250–259, 2002, doi: 10.1002/adv.10029.
- [166] A. Carné Sánchez et S. R. Collinson, “The selective recycling of mixed plastic waste of polylactic acid and polyethylene terephthalate by control of process conditions,” *European Polymer Journal*, vol. 47, no. 10, pp. 1970–1976, oct. 2011, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2011.07.013.
- [167] A. M. Al-Sabagh *et al.*, “Glycolysis of Poly(ethylene terephthalate) Catalyzed by the Lewis Base Ionic Liquid [Bmim][OAc],” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 48, pp. 18443–18451, déc. 2014, doi: 10.1021/ie503677w.
- [168] H. Jin, J. Gonzalez-Gutierrez, P. Oblak, B. Zupančič, et I. Emri, “The effect of extensive mechanical recycling on the properties of low density polyethylene,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 97, no. 11, pp. 2262–2272, nov. 2012, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.07.039.
- [169] K. Hamad, M. Kaseem, et F. Deri, “Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works,” *Polymer Degradation and Stability*, vol. 98, no. 12, pp. 2801–2812, déc. 2013, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.025.
- [170] D. S. Achilias, C. Roupakias, P. Megalokonomos, A. A. Lappas, et E. V. Antonakou, “Chemical recycling of plastic wastes made from polyethylene (LDPE and HDPE) and polypropylene (PP),” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, no. 3, pp. 536–542, nov. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.076.
- [171] F. M. Lamberti, L. A. Román-Ramírez, et J. Wood, “Recycling of Bioplastics: Routes and Benefits,” *J Polym Environ*, vol. 28, no. 10, pp. 2551–2571, oct. 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01795-8.
- [172] J. Aurrekoetxea, M. A. Sarrionandia, I. Urrutibeascoa, et M. Ll. Maspoch, “Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene,” *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 11, pp. 2607–2613, juin 2001, doi: 10.1023/A:1017983907260.

## Références bibliographiques

- [173] A. Bourmaud et C. Baley, "Rigidity analysis of polypropylene/vegetal fibre composites after recycling," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 94, no. 3, pp. 297–305, mars 2009, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2008.12.010.
- [174] J. M. Arandes, J. Ereña, M. J. Azkoiti, M. Olazar, et J. Bilbao, "Thermal recycling of polystyrene and polystyrene-butadiene dissolved in a light cycle oil," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 70, no. 2, pp. 747–760, déc. 2003, doi: 10.1016/S0165-2370(03)00056-1.
- [175] P. T. Williams et R. Bagri, "Hydrocarbon gases and oils from the recycling of polystyrene waste by catalytic pyrolysis," *International Journal of Energy Research*, vol. 28, no. 1, pp. 31–44, 2004, doi: 10.1002/er.949.
- [176] S.-Y. Lee, J.-H. Yoon, J.-R. Kim, et D.-W. Park, "Degradation of polystyrene using clinoptilolite catalysts," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 64, no. 1, pp. 71–83, juillet 2002, doi: 10.1016/S0165-2370(01)00171-1.
- [177] M. T. García, G. Duque, I. Gracia, A. De Lucas, et J. F. Rodríguez, "Recycling extruded polystyrene by dissolution with suitable solvents," *J Mater Cycles Waste Manag*, vol. 11, no. 1, pp. 2–5, 2009, doi: 10.1007/s10163-008-0210-8.
- [178] M. T. García, I. Gracia, G. Duque, A. D. Lucas, et J. F. Rodríguez, "Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process," *Waste Management*, vol. 29, no. 6, pp. 1814–1818, juin 2009, doi: 10.1016/j.wasman.2009.01.001.
- [179] A. Kemona et M. Piotrowska, "Polyurethane Recycling and Disposal: Methods and Prospects," *Polymers*, vol. 12, no. 8, août 2020, doi: 10.3390/polym12081752.
- [180] L. Delva, S. Hubo, L. Cardon, et K. Ragaert, "On the role of flame retardants in mechanical recycling of solid plastic waste," *Waste Management*, vol. 82, pp. 198–206, déc. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.10.030.
- [181] J. G. Kim, "Chemical recycling of poly(bisphenol A carbonate)," *Polym. Chem.*, vol. 11, no. 30, pp. 4830–4849, août 2020, doi: 10.1039/C9PY01927H.
- [182] K. Onida, M. Fayad, S. Norsic, O. Boyron, et N. Duguet, "Chemical upcycling of poly(bisphenol A carbonate) to vinylene carbonates through organocatalysis," *Green Chem.*, vol. 25, no. 11, pp. 4282–4291, 2023, doi: 10.1039/D2GC04413G.
- [183] C. Ma *et al.*, "Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: A review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 61, pp. 433–450, août 2016, doi: 10.1016/j.rser.2016.04.020.
- [184] S. Salhofer, B. Steuer, R. Ramusch, et P. Beigl, "WEEE management in Europe and China – A comparison," *Waste Management*, vol. 57, pp. 27–35, nov. 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2015.11.014.
- [185] M. Lydall, W. Nyanjowa, et Y. James, "Mapping South Africa's Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Dismantling, Pre-Processing and Processing Technology Landscape," *Waste Research Development and Innovation Roadmap Research report* prepared for the Department of Science and Technology and the Council for Scientific and Industrial Research, mars 2017. Consulté le 27 juillet 2023. <https://wasteroadmap.co.za/wp-content/uploads/2020/09/Mapping-South-Africa-WEEE-technical-report.pdf>
- [186] P. Dias, A. Machado, N. Huda, et A. M. Bernardes, "Waste electric and electronic equipment (WEEE) management: A study on the Brazilian recycling routes," *Journal of Cleaner Production*, vol. 174, pp. 7–16, fév. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.219.
- [187] W. A. Stubbings *et al.*, "Flame retardants and plasticizers in a Canadian waste electrical and electronic equipment (WEEE) dismantling facility," *Science of The Total Environment*, vol. 675, pp. 594–603, juillet 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.265.
- [188] P. McKeown et M. D. Jones, "The Chemical Recycling of PLA: A Review," *Sustainable Chemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 1–22, mai 2020, doi: 10.3390/suschem1010001.
- [189] X. Pang, X. Zhuang, Z. Tang, et X. Chen, "Polylactic acid (PLA): Research, development and industrialization," *Biotechnology Journal*, vol. 5, no. 11, pp. 1125–1136, nov. 2010, doi: 10.1002/biot.201000135.
- [190] V. Piemonte, "Bioplastic Wastes: The Best Final Disposition for Energy Saving," *J Polym Environ*, p. 7, 2011, doi: 10.1007/s10924-011-0343-z.
- [191] M. Carus, "Biodegradable Polymers in Various Environments - According to Established Standards & Certification Schemes," *Nova-Institute*, nov. 2021. Consulté le 11 janvier 2021. <https://renewable-carbon.eu/publications/product/biodegradable-polymers-in-various-environments-according-to-established-standards-and-certification-schemes-graphic-pdf/>

## Références bibliographiques

- [192] L. A. Román-Ramírez, P. McKeown, C. Shah, J. Abraham, M. D. Jones, et J. Wood, "Chemical Degradation of End-of-Life Poly(lactic acid) into Methyl Lactate by a Zn(II) Complex," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 24, pp. 11149–11156, juin 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c01122.
- [193] M. Hajighasemi *et al.*, "Biochemical and Structural Insights into Enzymatic Depolymerization of Polylactic Acid and Other Polyesters by Microbial Carboxylesterases," *Biomacromolecules*, vol. 17, no. 6, pp. 2027–2039, juin 2016, doi: 10.1021/acs.biomac.6b00223.
- [194] P. Coszach, J.-C. Bogaert, et J. Willocq, "Recyclage chimique du pla par hydrolyse," WO2010118954A1, 21 oct. 2010. <https://patents.google.com/patent/WO2010118954A1/en-20US4325121.pdf>
- [195] F. De Vaugelas, "Futuro veut produire et recycler du PLA en France," *L'Usine Nouvelle*, 5 juillet 2023. Consulté le 26 juillet 2023. <https://www.usinenouvelle.com/article/futuro-veut-produire-et-recycler-du-pla-en-france.N2149757>
- [196] S. Séjourné, "Elle va produire du plastique à partir de blé : une usine unique au monde en Normandie," *Ouest-France.fr*. Consulté le 26 juillet 2023. <https://www.ouest-france.fr/economie/entreprises/plastique-a-partir-de-ble-une-usine-unique-au-monde-en-normandie-f574c728-7717-11ed-b022-b5852c53ff22>
- [197] D. F. Williams, "Enzymic Hydrolysis of Polylactic Acid," *Engineering in Medicine*, vol. 10, no. 1, pp. 5–7, janv. 1981, doi: 10.1243/EMED\_JOUR\_1981\_010\_004\_02.
- [198] M. S. Reeve, S. P. McCarthy, M. J. Downey, et R. A. Gross, "Polylactide stereochemistry: effect on enzymic degradability," *Macromolecules*, vol. 27, no. 3, pp. 825–831, janv. 1994, doi: 10.1021/ma00081a030.
- [199] S. Li, M. Tenon, H. Garreau, C. Braud, et M. Vert, "Enzymatic degradation of stereocopolymers derived from l-, dl- and meso-lactides," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 67, no. 1, pp. 85-90, 2000.
- [200] H. Tsuji, H. Daimon, et K. Fujie, "A New Strategy for Recycling and Preparation of Poly (L-lactic acid): Hydrolysis in the Melt," *Biomacromolecules*, vol. 4, no. 3, pp. 835–840, mai 2003, doi: 10.1021/bm034060j.
- [201] V. Piemonte et F. Gironi, "Lactic Acid Production by Hydrolysis of Poly(Lactic Acid) in Aqueous Solutions: An Experimental and Kinetic Study," *J Polym Environ*, vol. 21, pp. 275-279, 2013, doi: 10.1007/s10924-012-0468-8.
- [202] V. Piemonte et F. Gironi, "Kinetics of Hydrolytic Degradation of PLA," *J Polym Environ*, vol. 21, no. 2, pp. 313–318, juin 2013, doi: 10.1007/s10924-012-0547-x.
- [203] S. Lyu *et al.*, "Kinetics and Time-Temperature Equivalence of Polymer Degradation," *Biomacromolecules*, Vol. 8, no. 7, pp. 2301-2310, 2007, doi: 10.1021/bm070313n.
- [204] F. Gironi, S. Frattari, et V. Piemonte, "PLA Chemical Recycling Process Optimization: PLA Solubilization in Organic Solvents," *J Polym Environ*, vol. 24, pp. 228-233, 2016, doi: 10.1007/s10924-016-0777-4.
- [205] "Merck | Produits et services Life Science," *Sigma Aldrich Merck*. Consulté le 9 mai 2023. <https://www.sigmaaldrich.com/FR/fr>
- [206] L. D. Brake, "Preparation of alkyl esters by depolymerization," US5264617A, 23 nov. 1993. <https://patents.google.com/patent/US5264617A/en>
- [207] L. A. Román-Ramírez, P. McKeown, M. D. Jones, et J. Wood, "Poly(lactic acid) Degradation into Methyl Lactate Catalyzed by a Well-Defined Zn(II) Complex," *ACS Catal.*, vol. 9, pp. 409-416, 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b04863.
- [208] L. A. Román-Ramírez, M. Powders, P. McKeown, M. D. Jones, et J. Wood, "Ethyl Lactate Production from the Catalytic Depolymerisation of Post-consumer Poly(lactic acid)," *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 28, pp. 2956–2964, 2020, doi: 10.1007/s10924-020-01824-6.
- [209] P. Majgaonkar, R. Hanich, F. Malz, et R. Brüll, "Chemical Recycling of Post-Consumer PLA Waste for Sustainable Production of Ethyl Lactate," *Chemical Engineering Journal*, vol. 423, nov. 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129952.
- [210] R. Narayan, W.-M. Wu, et C. S. Criddle, "Lactide Production from Thermal Depolymerization of PLA with applications to Production of PLA or other bioproducts," US20130023674A1, 24 janv. 2013. <https://patents.google.com/patent/US20130023674A1/en>
- [211] E. T. H. Vink, D. A. Glassner, J. J. Kolstad, et R. P. O'Connor, "The eco-profiles for current and near-future NatureWorks® polylactide (PLA) production," *Industrial Biotechnology*, vol. 3, no. 1, pp. 58-81, 2007.
- [212] E. T. H. Vink et S. Davies, "Life Cycle Inventory and Impact Assessment Data for 2014 Ingeo™ Polylactide Production," *Industrial Biotechnology*, vol. 11, no. 3, pp. 167–180, juin 2015, doi: 10.1089/ind.2015.0003.
- [213] H. L. Bos, K. P. H. Meesters, S. G. Conijn, W. J. Corré, et M. K. Patel, "Accounting for the constrained availability of land: a comparison of bio-based ethanol, polyethylene, and PLA with regard to non-

## Références bibliographiques

- renewable energy use and land use,” *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 6, no. 2, pp. 146–158, 2012, doi: 10.1002/bbb.1320.
- [214] A. Morão et F. De Bie, “Life Cycle Impact Assessment of Polylactic Acid (PLA) Produced from Sugarcane in Thailand,” *J Polym Environ*, vol. 27, no. 11, pp. 2523–2539, nov. 2019, doi: 10.1007/s10924-019-01525-9.
- [215] “Biopolymers Facts and statistics, 2022 - Production capacities, processing routes, feedstock, land and water use,” *IfBB institute for bioplastics and bio composites*. Consulté le 27 juillet 2023. [https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter\\_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-einseitig-2022.pdf](https://www.ifbb-hannover.de/files/IfBB/downloads/faltblaetter_broschueren/f+s/Biopolymers-Facts-Statistics-einseitig-2022.pdf)
- [216] S. Gout, L. Tenchine, M. Olive, et R. Szymanski, “Active disassembly: a solution for the end of life of smart devices based on reversible primers,” *LOPEC Conference and Exhibition*, Munich, 2023.
- [217] T. Malmgren, J. Mays, et M. Pyda, “Characterization of poly(lactic acid) by size exclusion chromatography, differential refractometry, light scattering and thermal analysis,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 83, no. 1, pp. 35–40, janv. 2006, doi: 10.1007/s10973-005-7066-0.
- [218] O. Rosales-Calderon et V. Arantes, “A review on commercial-scale high-value products that can be produced alongside cellulosic ethanol,” *Biotechnol Biofuels*, vol. 12, no. 1, déc. 2019, doi: 10.1186/s13068-019-1529-1.
- [219] F. A. Leibfarth, N. Moreno, A. P. Hawker, et J. D. Shand, “Transforming polylactide into value-added materials,” *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, vol. 50, no. 23, pp. 4814–4822, déc. 2012, doi: 10.1002/pola.26303.
- [220] K. Fukushima et al., “Organocatalytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate),” *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, vol. 49, no. 5, pp. 1273–1281, mars 2011, doi: 10.1002/pola.24551.
- [221] A. Huczynski, B. Brzezinski, et T. Furukawa, “1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene,” *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, 2001, pp. 1–8. doi: 10.1002/047084289X.rn00786.pub2.
- [222] D. T. Vu, A. K. Kolah, N. S. Asthana, L. Peereboom, C. T. Lira, et D. J. Miller, “Oligomer distribution in concentrated lactic acid solutions,” *Fluid Phase Equilibria*, vol. 236, no. 1–2, pp. 125–135, sept. 2005, doi: 10.1016/j.fluid.2005.06.021.
- [223] D. Surdin, “Eau régale,” *Encyclopædia Universalis*. Consulté le 9 juin 2023. <https://www.universalis.fr/encyclopedie/eau-regale/>
- [224] V. Nagarajan, A. K. Mohanty, et M. Misra, “Perspective on Polylactic Acid (PLA) based Sustainable Materials for Durable Applications: Focus on Toughness and Heat Resistance,” *ACS Sustainable Chem. Eng.*, vol. 4, no. 6, pp. 2899–2916, juin 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b00321.
- [225] D. Notta-Cuvier et al., “Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications: Effect of addition of designed additives on main mechanical properties,” *Polymer Testing*, vol. 36, pp. 1–9, juin 2014, doi: 10.1016/j.polymertesting.2014.03.007.
- [226] S. Jacobsen et H. G. Fritz, “Plasticizing polylactide - the effect of different plasticizers on the mechanical properties,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 39, no. 7, pp. 1303–1310, juillet 1999, doi: 10.1002/pen.11517.
- [227] N. Ljungberg et B. Wesslén, “Preparation and Properties of Plasticized Poly(lactic acid) Films,” *Biomacromolecules*, vol. 6, no. 3, pp. 1789–1796, mai 2005, doi: 10.1021/bm050098f.
- [228] M. Murariu, A. Da Silva Ferreira, M. Alexandre, et P. Dubois, “Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 19, no. 6, pp. 636–646, juin 2008, doi: 10.1002/pat.1131.
- [229] Y. Hu, Y. S. Hu, V. Topolkaev, A. Hiltner, et E. Baer, “Crystallization and phase separation in blends of high stereoregular poly(lactide) with poly(ethylene glycol),” *Polymer*, vol. 44, no. 19, pp. 5681–5689, sept. 2003, doi: 10.1016/S0032-3861(03)00609-8.
- [230] Z. Kulinski, E. Piorkowska, K. Gadzinowska, et M. Stasiak, “Plasticization of Poly(l-lactide) with Poly(propylene glycol),” *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 7, pp. 2128–2135, juillet 2006, doi: 10.1021/bm060089m.
- [231] F. Hassouna, J.-M. Raquez, F. Addiego, P. Dubois, V. Toniazzi, et D. Ruch, “New approach on the development of plasticized polylactide (PLA): Grafting of poly(ethylene glycol) (PEG) via reactive extrusion,” *European Polymer Journal*, vol. 47, no. 11, pp. 2134–2144, nov. 2011, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2011.08.001.
- [232] H. Tsuji, T. Yamada, M. Suzuki, et S. Itsuno, “Blends of aliphatic polyesters. Part 7. Effects of poly(L-lactide-co- $\epsilon$ -caprolactone) on morphology, structure, crystallization, and physical properties of blends of poly(L-

## Références bibliographiques

- lactide) and poly( $\epsilon$ -caprolactone),” *Polymer International*, vol. 52, no. 2, pp. 269–275, 2003, doi: 10.1002/pi.1093.
- [233] X. Ma, J. Yu, et N. Wang, “Compatibility characterization of poly(lactic acid)/poly(propylene carbonate) blends,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 44, no. 1, pp. 94–101, 2006, doi: 10.1002/polb.20669.
- [234] M. Shibata, Y. Inoue, et M. Miyoshi, “Mechanical properties, morphology, and crystallization behavior of blends of poly(l-lactide) with poly(butylene succinate-co-l-lactate) and poly(butylene succinate),” *Polymer*, vol. 47, no. 10, pp. 3557–3564, mai 2006, doi: 10.1016/j.polymer.2006.03.065.
- [235] J. Odent, J.-M. Raquez, E. Duquesne, et P. Dubois, “Random aliphatic copolyesters as new biodegradable impact modifiers for polylactide materials,” *European Polymer Journal*, vol. 48, no. 2, pp. 331–340, fév. 2012, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2011.11.002.
- [236] E. Blümm et A. J. Owen, “Miscibility, crystallization and melting of poly(3-hydroxybutyrate)/ poly(l-lactide) blends,” *Polymer*, vol. 36, no. 21, pp. 4077–4081, 1995, doi: 10.1016/0032-3861(95)90987-D.
- [237] S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li, et C. B. Park, “Poly(lactic acid) crystallization,” *Progress in Polymer Science*, vol. 37, no. 12, pp. 1657–1677, déc. 2012, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2012.07.005.
- [238] R. Scaffaro, L. Botta, F. Lopresti, A. Maio, et F. Sutura, “Polysaccharide nanocrystals as fillers for PLA based nanocomposites,” *Cellulose*, vol. 24, no. 2, pp. 447–478, fév. 2017, doi: 10.1007/s10570-016-1143-3.
- [239] E. Vidović, F. Faraguna, et A. Jukić, “Influence of inorganic fillers on PLA crystallinity and thermal properties,” *J Therm Anal Calorim*, vol. 127, no. 1, pp. 371–380, janv. 2017, doi: 10.1007/s10973-016-5750-x.
- [240] O. Gordobil, R. Delucis, I. Egüés, et J. Labidi, “Kraft lignin as filler in PLA to improve ductility and thermal properties,” *Industrial Crops and Products*, vol. 72, pp. 46–53, oct. 2015, doi: 10.1016/j.indcrop.2015.01.055.
- [241] M. Ho, K. Lau, H. Wang, and D. Hui, “Improvement on the properties of polylactic acid (PLA) using bamboo charcoal particles,” *Composites Part B: Engineering*, vol. 81, pp. 14–25, nov. 2015, doi: 10.1016/j.compositesb.2015.05.048.
- [242] M. A. Abdelwahab, S. Jacob, M. Misra, et A. K. Mohanty, “Super-tough sustainable biobased composites from polylactide bioplastic and lignin for bio-elastomer application,” *Polymer*, vol. 212, p. 123153, janv. 2021, doi: 10.1016/j.polymer.2020.123153.
- [243] “Guide de la spectroscopie IRTF.”, *Brüker*. Consulté le 21 février 2023. <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/ft-ir-routine-spectrometer/what-is-ft-ir-spectroscopy.html>
- [244] P. Bourson, G. Simon, D. Chapron, N. Kokanyan, et P. Colombar, “Spectroscopie et spectrométrie Raman,” *Spectroscopies vibrationnelles*, Editions des archives contemporaines, pp. 109–154, 2020. doi: 10.17184/eac.4199.
- [245] “Guide de la spectroscopie Raman.”, *Brüker*. Consulté le 3 mars 2023. <https://www.bruker.com/fr/products-and-solutions/infrared-and-raman/raman-spectrometers/what-is-raman-spectroscopy.html>
- [246] “THERMAL ANALYSIS - Techniques that measure material properties as a function of temperature, time and atmosphere.” *TA Instruments*, 2010. Consulté le 10 mars 2021. <https://www.tainstruments.com/>
- [247] E. Guazzelli, “Rhéologie des fluides complexes”. Ecole d'ingénieur, France, 2001. <https://cel.hal.science/cel-01522165>
- [248] “Valorisation énergétique - Unité de valorisation énergétique,” *Sytraival*. Consulté le 14 février 2023. <https://www.sytraival.com/valorisation-energetique/unite-valorisation-energetique.php>
- [249] B. Baytekin, H. T. Baytekin, et B. A. Grzybowski, “Retrieving and converting energy from polymers: deployable technologies and emerging concepts,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 12, pp. 3467–3482, 2013, doi: 10.1039/c3ee41360h.
- [250] S. Kumar, A. K. Panda, et R. K. Singh, “A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel,” *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 55, no. 11, pp. 893–910, sept. 2011, doi: 10.1016/j.resconrec.2011.05.005.
- [251] R. Barrena, X. Font, X. Gabarrell, et A. Sánchez, “Home composting versus industrial composting: Influence of composting system on compost quality with focus on compost stability,” *Waste Management*, vol. 34, no. 7, pp. 1109–1116, juillet 2014, doi: 10.1016/j.wasman.2014.02.008.
- [252] J. K. Andersen, A. Boldrin, T. H. Christensen, et C. Scheutz, “Home composting as an alternative treatment option for organic household waste in Denmark: An environmental assessment using life cycle

## Références bibliographiques

- assessment-modelling," *Waste Management*, vol. 32, no. 1, pp. 31–40, janv. 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2011.09.014.
- [253] J. Martínez-Blanco *et al.*, "The use of life cycle assessment for the comparison of biowaste composting at home and full scale," *Waste Management*, vol. 30, no. 6, pp. 983–994, juin 2010, doi: 10.1016/j.wasman.2010.02.023.
- [254] J. Colón *et al.*, "Determination of the energy and environmental burdens associated with the biological treatment of source-separated Municipal Solid Wastes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 5731–5741, janv. 2012, doi: 10.1039/C2EE01085B.
- [255] A. B. Siles-Castellano *et al.*, "Comparative analysis of phytotoxicity and compost quality in industrial composting facilities processing different organic wastes," *Journal of Cleaner Production*, vol. 252, p. 119820, avril 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.119820.
- [256] J. Martínez-Blanco, P. Muñoz, A. Antón, et J. Rieradevall, "Assessment of tomato Mediterranean production in open-field and standard multi-tunnel greenhouse, with compost or mineral fertilizers, from an agricultural and environmental standpoint," *Journal of Cleaner Production*, vol. 19, no. 9–10, pp. 985–997, juin 2011, doi: 10.1016/j.jclepro.2010.11.018.
- [257] E. Favoino et D. Hogg, "The potential role of compost in reducing greenhouse gases," *Waste Manag Res*, vol. 26, no. 1, pp. 61–69, fév. 2008, doi: 10.1177/0734242X08088584.
- [258] A. Daoust, "IRM du manganèse (MEMRI) : couplage à l'imagerie chimique par microsonde synchrotron pour optimiser l'imagerie fonctionnelle du transport neuronal," Université de Grenoble, 2012. Consulté le 24 oct. 2022. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00770158>
- [259] "Guide pratique d'Agilent pour la chromatographie d'exclusion stérique pour l'analyse de biomolécules." *Agilent Technologies*, 2015. Consulté le 24 oct. 2022. <https://www.agilent.com/cs/library/primers/public/5991-3651FR.pdf>
- [260] Université Paris-Saclay, "Chromatographie en phase gazeuse." Consulté le 24 oct. 2022. <https://www.masterchimie1.universite-paris-saclay.fr/Chromatoweb/CPG.html>
- [261] S. Bouchonnet et D. Libong, "Le couplage chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse," *L'Actualité Chimique*, no. 275, pp. 7–14, mai 2004.
- [262] S. Sala, A. K. Cerutti, et R. Pant, "Development of a weighting approach for the Environmental Footprint", Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018. [https://eplca-jrc-ec-europa.eu.docelec.insa-lyon.fr/permalink/2018\\_JRC\\_Weighting\\_EF.pdf](https://eplca-jrc-ec-europa.eu.docelec.insa-lyon.fr/permalink/2018_JRC_Weighting_EF.pdf)
- [263] S. Andreasi Bassi *et al.*, "Updated characterisation and normalisation factors for the environmental footprint 3.1 method", Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2023. Consulté le 18 sept. 2023. <https://data.europa.eu/doi/10.2760/798894>



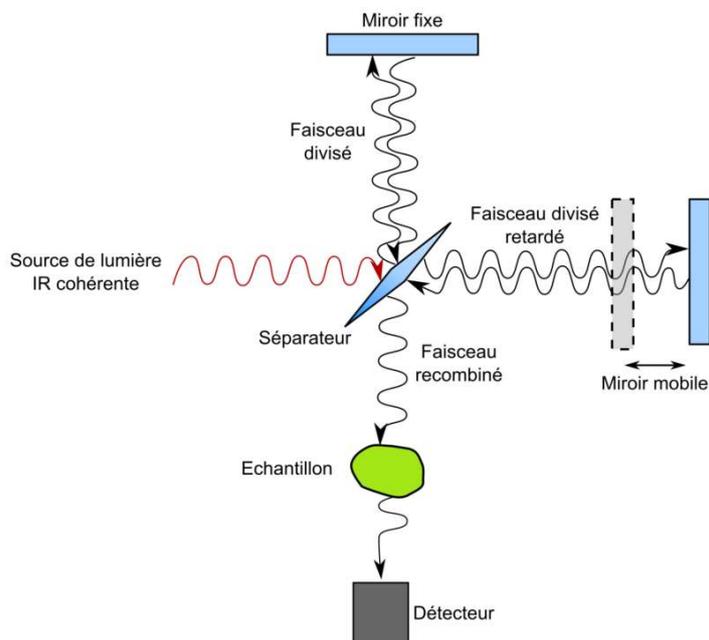
## Annexes

### Annexe 1 – Notions et principes des méthodes de caractérisations des matériaux

#### 1. Principe de la spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Le spectroscope émet un rayonnement infra-rouge qui libère de l'énergie sur l'échantillon. En fonction des atomes de part et d'autre d'une liaison et de son environnement, les liaisons de la molécule vont vibrer à une fréquence bien déterminée. Les liaisons entrent alors en résonance, c'est-à-dire que la molécule « consomme » l'énergie apportée par absorption, puis la transmet. La diminution de l'intensité du rayonnement passant au travers d'un échantillon est ainsi mesurée. Il existe différents types de vibrations : celles d'élongation, très intenses, et celles de déformations, généralement dans un plan. Le résultat est un spectre de l'évolution de la transmission (en %) en fonction du nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) qui donne une empreinte chimique distinctive. Chaque pic est caractéristique d'un certain type de liaison pour l'identification des molécules organiques et inorganiques.

Le spectroscope IR schématisé Figure 0.1 comprend trois constituants principaux : une source lumineuse infra-rouge, un interféromètre (miroirs et séparateur) et un détecteur. Dans le cas de l'InfraRouge à Transformée de Fourier (IRTF), la source produit de la lumière IR sur une large gamme de longueurs d'onde. La lumière passe ensuite dans l'interféromètre et est orientée vers l'échantillon. Le spectre obtenu est appelé interférogramme, ou signal brut, et représente l'intensité de la lumière en fonction de la position du miroir. Enfin, un traitement par transformée de Fourier fournit un spectre IR en fonction du nombre d'onde.



**Figure 0.1** Schéma simplifié d'un spectroscope IRTF.

Comparée aux instruments dispersifs conventionnels, la spectroscopie IRTF est beaucoup plus rapide, plus précise et présente un rapport signal sur bruit bien plus élevé [243].

## 2. Principe de la spectroscopie Raman

Cette technique optique consiste à exciter un matériau à l'aide d'un laser pour mesurer les modes d'énergie vibrationnelle d'un échantillon. La très grande majorité du faisceau lumineux diffusé présente une longueur d'onde identique à la source excitatrice : il s'agit de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh. Cependant, une très petite partie de cette lumière diffusée (1 photon sur 100 millions en moyenne) ne se trouve pas à la même longueur d'onde : c'est l'effet Raman ou diffusion inélastique qui correspond au changement d'énergie des photons diffusés par cet effet. Ce dernier est basé sur le phénomène selon lequel la matière peut légèrement modifier la fréquence de la lumière qui la traverse conduisant à un échange d'énergie entre photon et matière. Lorsque le photon donne de l'énergie à la molécule pendant la diffusion (excitation), sa longueur d'onde augmente : c'est l'effet Raman Stokes. Au contraire, si la molécule perd de l'énergie au profit du photon (relaxation), alors la longueur d'onde du photon diminue : c'est l'effet Raman anti-Stokes. La Figure 0.2 présente les trois phénomènes de diffusion et leur changement de niveaux d'énergie associé. L'effet Raman a été découvert par le physicien indien C. V. Raman en 1928, qui lui a donné son nom et lui a valu un prix Nobel en 1930 [244].

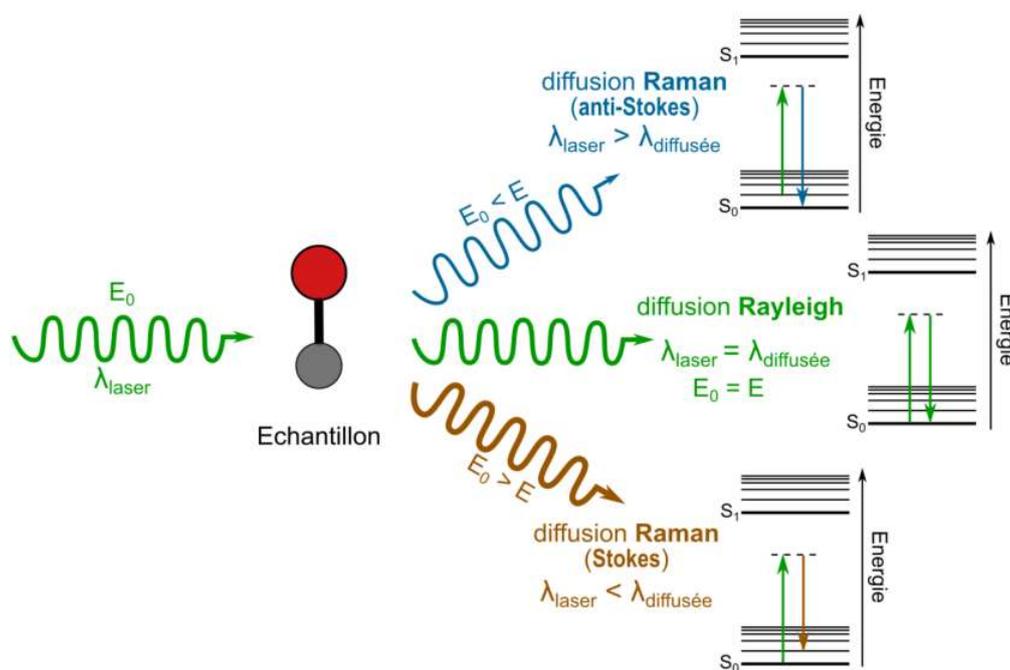


Figure 0.2 Les trois procédés de diffusion de la lumière et leur changement de niveau d'énergie associé.

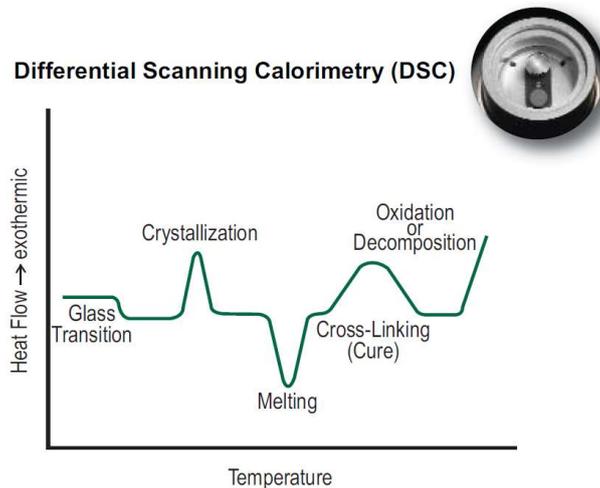
Un spectroscope Raman est un microscope confocal constitué de quatre éléments principaux :

- Le laser, source lumineuse monochromatique ;
- Le filtre optique qui permet uniquement le passage des photons Raman diffusés et réfléchit les photons Rayleigh ;
- Le spectrographe qui agit comme un prisme et guide les photons Raman dans différentes directions de manière à les séparer en fonction de leur longueur d'onde ;
- Le détecteur CCD permet de détecter la position des photons Raman selon leur longueur d'onde et ainsi de transformer les données en spectre.

Le spectre comprend autant de pics que de longueurs d'onde pour les photons Raman diffusés. Cependant, le spectre ne présente pas en abscisse la longueur d'onde mais le nombre d'onde. En considérant que l'énergie initiale du laser  $E_0$  correspond à un nombre d'onde de  $0 \text{ cm}^{-1}$ , le nombre d'onde des photons Raman analysés est alors directement proportionnel à l'énergie entre les niveaux vibratoires et la longueur d'onde du laser n'a plus d'impact sur l'analyse [245].

### 3. Principe de la Calorimétrie Différentielle à Balayage

La DSC est une technique d'analyse thermique qui permet la mesure des différences de flux de chaleur entre un échantillon et une référence. Les trois états de la matière considérés sont : solide, viscoélastique et liquide. La température de transition vitreuse  $T_g$  pendant la chauffe montre le passage de l'état solide à l'état viscoélastique, et la température de fusion  $T_f$  marque le passage de l'état viscoélastique à l'état liquide. En refroidissement, on peut également remarquer pour les polymères semi-cristallins la température de cristallisation  $T_c$  qui montre le passage de l'état liquide à l'état viscoélastique. La Figure 0.3 présente l'allure d'une courbe d'analyse DSC avec chaque transition observable.

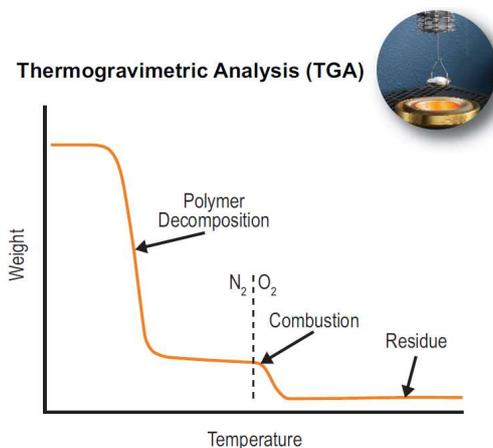


**Figure 0.3** Courbe générale en DSC présentant toutes les propriétés caractéristiques pouvant être observées, issue de [246].

L'analyse se fait dans un four dans lequel sont placés deux creusets en aluminium, un contenant l'échantillon et l'autre faisant office de référence (cf. Figure 0.3, image de l'intérieur du four en haut à droite du graphique). La référence et l'échantillon sont maintenus à la même température tout au long de l'analyse. Des thermocouples permettent de mesurer la différence de température entre le four, la référence et l'échantillon pour pouvoir ensuite en déduire la quantité de chaleur correspondante. Pour la référence, la capacité thermique est connue précisément sur toute la plage de températures considérée.

### 4. Analyse ThermoGravimétrique

La Figure 0.4 présente l'allure d'une courbe ATG avec les étapes observables. Les analyses se font dans des nacelles en aluminium (image en haut à droite du graphique Fig.0.4) et le four est alimenté en gaz (atmosphère inerte ou air).



**Figure 0.4** Courbe générale en ATG présentant les propriétés caractéristiques observables au cours de l'analyse, issue de [246].

## 5. Energie de surface ou tension superficielle

Toutes les molécules du liquide exercent une force verticale dirigée vers l'intérieur du matériau : c'est la tension superficielle grâce à laquelle le liquide est en équilibre avec la surface. La tension superficielle (en mN/m ou Dyne/cm ou mJ/m<sup>2</sup>) correspond à une variation d'enthalpie libre  $G$  permettant d'augmenter la surface d'une unité de surface  $S$  selon la relation :

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,P}$$

Pour les composés organiques, l'énergie de surface est toujours inférieure à 100 mJ/m<sup>2</sup> tandis que les composés inorganiques et autres matériaux (métaux notamment) présentent une énergie de surface entre 200 et 3000 mJ/m<sup>2</sup>. La Figure 0.5 présente l'échelle d'énergie de surface pour différentes catégories de matériaux organiques.

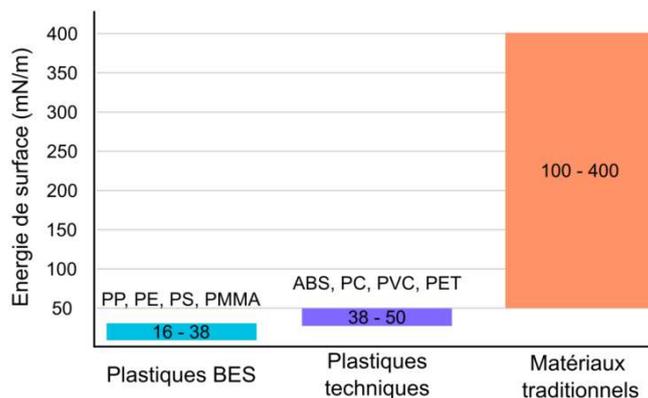


Figure 0.5 Energies de surface de différents matériaux organiques.

Le mouillage est une notion liée à l'énergie de surface. Il est le plus souvent déterminé par rapport à l'eau par dépôt d'une goutte d'eau à la surface du polymère puis détermination de l'angle de contact entre la surface et la goutte. La Figure 0.6 schématise le principe de détermination de l'angle de contact entre un substrat solide et une goutte de liquide. L'angle de contact à l'équilibre  $\theta$  pour une goutte de liquide déposée sur une surface parfaitement lisse, homogène, horizontale est relié aux différentes tensions superficielles par la relation d'Young suivante :

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \times \cos \theta$$

Le mouillage est total pour un angle de contact  $\theta$  de 0°, partiel dans tous les autres cas. Pour un angle de contact entre 0 et 90°, le substrat est considéré comme mouillable. Pour un angle de contact entre 90° et 180°, le substrat est considéré comme non mouillable.

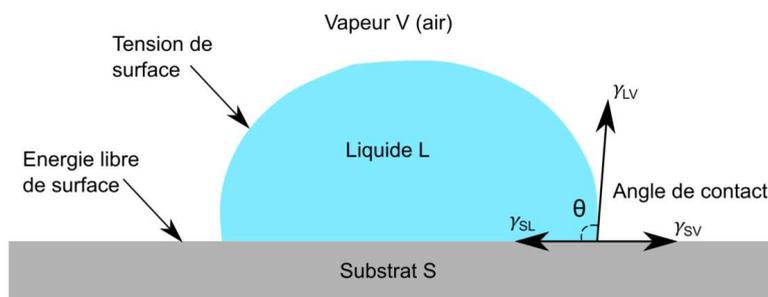


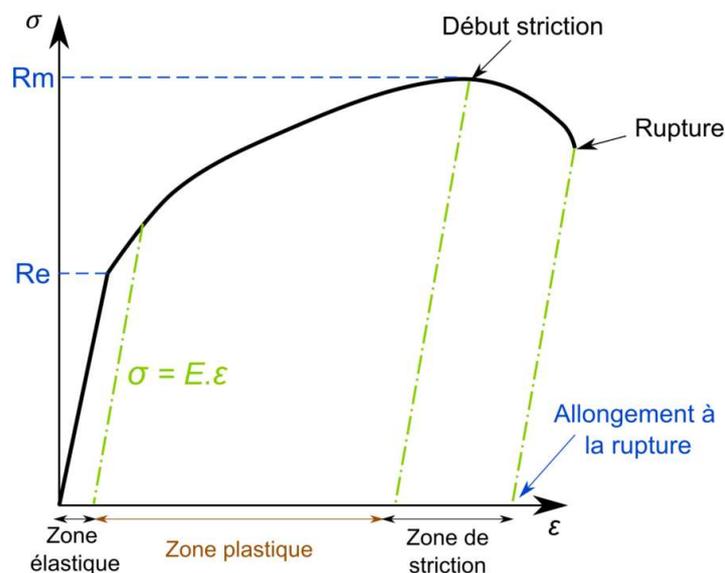
Figure 0.6 Détermination de l'angle de contact et mouillabilité d'un matériau.

## 6. Courbe de traction

Un essai de traction statique est un essai mécanique universel qui consiste à imposer à la machine une vitesse de déplacement pour allonger l'échantillon tout en mesurant la contrainte nécessaire pour réaliser ce déplacement.

Trois zones principales sont remarquables sur une courbe de traction comme schématisé Figure 0.7 :

- La zone élastique : la déformation du matériau est faible et réversible. Une droite linéaire respectant la loi de Hooke et dont la pente correspond au module d'Young  $E$  du matériau est représentée. Cette zone se termine à la limite élastique du matériau, noté  $R_e$ , qui se définit comme l'effort maximal qu'il est possible d'imposer au matériau sans quitter ce domaine ;
- La zone plastique : la déformation du matériau est irréversible et permanente, c'est-à-dire qu'il n'y a plus de proportionnalité entre l'effort subi et la déformation du matériau. La résistance mécanique maximale, notée  $R_m$ , correspond à la charge maximale que peut supporter le matériau sans risque de rupture. On parle aussi de charge à la rupture.  $R_m$  marque la fin de la zone plastique ;
- La zone de striction : ce phénomène particulier s'étend de  $R_m$  jusqu'à la rupture de l'éprouvette testée. Dans ce domaine, l'allongement de l'éprouvette nécessite une force pour étirer de moins en moins importante car la section de plus faible résistance de l'éprouvette diminue conduisant à une augmentation rapide de la contrainte appliquée et à un rétrécissement qui s'accroît jusqu'à la rupture.

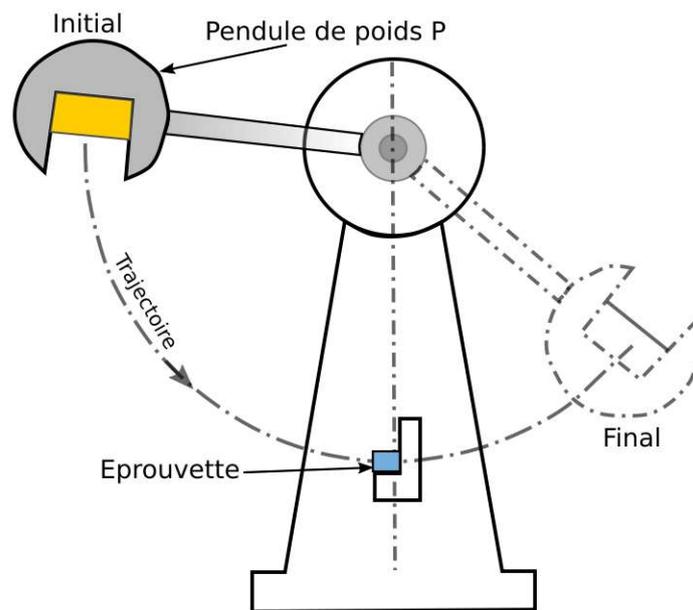


**Figure 0.7** Allure générale d'une courbe de traction et principales caractéristiques mécaniques identifiables.

Un essai de traction permet de déterminer la ductilité d'un matériau, c'est-à-dire sa capacité à se déformer plastiquement sous l'effet d'une contrainte. Les polymères thermoplastiques sont considérés comme des matériaux ductiles.

## 7. Principe d'un essai de choc Charpy

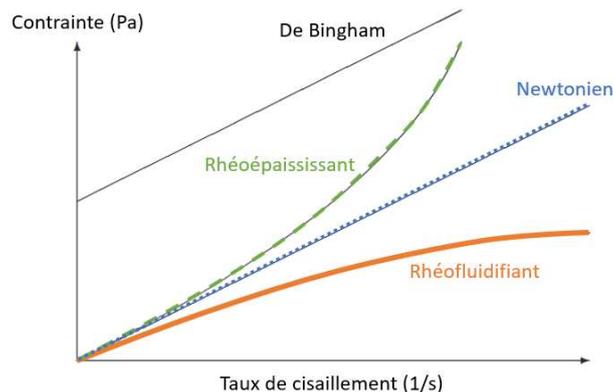
Le choc Charpy est un test mécanique qui sert à mesurer la résistance aux chocs et à la rupture (résilience) d'un matériau. La résilience s'exprime comme l'énergie requise pour casser l'échantillon. Au cours de cet essai, l'énergie nécessaire pour rompre une éprouvette en une seule fois est donc mesurée. Pour ce faire, un mouton-pendule muni d'un couteau (en jaune Figure 0.8) est utilisé, ce qui permet de développer une énergie donnée au moment du choc avec l'échantillon. Le pendule doit être choisi en fonction de l'énergie nécessaire pour rompre une éprouvette d'un matériau donné. Plus le matériau sera résistant, plus le pendule choisi aura une grande énergie.



**Figure 0.8** Schéma de principe du mouton-pendule Charpy pour casser une éprouvette.

## 8. Classification des fluides et géométries standard en rhéologie

La rhéologie est l'étude des propriétés d'écoulement des matériaux en lien avec les déformations et contraintes [247]. La Figure 0.9 présente la classification du comportement des fluides utilisée en rhéologie. Certains fluides ne s'écoulent qu'à partir d'une contrainte seuil : ce sont les liquides plastiques de Bingham (comme le dentifrice, le ketchup, ...). Les fluides rhéofluidifiants présentent une diminution de leur viscosité effective lorsque la contrainte de cisaillement augmente (exemple des solutions diluées de polymères, polymères liquides tels qu'acétate de cellulose, ...). Les fluides rhéoépaississants réagissent à l'inverse des rhéofluidifiants : leur viscosité effective augmente avec l'augmentation de la contrainte de cisaillement (exemple avec eau-maïzena, slime, ...).



**Figure 0.9** Classification du comportement des fluides.

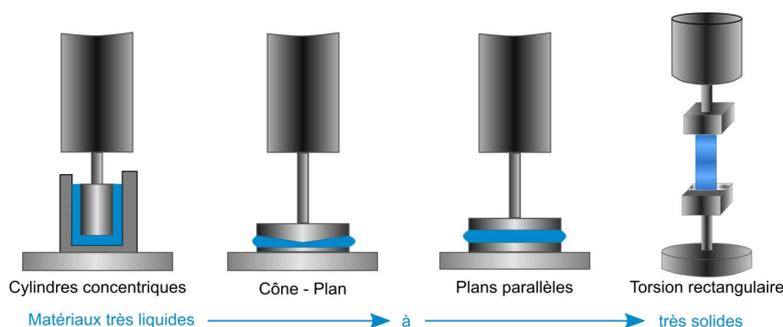
Le taux de cisaillement peut aussi correspondre à la vitesse de déformation ou le gradient de vitesse.

La viscoélasticité est donc un comportement non-newtonien des fluides. En réponse à une déformation, le fluide aura à la fois un comportement visqueux (contraintes proportionnelles aux vitesses de déformation) et un comportement élastique (contraintes proportionnelles aux déformations).

En parallèle, la thixotropie peut également être observée. C'est une propriété physique caractéristique des matériaux dont les propriétés d'écoulement varient avec le temps. Un fluide est qualifié de thixotrope si pour une contrainte (ou un gradient de vitesse) constante, sa viscosité évolue au cours du temps.

Quatre géométries standard sont utilisées pour réaliser des mesures rhéologiques dynamiques. La Figure 0.10 présente les plus courantes :

- Les cylindres concentriques sont adaptés pour les liquides de très faible à moyenne viscosité et/ou possédant des charges de taille moyenne (microparticules) ;
- La géométrie cône-plan convient pour tous les types de liquides, de faible viscosité à grande viscosité ;
- La géométrie plan-plan correspond à des échantillons de 25 mm ou 50 mm de diamètre de faible viscosité jusqu'aux solides mous (type silicone) ;
- La torsion rectangulaire est appliquée pour les échantillons très mous à très solides.



**Figure 0.10** Géométries de mesure standard en rhéologie avec l'échelle de la viscosité des matériaux.

## Annexe 2 - Essais Vicat et HDT

L'essai Vicat et la température de fléchissement sous charge (HDT) sont des méthodes de caractérisation thermomécanique permettant de mesurer la rigidité d'un matériau en fonction de la température. Il est également possible de comparer différents matériaux sur le critère de la tenue mécanique en température. Nous nous intéressons aux deux grades de polymères d'injection utilisés pour nos dispositifs IME, PC2 et PLA2, de manière à évaluer la tenue thermomécanique d'un dispositif électronique obtenu en IME. Pour comparaison, les deux PLA filaire PLA3 et PLA4 ainsi que le grade d'extrusion PLA1 ont également été testés.

## 1. Essais Vicat

L'échantillon, posé à plat, est immergé dans un bain d'huile et reçoit une charge constante par l'intermédiaire d'une aiguille de 1 mm<sup>2</sup> de section (Figure 0.11). La température du bain augmente linéairement selon une rampe de 4°C/min. Il est considéré que la température Vicat est atteinte quand la tige a pénétré de 1 mm dans l'échantillon. Les charges applicables sont 1,8 MPa et 0,45 MPa.

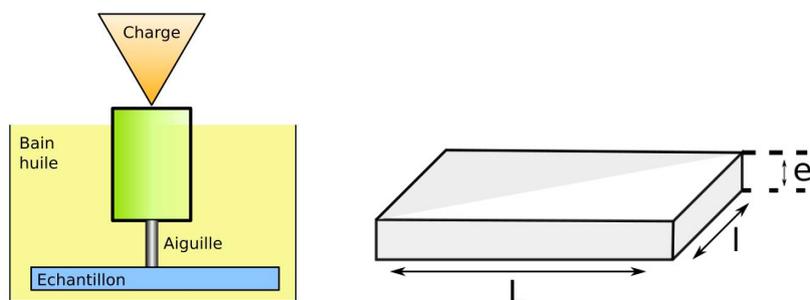


Figure 0.11 Schéma de principe de l'essai Vicat (gauche), schéma d'une éprouvette (droite).

Selon la norme ISO 306, les échantillons sont des éprouvettes carrées (Fig. 0.11) de minimum 10 mm (longueur L), 10 mm (largeur l) et 3 à 6,5 mm (épaisseur e).

## 2. Essais HDT

On parle aussi de température de fléchissement sous charge. Ce test consiste à placer l'échantillon sur la tranche immergé dans un bain d'huile et en flexion en 3 points (Figure 0.12). La rampe de température appliquée est de 4°C/min et l'échantillon reçoit une charge constante (0,45 MPa, 1,8 MPa ou 8 MPa). La température HDT est atteinte quand l'échantillon a atteint une flèche normalisée (enfoncement au centre de 0,3 mm).

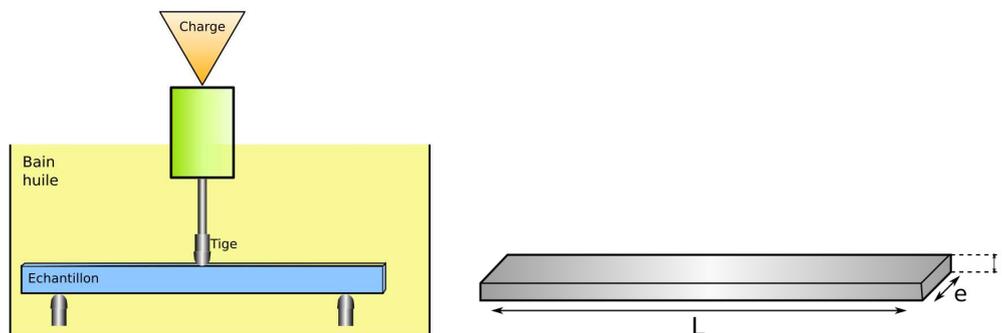


Figure 0.12 Schéma de principe de l'essai HDT (gauche), schéma d'une éprouvette (droite).

Selon la norme ISO 75, les échantillons sont des éprouvettes rectangulaires (Fig. 0.12) de dimensions minimum 80 mm (longueur L), 10 mm (épaisseur e) et 4 mm (largeur l). Les éprouvettes utilisées correspondent aux éprouvettes standardisées pour les essais de choc Charpy.

### 3. Protocoles expérimentaux

#### Vicat



On utilise la cale de réglage pour positionner le capteur de déplacement à 2 mm de hauteur (petites vis de serrage à l'avant et à l'arrière du support supérieur). Suite à cette calibration, l'affichage doit indiquer une valeur proche de 2 mm à +/- 0,06.

La méthode d'essai B est utilisée (selon la norme NF T 51-021), une charge de 5 kg est appliquée. L'aiguille pesant 100g, on utilise 4 masses de 1kg et 1 masse de 900g.

#### HDT

La calibration se fait exactement de la même manière que pour l'essai Vicat, avec la cale de réglage et à 2 mm. Il faut également calculer la charge P à appliquer sur la tige et qui tient compte des dimensions de l'éprouvette (norme NF T 51-005 méthode A) avec la formule :

$$P = \frac{2nlh^2}{300D}$$

P = charge en daN ; pour les conversions 1 daN = 1 kg.

n = constante dépendant de la méthode de test (méthode A 18 daN/cm<sup>2</sup>, méthode B 4,5 daN/cm<sup>2</sup>) ;

l = largeur de l'éprouvette en mm ;

h = hauteur de l'éprouvette en mm ;

D = distance entre les deux appuis extérieurs en mm, dans notre cas D = 50 mm (possibilité de D = 100 mm).

$$P = \frac{2 \times 18 \times 4 \times 10^2}{300 \times 50} = 0,96 \text{ daN} = 960 \text{ g}$$

La tige pesant 70g, la charge à placer sur le support est donc de 960 – 70 = 890 g pour tous les essais selon la méthode A (1,8 MPa).



#### Le bain d'huile

La rampe de température est pré-réglée à 4°C/min. Il est nécessaire de regarder les valeurs dans la littérature pour avoir un ordre de grandeur de température de consigne à donner à la machine. Dans la littérature [55], [69], on trouve les valeurs suivantes de Vicat et HDT pour les éprouvettes standardisées d'épaisseur 4 mm :

|            | Vicat      | HDT (°C)         |                   |
|------------|------------|------------------|-------------------|
|            | (°C)       | 1,8 MPa (A)      | 0,45 MPa (B)      |
| <b>PC</b>  | 140 (B120) | 122              | 133               |
| <b>PLA</b> | 60 (B50)   | 59 (amorphe)     | 60 (amorphe)      |
|            |            | 65 (cristallisé) | 110 (cristallisé) |

L'essai se termine quand l'aiguille Vicat s'est enfoncée de 1 mm dans l'échantillon (2 mm → 3 mm, température Vicat atteinte) et quand la tige HDT a produit un fléchissement de 0,3 mm (2 mm → 2,3 mm, température HDT atteinte).

### 4. Résultats expérimentaux

Seul le grade de PC2 a été testé. Les 4 grades de PLA peuvent être comparés. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 0.1.

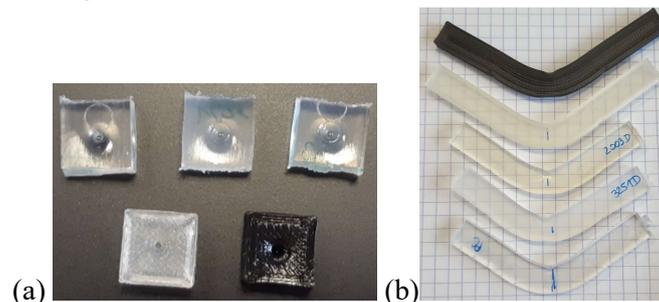
**Tableau 0.1** Résultats expérimentaux des essais Vicat et HDT sur PC et PLA.

|      | Vicat (°C)<br>(méthode B) | HDT (°C)<br>1,8 MPa (A) |
|------|---------------------------|-------------------------|
| PC2  | 147                       | 140,3                   |
| PLA2 | 60,9                      | 58,6                    |
| PLA1 | 59,9                      | 57,6                    |
| PLA3 | 62,1                      | 60,1                    |
| PLA4 | 59,8                      | 59,4                    |

Des essais de répétabilité n'ont pas été effectués pour tous les grades, mais pour PLA1, PLA2 et PLA3 seulement. Les résultats sont extrêmement proches, voire identiques, ce qui nous donne une incertitude de mesure de l'ordre de 0,5°C maximum pour Vicat et HDT.

## 5. Discussion et conclusion

Nous avons confirmé que la tenue mécanique en température et la rigidité du PC2 sont excellentes car le matériau ne commence à se déformer de façon plastique qu'à partir de 140°C. Les températures obtenues sont même plus élevées que celles de la littérature. Dans le cas des PLA, les valeurs restent proches de celles de la littérature. Il y a de légères variations observables d'un grade à l'autre. La Figure 0.13 illustre l'état des échantillons après les essais Vicat et HDT pour tous les grades PC et PLA.



**Figure 0.13** Échantillons (a) après l'essai Vicat et (b) après l'essai HDT.

En les classant du plus résistant au moins résistant thermomécaniquement, nous avons obtenu :

Vicat            PC2 >>> PLA3 > PLA2 > PLA1 > PLA4

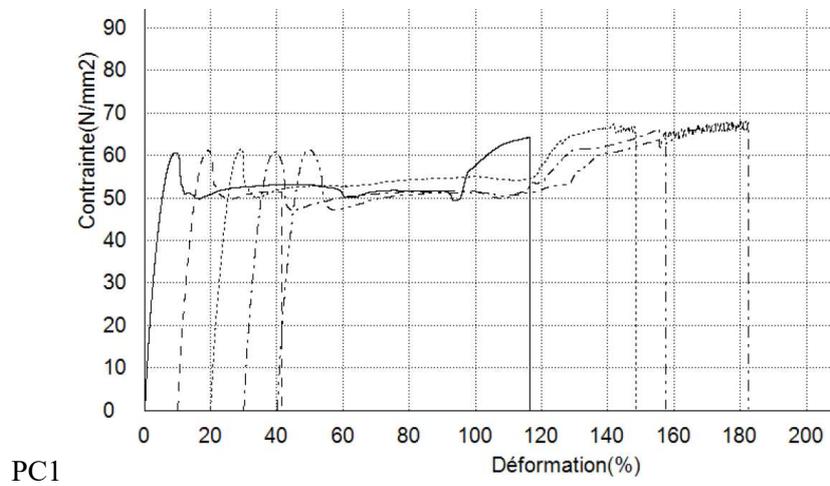
HDT             PC2 >>> PLA3 > PLA4 > PLA2 > PLA1

Le grade d'injection PC2 a donc d'excellentes propriétés thermomécaniques. Le PLA3 présente les meilleures propriétés thermomécaniques en HDT. Les tests Vicat confirment que le PLA4 (« Tough PLA ») n'est pas renforcé au sens mécanique (ou thermique). Pour les deux grades sous forme de granulés initialement (PLA1 et PLA2), le grade injection PLA2 présente les meilleures caractéristiques thermomécaniques et est le constituant majoritaire dans une pièce IME.

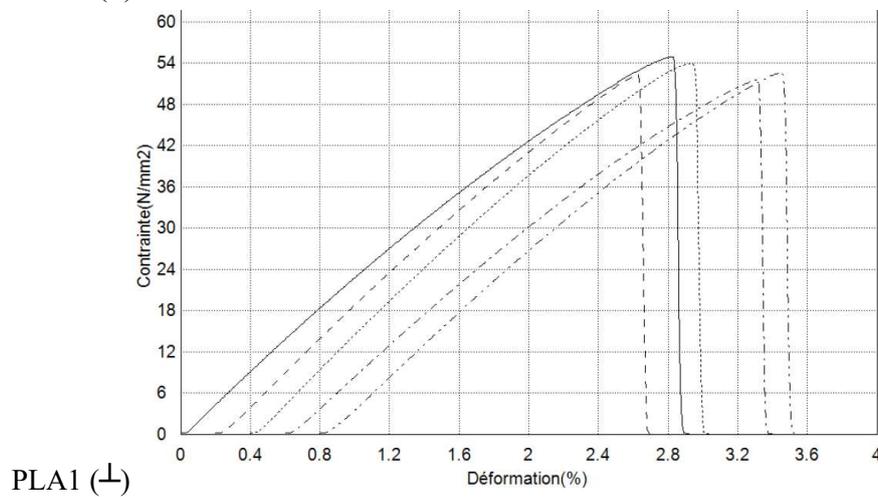
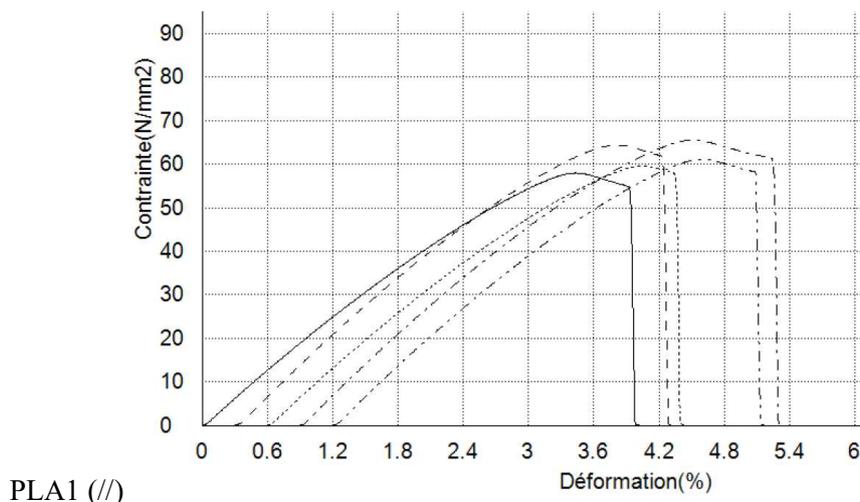
Les deux grades d'injection PC et PLA présentent donc des caractéristiques favorables pour la tenue thermomécanique d'un dispositif électronique obtenu en IME.

## Annexe 3 – Essais mécaniques de traction

### 1. Allure des courbes de traction pour les échantillons de PC1



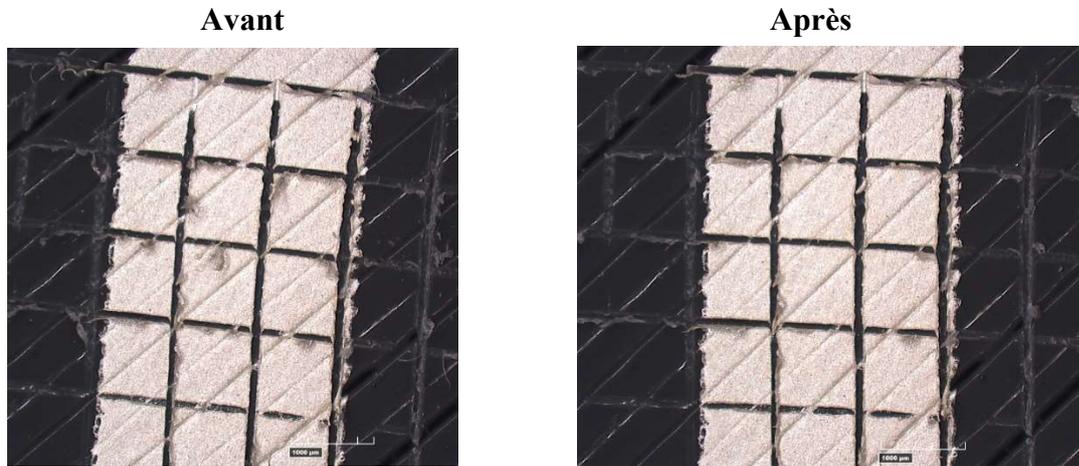
### 2. Allure des courbes de traction pour les échantillons de PLA1



## Annexe 4 - Propriétés des encres sur PLA3 et PLA4

### 1. Adhésion ME603

La Figure 0.14 présente le résultat d'un essai standardisé d'adhésion à l'aide d'adhésif et d'un couteau 6 lames sur une ligne d'encre ME603.



**Figure 0.14** Essai standardisé d'adhésion de ME603 sur PLA4 (face supérieure).

L'adhésion de l'encre ME603 sur le film PLA4 est très bonne. Cependant, la rugosité initiale de l'échantillon joue un rôle crucial dans cette adhésion. Dans le cas de défauts de surface, nous avons pu observer un petit arrachement de l'encre dans le sens et le long des défauts.

### 2. Optimisation du thermoformage sans encre ME603

La Figure 0.15 présente trois étapes de l'optimisation du thermoformage de films PLA4 :

- (a) Le temps de chauffe est de 15 secondes. Juste avant de déclencher le vide, le plateau de la thermoformeuse avec les moules se trouve au point le plus bas. En montant assez rapidement le plateau après la chauffe de la plaque PLA, nous avons créé un bullage important de cette dernière. Elle est entrée en contact avec les résistances de chauffe de la machine et s'est déchirée, comme le montre la photo ci-dessous. Des plis sur la plaque après thermoformage sont également présents.
- (b) Nous avons diminué le temps de chauffe à 10 secondes et placé le moule légèrement en contact avec la plaque avant la chauffe pour le thermoformage. Dans ces conditions, le temps de chauffe n'était pas suffisamment grand. La déformation du semi-produit n'est donc que partielle.
- (c) Le temps de chauffe a été optimisé à 14 secondes, et les moules rasants sur le plateau sont en contact avec le film PLA4 dès le début du thermoformage pour limiter au maximum le bullage ainsi que la formation de plis. Les résistances de chauffe sont également laissées au-dessus de la plaque quelques secondes après avoir démarré le vide.

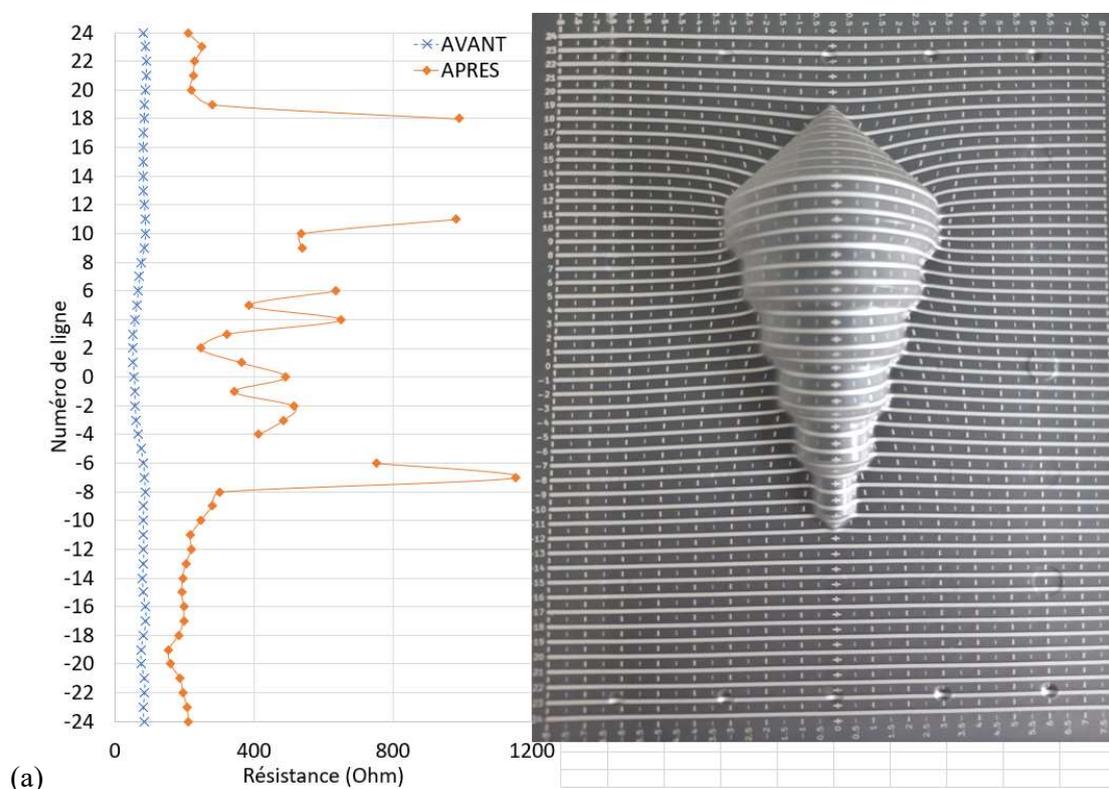


Figure 0.15 Optimisation du thermoformage de films PLA4 sans encre.

Le dernier thermoformage, dont la méthode a été globalement optimisée, a permis de faire disparaître les plis en diminuant le bullage et les formes des moules sont bien marquées dans la plaque. Cependant, certaines zones de la plaque sont un peu fines, ce qui peut s'expliquer par le flux d'air (vide) non homogène sous la plaque : il a été en effet nécessaire d'améliorer le montage de la machine de thermoformage pour les mises en forme suivante.

### 3. Mesures de résistance avant et après thermoformage

Tout comme pour les films PLA1, des mesures de résistance et de résistivité 2D ont été réalisées sur les films PLA4. La surface la moins rugueuse (côté plateau de l'imprimante 3D) a été choisie pour la sérigraphie des pistes d'encre ME603. La Figure 0.16 présente les résultats de l'essai. La conclusion principale est que l'encre ayant été séchée à 55°C pendant 2h30, son étirabilité est excellente. Néanmoins, les défauts sur la surface du film PLA4 sont responsables de coupures, craquelures ou défauts dans les lignes conductrices pour les différents rayons de courbure. Ainsi, environ 6 à 9 lignes se trouvent coupées (et donc non fonctionnelles) après thermoformage. La qualité de la surface du film est donc primordiale pour la déformation et l'étirabilité de ME603 dans de bonnes conditions.



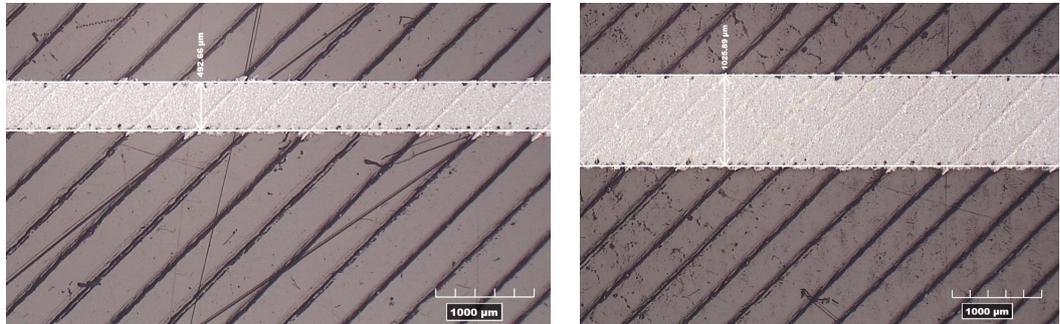


(b)

**Figure 0.16** (a) Mesures de résistances et (b) état visuel après thermoformage de l'encre conductrice ME603 sur substrat PLA4.

Les défauts de surface (en lien avec sa rugosité) impactent clairement le motif imprimé, comme le montre les rainures visibles sur les photos au microscope de la Figure 0.17 pour la surface côté plateau de l'imprimante et la Figure 0.14 pour la face supérieure du film imprimé en 3D.

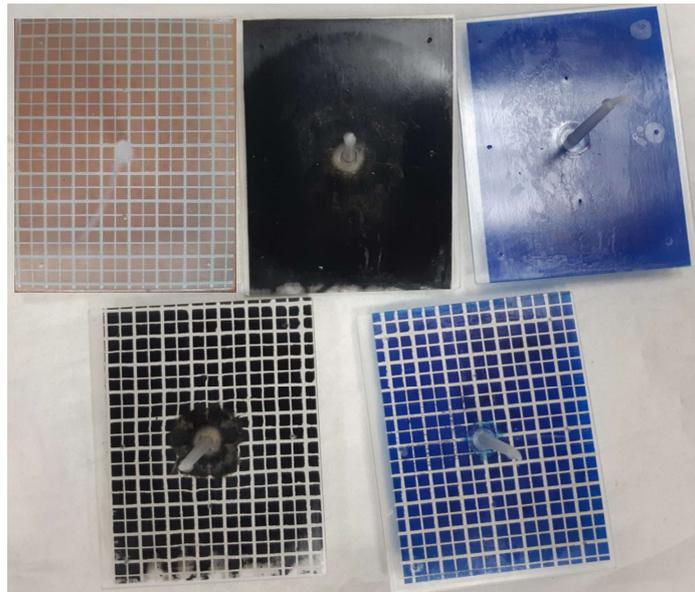
**PLA4**  
**Surface côté**  
**plateau avant**  
**thermoformage**



**Figure 0.17** Images au microscope de l'état des lignes ME603 sur PLA4 avant thermoformage.

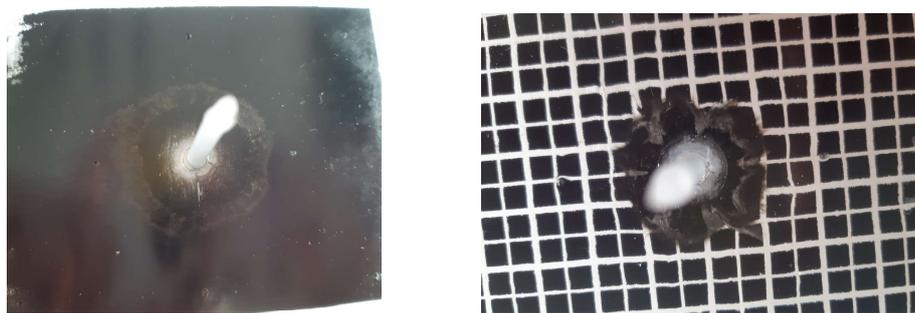
## Annexe 5 – Observation du phénomène de délavage des encres de décoration en injection

La réalisation d'un circuit électronique implique l'utilisation de différents types d'encres qui sont des encres conductrices (ME603), mais également des encres de décoration pour améliorer l'esthétique de la pièce. Nous nous sommes intéressés aux encres de décoration Noriphan XMR noir de Pröll et Bleu 780 S44989 d'Encres Dubuit. Le surmoulage de chacune de ces encres a été évalué séparément (grille de ME603, zone pleine d'encre de déco, combinaison des deux). Les résultats sont présentés Figure 0.18.



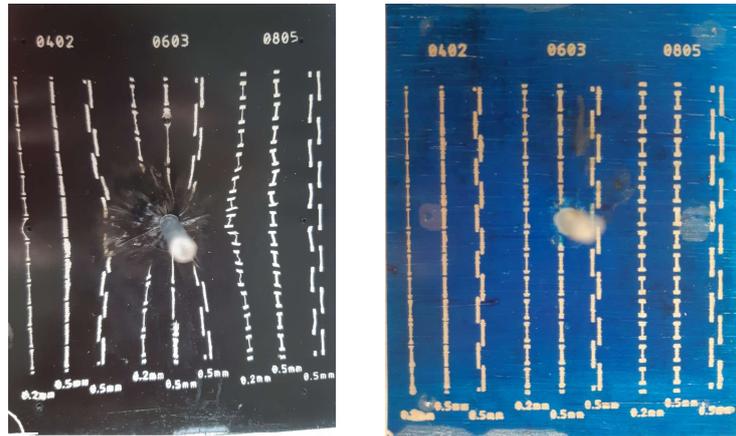
**Figure 0.18** Comportements des encres conductrices et de décoration suite au surmoulage avec injection centrale.

Nous avons conclu que l'encre conductrice ME603 adhère parfaitement sur toute la zone d'injection de la plaque. Les mêmes résultats sont observables pour l'encre bleu seule d'Encres Dubuit. Par contre, l'encre noire de Pröll se délave au niveau du point d'injection selon un cercle d'environ 12 mm de diamètre et des « éclaboussures » sont observables sur un diamètre de 35 mm, comme l'illustre la Figure 0.19.



**Figure 0.19** Observation du délavage de l'encre de décoration noir de Pröll autour du point d'injection.

En combinant encre de décoration et encre conductrice, nous avons à nouveau observé ce phénomène de délavage pour l'encre noire et une légère coloration centrale (léger délavage) pour l'encre bleue (Figure 0.20).

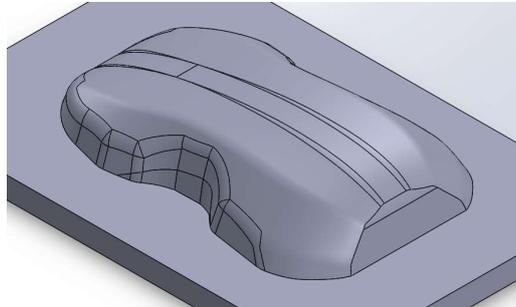


**Figure 0.20** Observation du motif 2 pour le délavage des encres ME603 et de décoration.

L'encre Bleu 780 S44989 d'Encres Dubuit supporte tout de même bien l'injection et pourra être un candidat intéressant pour décorer les pièces IME en PC ou PLA. Néanmoins, pour limiter les contraintes sur l'encre conductrice ME603 formant le circuit électronique, les encres de décoration sont écartées de l'étude.

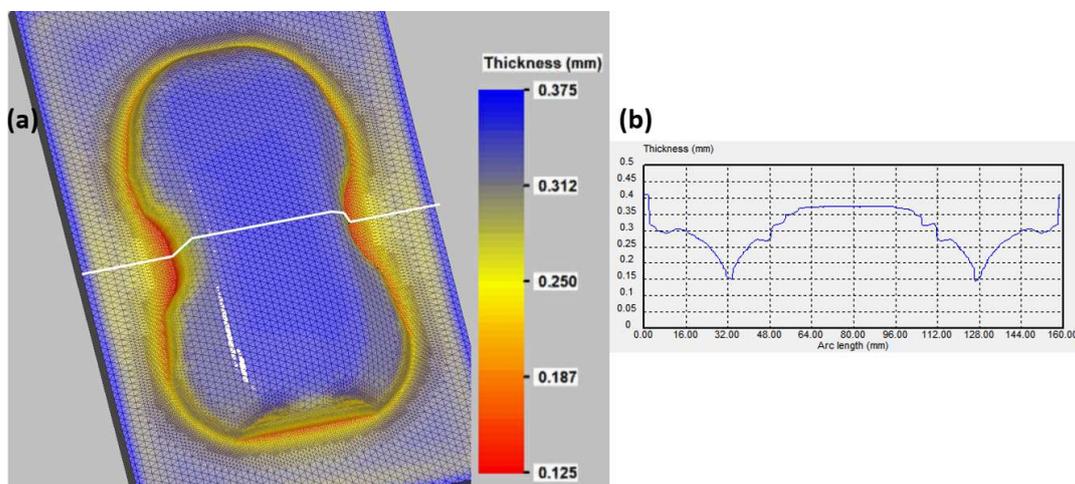
## Annexe 6 – Développement d'un moule de forme 3D complexe

Un travail est actuellement en cours au laboratoire pour réaliser un moule 3D d'une forme plus complexe et qui permettrait de placer le circuit électronique souhaité pour la récupération et le stockage de l'énergie. La Figure 0.21 présente la dernière version sous SolidWorks du moule 3D. Sa longueur est de 141,4 mm et sa largeur la plus grande est de 89 mm.



**Figure 0.21** Forme géométrique du moule 3D dans SolidWorks.

Pour s'assurer en amont que le thermoformage de nos films PC et PLA se déroulera dans de bonnes conditions, nous avons mis en œuvre une simulation T-SIM pour ce moule selon les mêmes paramètres expérimentaux que ceux présentés dans le Tableau III.4 pour le moule cône à paliers. Les résultats de la simulation sont présentés à la Figure 0.22 avec une coupe évaluant les variations d'épaisseur du film là où se trouvent les zones de plus grande déformation (en rouge). Nous pouvons remarquer une diminution de l'épaisseur initiale du film de 375  $\mu\text{m}$  à 125  $\mu\text{m}$  pour les plus grands étirements : le film PC supporte donc bien la déformation sans se déchirer. Le rayon de courbure le plus grand est autour de 20 mm avec un angle de dépouille de 10°.



**Figure 0.22** Simulation T-SIM pour le moule 3D complexe avec un film PC. (a) Echelle d'observation des variations d'épaisseur sur toute la surface du film, (b) observation le long de la coupe (trait blanc) réalisée sur la simulation.

En complément de cette simulation, les observations expérimentales présentées dans le Chapitre III parties II.2 et II.3 avec les moules cylindriques et coniques nous permettent de déduire que les rayons de courbure de ce moule 3D complexe se trouvent dans les gammes acceptables pour l'encre ME603 sur PLA1. Le thermoformage devrait donc se dérouler convenablement pour les films de PLA1.

## Annexe 7 – Les encres diélectriques pour la fabrication de condensateur

## 1. Etude comparative de deux encres diélectriques

Le Tableau 0.2 résume les principaux points d'intérêt pour cette comparaison.

**Tableau 0.2** Etude comparative de deux encres diélectriques pour la sérigraphie.

|  | <b>ME779<br/>(DuPont)</b>   | <b>Blanc diélectrique (BDi) 24800<br/>(Encres Dubuit)</b>   |
|--|---|---|
| <b>Couleur</b>   | Blanc   | Blanc   |
| <b>Substrats<br/>d'utilisation</b>                                   | PC<br>Polyester traité en surface   | PC<br>Polyester traité en surface   |
| <b>Maillage écran</b>  | PET 77 fils/cm  | PET 77 fils/cm  |
| <b>Applications</b>  | Spécialement pour l'IME<br>(thermoformage et injection).<br><br>Pour l'isolation des pistes conductrices<br>qui se croisent dans un circuit. | Spécialement pour thermoformage, façonnage,<br>embossage et hydroformage.   |
| <b>Nombre de<br/>couches pour une<br/>bonne isolation</b>            | 2 à 3   | 2 minimum   |
| <b>Solvant nettoyage</b>   | Ethylène glycol diacétate   | Acétone   |
| <b>Conditions de<br/>séchage</b>                                     | 120°C – 20 min (étuve)  | 120°C – 15 min (étuve)<br>Attention au niveau de dilution de l'encre : le<br>séchage de l'encre peut être très rapide à l'air<br>libre si non dilué (1 à 2 minutes).<br>Diluant : Dowanol DPM   |
| <b>Constante<br/>diélectrique (ou<br/>permittivité<br/>relative)</b> | 18  | Non renseignée  |
| <b>Composition<br/>(Sur FDS)</b>                                     | (2-méthoxyméthylethoxy)propanol<br>30 à 40%<br>Phosphate de triéthyle 1 à 3%<br>+ charges dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> )   | Cyclohexanone 20 à 40%<br>Vinyl chloride / vinyl acetate copolymer<br>10 à 20%<br>2-methoxy-1-methylethyl acetate 5 à 15%<br>2-ethoxy-1-methylethyle acetate 5 à 15%<br>4-hydroxy-4-methylpentan-2-one 5 à 15%<br>+ charges (BaTiO <sub>3</sub> ) |
| <b>Etat physique</b>   | Pâte (liquide visqueux)   | Très pâteux   |
| <b>Point éclair</b>  | 85°C  | 47°C  |
| <b>Remarques</b>   | Très bon étirement après<br>thermoformage.  | Forte odeur (comme la peinture).<br>Très bon étirement après thermoformage.   |

## 2. Détermination de la capacité d'un condensateur

Dans un circuit DC, le mouvement des charges entre les plaques métalliques génère une différence de potentiel qui va permettre de « charger » le condensateur. Sa grandeur caractéristique est la capacité électrique, exprimée en Farad (F). La capacité dépend principalement de :

- La surface (aire) des plaques conductrices ;
- La distance entre les plaques conductrices, c'est-à-dire l'épaisseur du diélectrique ;
- La permittivité  $\epsilon$  du diélectrique.

Ainsi, la capacité augmente avec l'augmentation de la surface des plaques conductrices et avec la diminution de l'épaisseur du diélectrique. La capacité  $C$  est toujours une valeur positive. La formule pour le calcul théorique est la suivante :

$$C = \epsilon_r \times \epsilon_0 \times \frac{A}{d} \quad (3)$$

Où  $A$  est l'aire (en  $m^2$ ) de la plus petite des deux plaques métalliques,  $d$  est l'épaisseur du diélectrique (ou la distance entre les deux plaques métalliques), et  $\epsilon_r$  est la permittivité relative du diélectrique utilisé.

$\epsilon_0$  est la permittivité du vide, c'est une constante estimée à  $8.84 \times 10^{-12}$  F/m.

L'impédancemètre basse fréquence (E4990A) permet de mesurer directement la valeur de la capacité du condensateur plan et la permittivité du diélectrique. Sachant que ce qui nous intéresse est principalement le comportement du condensateur en DC, nous nous placerons dans la gamme de fréquences la plus basse possible (20 Hz à 100 Hz).

## Annexe 8 – Méthodes de valorisation thermique des déchets

## 1. L'incinération

L'incinération est un traitement thermique des déchets basé sur la réaction de combustion avec un excès d'air. Il est principalement utilisé dans les incinérateurs d'ordures ménagères, dont le principe de fonctionnement est présenté Figure 0.23. L'alimentation du four d'incinération se fait à l'aide d'un grappin : les déchets stockés dans une fosse sont versés dans la trémie d'alimentation puis arrivent dans la chambre à combustion par gravité. La combustion dure environ une heure et comprend trois étapes : séchage initial, combustion et évacuation des résidus solides. Les résidus solides générés sont appelés mâchefers (déchets non dangereux) et contiennent notamment des emballages ou films à base de polymères, pouvant par exemple être valorisés dans le domaine du génie civil.

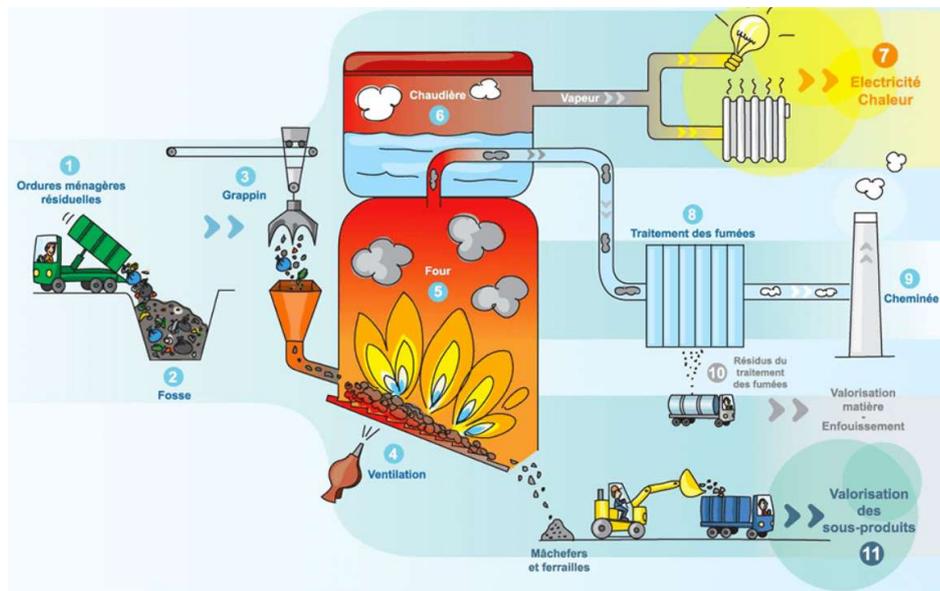


Figure 0.23 Schéma de fonctionnement d'une unité de valorisation énergétique, issue de [248].

L'incinération permet donc de réduire le volume de déchets et de réutiliser l'énergie produite sous forme de vapeur sous pression, pour par exemple alimenter un réseau de chaleur urbain ou des industriels dans les environs, ou encore elle peut être introduite dans un turboalternateur pour produire de l'électricité. Cependant, les gaz générés lors de l'incinération des déchets ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{HCl}$ , etc) contribuent à la pollution de l'atmosphère et au réchauffement climatique [249].

L'incinération peut également se faire sans valorisation de la chaleur produite mais dans ce cas, le procédé devient une méthode polluante d'élimination des déchets ultimes.

## 2. La pyrolyse

Le craquage thermique, ou pyrolyse, implique la dégradation des matériaux polymères sous l'effet de la chaleur, en l'absence d'oxygène (environnement inerte) et avec ou sans catalyseur [250]. Les températures de procédé sont généralement comprises entre  $400^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  et conduisent à la formation de plusieurs produits : des vapeurs organiques, le coke (fraction minérale du déchet) et des gaz (mélange d'hydrocarbures). Les vapeurs organiques produites sont ensuite transformées en huile par un procédé de condensation [171]. Les proportions en gaz, liquide et solide varient en fonction de divers paramètres (composition du déchet, température et pression de fonctionnement, ...).

## Annexes

Dans le cas des composites, la matrice polymère peut être valorisée par pyrolyse sous forme de composés utilisables dans l'industrie chimique, et les fibres et charges minérales sont potentiellement réutilisées en renfort dans de nouveaux matériaux. Cependant, alors que la valorisation énergétique fonctionne parfaitement dans l'industrie, l'enjeu de la valorisation matière des fibres récupérées reste à perfectionner à grande échelle.

### 3. La gazéification

Les déchets polymères ont un très bon pouvoir calorifique. Leur combustion directe par incinération peut être néfaste pour l'environnement à cause des vapeurs toxiques produites et rejetées. Toutefois, la gazéification, aussi appelée oxydation partielle, peut permettre la production d'un mélange d'hydrocarbures et de gaz de synthèse (CO et H<sub>2</sub>), dont la proportion et la qualité dépendront principalement du type de déchets polymères. Ainsi, la gazéification consiste à chauffer les déchets polymères à très haute température (900-1200°C), avec une quantité très réduite d'oxygène de manière à ce que les substances produites sous l'effet de la température (solides, liquides et gaz) ne s'enflamment pas spontanément. La production de dihydrogène par procédé d'oxydation partielle dans le cas des déchets polymères présenterait un rendement énergétique de 60-70% [250].

## Annexe 9 – Généralités sur le compostage industriel et le compostage domestique

Selon la définition de l'ADEME, le compostage est la transformation, en présence d'eau et d'oxygène, de déchets organiques par des micro-organismes (champignons microscopiques, bactéries, etc) en un produit comparable à l'humus et utilisable en agriculture et en jardinage : le compost. Ce mode de valorisation s'accompagne d'une perte de masse importante liée à la production de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone.

La décomposition de la matière organique est favorisée par l'aération et le maintien de l'humidité du compost (retournements et arrosages réguliers, cf. Figure 0.24). De plus, la température du compost augmente proportionnellement à l'activité microbienne. Le traitement d'importants volumes de biodéchets (de l'ordre de 300 tonnes par andain) en conditions industrielles font que l'inertie thermique permet d'atteindre et de maintenir des températures comprises entre 55°C et 85°C pendant plusieurs semaines. Ces températures élevées sont souhaitables au cours du compostage parce qu'elles sont nécessaires à la bonne hygiénisation des déchets entrants (pathogènes, graines adventices...) [150].



**Figure 0.24** Exemple de retourneur d'andain industriel, issue de [150].

Le compostage est l'une des technologies les plus écologiques pour la gestion de la fraction organique des déchets municipaux ou des biodéchets<sup>35</sup> car elle permet la valorisation de la matière. A l'échelle industrielle, le compostage des déchets municipaux a beaucoup été étudié et le nombre d'usine de traitement est en constante augmentation [251]. Il est réalisé sur des plateformes de traitement des déchets verts et des biodéchets selon trois étapes successives : une phase active thermophile, une phase de maturation et une phase d'affinage après le criblage du compost [150]. Bien que moins présent, le compostage domestique se voit aujourd'hui considérer comme une alternative et un complément aux filières municipales de gestion des déchets organiques ménagers [252], [253]. Il permet principalement de valoriser les déchets alimentaires et de cuisine.

### 1. Impact environnemental du compostage

A l'aide des outils de l'analyse de cycle de vie (ACV), les impacts environnementaux et les émissions de gaz associés aux compostages industriel et domestique de la fraction organique des déchets municipaux peuvent être évalués. Dans [253], pour une tonne de déchets organiques, les auteurs ont déterminé que les émissions de méthane, d'ammoniac et d'oxyde d'azote en compostage domestique sont plus de 5 fois supérieures à celles du compostage industriel. Néanmoins, le compostage industriel a plus d'impact sur l'environnement que le compostage domestique pour quatre des catégories d'impact considérées (appauvrissement abiotique, appauvrissement de la couche d'ozone, oxydation photochimique et demande énergétique cumulée) et moins

---

<sup>35</sup> L'article L. 541-1-1 du code de l'environnement définit les biodéchets comme : "Les déchets non dangereux biodégradables de jardin ou de parc, les déchets alimentaires ou de cuisine provenant des ménages, des bureaux, des restaurants, du commerce de gros, des cantines, des traiteurs ou des magasins de vente au détail, ainsi que les déchets comparables provenant des usines de transformation de denrées alimentaires."  
(source : <https://www.ecologie.gouv.fr/biodechets>)

## Annexes

d'impact sur l'environnement pour les trois autres (acidification, eutrophisation et réchauffement de la planète).

Ainsi, un avantage majeur du compostage domestique repose sur l'absence de système de collecte et de transport des déchets organiques, qui est une source importante de pollution environnementale pour le compostage industriel tout comme la consommation d'électricité, les déchets mis en décharge et l'émission de composés organiques volatils [254].

Mais avant tout, c'est la qualité du compost industriel ou domestique qui permettra de limiter l'impact environnemental, notamment en agronomie (phytotoxicité <sup>36</sup>) [255]. Le compost peut réduire les besoins en engrais chimiques et en pesticides [256]. Il peut aussi avoir un effet positif sur la structure des sols pour aider à réduire les besoins en irrigation en période de sécheresse (meilleure capacité des sols à retenir l'humidité). Un des avantages les plus remarquables d'un compost de qualité est le potentiel de séquestration du carbone dans les sols où le compost est utilisé [257]. Comparé au compostage industriel, le compostage domestique permet un meilleur contrôle de la matière traitée, ce qui peut conduire à une réduction des impuretés et donc à un compost de meilleure qualité [251].

## 2. Le compostage industriel des bioplastiques

C'est la filière des emballages qui est principalement concernée par le développement industriel de ce procédé en France. En effet, suite à la mise en place de la loi du 10 février 2020 contre le gaspillage et pour l'économie circulaire, des questions se posent sur les performances et les traitements en conditions réelles des emballages alimentaires compostables (à base de différents polymères et formulations).

La biodégradation de ces emballages a été validée dans des conditions standardisées selon les normes existantes [149], mais très peu d'études opérationnelles ont été réalisées pour suivre le comportement en conditions réelles selon un procédé industriel ou ménager. En raison du manque de données expérimentales validées scientifiquement, le projet Minéral [150] a été initié en 2022 pour tenter de répondre aux interrogations concernant les performances des matériaux compostables en station de compostage industriel réel. Trois facteurs principaux sont évalués dans ce projet :

- La compostabilité en situation réelle de matériaux biodégradables certifiés selon les normes ;
- Les propriétés des microfragments générés au cours du compostage et leur devenir dans un sol agricole en situation d'épandage ;
- Et l'impact de ces matériaux sur la qualité du compost final.

L'expérience s'est déroulée du 26 septembre 2022 au 1<sup>er</sup> février 2023 et la Figure IV.10 présente le lot « test » utilisé. Les premières conclusions (Figure 0.25) ont montré que la présence de matériaux compostables dans un lot de biodéchets en compostage industriel augmente le rendement de compostage, sans impact négatif sur la qualité agronomique, microbiologique et toxicologique du compost final obtenu.

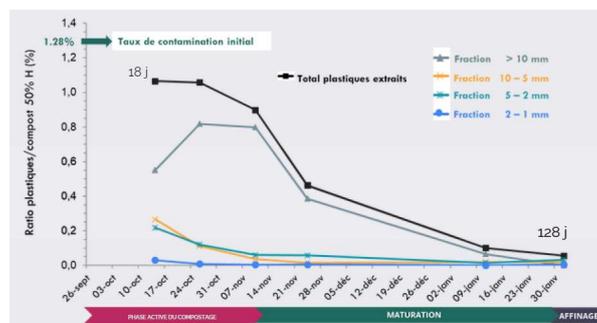


Figure 0.25 Evolution de la quantité de microfragments de plastiques biodégradables au cours du compostage, issue de [150].

<sup>36</sup> Propriété d'une substance qui est toxique pour la croissance des plantes.

## Annexe 10 – Principes des méthodes d'analyses chimiques

## 1. Principe de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) est une spectroscopie d'absorption. Elle se base sur la mesure de l'absorption de radiations électromagnétiques (dans le domaine des radiofréquences) par un ensemble de noyaux placés dans un champ magnétique intense et uniforme. Elle permet ainsi de connaître l'environnement atomique des noyaux dans une molécule et fournit des informations sur la structure des composés étudiés, qui peuvent être des espèces organiques ou inorganiques.

Dans un champ magnétique fort, l'échantillon peut absorber des radiations électromagnétiques à diverses fréquences. Les noyaux atomiques possédant un nombre impair de nucléons ont un spin nucléaire qui leur est propre. Quand un noyau atomique avec un spin nucléaire non nul est placé dans le champ magnétique, le spin peut s'aligner dans la même direction ou dans la direction opposée au champ. Des énergies différentes caractérisent ces deux types d'alignement. La RMN se base sur l'analyse de ces transitions énergétiques. Ainsi, deux champs magnétiques interagissent avec les molécules (schéma Figure 0.26) : un champ magnétique statique  $B_0$  pour la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie des spins nucléaires et une onde radiofréquence (RF) excitatrice (champ électromagnétique associé  $B_1$ ) émise perpendiculairement au champ magnétique statique. Par transfert de l'énergie magnétique en énergie de la particule (mouvement), on a ainsi un phénomène de résonance.

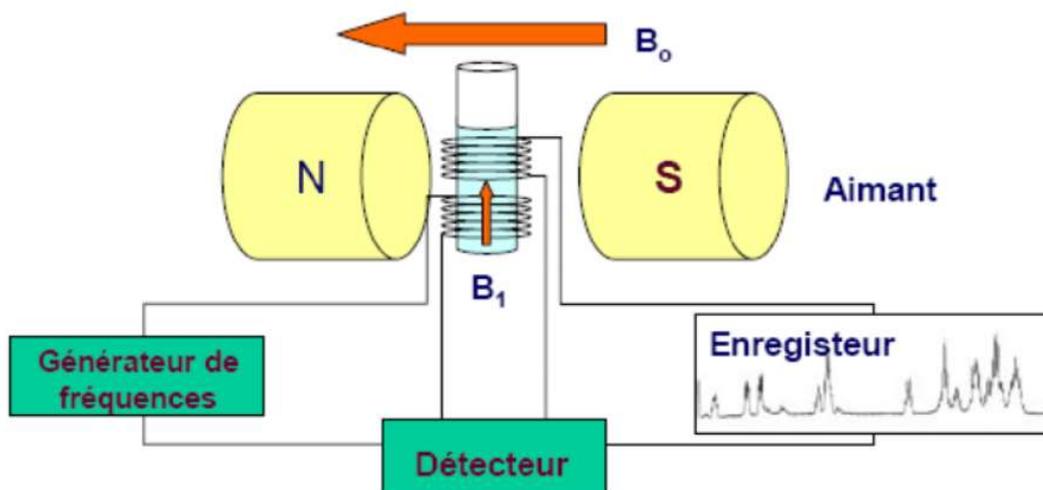


Figure 0.26 Schéma de principe d'un spectromètre RMN composé d'un aimant supraconducteur, d'un générateur de fréquences, d'un détecteur et d'un enregistreur connecté à un ordinateur [258].

L'orientation des spins est modifiée par l'onde RF ce qui permet la mesure des temps de relaxation longitudinale et transversale. De nombreux noyaux peuvent être analysés par cette méthode  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^6\text{Li}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ , etc.

## 2. Principe de la chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Elle est aussi appelée chromatographie par perméation de gel (GPC). C'est une méthode de chromatographie en phase liquide qui permet de séparer des macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Cette méthode est la plus pratique pour caractériser la distribution complète des masses moléculaires de polymères et repose sur l'absence d'interactions entre la phase stationnaire de la colonne et l'analyte. Il faut considérer que plus la molécule possède un gros volume hydrodynamique, plus elle descend rapidement dans la colonne. Les molécules les plus petites sont donc les plus retenues. En général, l'ordre d'éluion suit la masse molaire des constituants de l'échantillon mais c'est en réalité la taille des molécules en solution qui explique le mécanisme d'éluion [259].

## Annexes

Le volume hydrodynamique d'un polymère varie avec la nature de l'éluant. Ainsi, avec un bon solvant, le polymère occupera un plus grand volume et inversement, avec un mauvais solvant, il occupera un plus petit volume. La température peut aussi influencer sur le volume hydrodynamique du polymère en solution. Une température élevée conduira à un volume plus important.

Un système complet de GPC comprend un injecteur pour introduire la solution dans le système, une pompe pour distribuer l'analyte à travers les colonnes et des détecteurs qui surveillent la séparation et réagissent aux différentes molécules au cours de l'éluion dans les colonnes. Le schéma Figure 0.27 présente une vue simplifiée du système.

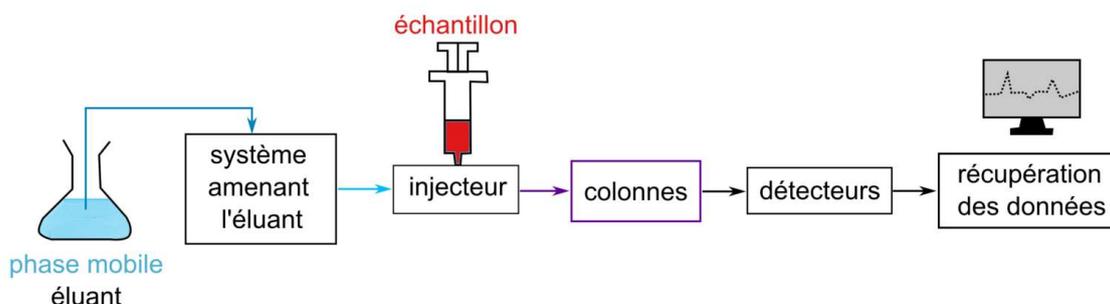


Figure 0.27 Schéma simplifiée d'une chromatographie d'exclusion stérique.

### 3. Principe de la chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse connaît de nombreuses applications aujourd'hui (industrie des parfums, arômes, pétrochimie...). Cette méthode d'analyse permet de séparer les différents constituants, en phase gazeuse ou liquide, d'un mélange. Elle est couramment utilisée pour les composés relativement volatils et thermiquement stables. Un chromatographe schématisé Figure 0.28 est composé d'un injecteur, d'une colonne capillaire dans un four, d'un détecteur, avec un gaz vecteur, ainsi que d'un système de détection et d'acquisition de spectre. Différents types de détecteurs existent mais le spectromètre de masse est le seul à fournir des informations structurales sur les composés séparés en chromatographie. La spectrométrie de masse permet d'identifier une molécule en mesurant sa masse.

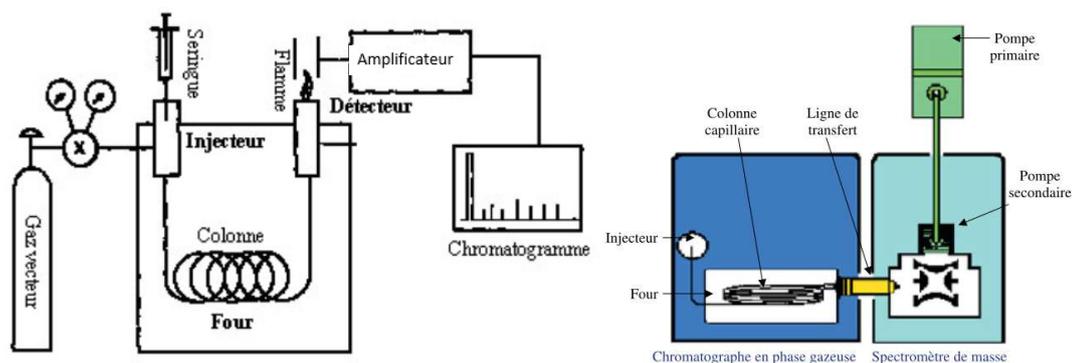


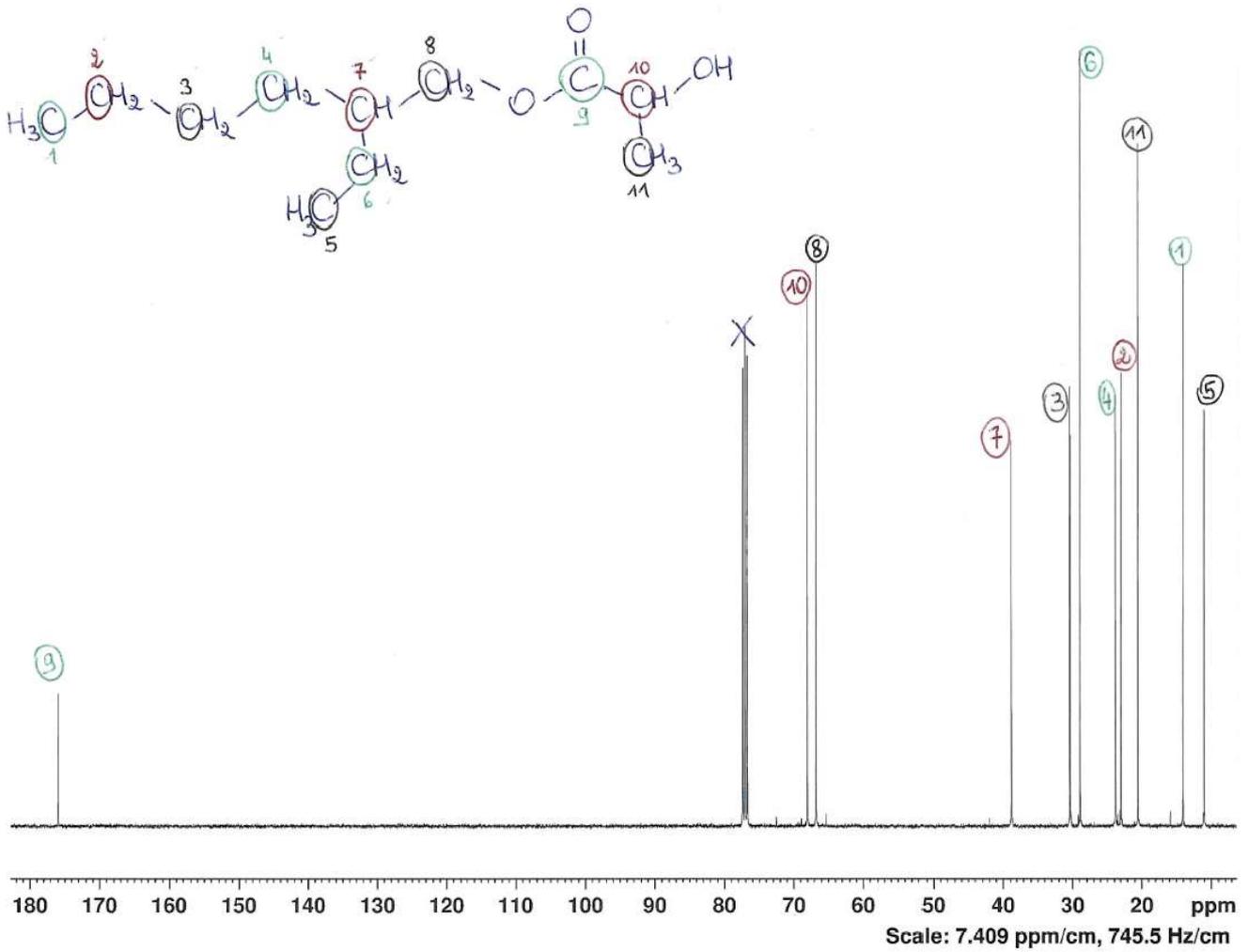
Figure 0.28 Schéma présentant les principaux constituants d'une chromatographie en phase gazeuse [260] et d'une GC-MS [261].

Le principe de fonctionnement de la Chromatographie en phase gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (GC-MS) est simple : l'échantillon à analyser est injecté à l'aide d'une micro seringue dans la machine et est rendu volatil en le chauffant jusqu'à une température fixée. Le gaz vecteur et l'échantillon sont ensuite mélangés puis injectés dans la colonne capillaire. Les molécules du mélange ayant des affinités différentes avec la phase stationnaire, elles avancent dans la colonne à des vitesses différentes. En sortie, les molécules sont introduites dans une chambre de collision pour être bombardées d'électrons. Ainsi, les molécules sont divisées en plusieurs fragments, en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ), et la masse molaire de chaque fragment est mesurée pour obtenir un spectre de masse.

## Annexes

Nous avons également utilisé une Chromatographie en phase gazeuse avec un Détecteur à Ionisation de Flamme (GC-FID). Le fonctionnement du FID repose sur une flamme générée par la combustion d'un flux d'hydrogène avec de l'air ultrapur. Le gaz porteur en sortie de la colonne capillaire passe à travers cette flamme. Les molécules organiques qui sont portées par le gaz vecteur atteignent la flamme et sont oxydées, ce qui génère des ions ainsi qu'un courant électrique. Ce dernier est mesuré par des électrodes positionnées près de la flamme, permettant l'acquisition d'un chromatogramme. Le FID est un détecteur universel et très sensible. C'est sa grande sensibilité qui nous intéresse car il permet de détecter les traces de molécules les plus infimes (de l'ordre de 0,05% de l'échantillon, l'échantillon lui-même étant de l'ordre du nL) et présente donc une excellente séparation des composants d'un mélange.

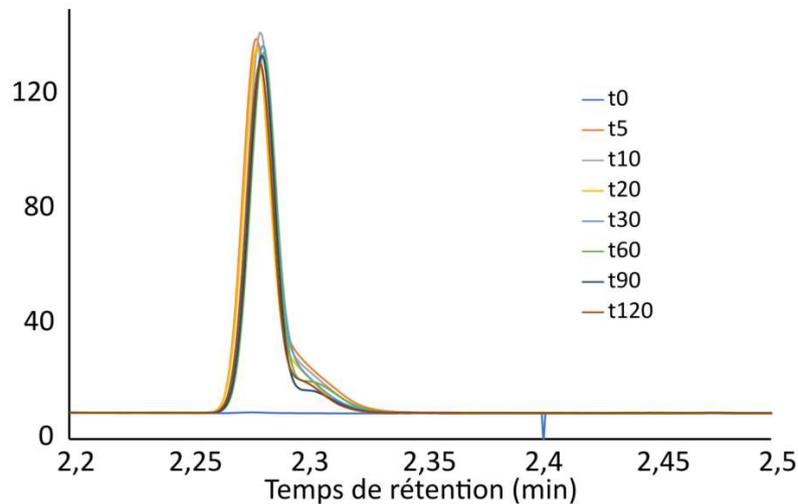
Annexe 11 – Spectre RMN <sup>13</sup>C du 2-éthylhexyle L-lactate



Le triplet à 77 ppm appartient au carbone du chloroforme deutéré CDCl<sub>3</sub> utilisé pour dissoudre l'échantillon.

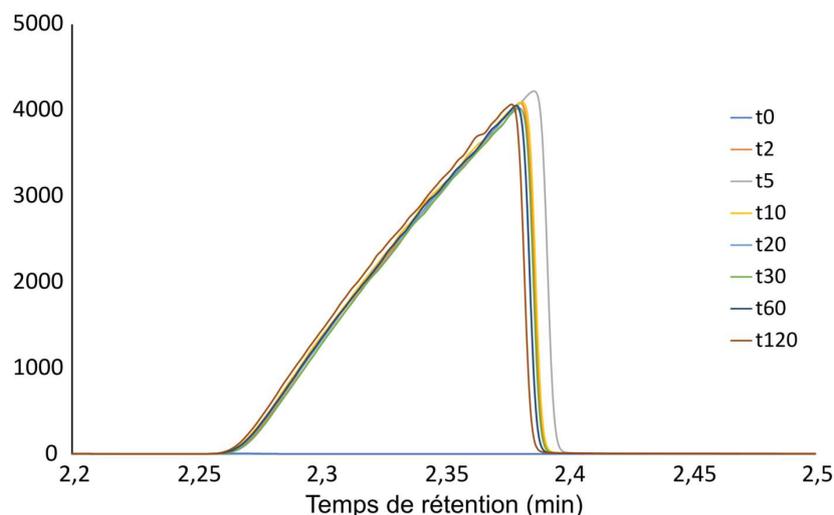
## Annexe 12 – Résultats GC-FID pour l'alcoolyse du PLA

La Figure 0.29 présente pour l'alcoolyse AL02 du PLA en GC-FID une vue zoomée sur le pic correspondant à la formation du lactate d'éthyle dans le milieu réactionnel. Nous voyons clairement l'absence de ce pic à t0 et une très bonne superposition du pic pour tous les autres échantillons. L'intensité du pic du LEt est très faible (à peine 140) et c'est un pic fin, d'où le rendement en LEt de 1% pour cette réaction.



**Figure 0.29** Chromatogramme du pic de lactate d'éthyle superposant tous les échantillons AL02 prélevés à 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90 et 120 min de réaction.

La Figure 0.30 présente pour l'alcoolyse AL03 du PLA en GC-FID une vue zoomée sur le pic correspondant à la formation du lactate d'éthyle dans le milieu réactionnel. Nous voyons clairement l'absence de ce pic à t0 et une très bonne superposition du pic pour tous les autres échantillons. L'intensité du pic du LEt est bonne (vers 4000) et c'est un pic large, d'où le rendement en LEt de 65% pour cette réaction.



**Figure 0.30** Chromatogramme du pic de lactate d'éthyle superposant tous les échantillons AL03 prélevés à 0, 2, 5, 10, 20, 30, 60 et 120 min de réaction.

## Annexe 13 – Comparaison des impacts environnementaux associés au procédé d'IME sur PLA et sur PC – étude préliminaire

La méthode d'Analyse de Cycle de vie (ACV) est une méthode normalisée d'évaluation des impacts environnementaux d'un produit/système sur son cycle de vie. Dans cette étude, l'objectif est de comparer les impacts environnementaux liés au procédé d'IME sur PLA et sur PC. Tout d'abord, un inventaire de flux pour le procédé IME a été réalisé. Cet inventaire répertorie la totalité des flux de matières entrants et sortants dans le cadre du procédé ainsi que les références et les compositions les plus précises possibles pour chaque matériau utilisé. Ces flux sont ensuite regroupés pour identifier les empreintes associées à 16 catégories d'impact environnemental listées dans le Tableau 0.3. Chaque catégorie possède sa propre unité.

**Tableau 0.3** Facteurs de normalisation (NF) et de pondération (WF) pour la méthode de l'empreinte environnementale (EF) 3.1 dans AB [262], [263]. La population mondiale est estimée à 6 895 889 018 personnes (2019) pour déterminer les NF.

| Catégories d'impact                                      | Unité                                      | NF (/personne)        | WF (%) |
|--|--|-----------------------|--------|
| Acidification  | mol H <sup>+</sup> eq.                     | 55,6                  | 6,20   |
| Changement climatique                                    | kg CO <sub>2</sub> eq.                     | 7550                  | 21,06  |
| Ecotoxicité de l'eau douce                               | CTUe                                       | 56700                 | 1,92   |
| Particules fines   | disease incidences                         | 5,95.10 <sup>-4</sup> | 8,96   |
| Eutrophisation en eau douce                              | kg P eq.                                   | 1,61                  | 2,80   |
| Eutrophisation marine                                    | kg N eq.                                   | 19,5                  | 2,96   |
| Eutrophisation terrestre                                 | mol N eq.                                  | 177                   | 3,71   |
| Toxicité humaine cancérigène                             | CTUh                                       | 1,73.10 <sup>-5</sup> | 2,13   |
| Toxicité humaine non cancérigène                         | CTUh                                       | 1,29.10 <sup>-4</sup> | 1,84   |
| Radiation ionisante                                      | kBq U235 eq.                               | 4220                  | 5,01   |
| Usage des terres   | pt   | 819000                | 7,94   |
| Appauvrissement de la couche d'ozone                     | kg CFC-11 eq.                              | 0,0523                | 6,31   |
| Formation photochimique d'ozone                          | kg NMVOC eq.                               | 40,9                  | 4,78   |
| Epuisement des ressources énergétiques non renouvelables | MJ   | 65000                 | 8,32   |
| Epuisement des ressources minérales non renouvelables    | kg Sb eq.                                  | 0,0636                | 7,55   |
| Epuisement des ressources en eau                         | m <sup>3</sup> world eq. of deprived water | 11500                 | 8,51   |

Une solution optionnelle d'affichage des résultats est la normalisation de ces impacts. En effet, les résultats ne sont pas toujours éloquentes. La normalisation consiste alors à diviser les impacts obtenus par des impacts de référence liés à une population globale (la population d'une région ou d'un pays, la population du monde entier). De ce fait, après avoir multiplié les impacts par leurs facteurs de normalisation (NF) associés, les résultats de l'ACV sont exprimés dans une unité unique par personne. Afin de rendre compte de l'effet global de ces paramètres sur les limites planétaires, on peut également pondérer les résultats en multipliant chaque impact normalisé par un facteur de pondération (WF) afin de refléter l'importance relative estimée. Enfin, la somme de toutes les valeurs normalisées et pondérées permet d'obtenir un score unique de l'empreinte environnementale de ce qui est étudié, ici le procédé d'IME sur PLA et celui sur PC. Plus le score unique est grand, plus les impacts environnementaux associés au produit sont importants. La méthode schématique est décrite dans la Figure 0.31. Le score unique permet de faciliter la communication et l'interprétation des résultats de l'analyse d'impacts environnementaux, mais implique aussi une perte d'informations par rapport aux données brutes et à la réalité physique.

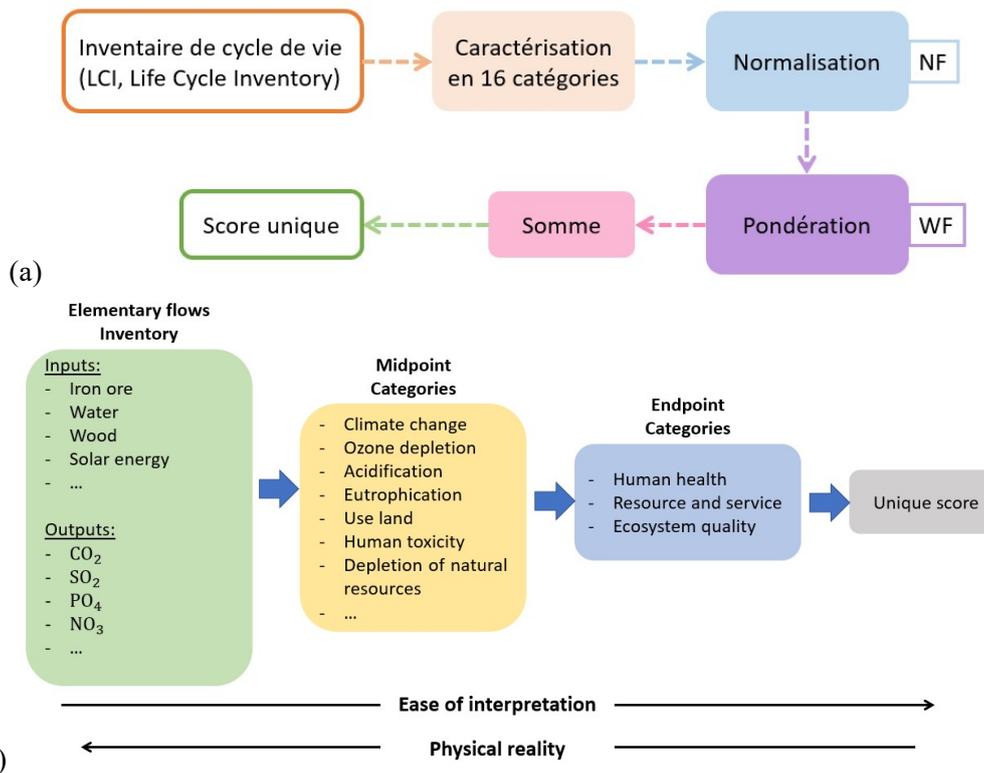


Figure 0.31 (a) Schéma de la méthode d'évaluation EF3.1 de l'impact du cycle de vie, (b) principe d'interprétation des résultats.

Le logiciel open source Brightway2 via l'interface Activity Browser (AB) a été utilisé pour réaliser l'étude, ainsi que la base de données Ecoinvent, développée pour un contexte européen et couvrant de nombreux domaines d'étude (agriculture, énergie, matériaux, produits chimiques, transport, traitement des déchets).

Dans un premier temps, un inventaire de cycle de vie du procédé IME sur PLA pour la fabrication d'un dispositif est réalisé.

A chaque étape, les quantités massiques renseignées correspondent à des pesées au laboratoire des matériaux utilisés à l'aide d'une balance de précision. Certains matériaux, comme par exemple la colle conductrice, présentent une composition complexe à plusieurs composés chimiques, dont les proportions sont indiquées dans les FDS (sachant que nous connaissons la proportion exacte de particules d'argent grâce à l'analyse ATG).

Les consommations d'électricité ont été mesurées à l'aide d'une pince ampèremétrique et d'un oscilloscope en reproduisant de la manière la plus précise possible la consommation lors des conditions de séchage de l'encre et de la colle. Les calculs prennent en compte les données de tension, de courant et de puissance renseignées sur l'étuve utilisée.

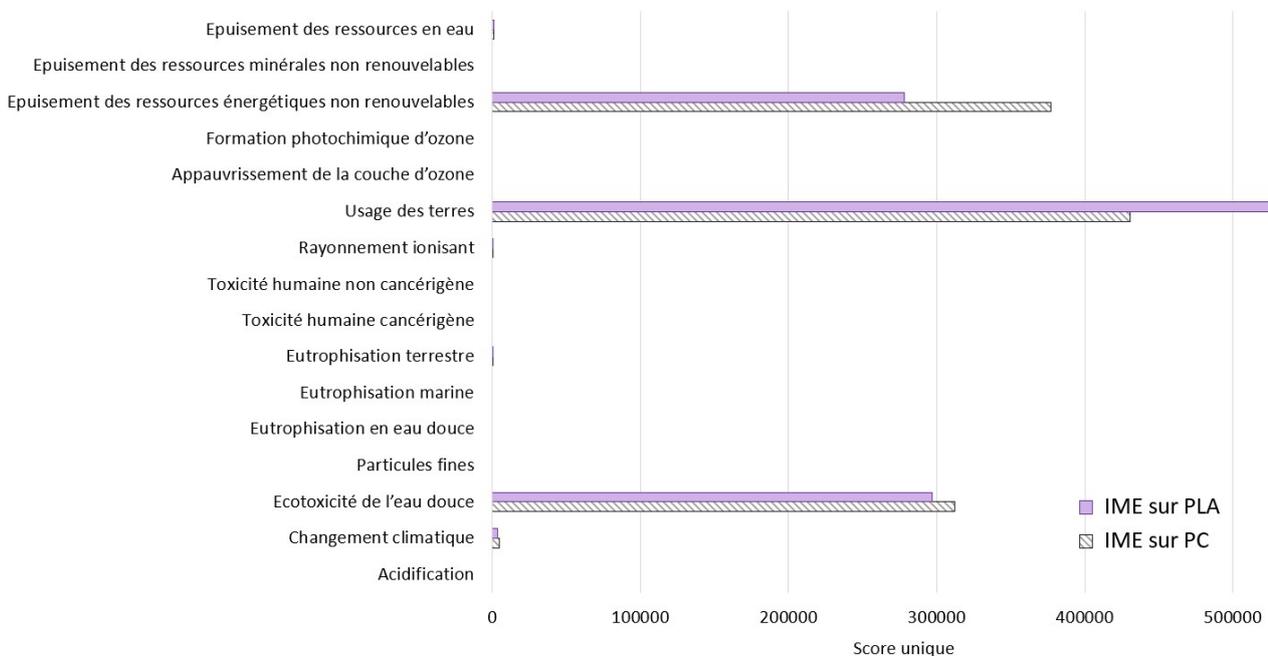
Les données pour cet inventaire sont contenues dans le Tableau 0.4 et les activités sont issues de la base de données EcoInvent 3.8. Les flux entrants et sortants sont les mêmes pour l'IME sur PC (la seule différence est que le marché du PLA est remplacé par celui du PC, « market for polycarbonate, GLO ») et les quantités ont été adaptées au PC.

Tableau 0.4 Inventaire des activités pour le procédé d'IME sur PLA.

| Etape                    | Nom de l'activité                  | Quantité | Lieu |
|--------------------------|------------------------------------|----------|------|
| <b>Extrusion film</b>    | market for extrusion, plastic film | 45 g     | GLO  |
|                          | market for polylactide, granulate  | 45 g     | GLO  |
| <b>Encre conductrice</b> | market for silver                  | 293,5 mg | GLO  |

|                          |  |          |     |
|--------------------------|--|----------|-----|
|                          | market for dipropylene glycol monomethyl ether                                     | 206,5 mg | RER |
| <b>Colle conductrice</b> | market for silver  | 221 mg   | GLO |
|                          | market for phosphoric acid, industrial grade, without water, in 85% solution state | 1,8 mg   | GLO |
|                          | market for ethanol, without water, in 99.7% solution state, from fermentation      | 1,8 mg   | GLO |
|                          | market for dipropylene glycol monomethyl ether                                     | 7,2 mg   | RER |
| <b>CMS</b>               | market for resistor, surface-mounted   | 14 mg    | GLO |
|                          | market for capacitor, for surface-mounting   | 12,7 mg  | GLO |
|                          | market for light emitting diode  | 2,4 mg   | GLO |
|                          | market for integrated circuit, logic type  | 70,1 mg  | GLO |
| <b>Séchages</b>          | market for electricity, low voltage  | 1,13 kWh | FR  |
| <b>Thermoformage</b>     | market for electricity, low voltage  | 2,5 kWh  | FR  |
|                          | treatment of waste plastic, mixture, municipal incineration                        | -42 g    | RoW |
| <b>Surmoulage</b>        | market for polylactide, granulate  | 28 g     | GLO |
|                          | market for injection moulding  | 28 g     | GLO |

Dans un second temps, nous avons regardé les scores uniques des procédés d'IME sur PLA et sur PC pour faire ressortir les catégories les plus impactées parmi les 16 considérées. La Figure 0.32 met clairement en évidence trois catégories : l'épuisement des ressources énergétiques non renouvelables, l'usage des terres, et l'écotoxicité de l'eau. Bien que moindres mais tout de même notables, nous avons également ajouté les catégories du changement climatique et de l'épuisement des ressources en eau, car il s'agit de sujets de société très importants aujourd'hui.



**Figure 0.32** Obtention du score unique des 16 catégories d'impact pour la production d'une pièce par IME sur PLA et sur PC.

Nous avons ensuite comparé les données brutes des étapes de l'IME sur PLA et sur PC pour les cinq catégories d'impact sélectionnées.

- L'usage des terres et l'épuisement des ressources en eau :

Il s'agit des deux seules catégories pour lesquelles le PLA a une empreinte environnementale plus importante que le PC en extrusion et en injection (Figure 0.33). Cette empreinte environnementale du PLA sur les ressources en eau et l'usage des terres est directement liée à sa production. Le PLA étant biosourcé, les granulés pour l'extrusion et l'injection sont des matériaux produits à partir de plantes provenant de terres agricoles (champs) qu'il faut irriguer. D'où une utilisation conséquente des ressources en eau ainsi que des terres cultivables. Quant au PC, il est produit à partir de ressources fossiles. Il ne nécessite donc pas l'usage de terres cultivables comme le PLA mais a besoin d'eau pour son extraction et sa production.

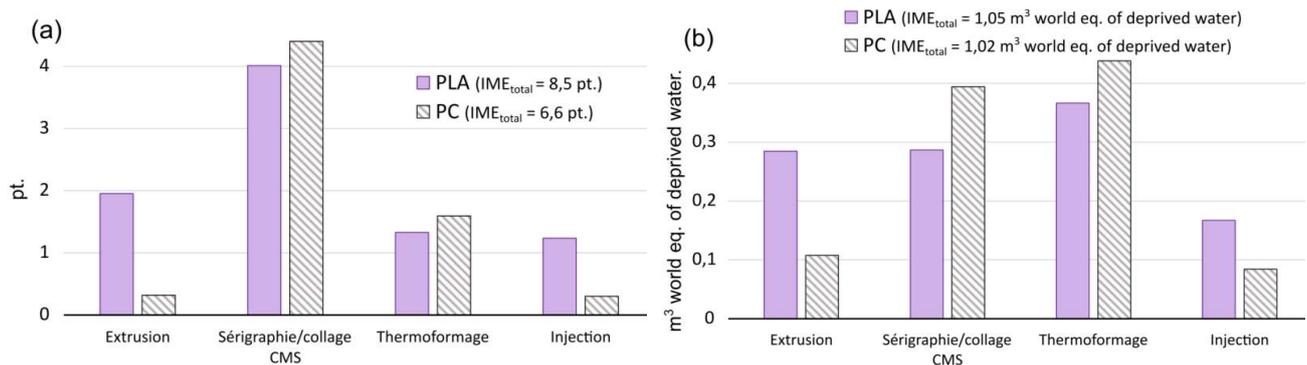


Figure 0.33 Empreinte environnementale liée (a) à l'usage des terres et (b) à l'épuisement des ressources en eau.

- L'épuisement des ressources énergétiques non renouvelables :

L'IME sur PLA a un impact plus faible que l'IME sur PC (cf. IME<sub>total</sub> à la Figure 0.34). En effet, l'énergie nécessaire pour sécher les encres/colles et pour thermoformer le PC est plus conséquente que pour le PLA car les températures à atteindre sont plus élevées : respectivement 120°C et 190°C pour le PC, alors que ces températures sont respectivement à 55°C et à 110°C pour le PLA. De même, la mise en œuvre du PC en extrusion et en injection fait appel à des températures supérieures à celles pour le PLA. Par exemple en injection, le PLA est mis en forme à 200°C pour un moule à température ambiante alors que le PC injecté monte à 300°C pour un moule réglé autour de 100°C. Les différences observées sont donc cohérentes avec les paramètres de procédé appliqués.

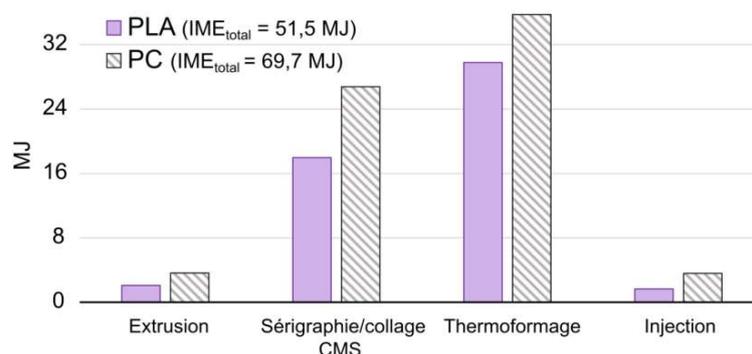


Figure 0.34 Empreinte environnementale liée à l'épuisement des ressources énergétiques non renouvelables.

- L'écotoxicité de l'eau douce :

Que ce soit avec le PLA ou avec le PC, c'est l'étape de sérigraphie/collage CMS qui est majoritairement responsable de l'impact environnemental important pour l'écotoxicité de l'eau douce (Figure 0.35). L'utilisation

## Annexes

de nombreux métaux est impliquée dans cette étape avec l'argent provenant de l'encre conductrice, et les composants CMS, dont la fabrication est probablement responsable de cette écotoxicité importante.

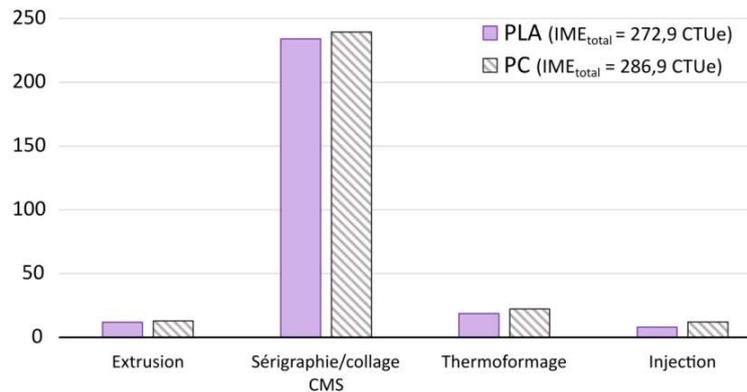


Figure 0.35 Empreinte environnementale liée à l'écotoxicité de l'eau douce.

- Le changement climatique :

C'est à nouveau le PC qui présente un impact plus important que le PLA (Figure 0.36). Ce sont pour les étapes d'extrusion et d'injection que la différence entre PC et PLA est la plus significative, ce qui signifie probablement que l'empreinte environnementale sur le changement climatique provient de la production du PC à partir de ressources fossiles et de l'utilisation plus conséquente de ressources énergétiques fossiles.

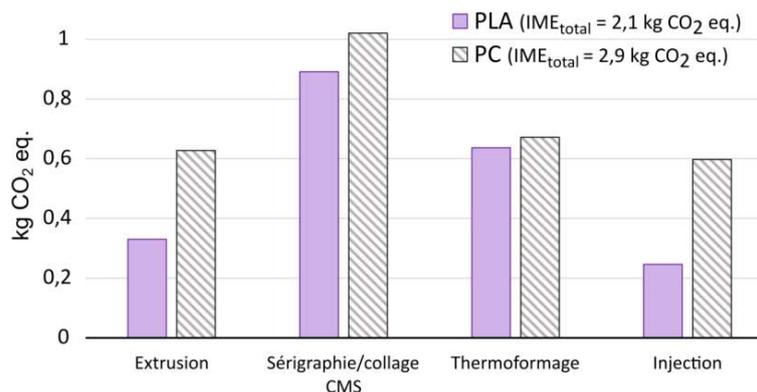
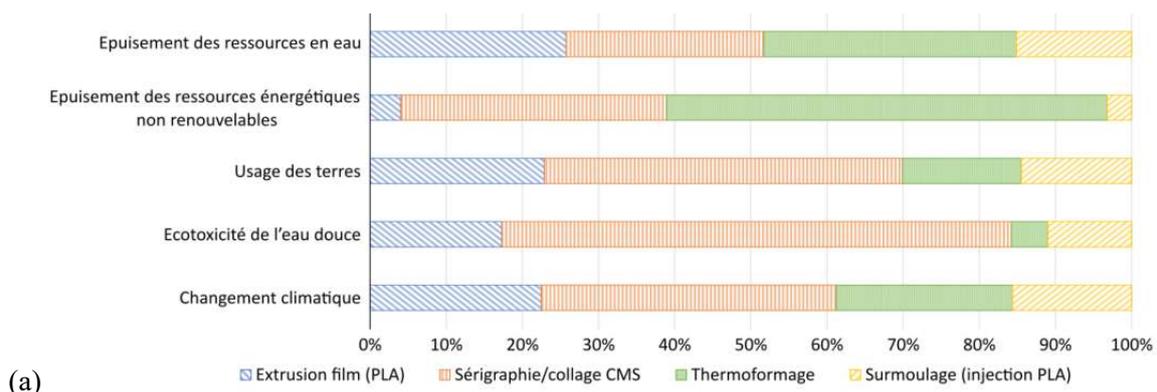
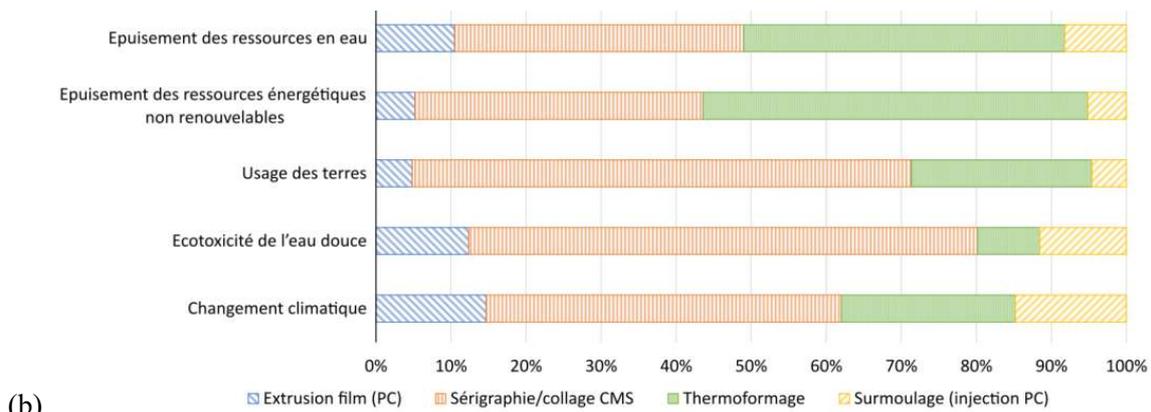


Figure 0.36 Empreinte environnementale liée au changement climatique.

Enfin, nous avons observé l'impact relatif de chaque étape du procédé IME (extrusion, sérigraphie, thermoformage, injection) dans le cas d'une structure PLA (Figure 0.37a) puis dans le cas d'une structure PC (Figure 0.37b) pour ces cinq catégories. Dans les deux cas, ce sont les étapes de sérigraphie/collage CMS et de thermoformage qui contribuent grandement à l'augmentation de l'empreinte environnementale du procédé d'IME. L'extrusion et l'injection ont des impacts proportionnellement plus limités.



(a)



**Figure 0.37** Evaluation de la proportion d'impact (en pourcentages des données brutes) de chaque étape du procédé IME pour les cinq catégories, (a) dans le cas du PLA, et (b) dans le cas du PC.

Cette étude des impacts environnementaux pour la fabrication d'un dispositif plastronique en IME sur PLA comparée à l'IME sur PC a permis de :

- Mettre en évidence et identifier les catégories d'impact les plus importantes dans chaque cas. Ce sont l'usage des terres, l'utilisation de ressources énergétiques non renouvelables et l'écotoxicité de l'eau douce qui ont un impact majeur sur l'environnement lors de la fabrication d'une pièce par IME ;
- Comparer l'impact de nos deux matériaux, PLA et PC, pour un même procédé de fabrication. Nous pouvons ainsi conclure que l'utilisation du PLA a moins d'impact sur l'environnement que celle du PC. Néanmoins, l'usage des terres reste un facteur d'impact important dans la fabrication d'un dispositif IME en PLA. Il s'agit également du seul facteur d'impact présentant une valeur brute plus importante pour le PLA (8,5 pt) que pour le PC (6,6 pt). Cela signifie que, du point de vue environnemental, c'est la production de PLA à partir de ressources naturelles qui est le facteur limitant pour la mise en place d'un procédé industriel d'IME sur PLA plus respectueux de l'environnement. Dans ce contexte, le recyclage de la structure PLA en fin de vie des dispositifs IME présente tout son intérêt, d'une part, pour obtenir de la matière première à partir de matériaux recyclés, et d'autre part, pour ne plus dépendre des ressources naturelles disponibles avec les terres cultivables.

Ainsi, pour réduire l'empreinte environnementale de l'IME sur PLA, la mise en place d'un procédé de démantèlement et de recyclage de la structure polymère permettrait d'implémenter, à l'échelle industrielle, un procédé plastronique bien plus respectueux de l'environnement que l'IME sur PC.

Dans une optique d'éco-conception d'objet plastronique, il nous reste à prendre en compte la fin de vie d'un dispositif IME sur PLA pour que l'empreinte environnementale du dispositif soit représentative de l'ensemble de son cycle de vie.

La prise en compte de la fin de vie des dispositifs IME sur PLA est en cours d'étude avec le procédé de recyclage par alcoololyse de la structure PLA.

