

Influence de la présence de contaminants lors du recyclage des thermoplastiques

Influence of contaminants during the recycling of thermoplastics

Mathilde Casetta et Sophie Duquesne

ISPIUMET – UMR/CNRS 8207, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille (ENSCL), Avenue Dimitri Mendeleïev – Bât. C7a, BP. 90108, 59652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

Abstract. The recycling of plastic materials represents a major environmental challenge due to the decrease of petroleum resources and the problem of end-of-life products management. However, the presence of additives or pollutants inside polymers generally makes the recycling more difficult. The aim of the presentation is to describe two main examples illustrating the influence of the presence of contaminants on the properties of recycled polymers. First, the influence of the recycling method on the final properties of the material will be studied. Then, the decrease of the mechanical properties of the recycled polymer will be overcome by compatibilizing the contaminant inside the plastic material.

Résumé. Le recyclage des matières plastiques constitue un enjeu environnemental majeur en raison de la diminution des ressources pétrolières et du problème de la gestion des déchets en fin de vie. Toutefois, ce recyclage est rendu difficile par la présence d'additifs ou de pollutions au sein des polymères. L'objectif de cette communication est de présenter et de commenter deux principaux exemples permettant d'illustrer l'influence de la présence de contaminants sur les propriétés du matériau recyclé. Dans un cas, on étudiera l'influence de la méthode de recyclage sur les propriétés finales du matériau et dans l'autre cas, on cherchera à remédier à la diminution des propriétés mécaniques du polymère recyclé en compatibilisant le contaminant au sein du matériau plastique.

1. INTRODUCTION

L'industrie des matières plastiques est soumise à des pressions sociétales (pollutions induites par les industries chimiques), environnementales (épuisement du pétrole, gestion des déchets) et réglementaires (directive REACH, devenir des produits en fin de vie) fortes. Que ce soit en termes d'économie de pétrole ou d'élimination des déchets, le développement de filières de recyclage pour les matières plastiques est indispensable car il permet d'économiser les ressources en faisant du déchet une matière première.

Même si le pourcentage de matières plastiques recyclées est en constante augmentation, certains plastiques en fin de vie restent difficilement recyclables car ils ont été souillés au cours de leur cycle de vie ou car des charges ou d'autres types de matériaux (des métaux par exemple) ont été introduits lors de la fabrication des produits. La présence de ces différents types de contaminants constitue un frein au recyclage des matières plastiques car cela entraîne généralement une diminution des propriétés du matériau recyclé [1,2] qui doit donc être utilisé dans des domaines d'application à plus faible valeur ajoutée.

Deux études réalisées au laboratoire ont eu pour objet d'étudier l'influence de la présence de contaminants sur les propriétés finales de matériaux thermoplastiques.

Une première étude a été réalisée afin de comparer deux méthodes de recyclage du polycarbonate (PC) provenant de CD ou DVD usagés : soit par un procédé d'extrusion ou selon la méthode de dissolution/reprécipitation. L'influence d'un traitement préliminaire destiné à enlever la couche métallique déposée à la surface de ces matériaux a également

été étudiée. En particulier, les propriétés mécaniques et optiques des matériaux recyclés ont été évaluées.

La seconde étude concerne le recyclage des pare chocs en polypropylène (PP) issus de véhicules hors d'usage. La présence de contaminants tels que la peinture initialement déposée lors de la fabrication de ces pare-chocs conduit à une diminution des propriétés mécaniques du matériau. L'objectif du travail est de pouvoir compatibiliser les paillettes de peinture au sein de la matrice polymère afin de conserver des propriétés satisfaisantes lors du recyclage du pare-choc.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1^{ère} étude : Comparaison de 2 méthodes de recyclage sur les propriétés finales du PC.

Les CD et les DVD sont généralement composés de diverses couches : le substrat en PC, une couche réfléchissante en métal, une couche de laque acrylique, parfois un vernis et également une couche sérigraphiée.

Les CD et DVD ont été broyés, lavés puis séchés. Pour enlever la partie métallique, les matériaux broyés ont subi un traitement à l'acide nitrique puis à l'hydroxyde de sodium suivi d'une étape de lavage et séchage.

Les échantillons ayant subi ou non ce prétraitement ont ensuite été soumis à 2 types de recyclage : recyclage par extrusion ou par dissolution/reprécipitation. Cinq cycles de recyclage ont été réalisés et les propriétés mécaniques et optiques ont été évaluées après 1, 3 et 5 étapes de recyclage et ont été comparées à un PC commercial (Makrolon AL2647).



Figure 1. Echantillons de PC vierge (gauche), de PC non prétraité (milieu) et prétraité (droite).

Tableau 1. Modules d'élasticité en flexion (en GPa) obtenus pour les échantillons recyclés par extrusion.

	Sans prétraitement	Avec prétraitement
Sans recyclage	3,34 ± 0,34	2,75 ± 0,28
1 cycle	3,07 ± 0,31	-
3 cycles	2,99 ± 0,30	2,79 ± 0,28
5 cycles	2,91 ± 0,30	2,70 ± 0,28

La mesure du module d'élasticité en flexion a été réalisée par analyse mécanique dynamique (DMA) sur un viscoanalyseur Metravib VA4000 afin de caractériser les propriétés mécaniques des échantillons.

La couleur a été déterminée dans le système L*a*b grâce à un spectrophotomètre SP60. Plus particulièrement les valeurs de L et b seront prises en compte dans la mesure où on cherche à évaluer la transparence et le jaunissement des matériaux après recyclage.

Les propriétés mécaniques des échantillons recyclés par extrusion sont données dans le Tableau 1 et la valeur du module obtenu pour le PC de référence est de 2,63 GPa.

On remarque que les valeurs de module obtenues pour les échantillons sans prétraitement sont plus élevées que celles de la référence ce qui peut s'expliquer par l'effet de renforcement créé par les particules métalliques. En revanche, lorsqu'un prétraitement est réalisé, les valeurs de module obtenues sont du même ordre de grandeur que le PC vierge. Si l'on compare ensuite l'évolution du module en fonction du nombre de cycles de recyclage, on observe une diminution du module lorsqu'on ne fait pas de prétraitement alors que la valeur reste constante si un prétraitement est réalisé. Ces résultats seront commentés et comparés aux valeurs obtenues avec la méthode de recyclage par dissolution/reprécipitation.

Concernant les propriétés optiques, l'objectif était dans un premier temps de déterminer l'influence du prétraitement réalisé pour enlever la couche métallique sur les propriétés optiques des matériaux. La Figure 1 présente des images de trois échantillons : le PC de référence ainsi que les matériaux sans et avec prétraitement.

Pour le matériau n'ayant pas subi de prétraitement, on distingue nettement les particules métalliques. Le prétraitement permet de retirer ces particules mais on peut observer parallèlement une dégradation du matériau qui se traduit par un jaunissement de l'échantillon. Pour confirmer ces résultats, les valeurs de L et b ont été déterminées pour toutes les formulations réalisées.

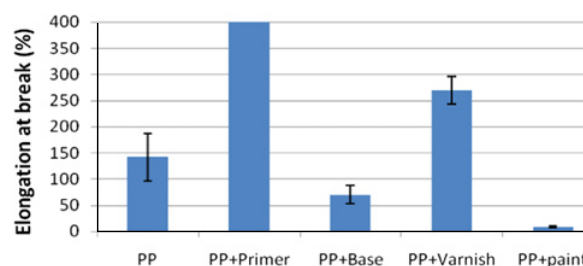


Figure 2. Allongement à la rupture du PP et du PP contenant les différents constituants de la peinture.

L'influence de la méthode de recyclage et du nombre de cycles de recyclage sur la transparence et le jaunissement des échantillons a également été évaluée.

Tous les résultats obtenus en termes de propriétés mécaniques et optiques seront détaillés durant la présentation et les avantages et inconvénients de chaque méthode seront dégagés.

2^{ème} étude : Compatibilisation de la peinture présente dans le PP issu de pare-chocs usagés.

Des études préliminaires réalisées sur des pare-chocs provenant de recycleurs automobiles ont permis de mettre en évidence que lors du recyclage, les principales propriétés mécaniques affectées par la présence de peinture étaient l'allongement à la rupture et dans une moindre mesure la résistance à l'impact.

La peinture appliquée sur les pare-chocs est généralement composée de 3 couches : un apprêt, une base et un vernis. Afin de déterminer l'influence de chaque composant de la peinture sur les propriétés finales du matériau, des tests mécaniques ont été réalisés à l'aide d'une machine de traction Instron 4466 sur des échantillons modèles ne contenant qu'un seul constituant de la peinture. La Figure 2 présente les valeurs d'allongement à la rupture obtenues pour ces différents matériaux ainsi que les valeurs obtenues avec le PP seul et le PP contenant simultanément les 3 composants de la peinture.

Les 3 constituants de la peinture ne se comportent pas de la même manière lorsqu'ils sont incorporés dans le PP. Ainsi, l'apprêt et le vernis entraînent une forte augmentation de l'allongement à la rupture alors que la base fait diminuer cet allongement à la rupture. De plus, les échantillons contenant uniquement l'apprêt n'ont pas rompu lors des tests ce qui signifie que l'allongement

observé est supérieur à 400 %. Enfin, quand les 3 constituants sont incorporés simultanément, une très forte diminution de l'allongement est observée ce qui prouve que le comportement du mélange global est dû à la présence de la base.

Des analyses complémentaires par microscopie électronique à balayage ont montré que la rupture lors des tests de traction se produisait précisément à l'interface entre les particules de peinture et la matrice polymère. Pour conserver des propriétés mécaniques acceptables et permettre ainsi le recyclage isofonction des pare-chocs, il est donc nécessaire d'améliorer la compatibilité entre la peinture et le PP. Pour cela, différents additifs ont été

testés. L'un d'entre eux, le polyuréthane thermoplastique (TPU) s'est avéré particulièrement efficace. L'étude s'est donc poursuivie pour tenter de comprendre le rôle précis du TPU dans le mélange PP + peinture. Les résultats obtenus seront développés pendant la présentation.

Références

- [1] N. Ohori, T. Suyama, N. Yamamoto, N. Yagi, JSAE Review 17, 1996, 401-416.
- [2] R.T. Quazi, S. N. Bhattacharya, E. Kosior, Journal of Materials Science 33, 1999, 607-614.