

Etude du recyclage chimique du PVC : procédé de dissolution-précipitation et caractérisation des propriétés viscoélastiques et mécaniques

Léo BON^a, Khalid LAMNAWAR^b, Isabelle HENAUT^c, Marie-Hélène KLOPFER^d

^a Direction Physico-chimie et Mécanique appliquées, IFPEN, Rueil-Malmaison*

^b INSA Lyon, Villeurbanne

^c Direction Physico-chimie et Mécanique appliquées, IFPEN, Rueil-Malmaison

^d Direction Physico-chimie et Mécanique appliquées, IFPEN, Rueil-Malmaison

* leo.bon@ifpen.fr

Mots-clés : PVC ; Recyclage ; Rhéologie ; Dissolution-Précipitation ; Propriétés

Résumé :

Le PVC est un matériau très présent dans notre quotidien depuis plusieurs décennies. Des quantités considérables de déchets s'accumulent et les voies de traitement classiques (incinération ou enfouissement) font face à plusieurs difficultés à cause de la composition de ces produits PVC. Il s'agit de mélange de polymère avec divers additifs nécessaires à sa mise en œuvre, son utilisation et à sa bonne tenue dans le temps. On parle de plastifiants, stabilisants thermiques, antioxydants, huiles, lubrifiants, etc... C'est d'ailleurs cette composition complexe qui fait que le recyclage mécanique n'est pas adapté : ce n'est pas seulement le polymère qui est impacté et les additifs en question doivent être remplacés. Ainsi, cette thèse porte sur le recyclage chimique du PVC via le procédé de dissolution-précipitation. L'objectif est de récupérer le polymère à partir de déchets afin de l'utiliser pour obtenir un nouveau matériau en utilisant de nouveaux additifs. Les propriétés de ce matériau seront étudiées pour rester similaires à celles du produit d'origine. Dans ce but, l'étude du PVC se fait :

- En solution lors de la dissolution,
- À l'état fondu pour sa nouvelle mise en œuvre
- À température ambiante pour évaluer les propriétés mécaniques.

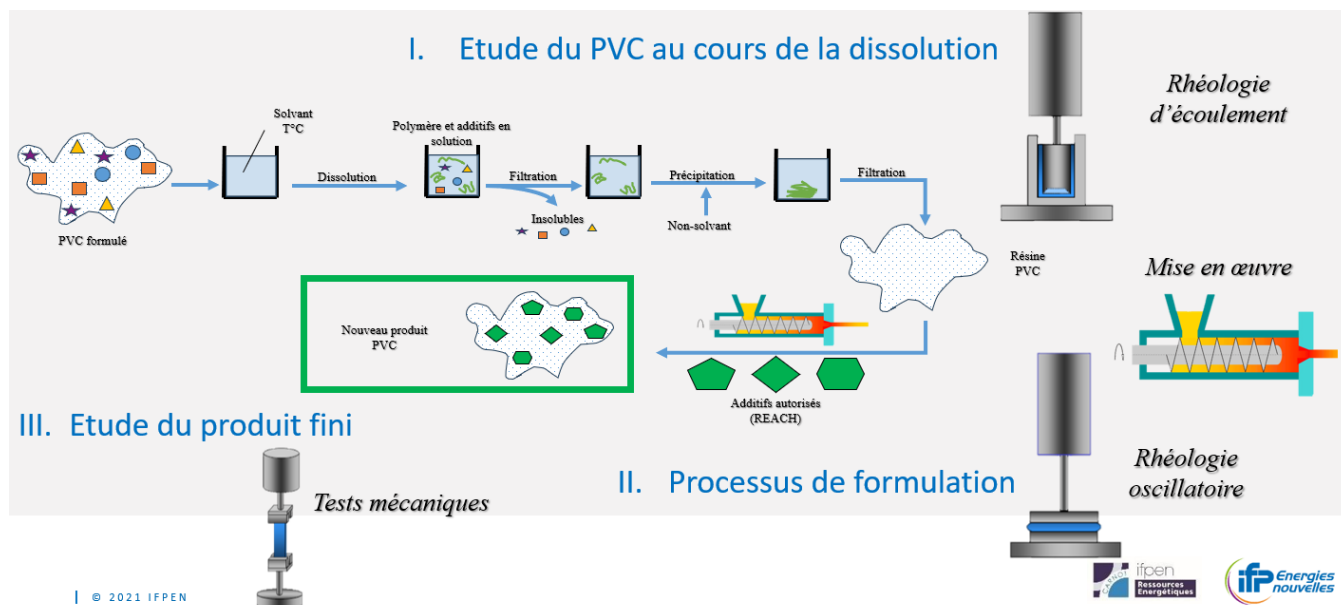
La rhéologie occupe la place centrale pour suivre l'évolution du polymère et comprendre les phénomènes qui surviennent au cours du procédé. Elle est accompagnée de tests mécaniques et de mesures thermiques.

Deux échantillons de PVC vierges ($M_n = 35\,000$ g/mol et $M_n = 99\,000$ g/mol) ont été étudiés. Les analyses thermiques par ATG et DSC ont permis d'identifier une transition vitreuse à 80°C et une température de décomposition à 215°C. La viscosité des mélanges PVC/solvant (DEK, GBL et cyclohexanone) a été mesurée à différentes températures et concentrations. Les résultats ont montré que la DEK est le meilleur solvant, offrant des viscosités intrinsèques élevées et des rayons hydrodynamiques comparables à ceux du solvant de référence (cyclohexanone). De plus, la concentration critique « C^* » la plus élevée, essentielle pour maximiser le traitement de matière, a été obtenue avec la DEK et le PVC de $M_n = 35\,000$ g/mol à 38 g/L contre 23 g/L pour le GBL. Ces résultats ont conduit à privilégier ce polymère et ce solvant pour la suite des travaux.

Le PVC ($M_n = 35\,000$ g/mol) a été mélangé à des additifs, notamment des stéarates de calcium et de zinc comme stabilisants thermiques, ainsi que des plastifiants (DEHP ou DIDP). Le DIDP, moins nocif, est favorisé pour la suite. Les proportions de plastifiants variaient de 20 % à 50 % en poids. Les mélanges ont été analysés en rhéologie oscillatoire pour examiner leurs comportements viscoélastiques, notamment via les modules G' et G'' . On observe un G'' supérieur ce qui révèle le caractère souple des échantillons. Les expériences de fluage-recouvrance ont révélé des différences de flexibilité liées au type et au taux de plastifiant. Ces données serviront de base pour comparer les résultats avec ceux des échantillons recyclés. Par ailleurs, les propriétés mécaniques, comme l'allongement à la rupture, ont été évaluées par des tests de traction.

Un protocole de dissolution-précipitation a été établi en laboratoire pour produire un PVC « recyclé ». Les analyses DSC montrent que sa température de transition vitreuse (T_g) est similaire à celle du polymère d'origine. Un premier mélange de PVC « recyclé » avec des additifs a été étudié, révélant des comportements viscoélastiques globalement similaires mais avec des différences dans les courbes par rapport au PVC classique. Les travaux futurs se concentreront sur une caractérisation approfondie du PVC recyclé, notamment via des mesures DMA, afin d'évaluer et d'optimiser ses propriétés.

Cette étude a pour l'instant permis d'identifier un système polymère/solvant optimal (PVC Mn = 35 000 g/mol et DEK) pour le recyclage chimique du PVC. Les mélanges formulés et les échantillons recyclés présentent des propriétés prometteuses, bien que des travaux supplémentaires soient nécessaires pour affiner les résultats. Cette recherche offre une voie intéressante pour le recyclage durable du PVC en vue d'applications industrielles.



Schématisation de la démarche globale de cette thèse, articulée autour du procédé de dissolution-précipitation

Références :

- [1] : Achilias, D. S.; Giannoulis, A.; Papageorgiou, G. Z. (2009) *Recycling of polymers from plastic packaging materials using the dissolution-reprecipitation technique*. In: Polymer Bulletin, **Vol. 63**, No. 3, pp. 449-465. DOI: 10.1007/s00289-009-0104-5.
- [2] : Lu, Lihui; Li, Weiming; Cheng, Ying; Liu, Meng (2023) *Chemical Recycling Technologies for PVC Waste and PVC-Containing Plastic Waste: A Review*. In: Waste management (New York, N.Y.), **vol. 166**, pp. 245-258. DOI: 10.1016/j.wasman.2023.05.012.
- [3] : Starnes, William H, Jr. (2021) *Fifty Years with PVC*. In: Journal of the American Institute of Chemists.
- [4] : Sugimoto, Masataka ; Hida, Hirokazu; Taniguchi, Takashi; Koyama, Kiyohito; Aoki, Yuji (2007) *Rheological properties of polyvinyl chloride/plasticizer systems - relationship between sol-gel transition and elongation viscosity*. In: Rheologica Acta, **vol. 46**, n° 957-964.
- [5] : Zdenek HRUSKA; Patrice GUESNET; Christian SAIN ; Jean-Jacques COUCHOUD (2007) *Poly(vinyl chloride) or PVC*. In: Techniques de l'Ingénieur.