

Identification et valorisation de mélanges polycarbonate (PC) / acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) issus de vieux ordinateurs

Tasnim Kossentini Kallel ⁽¹⁾, Nizar Mnif ^(1,2), Valérie Massardier Nageotte ⁽²⁾, Boubaker Elleuch ⁽¹⁾

(1) : Laboratoire Eau Energie Environnement, Ecole nationale des ingénieurs de Sfax (ENIS), Rte Soukra 3038 – Sfax – Tunisie

(2) : Université de Lyon, Lyon, F-69003, France ; INSA de Lyon, IMP/LMM Laboratoire des matériaux macromoléculaires, Villeurbanne, F-69621, France ; CNRS, UMR5223, Ingénierie des matériaux polymères, Villeurbanne, F-69621, France

Résumé

Les matières plastiques issues des déchets électroniques constituent un flux de déchets croissant. Par exemple, les ordinateurs en fin de vie posent un problème de recyclage à cause de la diversité de leurs constituants (métaux, polymères, verres...). Notre objectif est d'étudier la valorisation des déchets de matières plastiques issues de ce type d'équipements et de trouver les solutions pour la réalisation pratique. Pour ce faire, nous avons commencé notre étude par l'identification des différents types de polymères qui constituent les coques d'équipements collectés sur le campus universitaire de Sfax (Tunisie) et datant, pour la plupart, du début des années 1990. Ensuite, nous avons choisi de nous intéresser au polycarbonate (PC) et au copolymère acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) qui sont représentatifs du gisement étudié et représentent 68 % de la masse totale des ordinateurs collectés.

Dans le but de minimiser les coûteuses opérations de tri, nous avons élaboré des mélanges non miscibles PC/ABS représentatifs du gisement étudié. Afin d'améliorer les propriétés (mécaniques, morphologiques...) de nos mélanges PC/ABS, nous avons étudié l'effet de l'addition de polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui peut agir comme compatibilisant (sorte d'émulsifiant) en se plaçant à l'interface PC/AB.

Introduction

Selon l'ADEME (Agence de l'énergie et de la maîtrise de l'environnement), en 2005, la quantité de déchets informatiques produits en moyenne par un citoyen français est de 14 kg par an. Actuellement, 90 % du matériel électronique et des substances que contiennent ces déchets sont enfouis en décharge ou incinérés sans aucun retraitement préalable [1]. Selon une étude réalisée par BAN (Basel Action Network, ONG basée à Seattle) pour la période fin décembre 2002-mars 2003, un vieil ordinateur qui pèse 32 kg contient en moyenne 6,35 kg de matière

plastique, 1,725 kg de plomb, 40 g d'or, d'argent ou de platine et 50 g de mercure, d'arsenic, de chrome, de cobalt...

Vu le pourcentage élevé de matières plastiques présentes dans ces déchets, il est indispensable de recycler la plupart des polymères correspondants à ces déchets [2-4]. En effet, dans un gisement de vieux ordinateurs (selon une étude réalisée au Québec en 2004), en plus des métaux précieux qui représentent 3 % en masse d'un ordinateur, en incluant les moniteurs à tube cathodique, on distingue quatre grandes familles de matériaux, à savoir les matières plastiques (23 %), les verres (25 %), les métaux ferreux (20 %) et les non ferreux (29 %) [5]. Nous allons procéder, dans un premier temps, à l'identification des polymères afin de maîtriser les enjeux concernant la valorisation de ce type de déchets, de trouver les solutions pour sa réalisation pratique et de minimiser les coûteuses opérations de tri. Pour cela, nous avons élaboré des mélanges polycarbonate (PC)/acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) représentatifs du gisement étudié, dans le même esprit que lors de nos précédents travaux sur des mélanges de polyoléfinés non miscibles [6-9].

Ici, l'idée est d'étudier les propriétés de mélanges PC/ABS non miscibles et d'essayer d'introduire un compatibilisant dans ces mélanges afin d'améliorer l'interface PC/ABS. Plus précisément, afin d'améliorer les propriétés des mélanges PC/ABS, nous avons étudié l'effet de l'addition de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) qui peut agir comme compatibilisant en se plaçant à l'interface PC/ABS et en diminuant la taille des nodules de phase dispersée. CHIANG et al. [10], XIAODONG et al. [11] et JIN et al. [12] ont montré que le PMMA peut être utilisé comme agent compatibilisant pour les mélanges PC/ABS. L'incorporation de ce type de copolymère améliore l'interface PC/ABS et augmente considérablement les propriétés mécaniques aux chocs et en traction. DEBIER et al. [12] ont montré que le PMMA se localise préférentiellement à l'interface PC et SAN contenant 31 wt % d'acrylonitrile.

Nous avons réalisé une étude comparative des propriétés morphologiques et thermiques des mélanges ABS/PC en présence et en absence de compatibilisants.

Matériaux et procédés

Matériaux représentatifs du gisement de vieux ordinateurs étudié

Les matériaux étudiés sont représentatifs de gisements de vieux ordinateurs, d'imprimantes et de scanners fabriqués dans les années quatre-vingt dix :

— polycarbonate (Styrolend PC 2065 de chez BASF) ; densité : 1,05g/m³ ; MFR (Melting Flow Rate) : 11g/10min ;
 — ABS (Terluran GP-35 de chez BASF) ; densité : 1,05g/m³ ; MFR : 35cm³/10min.

Procédés de transformation

L'élaboration des mélanges a été réalisée à l'aide d'une extrudeuse monovis (YVROUD HE 25/28) selon le profil de température représenté sur le tableau 1. Les caractéristiques de la vis sont : diamètre D = 25 mm (égal au pas de la vis) et longueur L = 28 D. La vitesse de rotation de la vis est de 50 tr/min.

Tableau 1 : Profil de la température

Zones			
Alimentation	Compression	Pompage	Filière
240 °C	245 °C	250 °C	250 °C

La composition des mélanges étudiés (Tableau 2) a été choisie sur la base d'une étude réalisée par l'ADEME en juillet 2005. En effet, la composition des mélanges ABS/PC utilisés dans les DEEE varie selon la nature des pièces. Pour les ordinateurs, la proportion ABS/PC est de 20/80 ; celle des téléphones portables est de 70/30. Ces compositions peuvent varier selon les fabricants, l'année de fabrication...

Tableau 2 : Composition des mélanges étudiés (% en masse)

	PC	ABS	PMMA
PC/ABS (75/25)	75 %	25 %	-
PC/ABS/PMMA (75/20/5)	75 %	20 %	5 %
PC/ABS (25/75)	25 %	75 %	-
PC/ABS/PMMA (20/75/5)	20 %	75 %	5 %

Le jonc issu de l'extrusion est trempé dans l'eau à température ambiante (25 °C ± 1 °C) et découpé à l'aide d'un broyeur.

Protocole de caractérisation du gisement

Des essais d'identification préliminaire ont été réalisés sur une vingtaine d'ordinateurs provenant de gisements de vieux ordinateurs, d'imprimantes et de scanners fabriqués dans les années 1990. Les essais réalisés sont des mesures de la densité à l'aide d'un pycnomètre et des essais de caractérisation par flamme (Tableau 3).

Tableau 3 : Identification préliminaire des polymères dans le gisement

Composants	Références	Pièces	Matières
Ecran	1	Façade	ABS - PS
	2	Boîtier arrière	ABS
	3	Support	PC/ABS
Unité centrale	4	Façade	ABS - PS
	5	Lecteur CD	ABS
	6	Lecteur disquette	ABS
Souris	7	-	PC - ABS
Clavier	8	-	PS - ABS
Enceintes	9	-	ABS
Scanner	10	Boîtier	PC - ABS
	11	Couvercle	ABS/PC
Imprimante	12	Boîtier	ABS - PS
	13	Couvercle	ABS

La morphologie des mélanges a été analysée par microscopie électronique à balayage (SEM Philips XL 30) sur des surfaces de rupture d'éprouvettes moulées sous pression après fracture à très basse température (azote liquide).

La détermination des températures de fusion et de cristallisation a été réalisée à l'aide de calorimétrie différentielle à balayage (DSC 30 de Mettler-Toledo SA). Des balayages en température allant de 20 °C à 200 °C à 10 °C/min ont été effectués.

Les essais de spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) ont été exécutés sur une machine de type Impact 410 de Nicolet. Les spectres sont réalisés à partir de pastilles en KBr.

Résultats et discussion

Identification des matériaux polymères majoritaires du gisement

Dans le gisement étudié, la matière plastique occupe presque 25 % de la masse totale, qui représente en volume un pourcentage beaucoup plus important vu la légèreté des matières plastiques par rapport aux autres matériaux. La matière plastique est constituée essentiellement de polymères simples et de mélanges de polymères. Afin de pouvoir identifier ces matériaux polymères, nous avons effectué un démontage de l'ensemble des pièces (écrans, coques de scanners, d'imprimantes et de claviers...).

Le but de cette première partie est l'identification des matières plastiques utilisées dans un gisement de vieux ordinateurs fabriqués dans les années 1990 et qui ne contiennent pas de marquage indiquant la nature des polymères utilisés. Après démontage, une identification préliminaire par étude de la masse volumique de chaque partie a été réalisée. L'ensemble est alors subdivisé en 13 pièces. Chaque pièce a alors été analysée et identifiée plus précisément par spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF) et calorimétrie différentielle (DSC) (Tableau 4). Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau 5 et la figure 1.

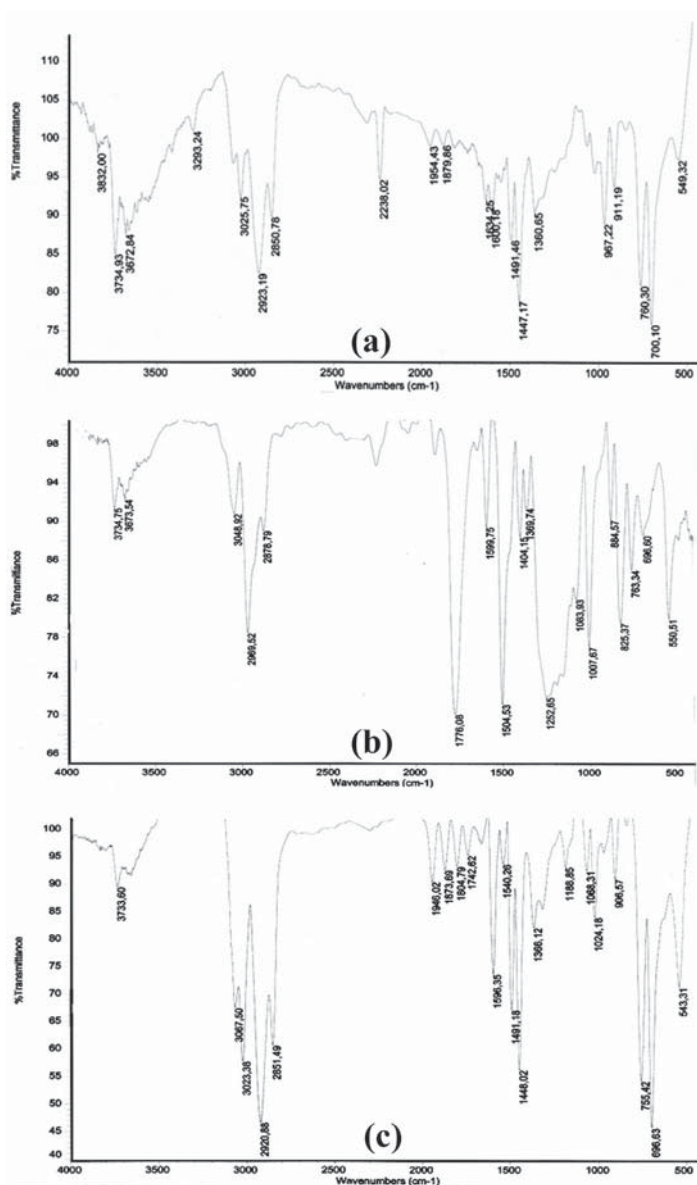
Tableau 4 : Bandes caractéristiques du polycarbonate (PC) et de l'acrylonitrile-co-butadiène-co-styrène (ABS)

Polycarbonate (PC)		Poly(acrylonitrile-co-butadiène-co-styrène) (ABS)	
Bande de vibration	NO (cm ⁻¹)	Bande de vibration	NO (cm ⁻¹)
ν C=O	1800-1600	ν CH = CH-	1000-950
ν C-O	1300-900	ν CN	2300-2200
Aromatique (ν C = C)	1600-1500	Aromatique (ν CH)	3100-3000
Aromatique (ν CH)	3000-2800	Aromatique (ν C=C)	3000-2800
Aromatique (5CH, 4CH, 3CH, 2CH, 1CH)	900-700		

Tableau 5 : Propriétés thermiques et spectroscopiques des pièces étudiées

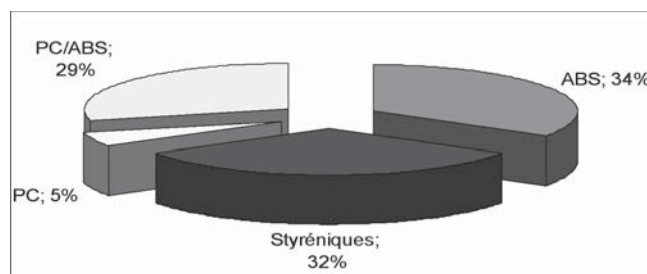
N° de la pièce	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Tg (°C)	Matière identifiée
2, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13	2236-2239	87,8	ABS
1, 4	1446, 2920	89,2	Styrénique
7, 8, 10, 12	1724, 1287	135,9	PC
3, 7, 8, 10, 11, 12	1777, 2235	134,6 et 87,5	PC/ABS

Figure 1 : Spectres FTIR (a) ABS, (b) PC et (c) styrénique



Dans le gisement de vieux ordinateurs que nous avons étudié, l'ABS est une matière majoritaire et donc une cible intéressante pour le recyclage (Figure 2). Ce polymère existe seul (34 %) ou mélangé avec le PC (polycarbonate).

Figure 2 : Pourcentage massique des « matières plastiques » issues du gisement étudié



Modification des propriétés des mélanges ABS/PC en présence du PMMA

Les constituants des mélanges ABS/PC sont non miscibles entre eux. Le mélange obtenu est formé de phases dont l'adhésion nécessite la présence d'un agent compatibilisant. Plusieurs auteurs [10-12] ont montré que la présence du PMMA (polyméthacrylate de méthyle) améliore l'interface ABS/PC. En effet, ce polymère est à la fois miscible avec les séquences styrène-acrylonitrile (SAN) de l'ABS et compatible avec le PC.

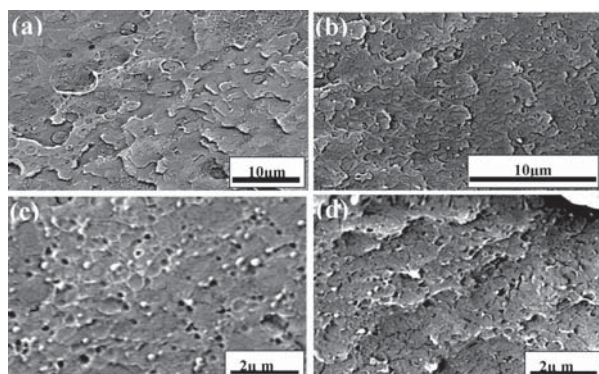
Influence de la présence du PMMA sur la morphologie des mélanges PC/ABS

Pour le mélange PC/ABS (75/25) non compatibilisé (Figure 4.a), les nodules d'ABS dispersés sont répartis en amas de forme aléatoire (multiforme) avec une distribution large en dimensions et tailles des particules (1 à 15 µm). L'agrandissement choisi permet de constater que la phase minoritaire est bien composée d'ABS, reconnaissable à sa sous-structure elle-même cellulaire. Les fractographies montrent quelques vides à l'interface et les particules d'ABS sont bien distinctes de la matrice. L'absence d'adhérence due à une faible interaction entre le PC et l'ABS serait responsable de la morphologie observée. La matrice PC participe seule à la consommation d'énergie lors de la rupture rendue fragile. Effectivement, les contraintes se propagent dans la matrice et se concentrent à l'interface, occasionnant ainsi une rupture prématurée du matériau. Les nodules dispersés se comporteraient comme des vides dans la matrice.

Pour le mélange compatibilisé PC/ABS/PMMA (75/20/5) (Figure 3.b), une amélioration d'adhésion entre les deux phases PC et ABS est visible. En effet, on constate que la taille des particules dispersées diminue (1 à 3 µm), que la distribution de taille des nodules est réduite avec une assez bonne uniformité et que les vides à l'interface sont moins importants. Le compatibilisant a donc assuré une bonne adhésion à l'interface. Ce pontage physique va permettre une transmission aisée des contraintes depuis la matrice vers les particules dispersées, améliorant ainsi la tenue mécanique du matériau.

En comparant les morphologies des mélanges PC/ABS (25/75) non compatibilisés avec celles des mélanges PC/ABS/PMMA (25/70/5) compatibilisés (Figures 3.c et 3.d), on remarque que le faciès de rupture présente toujours une morphologie nodulaire. La dispersion de taille est assez étroite et varie entre 0.1 et 0.3 μm . La présence du PMMA dans le mélange PC/ABS (25/75) ne modifie pas la morphologie du mélange et n'améliore pas l'adhésion entre les phases PC et ABS du mélange.

Figure 3 : Morphologie des mélanges (a) PC/ABS (75/25), (b) PC/ABS/PMMA (75/20/5), (c) PC/ABS (25/75) et (d) PC/ABS/PMMA (25/70/5) observée en MEB



Propriétés thermiques des mélanges compatibilisés

L'étude des propriétés thermiques des mélanges PC et ABS a donné deux valeurs différentes des températures de transition vitreuse de chaque polymère, respectivement égales à 136 et 88 °C (Tableau 6), ce qui confirme la non miscibilité de l'ABS et du PC. Dans le cas du mélange PC/ABS (75/25), les températures de transition vitreuse sont similaires à celles obtenues pour les constituants seuls. En présence du compatibilisant PMMA, la température de

Tableau 6 : Propriétés thermiques des mélanges étudiés

Mélanges	Tg PC	Tg ABS
PC	136 °C	-
ABS	-	88 °C
PMMA	Tg PMMA = 85°C	
PC/ABS (75/25)	135 °C	87,5 °C
PC/ABS/PMMA (75/20/5)	136 °C	105 °C

Conclusion

L'identification des plastiques issus de notre gisement de vieux ordinateurs a permis de confirmer que ces derniers sont constitués en majeure partie de polycarbonate (PC), d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) ainsi que de leurs mélanges. Afin d'éviter un tri poussé de ces polymères, nous avons montré qu'il était possible de les valoriser en mélanges. Le recyclage mécanique en absence et en présence d'un agent compatibilisant (PMMA) a révélé

l'intérêt de l'ajout de ce dernier. En effet, ce compatibilisant confère au mélange réalisé une diminution de la taille de la phase dispersée pour les mélanges PC/ABS (75/25) ainsi qu'une meilleure adhésion entre les deux phases, ce qui pourra conférer aux mélanges recyclés des propriétés mécaniques potentiellement supérieures à celles des matériaux initialement présents dans les vieux ordinateurs.

Bibliographie

- [1] : « Recyclage : les ordinateurs ne sont plus des déchets comme les autres », Christophe Guillemain, publié le 21 juillet 2005 ; ZDNet France.
- [2] T. Cooper ; WEEE, WEEE, WEEE, all the way home ? ; European Environment; 10 ; 121-130 ; 2000.
- [3] A. Gottberg, J. Morris, S. Pollard, C. Mark-Herbert, M. Cook ; Producer responsibility, waste minimisation and the WEEE directive ; Science of the Total Environment ; 359 ; 38-56 ; 2006.
- [4] R. Widmer, H. Oswald-Krapf, D. Sinha-Khetriwal, M. Schellmann, H. Böni ; Global Perspectives on Ewaste ; Environmental Impact Assessment Review ; 25 (5) ; 436-458; 2005.
- [5] www.recyc.quebec.gouv.qc.ca : Les appareils de technologies de l'information.
- [6] T. Kallel, V. Massardier, M. Jaziri, J.-F. Gerard and B. Elleuch - Compatibilization of PE/PS and PE/PP Blends I - Effect of Processing Conditions and Formulation. J. Appl. Polym. Sci., 90 (9), 2475-2484, 2003.
- [7] T. Kallel, V. Massardier, M. Jaziri, J.-F. Gerard and B. Elleuch - Effect of model pollutants on the recycling of PE/PS plastic blends. Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology, 19 (2), 61-75, 2003.
- [8] N. Mnif, V. Massardier and M. Jaziri, J. Appl. Polym. Sci. **104**, 3220-3227 (2007).
- [9] M. Jaziri, N. Mnif, V. Massardier and H. Perier-Camby, Polym. Eng. Sci. **47**, 1009-1015 (2007).
- [10] W. Chiang, G. Tzeng (1997) - Effect of the Compatibilizers of ABS/Polycarbonate Blends.
- [11] Xiaodong Liu, Hans Bertilsson (1999) - Recycling of ABS and ABS/PC blends - Journal of Applied Polymer Science, Vol. 74, pp 510-515.
- [12] D. W. Jin, K. H. Shon, H. M. Jeong et B. K. Kim (1998) - Compatibility Enhancement of ABS/Polycarbonate Blends, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 69, pp. 533-542.
- [13] D. Debier, J. Devaux, R. Legras et D. Leblanc (1994), Polym. Eng. Sci., Vol. 34, 613.