



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 00-0904/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**ÉTAT DE L'ART CONCERNANT LA COMPATIBILITE DES
MATIERES PLASTIQUES**

septembre 2001

V. MASSARDIER - Laboratoire de Matériaux Macromoléculaires INSA de LYON

Les polymères conduisent rarement à des mélanges miscibles et leur miscibilité dépend à la fois de leur structure et de leur masse molaire. Une première approche de leur miscibilité peut se faire à partir de la thermodynamique et du calcul de l'enthalpie libre de mélange ΔG_m . Une valeur négative de ΔG_m est un critère nécessaire mais non suffisant pour avoir miscibilité. On peut aussi estimer la miscibilité à partir de calculs plus ou moins empiriques de paramètres de solubilité δ . Plus ces paramètres, propres à un type de molécule, seront proches, plus la probabilité d'avoir miscibilité des espèces considérées sera forte. En particulier, les macromolécules pouvant développer des interactions chimiques (liaisons H...) auront une plus forte probabilité d'être miscibles. Il existe également des logiciels de prévision de la miscibilité.

Pour les polymères non miscibles, on a souvent une phase dispersée dans une autre.

Pour améliorer la dispersion et les propriétés mécaniques, on peut avoir recours à des compatibilisants qui sont généralement des copolymères synthétisés indépendamment du mélange ou générés in situ au cours du mélange.

La dispersion peut aussi être améliorée par un choix judicieux des outils de mélange (profil de vis d'extrudeuse...).

La qualité des dispersions peut être évaluée en réalisant des films. Si ceux-ci sont transparents, ce peut être une indication que les polymères en présence sont miscibles. Cette première approche pourra être complétée par des analyses plus poussées : mesures des températures de transition vitreuse, de fusion, observations microscopiques...

Les mélanges de polymères doivent être considérés au cas par cas. Les propriétés des mélanges recyclés vont dépendre des caractéristiques des polymères à recycler (masses molaires, additifs, charges minérales, pureté...), du mode de mise en œuvre choisi, des compatibilisants et additifs utilisés...

A l'échelle industrielle, le recyclage passe très souvent par des chaînes de tri avec pour objectif d'obtenir la matière la plus pure possible. On trouve des exemples de polymères recyclés en mélange mais souvent pour fabriquer des pièces massives. A ce stade où les polymères sont généralement recyclés pour la première fois, les dégradations qu'ils ont pu subir au cours de leur première utilisation leur permettent de satisfaire des cahiers des charges. Pour pallier aux problèmes de dégradation, le « remède » est généralement la dilution dans de la matière vierge et, dans le contexte industriel, on ne cherche quasiment jamais à « restaurer » les chaînes.

Deux sociétés, Galloo Plastic et C2P, se démarquent et font du recyclage de mélanges PP + copolymère PP-PE + EPDM + talc. Les granulés correspondent à de la matière recyclée à 100%. Le procédé semble bien marcher et les formulations sont faites à la demande des clients.

Alors que les potentiels des mélanges sont largement exploités pour la « 1^{ère} vie » des matériaux, la notion de mélange semble devenir un « handicap » lorsqu'il s'agit de recycler. L'utilisation des compatibilisants (qui font l'objet de nombreuses publications scientifiques) est loin d'être suffisamment exploitée pour améliorer les propriétés et diversifier largement les applications des matériaux recyclés. Des sociétés comme Atofina vendent des compatibilisants de façon significative pour le recyclage des mélanges outre-Atlantique. En Europe, ce type de marché se développe très lentement et reste à un niveau relativement faible.

Les problèmes de valorisation des mélanges de thermoplastiques semblent provenir d'un manque de transfert Université-Industrie. Les chercheurs ont étudié de nombreux mélanges en montrant qu'un bon choix du couple « formulation + procédé » était fondamental pour les propriétés. Les études sont généralement faites à partir de résines vierges sans tenir compte des impuretés contenues dans les déchets (additifs, souillures avec huiles...). Au niveau industriel, on cherche à isoler à tout prix chaque polymère alors que certains mélanges ont des potentiels supérieurs à ceux des polymères seuls.

Les problèmes (dégradations des chaînes, pollutions...) qui se poseront pour les « n vies » des polymères recyclés sont mal anticipés.

Face à ces constats, il semble nécessaire de définir de nouveaux modèles d'études, prenant davantage en compte les réalités industrielles.

Summary

Most of the time, polymers do not lead to miscible mixtures and their miscibility depends on their structure and on their molar mass. A first approach of their miscibility can be done from the thermodynamics with the calculation of their enthalpies of mixture. A negative value of ΔG_m is a criterion to have miscibility. The miscibility can also be estimated from more or less empirical calculations of solubility parameters δ . The closer these parameters, the stronger the probability of having miscibility. In particular, macromolecules being able to develop chemical interactions (H bonds) will have a stronger probability of miscibility. There are also software for the prediction of miscibility.

For nonmiscible polymers, there is often a phase dispersed in another. To improve dispersion and the mechanical properties, it is possible to use compatibilisers which are generally copolymers synthesized independently of the mixture or generated in situ during the mixture. Dispersion can also be improved by a judicious choice of the tools of mixture (kind of extruder, screw...). The quality of dispersions can be evaluated by carrying out films whose transparency is an indication of miscibility. Additional analyses can be carried out : measurements of the temperatures of glass transition, of fusion, microscopical observations...

The mixtures of polymers must be considered individually. Indeed, the properties of the recycled mixtures will depend on the characteristics of polymers to recycle (masses molar, additive, mineral loads, purity), process, compatibilisers and additives used.

In the industry, there are examples of polymers recycled in mixture but often to manufacture massive parts. It seems that the use of compatibilisers (which are mentioned in many scientific publications) is far from being sufficiently exploited to improve the properties and to widen the applications of recycled materials. Companies as Atofina sell compatibilisers on the other side of the Atlantic to a significant degree for recycling of the mixtures. In Europe, this type of market develops very slowly and remains on a relatively low level.

The problems of valorization of the mixtures of thermoplastics seem to come from a lack University-Industry transfer. The researchers studied many mixtures and showed that a good choice of the pair " formulation + process " was fundamental for the properties. The studies are generally made starting from virgin resins without taking account of the impurities contained in waste (additive, oils...). At the industrial level, the objective is to isolate each polymer whereas certain mixtures have potentials higher than those of polymers alone. The problems (degradations of the chains, pollutants...) that will occur for the " nth life " of recycled polymers are badly anticipated. As a consequence, it seems necessary to define new kinds of studies taking into account industrial realities.

Synthèse
Summary

Introduction

I- Polymères et mélanges	9
I-1- Définitions	9
I-2- Propriétés de quelques grandes familles de polymères	13
I-3- Applications et prix de quelques compatibilisants commerciaux	26
II- Objectifs de l'étude	28
III- Stratégie de la recherche documentaire	28
III-1- Recherche Internet	29
III-2- Mots-clefs	29
III-3- Bases de données	29
A - Les mélanges de polymères – Approches générales	30
I- Aspects fondamentaux liés aux mélanges de polymères	31
I-1- Introduction	32
I-2- Prévion de la miscibilité à partir du calcul de l'Enthalpie libre de mélange ΔG	33
I-2-1- Modèle de réseau de Flory-Huggins	34
II- Equilibres de phases	38
II-1- Courbe de coexistence (ou de démixtion) d'un mélange	39
II-2- Courbes binodales et spinodales – Evolution de la miscibilité avec la température	41
II-3- Prévion de la miscibilité à l'aide des paramètres de solubilité δ des polymères	44
II-3-1- Mesures de gonflement	44
II-3-2- Mesures viscosimétriques	45
II-3-3- Tables de valeurs de paramètres de solubilité	45
II-4- Logiciels de prévion de la miscibilité	48
II-5- Relations entre interactions moléculaires et miscibilité	49
II-6- Conclusion	50
III- Caractéristiques physico-chimiques des mélanges de polymères	51
III-1- Mélanges miscibles	52
III-1-1- Calcul du T_g	52
III-1-2- Variations de T_f dans les mélanges miscibles	53
III-2- Mélanges non miscibles	54
III-2-1- Température de transition vitreuse et de fusion	54
III-2-2- Phénomènes interfaciaux dans les mélanges hétérogènes	54
III-3- Conclusion	55

IV- Compatibilisation des polymères	56
IV-1-Définition	57
IV-2-Les différentes méthodes de compatibilisation	58
IV-2-1-Compatibilisation par création de liaisons chimiques	59
IV-2-2-Compatibilisation par création de liaisons physiques	60
V- Mise en œuvre des mélanges	62
V-1- Outils et caractéristiques des mélanges	63
V-2- Conclusion	64
VI- Techniques d'évaluation de la qualité d'une dispersion	65
VI-1- Transparence des films	66
VI-2- Unicité de la température de transition vitreuse	66
VI-3- Point de fusion	67
VI-4- Observations microscopiques	70
VI-5- Conclusions	70
B- Mélanges de polymères étudiés	71
I- Les mélanges PE/PP	72
I-1- Les mélanges PE/PP sans compatibilisant	73
I-1-1- Compatibilité et Miscibilité du polyéthylène et du polypropylène.	73
I-1-2- Morphologie des mélanges Polyéthylène - Polypropylène	73
I-1-3- Cinétique de cristallisation	73
I-1-4-Comportement mécanique	73
I-2- Les mélanges PE/PP et leurs compatibilisants	74
I-2-1- Addition de peroxyde	74
II-2-2- Addition d'EPR (Ethylène-Propylène Rubbers)	75
II-2-3- Addition d'EPDM et d'EVA	75
I-3- Effet de recyclages successifs sur les propriétés	77
I-4- Exemples de recyclages industriels	80
I-4-1- Recyclage de pare-chocs en PP-EP	80
I-4-2- Recyclage de PE et PP pour la fabrication de piscines	81
I-4-3- Recyclage de PE, PP et PS en pieds de tables	82
I-4-4- Recyclage de PE, PP, PVC, PC en poteaux, bacs a fleurs...	82
I-5- Conclusion	84
II- Les Mélanges PA/ABS	85
II-1- Introduction	86
II-2- Etude des propriétés d'un mélange PA6/ABS compatibilisé par l'ABS greffé anhydride maléique	86
II-3- Conclusion	89
III- Les Mélanges PP/PA	90
III-1- Mélanges PA/PP sans compatibilisant	91
III-2- Compatibilisation du mélange PA/PP	92
III-2-1- Différents compatibilisants envisageables	92
III-2-2- Effet des compatibilisants	95

III-3- Conclusion	100
IV- Les Mélanges PE/PA	101
IV-1- Introduction	101
IV-2- Mélanges PA/PE en présence d'un compatibilisant (terpolymère 80% éthylène – 20% acide méthacrylique et acrylate d'isobutyl)	101
IV-3- Elaboration de Mélanges PE/PA en présence de peroxyde	103
IV-3-1- Produits, mise en œuvre	103
IV-3-2- Caractéristiques des matériaux	104
IV-4- Conclusion	105
V- Les Mélanges à base de PVC et PE	106
V-1- Cas particulier des mélanges PVC / HDPE	107
V-2- Conclusion	109
VI- Les Mélanges PVC / PU	110
VII- Les Mélanges PC/PP	115
VII-1- Caractéristiques des mélanges PP/PC	116
VII-1-1- Viscosité	116
VII-1-2- Propriétés mécaniques	116
VII-1-3- Résistance chimique	116
VII-2- Effets du compatibilisant PP-g-GMA	117
VII-2-1- Action du compatibilisant	117
VII-2-2- Effets sur le comportement thermique et les propriétés rhéologiques	117
VII-2-3- Propriétés mécaniques	117
VII-3- Propriétés des mélanges ternaires et binaires de PP/PC/LCP semi-aromatique	117
VII-4- Conclusion	118
VIII- Les Mélanges PA6/PC	119
VIII-1- Conditions expérimentales	120
VIII-2- Résultats	120
VIII-3- Conclusion	124
IX- Recyclage d'un mélange de polymères complexes en présence de peroxydes	125
IX-1- Matériaux et conditions expérimentales	126
IX-1-1- Composition du mélange	126
IX-1-2- Procédé	126
IX-1-3- Caractérisation	127
IX-2- Résultats et discussion	127
IX-3- Conclusion	128
X- Recyclage de mélanges divers – Cas industriels	129
X-1- Comportement du polypropylène (PP) en présence d'un faible % d'impureté organique ou inorganique	130
X-2- Recyclage de polypropylène (PP) et copolymère Polypropylène-Polyéthylène (PP-PE) avec EPDM	131

X-3- Recyclage de Polyéthylène haute densité (PEhd)	133
X-4- Recyclage du Noryl	133
X-5- Recyclage de mélanges d'ABS et PMMA	133
X-6- Recyclage de mélanges PVC et PMMA	133
X-7- Les mélanges PS/PPE ou PS/PPO	133
X-8- Recyclage des polyuréthanes	134
X-9- Recyclage des plastiques issus de résidus de broyage. Le cas de GALLOO Plastics	134
X-10- Recyclage de toutes sortes de plastiques, éventuellement mélangés à d'autres impuretés (aluminium...)	135
X-11- Recyclage de plastiques souillés	144
X-12- Conclusion	144
XI- Tableau récapitulatif	145
C- Recyclage des mélanges contenant des polymères réticulés	149
D- Perspectives	154
Références Bibliographiques	160