

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Ferhat Abbas de SETIF

Mémoire

Présenté par

GOUISSEM Linda

Département de Génie des Procédés
Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Pour l'obtention du diplôme de

Magister

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des polymères

Thème

Contribution à l'amélioration des propriétés du Poly (éthylène téréphtalate) (PET) recyclé

Soutenu en : Juin 2007

Devant le jury composé de :

Président : Prof. N. HADDAOUI	Professeur	U.F.A. SETIF
Rapporteur : Prof. D. BENACHOUR	Professeur	U.F.A. SETIF
Examineur : Dr. R. DOUFNOUNE	Maître de conférences	U.F.A. SETIF
Membre invité : Dr. A. DOUIBI	M.A.C.C.	U.F.A. SETIF

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail,

A la mémoire de mon cher père que Dieu ait pitié de son âme.

A ma chère mère.

A mon mari.

A mes chers enfants.

A mes chers frères et sœurs.

A mes chers neveux et mes chères nièces.

A ma belle famille.

A toutes mes amies.

Linda

Remerciements

Je remercie Dieu le tout puissant de m'avoir donnée le courage et la force pour réaliser ce modeste travail.

Je tiens à remercier vivement le professeur D.BENACHOUR, d'avoir bien voulu accepter de diriger ce travail.

Mes remerciements vont également au Dr. A.DOUIBI pour les orientations, les suggestions et l'aide précieuse qu'il m'a apportés durant la réalisation de ce travail, je dois lui exprimer toute ma reconnaissance et mon profond respect.

Je tiens à remercier Dr. R.KRACHE d'avoir bien voulu m'aider à réaliser l'essai de la DSC.

Mes remerciements vont aussi au Dr. R.DOUFNOUNE pour les suggestions qu'elle m'a apportées, ainsi qu'au Dr. M. GUESSOUM pour son aide précieuse.

Je remercie également mon mari pour l'aide et l'encouragement tout le long de la réalisation de ce travail.

Je remercie vivement le président et les membres du jury d'avoir bien voulu accepter de juger ce modeste travail.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Résumé

Le recyclage des déchets présente un double avantage. Il permet d'abord d'économiser de la matière première et donc de préserver les ressources naturelles de notre planète. Il permet également de réduire le volume et le poids de nos décharges et donc de limiter les risques de pollution de l'air et des sols. La plus grande partie des déchets de PET provenant essentiellement des bouteilles de boissons consommées, est recyclée sous forme de fibre à cause de la diminution de sa masse moléculaire. Afin d'élargir la gamme d'utilisation du PET recyclé, le rehaussement de la masse moléculaire devient indispensable. Le présent travail tente d'une part d'étudier et de comprendre les paramètres qui peuvent contribuer à l'amélioration des propriétés du PET recyclé, à savoir l'effet du temps et la température d'étuvage et surtout l'effet de la réabsorption d'humidité. Ce dernier paramètre s'est avéré très important vu son influence sur l'indice de fluidité. Et d'autre part d'incorporer des extenseurs de chaîne tels que le caprolactame et l'anhydride trimellitique par extrusion réactive. Les résultats de cette étude ont montré que l'étuvage est une étape très importante dans le recyclage du PET. La dégradation devient importante à partir du 2^{ème} cycle. L'addition de faibles quantités d'extenseurs de chaîne (0.2 % pour le caprolactame et 0.01 et 0.05 % pour le trimellitique) a donné des résultats satisfaisants en terme d'indice de fluidité.

الملخص

أن استرجاع النفايات له ميزة مضاعفة، حيث أنه يجعل من الممكن توفير المواد الخام وبالتالي المحافظة على الموارد الطبيعية لكونها. كما أنه يجعل من الممكن خفض حجم ووزن القمامات وبالتالي جهودنا للحد من مخاطر تلوث الهواء و التراب. معظم نفايات إل PET قادمة أساسا من استهلاك قارورات المشروبات، تسترجع على شكل ألياف بسبب انخفاض في الكتلة الجزيئية، ومن أجل توسيع نطاق استخدام إل PET المسترجع، أصبح من الضروري رفع كتلته الجزيئية. هذا العمل يقوم أولا على دراسة و فهم العوامل التي يمكن أن تساهم في تحسين خواص إل PET المسترجع و هي زمن و حرارة التجفيف وخصوصا اثر استيعاب الرطوبة، هذا العامل الأخير له أهمية كبيرة بالنظر إلى تأثيره على مؤشر السيولة. وفي المقام الثاني إدماج مواد كيميائية مثل التريميليتيك و الكابرولاكتام بحيث يمكنها رفع الكتلة الجزيئية وذلك عن طريق البثق التفاعلي. نتائج هذه الدراسة تبين أن عملية التجفيف تشكل مرحلة هامة في إعادة تحويل إل PET. تدني الخصائص يشتد انطلاقا من الدورة الثانية. إضافة كميات قليلة من ممددات السلاسل أعطت نتائج مرضية، و أفضل نتيجة حصل عليها هي 0.2 % بالنسبة للكابرولاكتام ، و 0.01 و 0.05 % بالنسبة التريميليتيك من حيث مؤشر السيولة.

Summary

The recycling waste has a double advantage. It initially makes it possible to save raw material and thus to preserve the world natural resources. It also makes it possible to reduce the volume and the weight of our discharging thus to limit the risks of air and grounds pollution. Most of PET waste essentially is coming from the consumed drink bottles is recycled as fiber due to the reduction in its molecular weight. In order to widen the range of use of the recycled PET, the increasing of the molecular weight becomes necessary. This work tries to study and understand initially, the parameters which can contribute to the improvement of the properties of the recycled PET, namely the effect of time and temperature of drying, and mainly moisture reabsorption effect. The last one is the most important factor due to its influence on melt flow index (M.F.I). On the other hand the improvement of molecular weight of recycled PET was performed by incorporation of chain extenders such as caprolactam and trimellitic anhydride by reactive extrusion. The obtained results showed that drying is a very important stage in the recycling of PET and degradation becomes important starting from the 2nd cycle. The addition of small concentrations of chain extenders (0.2 % for caprolactam and 0.01 and 0.05 % for the trimellitique) gave satisfactory results in term of M.F.I.

SOMMAIRE

Dédicaces.....	I
Remerciements.....	II
Résumé.....	III
Sommaire.....	IV
Liste des tableaux.....	IX
Liste des figures.....	XI
Introduction.....	01

I. Partie théorique

I.1. Le Polyéthylène téréphtalate	03
I.1.1. Préparation du PET.....	03
1- Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol.....	04
2- Synthèse à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol.....	04
I.1.2. Propriétés du PET.....	05
1- Comportement physique du PET.....	05
2 - Propriétés thermiques.....	07
3- Propriétés rhéologique.....	08
I.1.3. Dégradation du PET.....	10
1- Hydrolyse–condensation	10
2- La dégradation thermique anaérobique (en absence d'oxygène).....	11
3- Oxydation.....	12
I.2. Mise en œuvre des bouteilles en PET.....	14
I.2.1. Extrusion-plastification	14
I.2.2. Injection de préforme.....	14

I.2.3. Soufflage.....	15
I.3. Le monde de l’emballage.....	15
I.3.1. Production mondiale d’emballage.....	16
I.3.2. Consommation de l’emballage selon les résines.....	17
I.4. Recyclage des plastiques	17
I.4.1. processus de recyclage des matières plastiques.....	18
1- La collecte.....	18
2- Le tri et la manutention	19
3- La régénération.....	20
4- La mise en marché	20
I.5. Procédés de recyclage	20
I.5.1 Le recyclage mécanique.....	20
I.5.2. Le recyclage chimique.....	21
I.6. Type de recyclages.....	21
I.6.1. Le recyclage primaire.....	22
I.6.2. Le recyclage secondaire.....	22
I.6.3. Le recyclage tertiaire.....	22
I.6.4. Le recyclage quaternaire.....	22
I.7. Les avantages du recyclage des matières plastiques.....	23
I.8. Recyclage du PET.....	23
I.8.1. Procédé de recyclage des bouteilles en PET.....	24
1- Le recyclage primaire.....	24
2- Le recyclage secondaire.....	24
3- Le recyclage tertiaire.....	24
4- Le recyclage SUPERCYCLE	27

I.9. Applications du PET recyclé	27
II. Travaux de recherches	
II.1. Procédé MITSUBISHI	28
II.2. Procédé d'hydrolyse/glycolyse du PET.....	28
II.3. Recherche d'un procédé en continu permettant d'augmenter La viscosité du PET, par réactions de couplage.....	28
II.4. Travaux de Zimmermann et al.	29
II.5. Travaux de C. Sammon et al.	29
II.6. Travaux de L. Incarnato.....	30
III. Partie expérimentale	
III.1. Matières Utilisés.....	31
III.1.1. PET.....	31
III.1.2. Additifs (Extenseurs de chaîne).....	31
1- Caprolactame.....	31
2-Anhydride trimellitique.....	31
III.2. Matériels utilisés.....	32
III.2.1. Extrudeuse.....	32
III.2.2. Fluidimètre.....	33
III.2.3. Presse hydrolytique.....	33
III.2.4. Température de ramollissement Vicat.....	33
III.2.5. Infrarouge à transformée de Fouriée (F.T.I.R.).....	33
III.2.6. DSC	33
III.3. Méthodologie.....	34
III.3.1. Perte en poids	34

III.3.2. Réabsorption d'humidité.....	34
III.3.3. Indice de fluidité	34
1- Effet de l'humidité.....	34
2- Effet de cycle et du traitement.....	34
3- Effet de l'incorporation des extenseurs de chaîne.....	35
III.3.4. Température de ramollissement Vicat.....	35
III.3.5. Infrarouge à transformée de Fouriée.....	36
IV. Résultats et Discussions	
IV.1. L'effet de l'humidité	37
IV.1.1. Perte en poids.....	37
IV.1.2. Réabsorption d'humidité	39
IV. 2. Mesure de l'IF.....	49
IV.2.1. Effet de l'humidité.....	49
1-Effet de l'exposition à l'aire après étuvage.....	49
2- Effet du temps et de la température d'étuvage.....	49
IV.2.2. Effet de cycle et du traitement.....	50
IV.2.3. Effet de l'incorporation des extenseurs de chaîne.....	52
IV.3. Résultat du test de détermination de la température de ramollissement Vicat.....	50
IV.3.1. Effet de cycle et du traitement	50
IV.3.2. Effet de l'incorporation des extenseurs de chaîne.....	54
1- Caprolactame.....	54
2- Anhydride trimellitique.....	55
IV.4. Résultats de l'analyse par infrarouge (F.T.I.R)	55
IV.4.1. Effet de cycle et du traitement.....	55
IV.4.2. Effet de l'incorporation des extenseurs de chaîne.....	58

1- Caprolactame.....	58
2- Anhydride trimellitique.....	61
IV.5. Résultats de la DSC.....	65
IV.5.1. Effet de cycle et du traitement.....	65
IV.5.2. Effet de L'incorporation des extenseurs de chaîne.....	69
1- Caprolactame.....	69
2- Anhydride trimellitique.....	72
Conclusion générale	76
Recommandations.....	77
Références.....	78
Annexe.....	83

Listes des tableaux

Tableau I. 1: Production mondiale d'emballage en 2003.....	16
Tableau I. 2: Évolution de la production mondiale des matériaux (millions de tonnes).....	17
Tableau I. 3: Recyclage des emballages pour boissons en 2004 en Suisse.....	24
Tableau I. 4: Répartition des catégories identifiées en fonction des résines à traiter.....	25
Tableau III.1: Concentrations des extenseurs utilisées.....	35
Tableau IV.1: Variation du taux de perte en fonction du temps d'étuvage pour le PET broyé.....	en Annexe
Tableau IV.2: Variation du taux de perte en fonction du temps d'étuvage pour le PET 1 ^{er} cycle.....	en Annexe
Tableau IV.3: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET broyé à 100°C à différents temps d'étuvage.....	39
Tableau IV.4: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET broyé étuvé à 120°C à différents temps	41
Tableau IV.5: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET 1 ^{er} cycle étuvé à 100°C à différents temps.....	43
Tableau IV.6: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET 1 ^{er} cycle étuvé à 120°C à différents temps.....	45
Tableau IV.7: Effet de l'humidité sur l'indice de fluidité après 24h d'étuvage.....	49
Tableau IV.8: Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps d'étuvage pour le PET broyé.....	50
Tableau IV.9: Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps d'étuvage pour le PET 1 ^{er} cycle.....	50
Tableau IV.10: Influence des paramètres de traitement sur l'indice de fluidité.....	51

Tableau IV.11: Résultats de l'indice de fluidité des mélanges

PET broyé / extenseur de chaîne.....en Annexe

Tableau IV.12: Variation de la température Vicat en fonction du traitement

et du nombre de cycle.....en Annexe

Tableau IV.13: Variation de la température Vicat en fonction de la concentration

du caprolactame.....en Annexe

Tableau IV.14: Variation de la température Vicat en fonction de la concentration

du trimellitique.....en Annexe

Tableau IV.15: Résultats obtenus à partir de la DSC pour les différents PET.....67

Tableau IV.16: Résultats obtenus à partir de la DSC pour les différents mélanges

PET/Caprolactame.....71

Tableau IV.17: Résultats obtenus à partir de la DSC pour les différents mélanges

PET/trimellitique.....74

Liste des Figures

Figure I.1 : Le polyéthylène téréphtalate.....	03
Figure I.2 : Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol.....	04
Figure I.3 : Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol.....	04
Figure I.4 : Conformation Gauche et Trans du PET.....	06
Figure I.5 : Taux de cristallinité de divers PET déterminés par DSC en fonction de l'inverse de la vitesse de refroidissement.....	06
Figure I.6 : Thermogramme du PET.....	07
Figure I.7 : Analyse thermique du PET amorphe et du PET hautement cristallin par DSC	08
Figure I.8 : Evolution de la viscosité du PET à l'état fondu au cours du temps et en fonction conditions de mise en œuvre.....	09
Figure I.9 : Viscosité newtonienne du PET en fonction du nombre de recyclages pour des paillettes séchées (BD) et non séchées (BH).....	10
Figure I.10 : Dégradation du PET par hydrolyse.....	11
Figure I.11 : Dégradation du PET en absence de l'oxygène.....	12
Figure I.12 : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne.....	12
Figure I.13 : Schématisation de la concentration de l'oxygène 'C' en fonction de la température dans le cas d'extrusion ou de l'injection.....	13
Figure I.14 : Les oligomères cycliques et les composés linéaires présents lors de la transformation du PET recyclé.....	13
Figure I.15 : Quantités de résines consommées dans l'emballage.....	17
Figure III.1 : Formule générale du Caprolactame.....	31
Figure III.3 : Formule générale de L'Anhydride trimellitique.....	31
Figure IV.1 : Variation du taux de perte en fonction du temps d'étuvage pour le PET broyé.....	37

Figure IV.2: Variation du taux de perte en fonction du temps d'étuvage pour le PET 1 ^{er} cycle.....	38
Figure IV.3: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET broyé étuvé à 100°C.....	40
Figure IV.4: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET broyé étuvé à 120°C.....	42
Figure IV.5: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET 1 ^{er} cycle étuvé à 100°C.....	44
Figure IV.6: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET 1 ^{er} cycle étuvé à 120°C.....	46
Figure IV.7: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET broyé après 1 h. d'étuvage.....	47
Figure IV.8: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET broyé pendant 24 h.....	48
Figure IV.9: Comparaison entre le PET broyé et le PET 1 ^{er} cycle étuvé pendant 24h.....	48
Figure IV.10: Variation de l'indice de fluidité en fonction du traitement et du nombre de cycle.....	51
Figure IV.10.a: Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps d'exposition à l'aire libre après 24h d'étuvage à 100°C.....	en Annexe
Figure IV.10.b: Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps d'étuvage pour le PET 1 ^{er} cycle.....	en Annexe
Figure IV.11: Variation de l'indice de fluidité en fonction de la concentration de l'extenseur de chaîne.....	52
Figure IV.12: Variation de la température vicat en fonction du traitement et du nombre de cycle.....	53

Figure IV.13: Variation de la T vicat en fonction de la concentration du caprolactame.....	54
Figure IV.14: Variation de la température vicat en fonction de la concentration de l'anhydride trimellitique.....	55
Figure IV.15: Spectre infrarouge du PET vierge et de ses différents cycles.....	56
Figure IV.16: Les différentes régions d'absorbances des différents PET.....	57
Figure IV.17: Spectre infrarouge du caprolactame.....	58
Figure IV.18: Spectre infrarouge des mélanges PET/ caprolactame.....	59
Figure IV.18.a: Spectre infrarouge des mélanges PET/ caprolactame.....en Annexe	
Figure IV.19: Les différentes régions d'absorbances des mélanges PET/caprolactame.....	60
Figure IV.20: Spectre infrarouge du trimellitique.....	61
Figure IV.21 : Spectre infrarouge des mélanges PET/ trimellitique.....	62
Figure IV.21.a : Spectre infrarouge des mélanges PET/ trimellitique.....en Annexe	
Figure IV.22 : Les différentes régions d'absorbances des mélanges PET/triméllitique.....	63
Figure IV.23 : Thermogramme de la DSC des différents PET durant le 1 ^{er} Scan.....	65
Figure IV.24: Thermogramme de la DSC des différents PET durant le 2 ^{ème} Scan.....	65
Figure IV.25: Thermogramme de la DSC des différents PET durant le 3 ^{ème} Scan.....	66
Figure IV.26: Thermogramme de la DSC des mélanges PET/caprolactame durant le 1 ^{er} Scan.....	69
Figure IV.27: Thermogramme de la DSC des mélanges PET/caprolactame durant le 2 ^{ème} Scan.....	69
Figure IV.28: Thermogramme de la DSC des mélanges PET/caprolactame durant le 3 ^{ème} Scan.....	70
Figure IV.29: Thermogramme de la DSC des mélanges PET/trimellitique durant le 1 ^{er} Scan.....	72

Figure IV.30: Thermogramme de la DSC des mélanges PET/trimellitique durant le 2 ^{ème} Scan.....	73
Figure IV.31: Thermogramme de la DSC des mélanges PET/trimellitique durant le 3 ^{ème} Scan.....	73

INTRODUCTION :

Le plastique a connu un développement foudroyant, sans comparaison avec celui des autres matériaux ; autre fois on mesurer le développement d'un pays par la consommation de matière plastique par habitant par an. Le plastique a donc toutes les qualités. Son seul problème, c'est son "image". Et cette image est liée à son élimination. Car, léger, le plastique s'envole au premier coup de vent, jonche les airs des grandes surfaces et le bord des routes. Un sac plastique, un gobelet ou une bouteille de polyéthylène téréphtalate (PET) a une durée de vie de plusieurs centaines d'années [1]. Le monde industriel est donc confronté à des exigences croissantes quant à une meilleure utilisation des ressources naturelles, une réduction de la pollution et une meilleure gestion des déchets. Cette pression environnementale touche de plein fouet l'ensemble des matériaux, les polymères faisant l'objet d'attentions particulières sur le plan législatif en raison de leur visibilité [2].

Quand il n'est pas récupéré, le plastique est un désastre. Quand il l'est, le plastique est, dans la très grande majorité des cas, mis en décharge ou brûlé. La mise en décharge étant prohibée, et l'incinération rendue plus difficile. D'autres voies sont-elles possibles ? Elles sont non seulement possibles, mais souhaitables. Car maintenant on mesure le développement d'un pays par le taux de recyclabilité par habitant par an. Pour cela le plastique ne pourra vraiment être le matériau de ce siècle que si les conditions de sa valorisation sont trouvées [1]. Le recyclage apporte donc des avantages environnementaux indiscutables. La production d'un article à partir de polymères recyclés ne comporte pas de traitements supplémentaires contraignants et supprime le cycle d'extraction, raffinage et fabrication des polymères, qui sont les composants les plus "lourds" pour l'environnement, notamment sur le plan de la consommation d'énergie [2].

Généralement quand le plastique est recyclé, qu'il soit mélangé avec d'autres sortes de plastiques ou recyclé seul, ses propriétés sont altérées, les chaînes de molécules qui le rendent résistant et flexible sont raccourcis. Il faut ajouter des additifs chimiques ou minéraux pour obtenir la performance désirée [3].

Le PET est connu pour perdre ses propriétés suite à sa dégradation lors de nouvelles mises en œuvre [4]. La pénétration de nouveaux marchés par le PET régénéré, peut passer par la recherche de débouchés exigeant des PET de haute viscosité [3].

Le présent travail, tente d'étudier et de comprendre en premier lieu, les paramètres qui peuvent contribuer à l'amélioration des propriétés du PET recyclé, à savoir l'effet de l'étuvage, la température et le temps d'étuvage et surtout l'effet de la réabsorption de

l'humidité, ce dernier paramètre c'est avéré très important vu son influence sur l'indice de fluidité. Et en deuxième lieu d'incorporer des extenseurs de chaîne tels que le caprolactame et l'anhydride trimellitique afin d'augmenter la masse moléculaire et ainsi améliorer les propriétés du PET recyclé.

I. Partie Théorique

I.1. Le Polyéthylène téréphtalate :

PET est l'abréviation de poly (éthylène téréphtalate), nom d'un composé chimique produit en combinant de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique.

La structure sur la Figure I.1 est faite de groupes éthylène et de groupes téréphtalate [5].

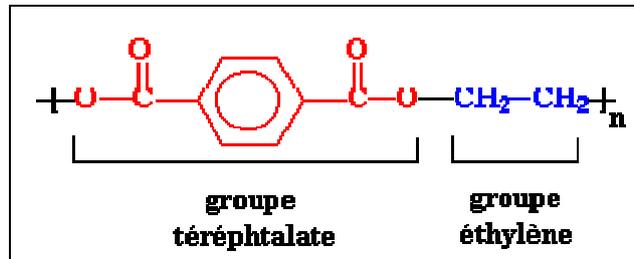


Figure I.1: Le polyéthylène téréphtalate [5].

Le PET fut développé en 1941. Même s'il fut originellement créé pour la production de fibres, le PET a commencé à être utilisé pour les emballages en 1960, puis, en 1970 il a été utilisé pour la production de bouteilles [6].

Le PET est un matériau dur, rigide, solide, avec une bonne stabilité dimensionnelle. Il présente de bonnes propriétés de protection contre les gaz et une bonne résistance chimique. Sa cristallinité varie entre amorphe et relativement élevée ; il peut être très transparent et incolore, mais les parties épaisses sont le plus souvent opaques et blanchâtres [7].

La mise au point d'une matière plastique telle que le polyéthylène téréphtalate permet non seulement de créer des emballages de boissons extrêmement légers et hygiéniques, mais également recyclables. Après usage, en tant que récipient, le PET peut être transformé en fibres utilisées dans les vestes polaires et les moquettes, en fil pour tapis fibres de rembourrage, en emballages rigides... [8].

I.1.1. Préparation du PET :

Les deux principaux procédés de fabrication du PET dans l'industrie sont : la synthèse à partir de l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol et la synthèse à partir du diméthyltéréphtalate et l'éthylène glycol, ces deux procédés comportent deux étapes :

La première c'est la synthèse du monomère bis β-hydroxyéthyltéréphtalate (BHET), la deuxième c'est la polycondensation de ce dernier [7].

1- Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol :

Le schéma réactionnel suivant résume cette synthèse :

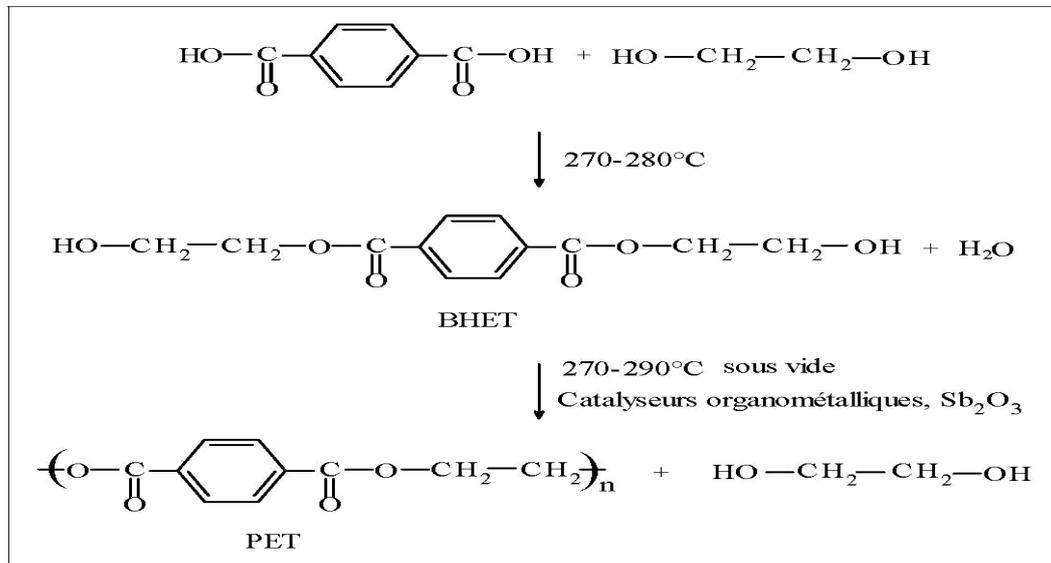


Figure I.2: Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol [4].

2- Synthèse à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol :

Ce second procédé se décompose selon le schéma réactionnel suivant :

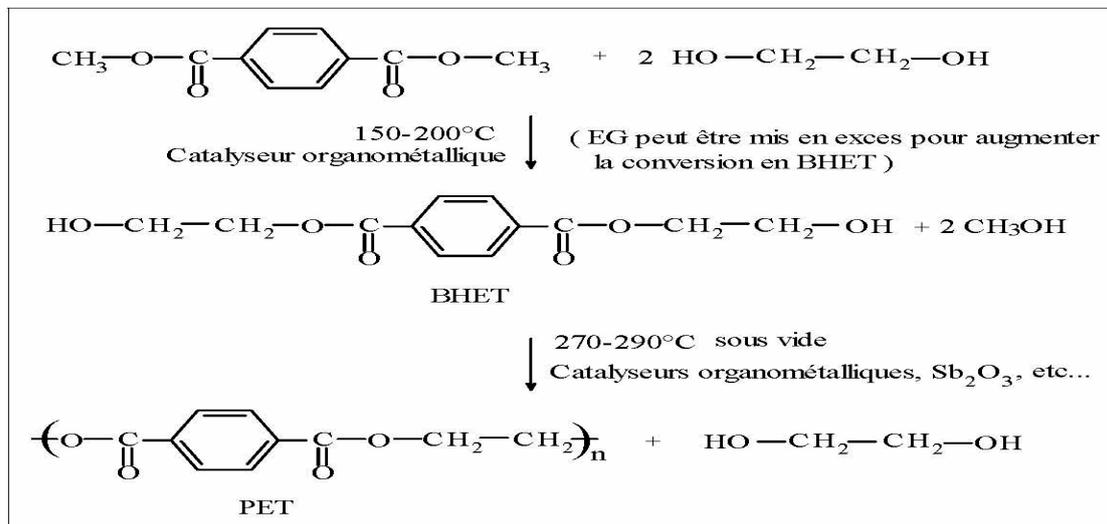


Figure I.3: Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol[4].

La synthèse du PET consiste donc, dans les deux cas, en une polycondensation du BHET, réaction réversible. L'utilisation de catalyseurs permet d'augmenter la vitesse de la

polycondensation mais peuvent entraîner par la suite des réactions de dégradation [4].

I.1.2. Propriétés du PET :

Grâce à cet assemblage de 2 molécules différentes, le PET possède des caractéristiques spécifiques [7]:

- Transparence.
- Brillance.
- Résistance aux chocs, à la pression, aux gaz, et à la traction.

1- Comportement physique du PET :

La morphologie du PET a été largement étudiée afin d'expliquer son comportement thermique et ses propriétés mécaniques.

a. Morphologie :

Le PET, polymère thermoplastique stéréo régulier, a la faculté de se cristalliser à partir de l'état fondu, de solutions ou sous l'action de certains solvants et de gaz sous hautes pressions. Dès lors, quatre échelles doivent être distinguées pour caractériser son organisation moléculaire :

- A l'échelle de quelques angströms (longueur très inférieure à la longueur d'une chaîne), la structure cristalline, par opposition à la phase amorphe, résulte de la conformation Trans des chaînes (Figure I.4).
- A l'échelle de quelques microns à quelques dizaines de microns, l'arrangement des cristallites forme des superstructures de géométries diverses (morphologies) selon les conditions de cristallisation (sphérolites, fibrilles, transcristallinité, etc...).
- Par repliements multiples de ces chaînes, des structures lamellaires, d'épaisseurs 10300 Å, se forment. Ces entités cristallines sont appelées cristallites.
- A l'échelle macroscopique, ces différentes morphologies s'organisent entre elles dans le matériau.

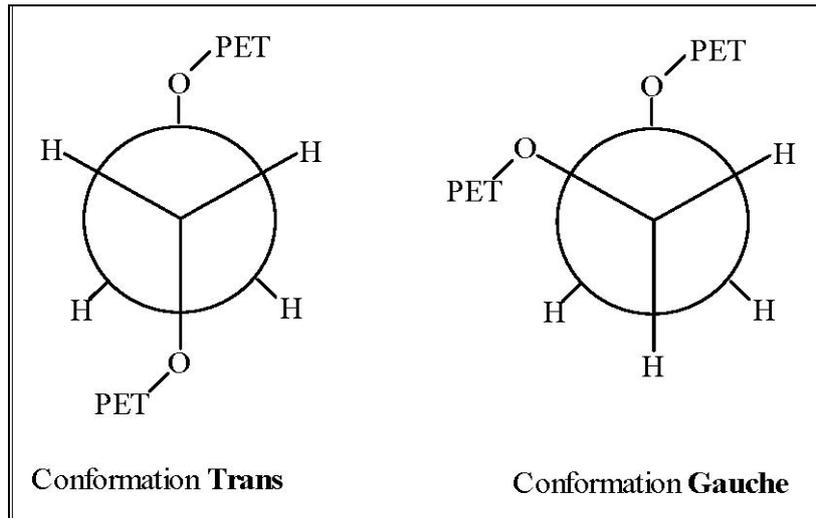


Figure I.4: Conformation Gauche et Trans du PET [4].

b. Cinétique de cristallisation :

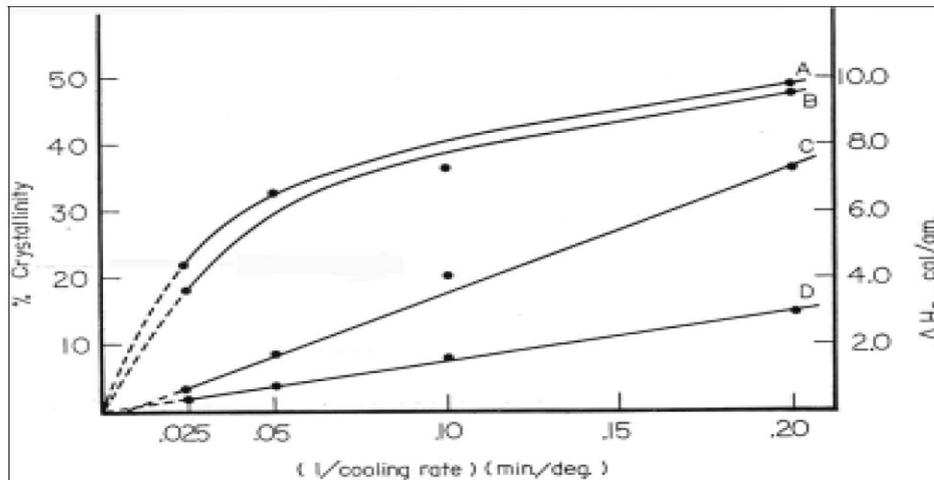


Figure I.5 : Taux de cristallinité de divers PET déterminés par DSC en fonction de l'inverse de la vitesse de refroidissement [4].

La cinétique de cristallisation en conditions anisothermes extrêmes (vitesse de refroidissement élevée) est suffisamment lente pour que la croissance des cristallites ne puisse avoir lieu. Le PET peut donc être dans un état métastable totalement amorphe lorsqu'il est trempé ou semi-cristallin pour des refroidissements plus lents. Le taux de cristallinité est alors maîtrisable par la vitesse de refroidissement comme le montre la figure I.5 [4].

2- Propriétés thermiques:

Les transitions thermiques et de cristallisation du PET vierge ont été au centre de plusieurs études par les chercheurs. Le PET commercialisé à une température de fusion (T_f) comprise entre 255°C et 265°C et il est connu que la température de fusion dépend du poids moléculaire, et du taux de cristallinité [9]. La température de transition vitreuse (T_g) du PET vierge varie entre 67°C et 140 °C. La calorimétrie à balayage différentiel (DSC) est une technique utilisée pour étudier ce qui arrive aux polymères lorsqu'ils sont chauffés [10]. Une courbe de DSC comporte généralement les transitions illustrées dans la figure I.6 (cas du PET).

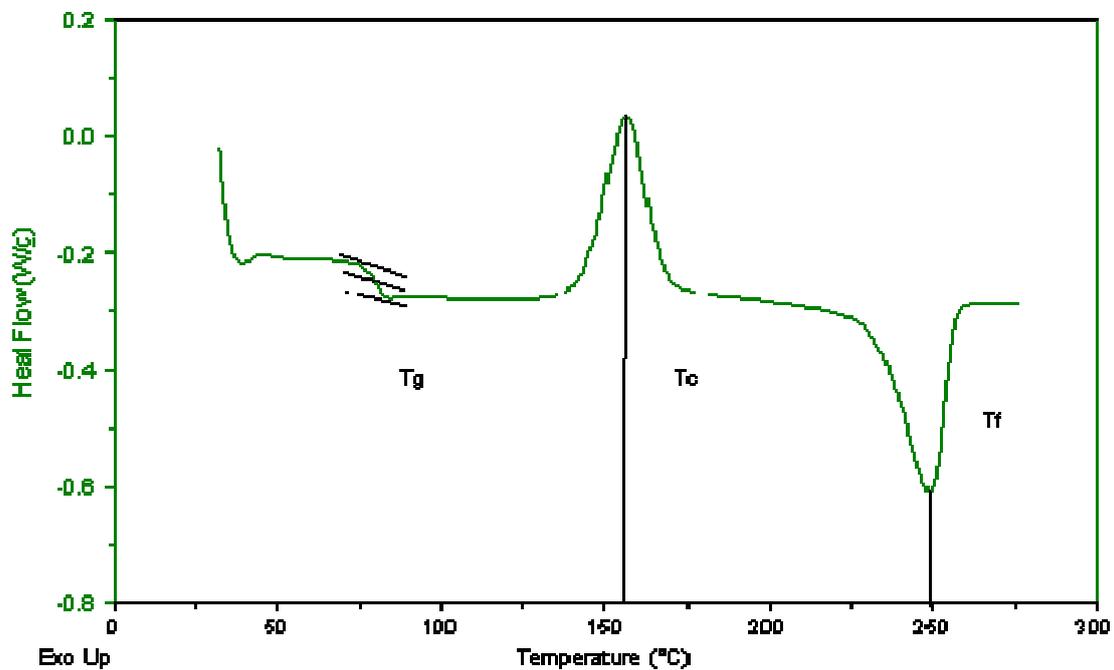


Figure I.6 : Thermogramme du PET [9].

Bien sûr, les courbes de DSC ne comportent pas toutes ces 3 étapes. Le pic de cristallisation et le creux de fusion apparaîtront seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Les polymères complètement amorphes ne montreront ni cristallisation ni fusion. Mais les polymères à la fois cristallins et amorphes passeront par les trois étapes. En regardant cette courbe, nous constatons une grande différence entre la T_g et les deux autres transformations, cristallisation et fusion. La transition vitreuse, est une transformation du second ordre, donc il n'y a pas de chaleur latente dégagée. C'est pour cela qu'il n'y a pas de pic, mais tout simplement un décalage soudain du tracé vers le bas [10]. Elle correspond à une variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe [4].

La seconde transition est la cristallisation ou la recristallisation. En effet un métal, dans la grande majorité des cas, cristallise totalement lorsque sa température est inférieure à sa température de fusion, un polymère quant à lui cristallise en suivant une certaine cinétique qui n'est pas instantanée dans des conditions usuelles de refroidissement. Ainsi le PET peut cristalliser lorsque sa température est inférieure à sa température de fusion, mais n'atteint un taux de cristallinité de 30% qu'après un maintien en température de 6 min à 130°C, de 30 min à 110°C et de 3h à 90°C. Cette cinétique de cristallisation est par ailleurs affectée par l'écoulement ou plus généralement par l'histoire thermomécanique subie par le matériau [11]. Le taux de cristallinité dépend aussi des autres facteurs tel que la masse moléculaire M_w , la présence d'agents du nucléation, le degré d'orientation de la chaîne, la nature du catalyseur utilisé lors de la polymérisation [10]. La cristallinité du matériau est caractérisée par l'énergie du pic de fusion à laquelle il faut soustraire l'énergie du pic de recristallisation pour connaître le taux de cristallinité du matériau de départ [12]. La troisième transition est endothermique et se situe entre 255°C et 270°C. Elle correspond à la fusion des cristallites [4]. La température de transition vitreuse et la température de cristallinité n'apparaissent pas dans le cas où le PET est complètement cristallin (Figure I.7).

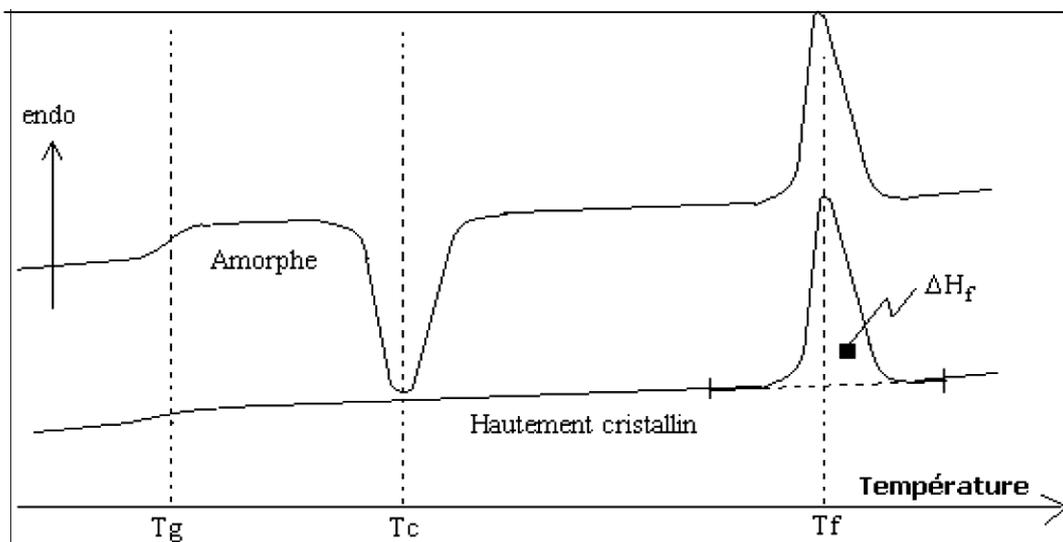


Figure I.7 : Analyse thermique du PET amorphe et du PET hautement cristallin par DSC [4].

3- Propriétés rhéologiques:

Le PET subit une diminution de M_w quand il est recyclé dans un système ordinaire d'extrusion. La dégradation Thermique et hydrolytique pendant le processus de

transformation du PET est responsable de la réduction de la masse moléculaire. La présence d'eau dans le PET favorise la scission de chaîne pendant l'extrusion ordinaire. À la température de transformation (280 °C), les réactions de l'hydrolyse se produisant entre l'eau et le PET, produisent de courtes chaînes ayant des groupements carboxyle et hydroxyle en bous de chaîne, des oligomères et des composés volatils qui sont des produits de la transformation du PET, contribuent à la diminution de M_w [13].

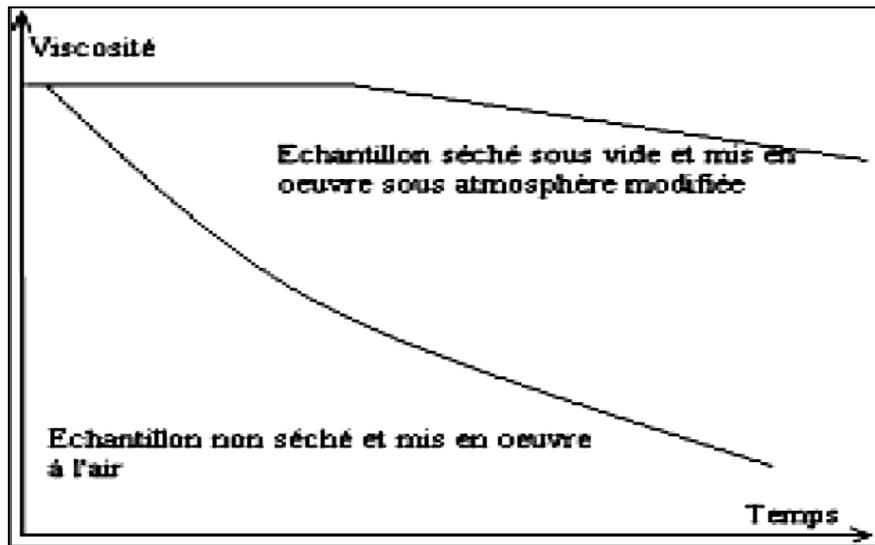


Figure I.8 : Evolution de la viscosité du PET à l'état fondu au cours du temps et en fonction des conditions de mise en œuvre [4].

La viscosité du PET dépend également du nombre de cycles d'injection successifs. Des études ont montrés par exemple que la proportion de fin de chaînes carboxyliques augmente avec le nombre des cycles d'injection et que dans le même temps l'indice de viscosité augmente également, traduisant une baisse de la viscosité. Ce phénomène est d'autant plus important que le PET ré-extrudé n'est pas séché (figure I.8) [4, 13].

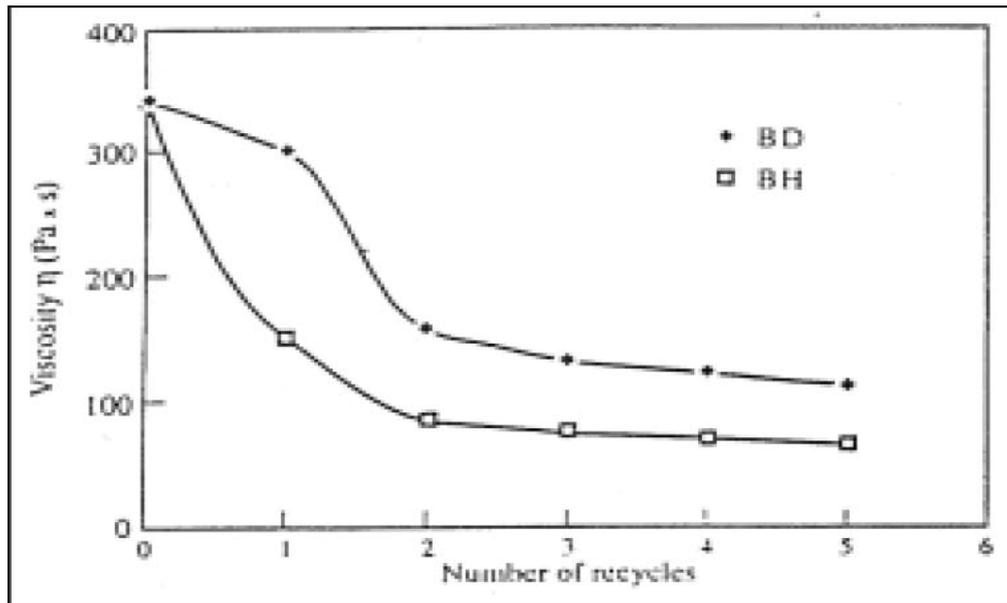


Figure I.9 : Viscosité newtonienne du PET en fonction du nombre de cycles pour des paillettes séchées (BD) et non séchées (BH) [4].

Cette chute de la viscosité devient très importante, dès le deuxième cycle de recyclage. Le recyclage du PET ne peut donc pas se faire à l'infini et nécessite des étapes de polycondensation intermédiaires (post-condensation) avant d'être réintroduit dans le circuit de l'emballage [4].

I.1.3. Dégradation du PET:

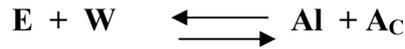
Le PET est un polymère semi - cristallin ayant une température de fusion $T_f \approx 255^\circ\text{C}$. En effet, sa température de transformation ne peut pas être inférieure à T_f . Elle est habituellement égale à 280°C .

L'existence de groupements ester extrêmement réactif avec l'eau à 280°C et l'existence d'une séquence du diméthylène très réactif avec l'oxygène à cette même température. Donc, trois processus principaux sont supposés se produire dans la gamme de la température d'extrusion/injection :

- 1- Processus de l'hydrolyse/polycondensation.
- 2- Processus de la dégradation thermique anaérobie (en absence d' O_2).
- 3-Processus de l'oxydation.

1- Hydrolyse-condensation :

Le mécanisme peut être écrit comme suit :



Où : E est le groupe ester, W est la molécule de l'eau, Al et Ac sont respectivement les groupes alcool et acides des bouts de chaînes qui en résultent de l'hydrolyse du PET. L'hydrolyse est prédominante dans le cas où la concentration initiale de l'eau est supérieure à la concentration à l'équilibre. Le nombre de scissions de chaîne est presque égal au nombre initial de molécules de l'eau. En d'autres termes, la concentration initiale de l'eau doit être considérablement inférieur à 0.05 mol kg^{-1} , équivalent à 900 ppm, pour éviter la fragilisation [14].

L'effet du processus hydrolyse-condensation sur la structure du polymère peut être considéré comme phénomène réversible dans le sens large du terme, car on a toujours la possibilité à «réparer» la scission de la chaîne. Mais en effet, il peut être aussi catastrophique dans le sens court du terme si la concentration initiale de l'eau est de l'ordre de 900 ppm (figure I.10) [14].

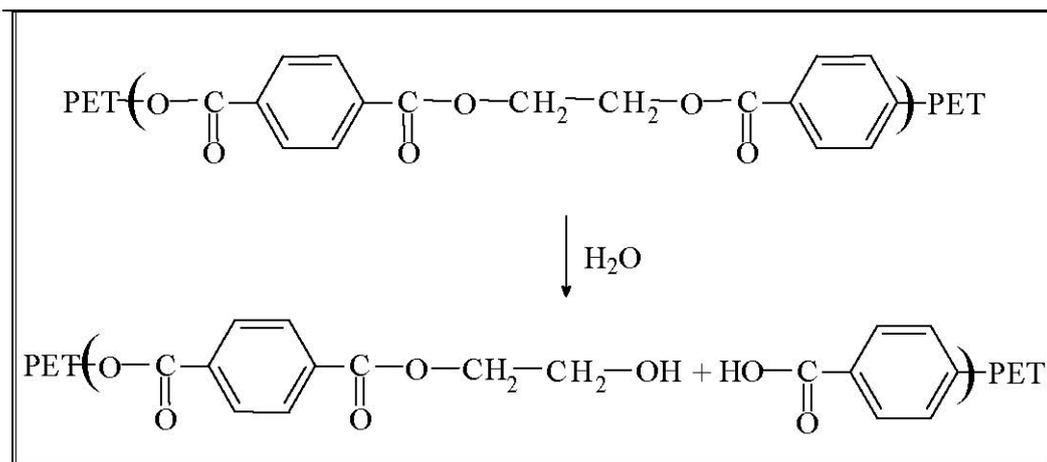


Figure I.10 : Dégradation du PET par hydrolyse [4].

2- La dégradation thermique anaérobie (en absence d'oxygène):

La transestérification est supposée se produire à haute température dans le PET. Elle peut modifier la distribution de la masse moléculaire jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. Mais, en absence d'oxygène, le mécanisme de dégradation du PET est un mécanisme essentiellement non-radicalaire impliquant un nouveau réarrangement de l'ester de l'éthylène (figure I.11) [15].

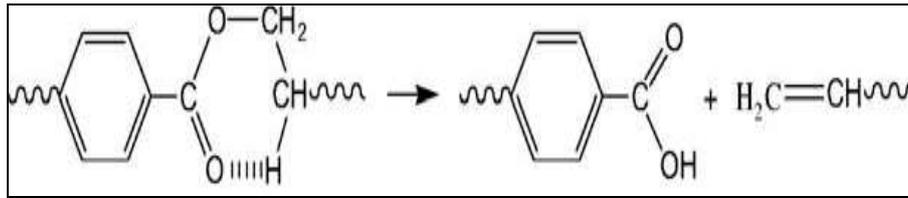


Figure I.11 : Dégradation du PET en absence de l'oxygène [14].

Ce processus peut être considéré, dans une première approche, comme irréversible. Mais il est très lent dans les conditions habituelles, et il prédomine uniquement quand le processus hydrolyse-condensation arrive à son équilibre.

3- Oxydation:

D'après les rapports structure–propriété bien établi, l'oxydation est supposée attaquer préférentiellement le groupe méthylène dans le PET. La réactivité de ce dernier peut être influencé plus ou moins par l'ester que par les autres groupes qu'ils lui sont liés, mais globalement, ce n'est pas très différent de la réactivité du méthylène dans PE, la principale différence qui est essentiellement dans le substrat, la concentration est de quatre à cinq fois inférieur dans le PET que dans PE. Une caractéristique très importante du PE est cette oxydation qui conduit à une scission de chaîne prédominante à hautes concentrations d'oxygène (figure I.12), et à la création des liaisons transversale à basses concentrations d'oxygène. Les deux régimes nécessairement coexistent dans le cas de l'extrusion ou de l'injection du PET en conséquence du gradient de la concentration de l'oxygène caractéristique de ces processus [14], comme schématisé dans la figure I.13.

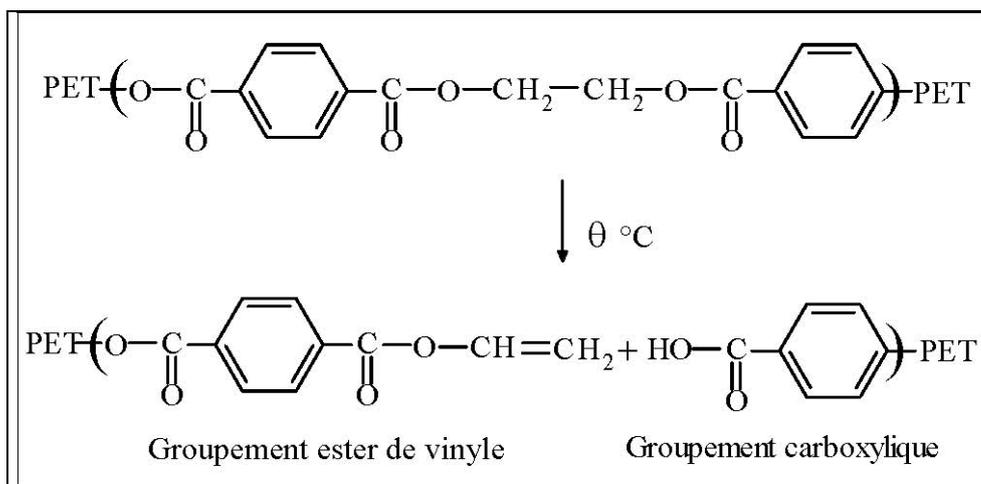


Figure I.12 : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne [4].

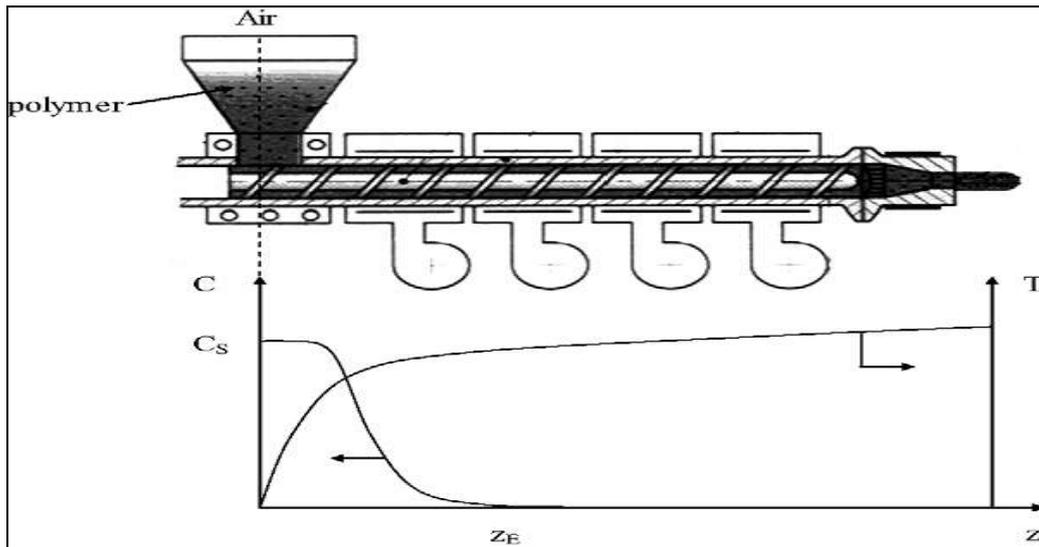


Figure I.13: Schématisation de la concentration de l'oxygène 'C' en fonction de la température dans le cas d'extrusion ou de l'injection [14].

Les produits de la dégradation donné par la littérature :

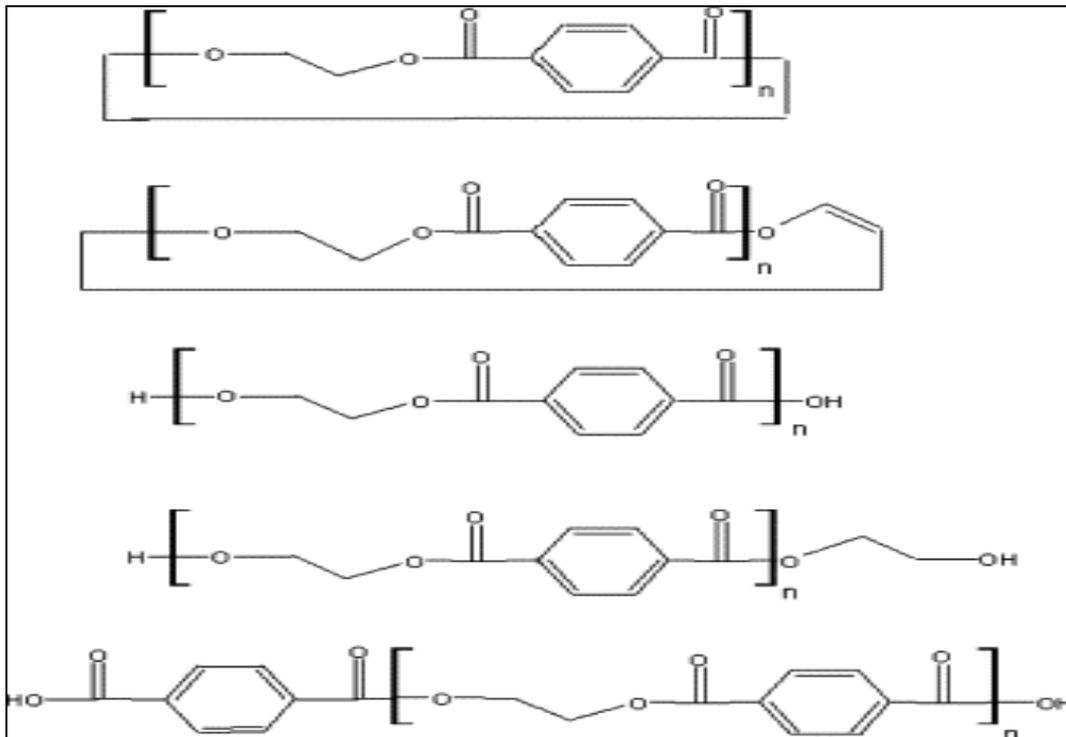


Figure I.14 : Les oligomères cycliques et les composés linéaires présents lors de la transformation du PET recyclé [13].

I.2. Mise en œuvre des bouteilles en PET:

Dans l'industrie, deux procédés de fabrication des corps creux en matériau polymère sont en compétition : l'extrusion soufflage et l'injection soufflage.

Les propriétés mécaniques du PET, notamment sa faible viscosité à l'état fondu, ont favorisé la deuxième technique qui est décomposable en trois étapes :

- l'extrusion plastification de la résine de base.
- l'injection de la préforme.
- le soufflage de la préforme et son refroidissement simultané.

I.2.1. Extrusion-plastification :

Le polymère est amené à la température de fusion dans une extrudeuse où la vis de plastification est généralement animée d'un mouvement de rotation permettant le malaxage et le transfert de matière fondue vers la buse d'injection. Un second mouvement de translation, selon son axe de rotation, permet alors de mettre sous pression le polymère fondu. Ce mouvement permet une augmentation de la vitesse de remplissage des empreintes de préformes. Ensuite, durant le recul de la vis, l'alimentation en matière de l'extrudeuse et la plastification reprend.

C'est principalement au cours de cette étape d'extrusion-plastification, où la température du polymère est supérieure à 280°C, que la dégradation thermique du PET intervient. De plus, un cisaillement mécanique important favorise les scissions de chaînes. Il est donc important que les dimensions de l'extrudeuse soient optimisées afin de limiter les temps de séjour du matériau.

I.2.2. Injection de préforme :

Le PET peut être injecté en une seule fois, ou pour des raisons de protection des aliments (de l'oxygène, par exemple), d'esthétique ou de sécurité alimentaire, il peut être injecté en plusieurs couches (barrière fonctionnelle) ou co-injecté avec un autre polymère [4].

Injection de préformes monocouches :

Cette étape se décompose en deux phases distinctes. La première est le remplissage du moule grâce à la pression exercée par la vis sur le polymère fondu lors de son mouvement axial. Souvent, pour augmenter les cadences de production, la matière fondue est injectée simultanément dans plusieurs empreintes de moules, placées en parallèle. Cette opération a lieu sous haute pression afin d'obtenir une vitesse d'injection élevée, une bonne

compensation des forces de frottements tout au long du circuit d'injection et un bon remplissage des empreintes.

Au cours de la seconde phase, une pression inférieure est maintenue sur le polymère afin de compenser le retrait important dû au refroidissement de la préforme et de sa cristallisation éventuelle. Le retrait peut atteindre 2 à 3% pour le PET. Cependant, la préforme en PET est refroidie rapidement pour inhiber la cristallisation et pour permettre une orientation plus homogène lors du soufflage ultérieur.

A la fin de cette étape de remplissage, un brusque retour de la vis d'extrudeuse permet de séparer les carottes d'injection de la préforme qui est alors prête à être soufflée.

La préforme se présente alors comme un tube épais dont le col est déjà définitivement achevé (diamètre, pas de filtrage, ouverture, etc...) [4].

I.2.3. Soufflage:

Cette étape permet de mettre en forme la bouteille. La préforme est chauffée par rayonnement infrarouge, puis placée dans le moule de soufflage à une température supérieure à la T_g . Un noyau comportant un orifice à son extrémité permet l'injection d'air sous pression et l'étanchéité de la préforme. Le noyau permet d'étirer mécaniquement le fond de la préforme jusqu'au fond du moule. Ensuite, sous l'action de la pression, la préforme gonfle jusqu'aux parois du moule. Ce dernier est refroidi en permanence afin de ramener le polymère en dessous de la T_g et de figer rapidement la matière. La vitesse de soufflage doit donc être élevée pour permettre un refroidissement rapide de la bouteille, et éviter une rétraction du matériau par relaxation de l'orientation ou par cristallisation [4].

I.3. Le monde de l'emballage:

L'usage répandu des plastiques dans les emballages ne s'est toutefois pas produit avant les années 1970. Comme ce fut le cas pour tous les autres matériaux d'emballages, le recyclage des plastiques a connu une évolution dans le temps, mais sur une période beaucoup plus courte. Alors que l'industrie des plastiques recycle ses propres rebuts de fabrication depuis déjà plusieurs années, le recyclage des plastiques post-consommation est relativement jeune.

La production mondiale du plastique destinée à l'emballage s'élève à plus de 300 milliards d'euro par an, avec presque 5 millions de salariés, 100.000 entreprises et un poids économique représentant l'équivalent de 1,5 à 3% du PIB (produit individuel brut) mondial. Dans les pays industrialisés, l'emballage représente en moyenne 2% de la valeur des produits

(7 à 8% en agro-alimentaire) avec une segmentation par matériaux plaçant largement en tête le Papier Carton (34% en valeur, 37% en tonnage), puis le plastique (30% en valeur, 22% en tonnage), le Métal (25% en valeur, 11% en tonnage) et le Verre (6% en valeur, 30% en tonnage). A titre d'exemple, 200 milliards de bouteilles de soda sont vendues chaque année dans le monde. Un cas typique du marché planétaire de l'emballage montrant comment celui-ci "est devenu une arme vitale pour se démarquer et sortir du lot". Cette évidence est soulignée par l'Institut français de l'emballage et du conditionnement (IFEC) qui confirme que la survie des produits dépend en grande partie de l'emballage et ce d'autant plus, qu'un nouveau produit lancé en grande distribution a seulement une chance sur quatre de passer le cap de la première année [16].

I.3.1. Production mondiale d'emballage :

Tableau I.1 : Production mondiale d'emballage en 2003. [17]

Région	Pourcentage
Alena	30%
Europe	27%
Japon	17%
Asean	10%
Reste du monde	8%
Mercosur élargi	5%
Australie	2%
Afrique	1%

-Alena (Etat-Unis, Mexique, Canada).

- Asean (Asie du sud-est).

- Mercosur élargi (Argentine, Brésil, Paraguay, Uruguay, Bolivie).

I.3.2. Consommation de l'emballage selon les résines :

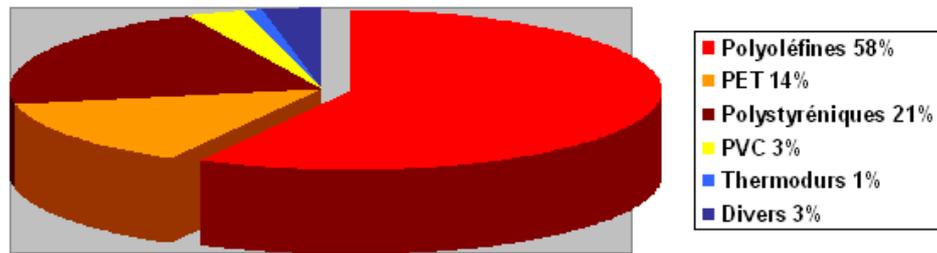


Figure I.15 : Quantités de résines consommées dans l'emballage [16].

I.4. Recyclage des plastiques :

Les emballage en PET sont utilisés pour tous types de boissons : plates, pétillantes, mais également pour les boissons très sensibles à la lumière, car soumissent aux rayons UV, et les rayons du soleil, peuvent se dégrader. La dégradation résulte en un changement inacceptable du goût et de la couleur de la boisson. Mais certaines bouteilles en PET sont capables d'éviter ce problème une barrière efficace contre les rayons UV visibles et de la courte durée de vie des produits qu'ils constituent [18].

Les polymères représentent 4% de la consommation mondiale de pétrole, et génèrent de nos jours près de 20 millions de tonnes de déchets en Europe. C'est-à-dire environ 0.7% d'un total, tous déchets confondus, de l'ordre de 3 milliards de tonnes. L'évolution technologique n'a pas encore fourni de solution satisfaisante pour réduire cette montagne de déchets plastiques, dont seulement 15 % est revalorisée sous forme énergétique par incinération, et 5 % est recyclée dans de nouvelles applications. Ainsi, environ 80% de la production annuelle d'une source potentielle d'énergie et de matière est mise en décharge, au lieu d'être incinérée ou recyclée [19].

Tableau I. 2 : Évolution de la production mondiale des matériaux (millions de tonnes) [19].

Année	1980	1985	1990	1995	1997
Acier	716	721	770	752	794
Aluminium	16	17	19	20	21
Plastique	48	68	92	122	134

Source : SPMP (Syndicat des producteurs de matières plastiques)

Au cours du XX^{ème} siècle, il s'est installé une croyance que : « ce qui est neuf est meilleur que ce qui est usagé », et ceci a engendré que : « ce qui est recyclé est de seconde main et par conséquent, de qualité inférieure ». Cette culture est graduellement remplacée par une éthique environnementale, mais le changement se fait lentement.

La population ne perçoit pas toujours les avantages de la réduction des déchets et de la récupération des matières. Malheureusement, le terme « déchets » évoque des matières sans attrait et sans valeur. Mais pourquoi les rejets d'un système ne deviendraient-ils pas les ressources d'un autre? La gestion des déchets solides, telle qu'elle est pratiquée, dénote une utilisation inefficace des ressources; pour renverser la vapeur, il faut considérer et gérer les déchets comme une ressource de la « nouvelle économie de gestion des matières » qui appuie le développement durable [20].

I.4.1. Processus de recyclage des matières plastiques :

L'infrastructure du recyclage :

L'industrie du recyclage des plastiques post-consommation est encore jeune. Il y a à peine dix ans, il n'y avait pratiquement aucune technique ni infrastructure de recyclage des plastiques post-consommation. Aujourd'hui, ce recyclage connaît des progrès remarquables. Combiné à d'autres composantes de la gestion des ressources, il permet de réduire les quantités de déchets qui autrement seraient acheminés vers les dépotoirs.

Il doit y avoir une infrastructure de base pour qu'on puisse mettre au point des méthodes rentables et efficaces de recyclage des plastiques usées, qu'on les récupère du circuit des déchets et qu'on les réintègre au processus de fabrication industrielle. Toute comme une infrastructure de route, de ponts et de tunnels permettra aux véhicules de traverser le pays, on a besoin d'une infrastructure de recyclage appropriée qui assurera le retour aux fabricants des plastiques usées. Comme pour toute autre matière recyclable, l'infrastructure de recyclage des plastiques comporte quatre éléments [6] :

1- La collecte:

La première étape dans la récupération des emballages post-consommateur est la collecte sélective. Aujourd'hui la plus grande partie des villes et des municipalités européennes ont mis en œuvre la collecte sélective pour récupérer les emballages recyclables, dont, entre autres, le PET. Souvent la collecte sélective exige que le consommateur dépose les

emballages recyclables dans des sacs spécifiques qui seront collectés séparément des déchets urbains.

Les bouteilles en PET sont collectées de manière générale, par les systèmes suivants :

- Collecte porte à porte : Le consommateur dépose les emballages recyclables dans des sacs spécifiques qui sont collectés séparément par la municipalité [21].
- Collecte via bacs et conteneurs : Les bacs/conteneurs sont déposés dans des parcs à conteneurs, Le consommateur vient y déposer les emballages recyclables en les séparant selon leur nature.
- Collecte via machine de récupération : Ce type de machine se trouve généralement dans les supermarchés, on y dépose les bouteilles vides (généralement le verre, le PET et l'aluminium) et la machine rend un reçu déductible à la caisse [6, 21].

2- Le tri et la manutention:

Les plastiques collectés sont triés pour maximiser leur qualité, Ce tri doit être irréprochable; pour avoir un produit pur à 100%. La présence de PVC, par exemple, dans un lot étant redoutée au plus haut point : une bouteille de PVC sur 10 000 bouteilles de PET (0,01%) rend le lot inutilisable [6]. Au centre de tri où les divers emballages sont séparés. Ils sont tout d'abord trouées et écrasées, puis compactées en balles et vendues aux régénérateurs. Les régénérateurs ouvrent les balles et libèrent les bouteilles. Ensuite, ils trient à nouveau les bouteilles, puis ils les lavent grossièrement et les déchiquettent en paillettes. Les paillettes sont lavées, séchées et vendues. C'est précisément lorsque les paillettes sont vendues que le vrai recyclage peut commencer.

Le PET peut être trié manuellement ou de manière automatisée. La sélection manuelle nécessite beaucoup de personnel, vu que les bouteilles sont sélectionnées à la main. Les opérateurs utilisent des bouteilles-types pour reconnaître et éliminer les bouteilles non conformes. La sélection automatisée peut être effectuée par rayons X ou senseurs infrarouges, qui sont capables d'identifier le PET et de rejeter tous les autres matériaux. La sélection manuelle intervient également dans les usines automatisées, entre autres pour récupérer les bouteilles rejetées par erreur [6].

3- La régénération:

Les déchets sont lavés, broyés puis directement transformés en produits finis ou bien en granules ou billes ayant une qualité homogène. Alors commercialisés en concurrence avec les granules de la résine vierge. Dans le cas des bouteilles de PET, elles sont lavées grossièrement et ensuite déchetées en paillettes. Les paillettes sont lavées à leur tour de manière approfondie, et prêtes pour être utilisées en tant que nouvelle matière première, seules ou mélanger avec de la résine vierge.

4- La mise en marché:

Les billes et granules (produits semi-finis) sont mises en marché. Compte tenu de l'interdépendance économique et technique de chacune des étapes précédentes, y compris le prix de la ressource première avec laquelle la ressource secondaire (recyclée) doit être concurrentielle. La coordination entre les récupérateurs et les recycleurs est importante. Les premiers doivent livrer des plastiques en quantité et en qualité selon les besoins des marchés disponibles. Bien que les plastiques puissent être recyclés en mélanges pour fabriquer des matériaux de construction, les résines distinctives ont une plus grande valeur et sont préférées par la plupart des recycleurs. Il est donc important que les récupérateurs trient les plastiques selon les types de résines pour satisfaire à cette exigence qualitative. Le procédé de recyclage des plastiques post-industrie n'implique souvent rien de plus qu'une regranulation des rebuts pour en dégager une résine propre qu'on peut utiliser comme substitut à des résines vierges ou incorporer avec cette dernière. Dans certains cas, les nouveaux granules sont lavés. Mais le procédé de recyclage des rebuts de plastique post-consommation est plus complexe, étant donné qu'ils ne sont pas aussi purs qu'une résine vierge et qu'ils contiennent souvent des contaminants résiduels [6].

I.5. Procédés de recyclage :

Les plastiques peuvent être recyclés suivant deux filières technologiques [22] :

- Le recyclage mécanique.
- Le recyclage chimique.

I.5.1. Le recyclage mécanique :

Le recyclage mécanique consiste à refondre la matière pour fabriquer des produits commercialisables. Les déchets sont lavés, broyés puis directement transformés en produits

finis ou bien en granulés alors commercialisés en concurrence avec les granulés de résine vierge. Le recyclage mécanique est extrêmement simple quand les plastiques sont constitués d'une seule résine. Les déchets sont broyés puis incorporés aux granulés de résine vierge avant la plastification. Mais, le recyclage pose des problèmes quand les plastiques sont de composition différente puisqu'ils ne sont généralement pas compatibles entre eux. Les températures de transformation sont en effet différentes et le mélange de plusieurs plastiques entraîne une diminution de la qualité des caractéristiques mécaniques du produit final [22].

I.5.2. Le recyclage chimique :

Les matières plastiques constituent la catégorie de matériaux sur laquelle la pression pour augmenter le taux de recyclage est la plus forte. Dans ce cadre le développement d'alternatives au recyclage mécanique (le plus pratiqué), qui ne répond pas à toutes les demandes et à tous les besoins, est nécessaire. Le recyclage chimique est destiné à la récupération des monomères eux-mêmes, qui sont les éléments de base des plastiques [23].

Les procédés retenus en priorité sont ceux qui permettent un retour aux monomères, ou à la purification des polymères par dissolution. Sur ces critères, les procédés identifiés sont classés dans six catégories :

- dépolymérisation thermique.
- dissolution.
- extrusion réactive.
- procédés utilisant des fluides supercritiques.
- solvolysé
- autres dépolymérisations chimiques.

Etant donné le stade de développement actuel des technologies de recyclage chimique, les polymères effectivement traités sont : PEHD, PEBD, PP, PS, PVC, ABS, PET, PA, POM, PC, PMMA. Dans ces quelques cas, le recyclage chimique se présente aujourd'hui comme une alternative intéressante au recyclage mécanique. Bien que plus coûteux, il permet de recycler des polymères de meilleure qualité, dont les propriétés sont comparables à celles des matériaux vierges [24].

I.6. Types de recyclages :

Les plastiques usagés sont transformés selon quatre options de recyclage, dont le choix

dépend du degré de contamination du plastique, de sa composition et ultimement, du type de produit qui sera obtenu [25].

I.6.1. Le recyclage primaire:

Consiste à retransformer les déchets de plastique séparés en produit final du même type ou de type analogue. Par exemple, les fabricants récupèrent souvent les restants et les articles défectueux issus de leurs chaînes de montage, ce qui s'appelle le recyclage sur place ou en usine. En tenant compte que toute dégradation du plastique usagé pourrait nuire aux propriétés du produit «neuf», par exemple en diminuant la résistance de la matière transformée finale [25].

I.6.2. Le recyclage secondaire:

Désigne la retransformation de déchets de plastique, dont la composition est habituellement mixte, pour donner un produit de qualité inférieure. Le plastique de construction employé pour faire des tables à pique-nique et des quais est un bon exemple de produit renfermant des plastiques hétérogènes mixtes, mais entièrement différent des produits de départ.

I.6.3. Le recyclage tertiaire:

Consiste à convertir les déchets de plastique en produit chimique de base pouvant être retransformé en plastique neuf convenant à des applications alimentaires. Par exemple la décomposition thermique des déchets de plastique, produisant ainsi des fractions d'hydrocarbures qui peuvent par la suite être davantage raffinées en combustible ou être utilisées comme charge d'alimentation de base. Toutefois, les bas prix du pétrole brut empêchent la mise en marché des combustibles plus chers produits par cette méthode de recyclage.

I.6.4. Le recyclage quaternaire:

Consiste à produire de l'énergie en brûlant des déchets de plastique. Bien que cette technologie soit utilisée en faible pourcentage des plastiques recyclés dans le monde, les efforts visant à réduire les émissions dans l'environnement ont limité son utilisation en tant qu'option de recyclage.

Il est clair qu'actuellement, ces options de recyclage sont limitées par des facteurs d'ordre économique, mais dans certains cas, des considérations politiques et environnementales

peuvent aussi jouer un rôle important. Pour s'assurer que le plastique jeté est recyclé de manière optimale du point de vue environnemental, il faudrait effectuer une évaluation du cycle complet pour chaque option, avec des limites clairement définies [25].

I.7. Les avantages du recyclage des matières plastiques :

Le recyclage apporte des avantages environnementaux indiscutables. Il permet d'abord d'économiser de la matière première et donc de préserver les ressources naturelles de notre planète. Il permet également de réduire le volume et le poids de nos poubelles et donc de limiter les risques de pollution de l'air et des sols [26].

I.8. Recyclage du PET:

Le recyclage du PET atteint un pourcentage assez élevé. Certes il est fabriqué à partir de pétrole brut, mais il ne contient pas de chlore, contrairement au PVC [27]. Le recyclage du PET permet de ménager certaines ressources, étant donné qu'il faut 1,9 kg de pétrole pour produire 1 kg de PET et que sa revalorisation permet une économie d'énergie de 60% par rapport à sa fabrication à partir de matières premières. Le PET est la matière plastique la plus souvent recyclée. Environ 30 % du PET récupéré est recyclé en fil pour tapis et en bourre, principalement en raison du prix élevé de la résine vierge à partir de laquelle on fabrique le PET. Le recyclage des autres types de plastique est actuellement moins attrayant à cause du coût élevé de la collecte, du triage et du nettoyage des déchets de plastiques mixtes comparativement au coût des matières vierges. Il faut noter que la quasi-totalité du gisement ménager en PET valorisable est composée de bouteilles de boissons gazeuses et de bouteilles d'eau minérale [28]. En 2004 en Suisse, plus de 5 milliards de bouteilles ont été recyclées soit plus de 4 bouteilles sur dix. Les bouteilles en plastiques sont l'objet d'une attention particulière quant au recyclage ce qui a donné lieu à la mise au point de techniques de pointe pour la reconnaissance et le tri automatique des plastiques: pour affiner le tri manuel, des cameras travaillant dans le proche infrarouge comparent le spectre du plastique trié avec une bibliothèque de spectres enregistrés un robot doté de plusieurs capteurs peut ainsi repérer et séparer les polymères de diverses natures. Cela s'explique par le fait que le gisement de matière première secondaire est bien présent et en constante augmentation surtout que depuis quelques années, le PET remplace le PVC pour l'utilisation des bouteilles d'eau minérale [16]. La Suisse est un bon exemple, selon les statistiques des emballages pour boissons, le taux de recyclage du PET a augmenté de trois points en 2004 et n'est plus qu'à moins d'un point de

l'objectif légal de 75 % comme le montre le tableau I.3. Cette amélioration est due aux efforts des associations de recyclage du PET et des organisations de villes et de communes [29].

Tableau I.3: Recyclage des emballages pour boissons en 2004 en Suisse. [29]

Matériau d'emballage	Quantité utilisée	Quantité recyclée	Taux de recyclage
Verre	220078 tonnes	209074 tonnes	95 %
PET	42325 tonnes	31495 tonnes	74 %
Aluminium	3685 tonnes	3250 tonnes	88 %
Tous emballages	266088 tonnes	243819 tonnes	92 %

I.8.1 Procédé de recyclage des bouteilles en PET :

Les bouteilles de PET à recycler sont nettoyées par des détergents. Pour un contact alimentaire direct entre le matériau plastique et la boisson, un nettoyage plus intensif avec des solvants à fort pouvoir d'extraction peut être requis, ce qui conduit au PET recyclé monocouche. Les bouteilles plastiques utilisées sont donc nettoyées puis transformées en paillettes avant de subir un traitement différent en fonction du résultat attendu [30].

Les procédés de recyclage à usage alimentaire sont:

1- Le recyclage primaire: pour les déchets industriel .

2- Le recyclage secondaire :

C'est le plus utilisé pour les bouteilles en PET. Ainsi, le recyclage secondaire multicouches, contrairement au monocouche fait intervenir une couche de PET recyclé entre deux couches de résine vierge, ce qui empêche la boisson d'être en contact directe avec la couche de PET recyclé. La couche de PET vierge située entre la boisson et la couche de PET recyclé jouant le rôle de barrière fonctionnelle, empêche la migration éventuelle de pollutions du PET recyclé à la boisson [30].

3- Le recyclage tertiaire :

Par traitement chimique, il laisse envisager plusieurs voies de recyclage (33 procédés dont 27 par solvolysse) [24]. Comme le montre le tableau I.4.

Tableau I.4 : Répartition des catégories identifiées en fonction des résines à traiter [24].

	PE/PP	PVC	PS	PET	PA	PMMA	PC	PUR	Total
Dépolymérisation thermique	4	1	11	2	2	7			27
Dissolution	2	3	4		6		1		16
Extrusion réactive						2			2
Fluides supercritiques	1			4	3		1	2	11
Solvolyse dont:				27	13		3	7	50
Aminolyse				1	3		1		5
Glycolyse				15	1		1	6	23
Hydrolyse				5	9			1	15
Méthanolysse				6			1		7
Autres dépolymérisations chimiques					1		3	1	5
Total	7	4	15	33	25	9	8	10	111

La catégorie principale utilisée pour le recyclage du PET, est la solvolyse, il convient donc de préciser le contenu le plus important de celle-ci, à savoir :

- la méthanolyse:

Comprend trois étapes [31] :

- Dissolution des déchets de PET dans un mélange de produits de dépolymérisation du PET; cette dissolution est effectuée à pression atmosphérique entre 240° et 260°C et provoque une dégradation préliminaire des chaînes de PET.
- Transfert de la solution précédente dans un réacteur de dépolymérisation, ou un flux de méthanol conduit, sous 2 à 4 bar, et entre 215° et 280°C, à la dépolymérisation du PET.
- Transfert des produits de dépolymérisation dans un rectificateur qui opère la séparation des monomères: EG et le DMT et du méthanol d'une part, et de produits non valorisables d'autre part (méthylhydroxyéthyl téréphtalate (MHET)). Dans l'étape (1), le mélange permettant la dissolution du PET est composé de liquides prélevés dans le réacteur (oligomères en cours de dépolymérisation) et dans le rectificateur (MHET) ; la proportion de chacun de ces liquides permet de contrôler la viscosité de la solution de "déchets". En sortie du rectificateur, on recueille un mélange de méthanol/EG/DMT qui est purifié par distillation fractionnée. Les produits de réaction sont EG et DM, monomères d'origine

du PET [31]. Les monomères recueillis peuvent être utilisés pour de nouvelles synthèses de PET. Le méthanol est le réactif permettant la dépolymérisation du PET. Les déchets du procédé sont constitués des impuretés contenues dans les déchets en PET. Le méthanol est récupéré en fin de procédé, après la distillation, et peut être recyclé dans le procédé [31].

- l'hydrolyse:

Le PET est placé dans un réacteur avec une solution aqueuse de soude, et un agent de transfert de phase (ATP) : ce dernier permet aux ions hydroxydes (apportés par la soude) présents initialement dans la phase aqueuse, "d'atteindre" la phase organique représentée par le polymère. Ces ions hydroxydes peuvent ainsi catalyser la réaction d'hydrolyse. Le traitement de chacun des matériaux est effectué dans des conditions particulières le mélange PET / solution aqueuse de soude / ATP est agité sous pression atmosphérique à 80°C. Pour certains ATP, on constate que tout le PET est dépolymérisé après 1h30 (une expérience de "contrôle" est réalisée en l'absence d'ATP : après 4 h, seuls 42% du PET sont dépolymérisés). Après traitement, on isole l'acide téréphtalique avec un rendement de 93%. Il peut être utilisé dans de nouvelles synthèses de PET [32].

- la glycolyse:

Elle est réalisée dans des conditions plus « douces » que la méthanolyse ou l'hydrolyse: L'investissement pour la mise en place d'unités industrielles est donc plus faible. Les procédés de glycolyse sont toutefois moins efficaces que les procédés de méthanolyse et d'hydrolyse pour le traitement de déchets colorés et mélangés. Dans la glycolyse, Les granules propres de PET post-consommation sont chimiquement mélangés au glycol d'éthylène sous l'effet de la chaleur et de la pression. Les produits de réaction sont le plus souvent des oligomères : ceux-ci peuvent être utilisés pour préparer à nouveau du PET [32].

Deux principaux gisements sont concernés par les procédés de recyclage chimique du PET : les emballages alimentaires (en particulier les bouteilles) et les films (photographie, radiologie,...). Les débouchés des produits de méthanolyse et d'hydrolyse sont respectivement le (DMT) et l'acide téréphtalique (TPA). Ils sont réutilisés pour la production de PET suivant l'une des deux voies de synthèse (voie au DMT et voie du TPA). Les oligomères produits par glycolyse peuvent être utilisés dans ces deux voies, pour la fabrication de PET [31].

Le recyclage en « circuit fermé » des bouteilles de PET (bouteilles recyclées en bouteilles) est l'application qui suscite la plus grande effervescence dans le domaine du recyclage chimique. Cette activité a été motivée en partie au début des années 1990 par une annonce de COCA-COLA, qui souhaitait incorporer une certaine quantité de plastiques recyclés dans ses bouteilles. Le PET recyclé doit alors être compatible avec un contact alimentaire [32].

4- Le recyclage SUPERCYCLE :

C'est un autre procédé de recyclage du PET, basé sur l'utilisation des résines NUCYCLE et SUPERCYCLE. Ces deux résines sont des résines de PET recyclées, faites à partir de bouteilles de boisson usagées et ayant les mêmes propriétés physiques et mécaniques que la résine de PET vierge. Contrairement à la résine NUCYCLE, la SUPERCYCLE est approuvée pour les contacts alimentaires directs. Le procédé de recyclage est le suivant : déchargement des silos de stockage, élimination des paillettes et des morceaux en PVC, séchage, extrusion, filtration, granulation, cristallisation, purification avancée, dépoussiérage, mise en silos de stockage. Le produit fini est une résine recyclée SUPERCYCLE. Ce procédé de recyclage permet de fermer la boucle des emballages rigides en PET : une bouteille en devient une nouvelle. La seule contrainte de ce système de recyclage est la coloration des bouteilles. En effet, il ne peut être utilisé que pour des paillettes claires. Ainsi, toutes les bouteilles non transparentes ne peuvent être utilisées pour le recyclage SUPERCYCLE [30].

I.9. Applications du PET recyclé :

Les propriétés intrinsèques du PET en font le matériau idéal pour [33] :

- la fabrication de bouteilles de boissons.
- Bandes de cerclage, barquettes et bandes magnétiques audio et vidéo.
- Blisters (plaquettes de médicaments).
- Boîtes à œufs, bonnets, câbles, emballages de cosmétique, gants, pots et couvercles.
- Pulls, rembourrages (peluches), tapis, transparents pour rétroprojecteur, voiles de bateaux.

II. TRAVAUX DE RECHERCHES

II.1. Procédé MITSUBISHI:

Les procédés de méthanolyse du PET sont en général limités par la faible solubilité de la résine dans la phase supercritique. Pour contourner cet obstacle, MITSUBISHI propose de réintroduire une partie des produits de la réaction (en particulier le DMT) afin de faciliter la dissolution de la résine. Cela permettrait d'obtenir quasiment une phase homogène à l'intérieur du réacteur, et d'abaisser le temps de réaction de 30 à 10 minutes. Celle-ci est effectuée à 300°C sous 10 MPa, en présence d'un catalyseur (acétate de zinc). Les différents produits de la réaction (EG et DMT) sont séparés et condensés, et peuvent être purifiés. Le DMT est destiné à être recyclé pour la fabrication de PET [34].

II.2. Procédé d'hydrolyse/glycolyse du PET:

Les déchets de PET sont introduits dans une extrudeuse. Au cours de cette opération, conduite à 285°C, l'humidité provoque une hydrolyse partielle du PET. Le mélange est ensuite dirigé vers un réacteur dont la température est maintenue à 288°C, et la pression est de 1 mbar. Ce réacteur est simultanément alimenté par de l'éthylène glycol, qui réalise la transestérification du mélange d'hydrolyse. Cette réaction provoque la formation d'oligomères du PET de degré de polymérisation compris entre 15 et 35 motifs monomères.

Les oligomères obtenus peuvent être utilisés tels quels pour la préparation d'articles plastiques : leurs applications dépendent de leur degré de polymérisation.

En fin de réaction, les conditions peuvent être contrôlées pour provoquer in situ la polymérisation des oligomères en polymère contenant 150 à 200 motifs monomères. Ces polymères peuvent être utilisés dans la fabrication de bouteilles [35].

II.3. Recherche d'un procédé en continu permettant d'augmenter la viscosité du PET recyclé, par réactions de couplage:

Cette étude, consiste à modifier chimiquement le PET régénéré au cours de l'étape d'extrusion, en introduisant le diisocyanate. Cette voie conduit à de bons résultats car elle permet de rehausser la viscosité intrinsèque du PET régénéré de 0.50 à 0.78 dl/g. toutefois, pour éviter que l'industriel manipule le diisocyanate sous la forme de monomère, Les essais réalisés à la société CEREMAP [35], ont montré qu'il est possible de préparer un additif de viscosité intrinsèque élevée (1.10 à 1.70 dl/g) à partir de PET vierge et de 1,6-hexaméthylène diisocyanate (HMDI) en utilisant des procédés industriels de transformation comme par exemple l'extrusion. Cet additif est introduit ensuite dans du PET régénéré de viscosité

intrinsèque faible, permet de rehausser sa viscosité intrinsèque et donc sa masse viscosimétrique. En effet, la viscosité intrinsèque passe de 0.50 dl/g à 0.68dl/g quand 20% en masse d'additif sont introduite. Ces résultats sont très intéressants car la société LPR [35] souhaitait atteindre des valeurs de viscosité intrinsèque comprises entre 0.64 et 0.70 dl/g pour étendre la gamme des applications du PET régénéré. Des essais réalisés en conditions industrielles dans la société LPR ont ensuite confirmé les résultats obtenus au CEREMAP. En effet, une nette augmentation de la viscosité intrinsèque de 0.47 dl/g à 0.57 dl/g est observée quand ils ont introduit 13% en masse d'additif de viscosité intrinsèque égale à 1.30 dl/g. En recommandation, ils ont suggérés d'optimiser certains paramètres, notamment la concentration en HMDI, le débit de l'extrudeuse en augmentant par exemple la vitesse de rotation des vis ou le mode d'introduction de l'allongeur de chaîne (HMDI). Cela pourrait permettre d'obtenir un additif de viscosité très élevée (> 1.30 dl/g) et donc d'introduire des quantités plus faibles d'additif (maximum 15% en masse) dans le PET régénéré. Il pourrait être également intéressant d'un point de vue économique de remplacer le PET vierge par un PET régénéré de viscosité intrinsèque comprise entre 0.60 – 0.80 dl/g en vue d'obtenir un additif de viscosité intrinsèque élevée[36].

II.4. Travaux de Zimmermann et al. :

Zimmermann et al. ont démontré que la chute de la viscosité était directement liée à la quantité de groupements carboxyliques, eux même liés à la dégradation. Ainsi, il est important, avant la mise en œuvre du polymère, de le sécher fortement (vers 150°C pendant plusieurs heures). Durant la mise en œuvre, des précautions peuvent être prises pour limiter cette dégradation comme la réduction du temps de séjour à l'état fondu et l'utilisation d'une atmosphère modifiée pour éviter toute oxydation [37].

II.5. Travaux de C. Sammon et al. :

Des mince films de PET ont été traités dans de l'eau pure et dans une solution de 1% de KOH. Les changements dans la morphologie sont suivis par IR. La dégradation a été suivie en utilisant les bandes d'intensité ν (OH) de l'alcool et de l'acide. Des changements dramatiques dans la bande d'intensité de ν (C-H) ont été notés comme une fonction de dégradation pour les deux échantillons traités. Cela a été interprété comme résultat d'un changement dans l'environnement du méthyle du groupement aliphatique et le fort enchaînement par la liaison de l'hydrogène, dû à une augmentation dans les nombres hydrophilique des groupements de fin de chaînes. Une différence dans la forme des bandes:

$\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{C}=\text{O})$ a été notée entre les deux systèmes qui suggèrent les différents espèces de l'hydrogène lié. La nature auto catalytique de l'hydrolyse dans de l'eau pure est confirmée et l'évidence de l'effet dit 'Chemicrystallisation' avec l'augmentation de la cristallinité avec la dégradation, a été observé. La nature mince des films a permis une perspicacité spectroscopique dans la morphologie des films dégradés comme une fonction du temps de traitement [38].

II.6. Travaux de L. Incarnato et al. :

Dans ce travail le pyromellitic dianhydride (PMDA) a été utilisé comme un extenseur de chaîne pour augmenter le poids moléculaire du PET issu des déchets industriels (fibres) ayant une faible viscosité intrinsèque (0.48 dl/g). La réaction a été réalisée en une seule étape à travers une extrusion réactive. Différents pourcentages d'extenseur de chaîne ont été utilisés pour étudier l'effet du PMDA sur la structure moléculaire du PET (poids moléculaire moyen, distribution du poids moléculaire, ramifications). Des études de caractérisations rhéologiques et thermiques ont été effectuées sur les échantillons du PET traité.

L'augmentation en particulier dans la viscosité dynamique à basses fréquences et le haut comportement au cisaillement observés dans les échantillons: PET/PMDA correspond à l'élargissement de la distribution du poids moléculaires (M_w/M_n) et au long branchement de la chaîne. Ces changements structuraux sont aussi responsables de la diminution de la température de fusion de la partie cristalline (T_{mc}) et de l'enthalpie de cristallisation (ΔH_{mc}), ils sont également responsables de l'augmentation de la température de recristallisation (T_{cc}) et cela avec l'augmentation de la concentration du PMDA.

L'étude a aussi été effectuée au niveau de la bouteille en PET (0.74 dl/g) pour but de comparaison. Les résultats ont montrés qu'avec un taux de PMDA compris entre 0.50 et 0.75%, la réaction d'extension de la chaîne conduit a une augmentation de la masse moléculaire moyenne, un élargissement de la distribution du poids moléculaire et a un phénomène de ramifications, qui modifient les déchets du PET pour donner un polymère recyclé convenable pour le soufflage des films et les processus de moulages [39].

III. Partie Expérimentale

III.1. Matières Utilisées:

III.1.1. PET :

La matière utilisée dans cette étude est la bouteille d'eau minérale " IFRI" qui est fabriquée à partir du PET. En effet ces bouteilles ont été sélectivement récoltés dans plusieurs points, puis soigneusement nettoyés avec de l'eau chaude puis débarrasser du papier et des partie supérieures et inférieures de la bouteille ainsi que la partie contenant l'adhésif (zone de marquage).

III.1.2. Additifs (Extenseurs de chaîne):

1- **le caprolactame** : Sa formule générale est :

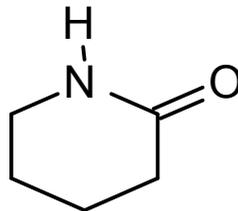


Figure III.1: Formule générale du Caprolactame [40].

- Propriétés physiques :

Le caprolactame se présente sous forme de solide cristallin blanc, il possède une odeur désagréable. Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- Point d'ébullition : 267°C.
- Point de fusion : 70°C.
- Masse volumique : 1.02 g/ml à 20°C.

- Utilisation :

Le caprolactame est utilisé pour la fabrication des polymères.

2- **L'Anhydride trimellitique** : Sa formule générale est :

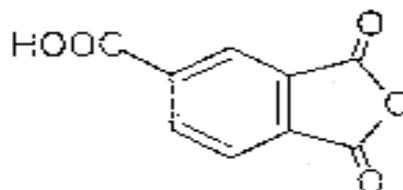


Figure III.2: Formule générale de L'Anhydride trimellitique [40].

- **Appellation** :

- 1,2-Anhydride de l'acide benzène-1, 2,4-tricarboxylique.
- Acide 1,3-dihydro-1,3-dioxo-5-isobenzofuranocarboxylique

- **Propriétés physiques** :

L'anhydride trimellitique se présente sous forme d'écailles blanches. Il est soluble à 25°C dans l'acétone, la cyclohexanone, l'acétate d'éthyle et le *N, N*-diméthyl-formamide. Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- Point d'ébullition : 390°C à la pression atmosphérique.
- Point de fusion : 163°- 169°C
- Masse volumique : 1.54 g/ml à 20°C

- **Utilisation** :

L'anhydride trimellitique est principalement utilisé pour la fabrication des plastifiants du polychlorure de vinyle (trimellitates), de résines pour peinture ou revêtement divers, colles et comme durcisseur de résines époxydiques. Il est également utilisé comme intermédiaire de synthèse de produits phytopharmaceutique, de produits pharmaceutiques et de colorants.

- **Propriétés chimiques** :

L'anhydride trimellitique s'hydrolyse lentement au contact de l'eau en donnant de l'acide trimellitique. Il réagit avec les alcools avec formation d'esters. Avec l'ammoniaque, se forment des amides, imides, amides-imides [40].

III.2. Matériels utilisés:

III.2.1. Extrudeuse :

Cet appareil sur lequel les échantillons de différents cycles ont été préparés est de marque Controlab, c'est une extrudeuse mono vis universelle avec un diamètre de la vis égale à 25 mm et un rapport $L/D = 20$.

Les conditions de travail sont :

- Température de la 1^{ère} et 2^{ème} zone est 245°C

- Température de la 3^{ème} zone est 255°C
- Température de la filière est 260°C
- Vitesse de rotation de la vis est 65± 0.5 tr/min
- Temps de résidence variant de 48 à 55 ± 5 sec

Tous les échantillons ont été précédés d'un étuvage à 100°C pendant 24 heures. Il est à noter que les échantillons sont tout de suite mis dans une boîte hermétique afin d'éviter la réabsorption d'humidité une fois sortie de l'étuve.

III.2.2. Fluidimètre :

Cet appareil a été utilisé afin de mesurer l'indice de fluidité des différents échantillons. Ses caractéristiques sont les suivantes :

- Marque: Controlab, Model 5.
- La filière utilisée: une filière standard de longueur 8 mm et de $\Phi_{\text{int}} = 2.09$ mm.
- Le Poids utilisé : 1.2 kg. La température de l'essai est 254 ± 1°C.
- l'essai a été réalisé selon la norme ASTM D 1238.

III.2.3. Presse hydraulique manuelle universelle:

C'est une presse de marque Controlab, les conditions de travail sont :

- Température des plateaux : 255° ± 5°C
- Pression ≈ 100 kg/cm² .

III.2.4. Appareil de détermination de la température Vicat :

Cet essai a été réalisé selon la norme ASTM D 1525-65 T.

III.2.5. Infrarouge à transformée de Fourière (F.T.I.R) :

- Marque : PerkinElmer (SPECTRUM 1000).

III.2.6. DSC :

- Marque : T.A instrument.
- Vitesse de chauffe et de refroidissement : 20°C/min.
- Masse des échantillons : ≈ 10mg
- L'essai a été réalisé dans une atmosphère d'azote.

III.3. Méthodologie:

III.3.1. Perte en poids :

Pour quantifier le taux d'humidité du PET broyé (0 cycle) et le PET recyclé, une balance analytique de précision 0.0001g et une étuve simple (50°C – 250°C) ± 5°C, ont été utilisées afin de réaliser ce test. L'échantillon est pesé puis mis dans l'étuve à différentes températures (100° et 120°C) et à différents temps (1, 2, 4, 6, 24 h). Le taux de perte est calculé selon la formule suivante :

$$\% = [(m_0 - m_f) / m_0] \times 100$$

Où : m_0 est la masse initiale et m_f est la masse finale.

III.3.2. Réabsorption d'humidité :

L'échantillon est pesé, puis mis dans l'étuve à différentes températures (100° et 120°C) et à différents temps (1, 2, 4, 6, 24 h) puis rapidement déposé à l'intérieur de la balance pour pouvoir suivre son taux de réabsorption en fonction du temps. Ce taux est calculé selon la formule suivante :

$$\% = [(m_f - m'_f) / m_f] \times 100$$

Où : m_f est la masse finale et m'_f est la masse de l'échantillon à un temps donné.

III.3.3. Indice de fluidité :

1- Effet de l'humidité :

Il est connu dans la théorie que l'humidité a une grande influence sur le résultat de l'indice de fluidité, car les extrudats peuvent contenir des bulles d'air et par conséquent fausser les résultats, mais dans le présent travail, l'humidité outre l'influence sur le résultat, peut causer la dégradation du PET comme il a été vu dans la partie théorique. Pour cela, ce paramètre a été pris en considération pendant la mesurant de l'indice de fluidité, car la température et le temps d'étuvage ainsi que le temps d'exposition à l'air ont été mis en évidence.

2- Effet de cycle et du traitement:

Dans la préparation des différents cycles par extrusion, l'indice de fluidité a été utilisé pour étudier l'influence des paramètres tel que : l'étuvage, la trompe, l'utilisation directe sans

étuvage et sans trompe, et la combinaison des deux paramètres en même temps. C'est-à-dire qu'il y a eu des échantillons qui ont été étuvés avant l'extrusion et d'autres non, il y a des échantillons qui ont été trompés à la sortie de la filière de l'extrudeuse et d'autres non, et il y a d'autres qui ont subi les deux traitements en même temps.

3- Effet de l'incorporation des extenseurs de chaîne :

Le mélange PET broyé/extenseur de chaîne a été préparé de la manière suivante : l'extenseur est pesé puis mis dans une boîte hermétique, le PET broyé étant étuvé est très vite sortie de l'étuve est mis dans une boîte hermétique avec l'extenseur afin de minimiser la réabsorption de l'humidité, bien mélangé pendant quelques secondes, puis versé dans la trémie de l'extrudeuse. Il est à noter que tous les échantillons préparés avec le caprolactame ou l'anhydride trimellitique ont été trompés dans l'eau à la sortie de l'extrudeuse afin de minimiser la dégradation du PET.

Les concentrations utilisées sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau III.1: Concentrations des extenseurs utilisés

Concentration de l'extenseur en % (en poids)	
Caprolactame	Anhydride trimellitique
0.01	0.01
0.02	0.02
0.05	0.03
0.15	0.05
0.2	0.10
0.25	0.20
0.5	0.50
1	1
1.5	1.5

III.3.4. Température de ramollissement Vicat :

La température vicat ou le dixième de température vicat est définie comme étant la T à laquelle une aiguille (circulaire ou carré) de 1mm^2 s'enfonce de 1mm ou $1/10^{\text{ème}}$ de mm

dans une éprouvette sous charge donnée est soumise à une élévation de T de 50°C/h. Les deux températures sont déterminées avec le même appareillage. Chaque mesure donne une indication de la T maximale d'utilisation du matériau soumis à une charge ponctuelle à température élevée. Le dixième de température vicat est une mesure du début de fléchissement sous charge, alors que la température vicat est une mesure de déformation plus importante.

La différence entre ces deux mesures donne une bonne indication de la gamme de fléchissement du matériau. Pour des polymères particulièrement cristallins, un accroissement de la cristallinité va de pair avec une élévation de la température vicat et avec une gamme de fléchissement plus réduite [41].

Les échantillons ont été préparés par compression sur presse manuelle et ont subi un refroidissement brusque par trempé dans de l'eau à température ambiante. Il est à noter que certains échantillons obtenus ont été totalement transparents, d'autres semi opaques et d'autres complètement opaques et se cassent à chaque démoulage.

III.3.5. Infrarouge à transformée de Fouriée :

Les films destinés pour ce test ont été préparés par compression sur presse manuelle et ont été trempés dans de l'eau afin d'éviter la cristallisation.

IV. Résultats et Discussions

IV.1. L'effet de l'humidité :

IV.1.1. Perte en poids :

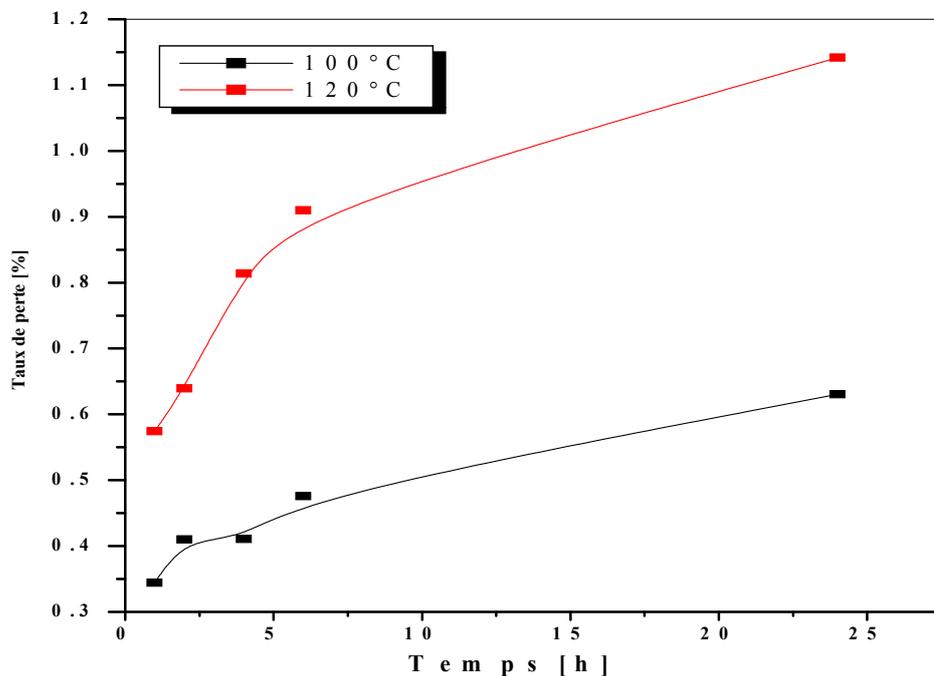


Figure IV .1 : V a r i a t i o n d u t a u x d e p e r t e e n f o n c t i o n d u t e m p s d ' é t u v a g e p o u r l e P E T b r o y é

D'après le tracé des courbes, figure IV.1, il a été observé que la perte en poids pour le PET broyé, augmente avec le temps et la température d'étuvage, les résultats montrent également que deux heures d'étuvage à 120°C suffisent pour obtenir un taux de perte égale à 0.6395%, alors qu'il faut 24h d'étuvage à 100°C pour atteindre le même résultat.

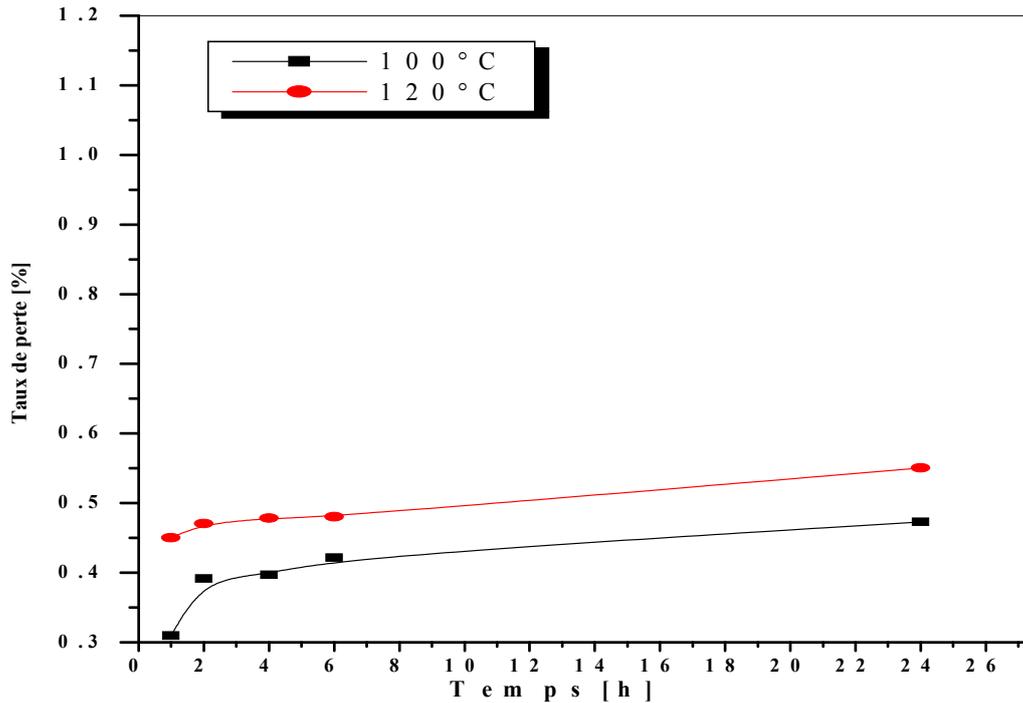


Figure IV.2 : Variation du taux de perte en fonction du temps d'étuvage pour le PET 1^{er} cycle

Selon la figure IV.2, il a été remarqué premièrement que les courbes de la perte en poids pour le PET 1^{er} cycle évoluent presque de la même manière que celles du PET broyé, car il a été constaté qu'il faut toujours seulement 2 heures d'étuvage à 120°C pour atteindre le même taux pendant 24 heures à 100°C, deuxièmement il a été remarqué que l'écart entre les taux de perte pour les deux températures pour le PET broyé est plus important que celui des deux températures pour le PET 1^{er} cycle. La troisième remarque est que la perte maximale pour le PET 1^{er} cycle pendant 24 h d'étuvage est beaucoup moins importante que celle du PET broyé surtout à 120°C. Ceci est dû à la surface spécifique du PET broyé qui est plus importante que celle du PET 1^{er} cycle, car le broyé se présente sous forme de paillettes, alors que le 1^{er} cycle se présente sous forme de granulés.

IV.1.2. Réabsorption d'humidité :

Tableau IV.1: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET broyé étuvé à 100°C à différents temps.

Taux de Perte [%]	0.3443	0.4101	0.4108	0.4758	0.6306
t étuvage [h]	1	2	4	6	24
t réabsorption [s]					
10	0.0691	0.0686	0.2038	0.1366	0.0906
20	0.1382	0.2059	0.2728	0.2049	0.1813
30	0.2073	0.2059	0.3411	0.2732	0.2719
60	0.2073	0.2059	0.3411	0.3415	0.3626
90	0.2764	0.2306	0.3411	0.3415	0.4079
300	0.3455*	0.2745	0.4093*	0.4098	0.4986
600		0.3432		0.4098	0.4986
1200		0.3432		0.4098	0.5443
1800		0.4118*		0.4781*	0.6334*

Explication du Tableau :

- la 1^{ère} ligne illustre le taux d'humidité perdu.
- la 2^{ème} ligne illustre le temps d'étuvage.
- les autres lignes illustrent le taux de réabsorption d'humidité en fonction du temps d'étuvage
- le signe (*) signifie que l'échantillon a réabsorbé toute l'humidité qu'il a perdue durant son étuvage.

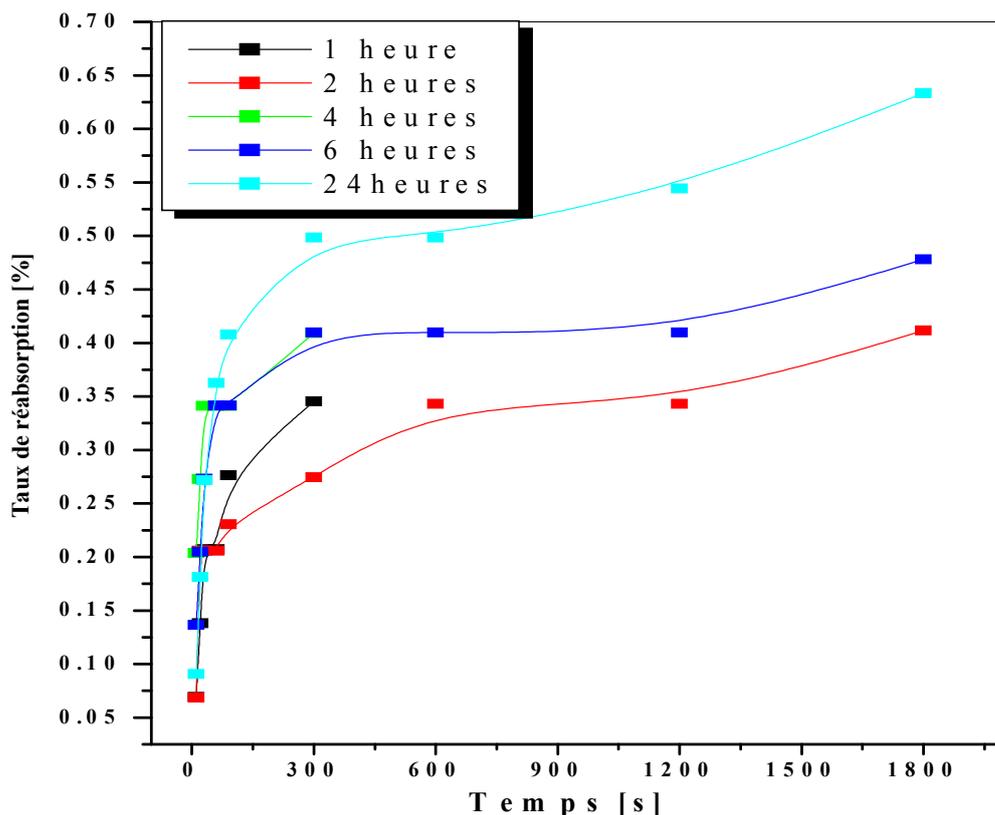


Figure IV.3 : Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET broyé étuvé à 100 °C

D'après la figure IV.3 et le tableau 1, il a été remarqué que le taux de réabsorption d'humidité augmente avec le temps d'exposition et le temps d'étuvage. Les échantillons étuvés pendant 1h et 4 h reprennent toute l'humidité qu'ils ont perdue durant leur étuvage dans les 5 premières minutes, tandis que les échantillons étuvés pendant 2h, 6h et 24 h mettent 30 minutes pour reprendre toute l'humidité qu'ils ont perdue pendant l'étuvage. Il a été remarqué également que l'échantillon étuvé pendant 24h réabsorbe dès sa sortie de l'étuve plus de 43 % d'humidité dans les 30 premières secondes.

**Tableau IV.2 : Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET
broyé étuvé à 120°C à différents temps.**

Taux de Perte [%]	0.5743	0.6395	0.8138	0.9100	1.1418
$t_{\text{étuvage}}$ [h]	1	2	4	6	24
$t_{\text{réabsorption}}$ [s]					
10	0.1284	0.1755	0.2188	0.2694	0.3133
20	0.1925	0.2926	0.4376	0.6483	0.7108
30	0.2567	0.3508	0.4923	0.6483	0.7552
60	0.3105	0.4096	0.5470	0.6483	0.7996
90	0.3209	0.4683	0.5470	0.6483	0.8441
300	0.3851	0.4683	0.5470	0.6483	0.8885
600	0.4493	0.4683	0.6017	0.7023	0.9329
1200	0.4493	0.5266	0.6017	0.7023	0.9329
1800	0.4493	0.5814	0.6564	0.7563	0.9773
2400	0.5135*	0.6436*	0.7659	0.8104	1.0218
3600			0.8206*	0.9184*	1.0662*

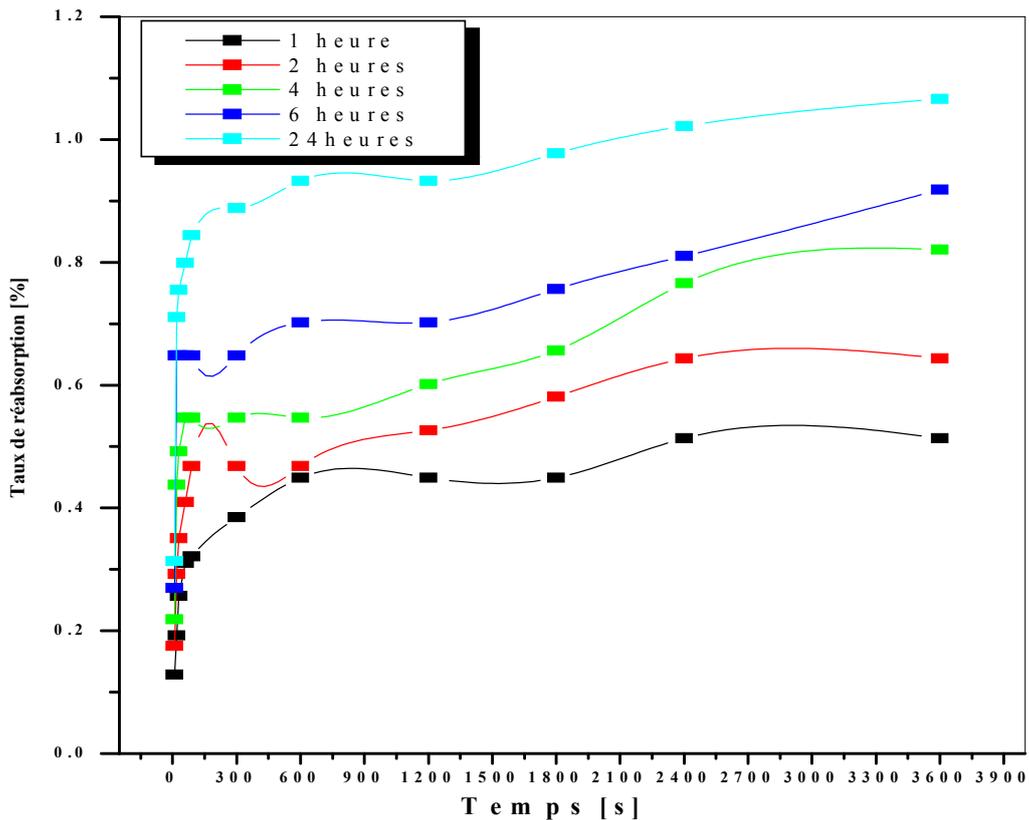


Figure IV.4 : Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET broyé étuvé à 120°C

Pour les échantillons étuvés à 120°C et d'après le tableau IV.2 et la figure IV.4, il a été remarqué que le taux de réabsorption augmente avec le temps d'exposition et le temps d'étuvage c'est-à-dire que plus le temps d'étuvage est grand plus la réabsorption est grande, les échantillons donc réabsorbent plus d'humidité, mais avec une vitesse plus importante, par exemple l'échantillon étuvé pendant 24 h réabsorbe plus de 66 % d'humidité qu'il a perdue dans les 30 premières secondes alors qu'elle ne dépasse pas les 43 % pour l'échantillon étuvé à 100°C.

Tableau IV.3: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET 1^{er} cycle étuvé à 100°C à différents temps.

Taux de Perte [%]	0.3093	0.3913	0.3969	0.4213	0.4729
$t_{\text{étuvage}}$ [h]	1	2	4	6	24
$t_{\text{réabsorption}}$ [s]					
10	0.0221	0.0736	0.0919	0.0940	0.0826
20	0.0221	0.0982	0.0919	0.0940	0.1033
30	0.0445	0.0982	0.1226	0.0940	0.1033
60	0.0665	0.1227	0.1226	0.1410	0.1239
90	0.0886	0.1473	0.1532	0.1880	0.1239
300	0.1108	0.1719	0.1532	0.1880	0.1652
600	0.1108	0.1964	0.1839	0.1880	0.1859
1200	0.1330	0.2210	0.2452	0.2350	0.2066
1800	0.1330	0.2455	0.2452	0.2350	0.2272
2400	0.1330	0.2701	0.2452	0.2350	0.2479
3600	0.1330	0.2701	0.2452	0.2350	0.2685
4200	0.1330	0.2701	0.2452	0.2350	0.2685
5400	0.1330	0.2946	0.2452	0.2820	0.2685

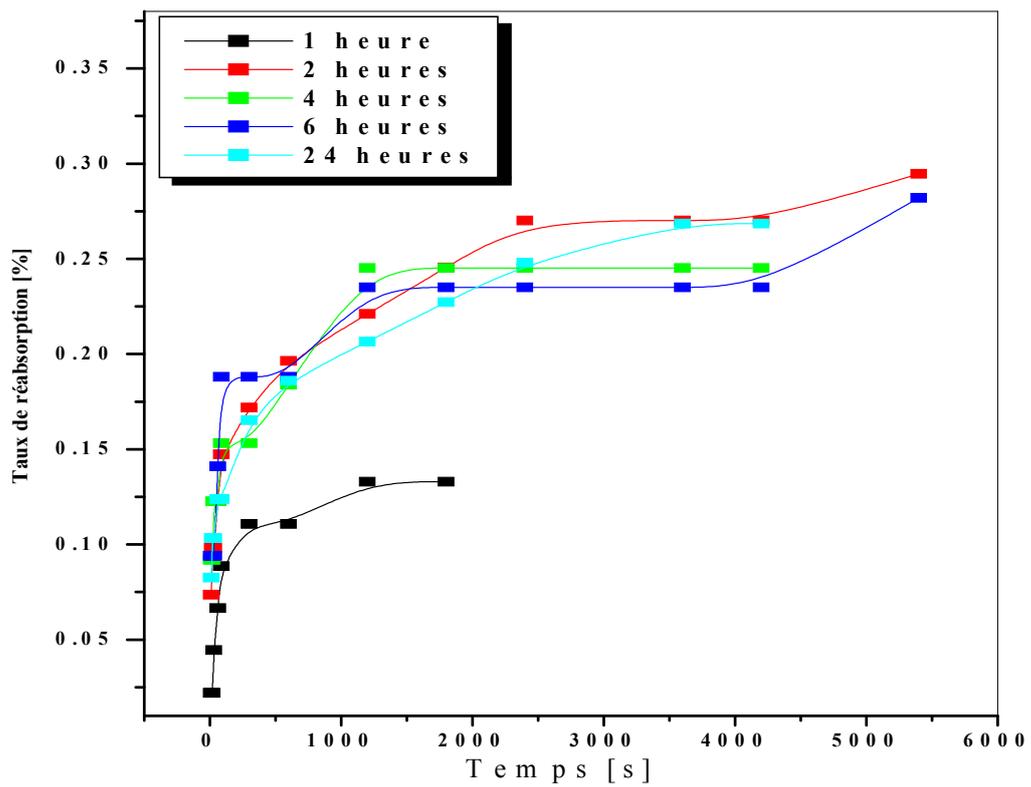


Figure IV .5: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET 1^{er} cycle étuvé à 100°C

Tableau IV.4: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET 1^{er} cycle étuvé à 120°C à différents temps.

Taux de Perte [%]	0.4499	0.4705	0.4784	0.4802	0.5504
t étuvage [h]	1	2	4	6	24
t réabsorption [s]					
10	0.0410	0.0429	0.0686	0.0699	0.1107
20	0.0821	0.1299	0.1030	0.1024	0.1476
30	0.1232	0.1718	0.1313	0.1723	0.2583
60	0.1643	0.2148	0.2060	0.2412	0.2952
90	0.1643	0.2148	0.2403	0.2575	0.2952
300	0.2054	0.2578	0.2747	0.3447	0.3321
600	0.2465	0.2578	0.3090	0.3447	0.3321
1200	0.2465	0.3008	0.3434	0.3791	0.3690
1800	0.2875	0.3437	0.3777	0.4136	0.4059
2400	0.3286	0.3867	0.4120	0.4481	0.4059
3600	0.3697	0.4297	0.4464	0.4481	0.4428
4200	0.4108	0.4297	0.4464	0.4821*	0.5166
5400	0.4519*	0.4297	0.4464		0.5904*

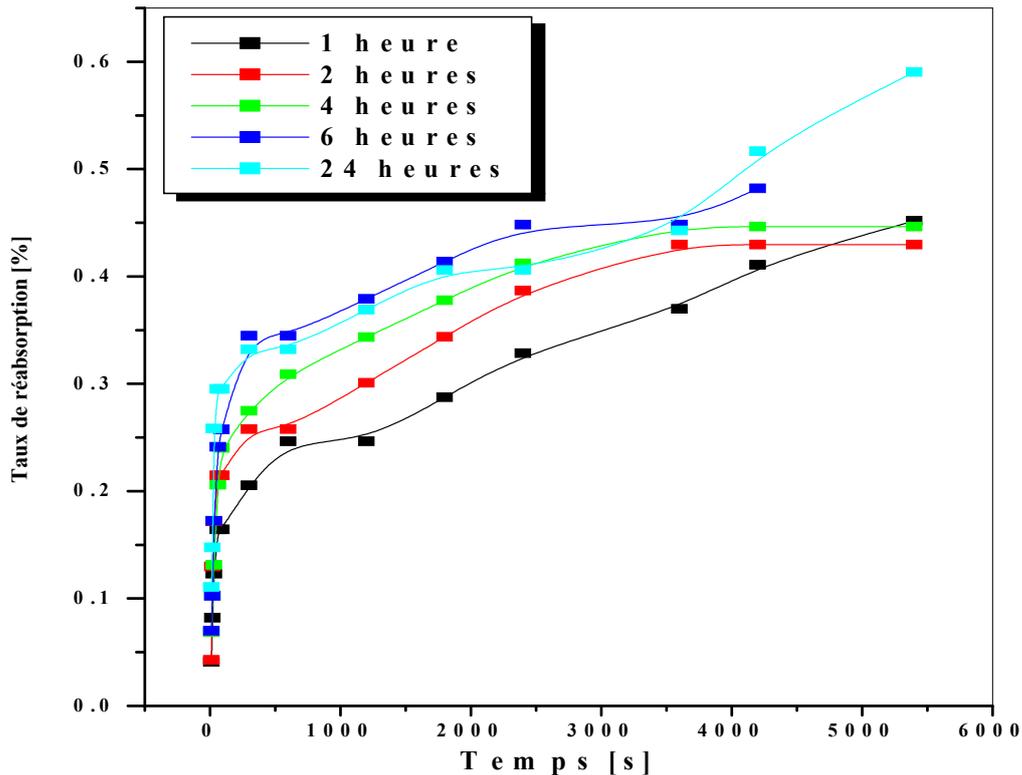


Figure IV.6: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET 1^{er} cycle étuvé à 120°C

D'après les résultats des tableaux IV.3, IV.4 et les figures IV.5, IV.6, il a été remarqué :

- Comme pour le cas du PET broyé, le PET 1^{er} cycle à un taux de réabsorption qui augmente avec le temps d'exposition à l'air et avec le temps d'étuvage.
- Les échantillons étuvés à 100°C ne reprennent presque jamais l'humidité qu'ils ont perdue et cela quelque soit le temps d'exposition et le temps d'étuvage étudié, contrairement à ceux étuvés à 120°C qui mettent presque 1h 30 min pour reprendre l'humidité qu'ils ont perdue.
- Dans les 5 premières minutes d'exposition à l'air (température ambiante), la réabsorption représente 35 % à 40 % de l'humidité perdue pour les échantillons étuvés à 100°C, cependant elle est entre 50 % et 70 % pour ceux étuvés à 120°C.

- Effet de la température sur la vitesse de réabsorption :

Les figures suivantes IV.7 et IV.8, montrent clairement que le taux de réabsorption est plus important à 120°C qu'à 100°C et que la vitesse de réabsorption est beaucoup plus importante à 120°C qu'à 100°C surtout dans les premières secondes.

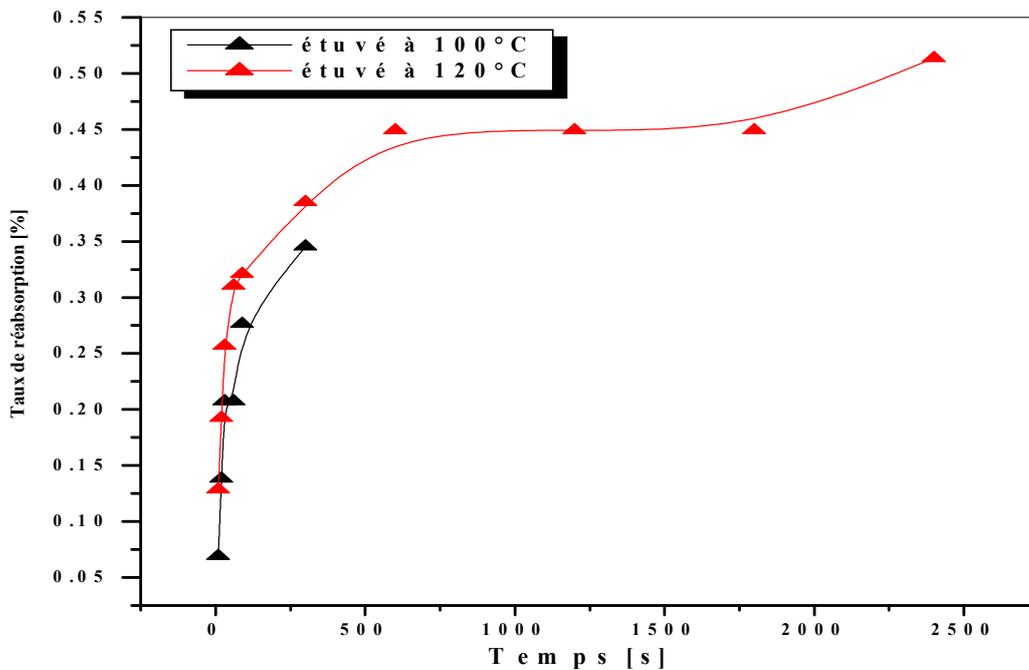


Figure IV.7 : Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET broyé étuvé pendant 1 h

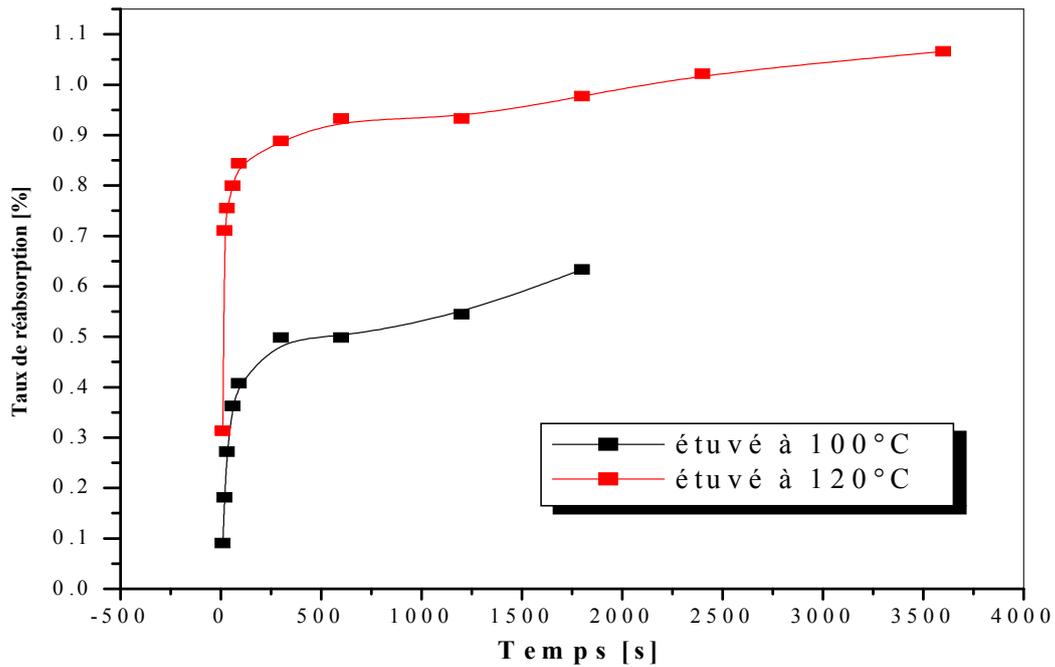


Figure IV.8: Variation du taux de réabsorption en fonction du temps pour le PET broyé étuvé pendant 24 h

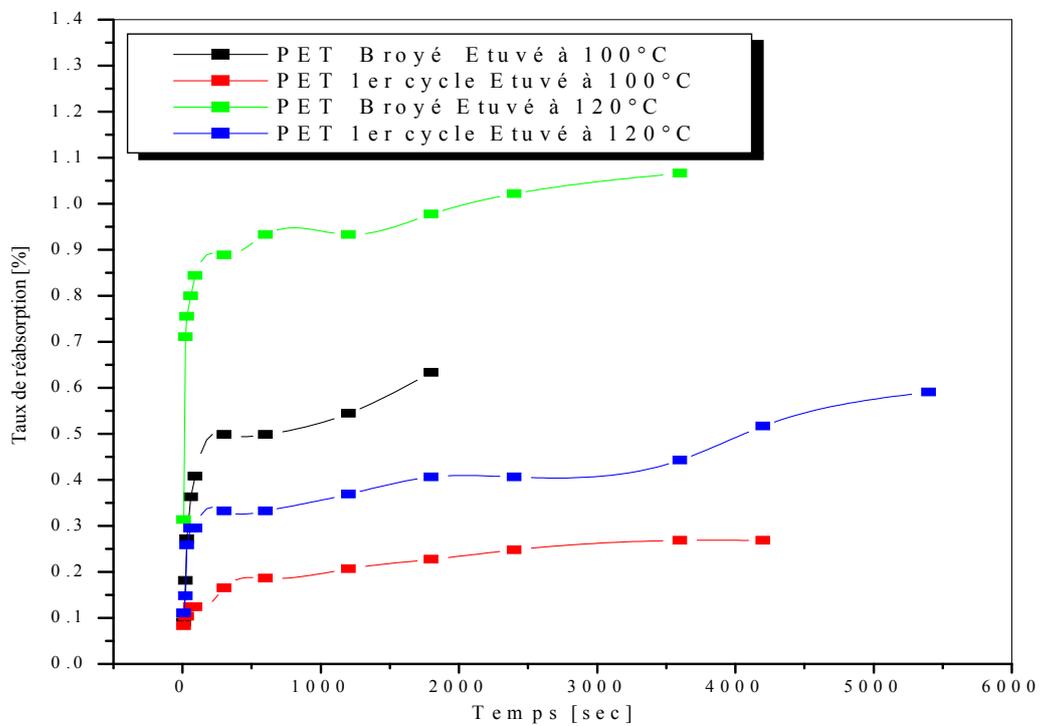


Figure IV.9: Comparaison entre le PET Broyé et le PET 1^{er} cycle étuvé pendant 24 h

La figure IV.9 montre clairement l'effet de la température sur le taux et la vitesse de réabsorption d'humidité perdue durant l'étuvage, elle montre également l'effet de la surface spécifique sur ces dernières, comme il a été expliqué précédemment, le PET broyé se présente sous forme de paillettes, alors que le PET 1^{er} cycle se présente sous forme de grains.

IV.2. Mesure de l' I.F :

IV.2.1. Effet de l'humidité :

1- Effet de l'exposition à l'air après étuvage :

**Tableau IV.5: Effet de l'humidité sur l'indice de fluidité après 24h
d'étuvage**

Temps d'exposition Echantillon	Mesuré a près 10 sec g/10min	Mesuré après 30 sec g/10min	Mesuré a près 1 min g/10min
PET broyé étuvé à 100°C	7.88	9.08	10.72
PET 1 ^{er} cycle étuvé à 100°C	10.60	11.50	12.30
PET broyé étuvé à 120°C	6.36	9.71	10.84
PET 1 ^{er} cycle étuvé à 120°C	11.43	11.60	13.04

D'après le tableau IV.5, il peut être confirmé, encore une fois, l'effet catastrophique de l'humidité. L'échantillon réabsorbe très vite l'humidité dès sa sortie de l'étuve, donc, moins il sera exposé à l'air mieux sera le résultat. Car l'indice de fluidité augmente avec le temps d'exposition à l'air. Ceci est du probablement soit à la dégradation hydrolytique du PET en présence de l'humidité, ou tout simplement à l'évaporation de cette humidité à l'intérieur du cylindre du fluidimètre jouant le rôle d'un lubrifiant d'où l'augmentation de l'indice de fluidité.

2- Effet du temps et de la température d'étuvage :

D'après les résultats de l'essai précédent, 10 secondes ont été choisies comme temps pour mesurer l'indice de fluidité de tous les échantillons qui vont suivre, car il est presque impossible de mettre moins de 10 secondes pour verser l'échantillon dans le cylindre du

fluidimètre. Les résultats de l'indice de fluidité réalisés à deux températures d'étuvage et à différents temps d'étuvage sont résumés dans les tableaux suivants :

Tableau IV.6: Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps d'étuvage pour le PET broyé.

Temps [h] \ Température d'étuvage	1	2	3	24
	g/10min	g/10min	g/10min	g/10min
100°C	7.87	7.46	7.81	7.88
120°C	7.00	5.91	7.69	6.36

Tableau IV.7 Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps d'étuvage pour le PET 1^{er} cycle.

Temps [h] \ Température d'étuvage	1	2	3	24
	g/10min	g/10min	g/10min	g/10min
100°C	23.65	19.45	17.81	10.6
120°C	21.34	16.15	14.73	11.43

D'après les résultats des tableaux IV.6 et IV.7, il a été remarqué que l'indice de fluidité diminue avec le l'augmentation du temps et la température d'étuvage et cela que ce soit pour le PET broyé ou le PET 1^{er} cycle. Il a été remarqué également que le temps d'étuvage a un effet plus important sur le 1^{er} cycle que sur le broyé, car la valeur de l'indice de fluidité diminue presque de 100 % de 1h à 24h d'étuvage et cela pour les deux températures. Il diminue de 23.65 à 10.60 g/10min pour 100°C et de 21.34 à 11.43 pour 120°C. Alors que pour le cas du PET broyé il a été remarqué que 2h d'étuvage à 100°C ou à 120°C donnent le meilleur résultat.

IV.2.2. Effet de cycle et du traitement:

Le tableau IV.8 et la figure IV.10 montrent l'influence des paramètres mis en évidence.

Tableau IV.8: Influence des paramètres de traitement sur l'indice de fluidité.

Echantillon étuvé à 100° C pendant 24 h	Indice de Fluidité g/10 min
PET broyé	7.88
PET 1 ^{er} cycle étuvé trempé	10.60
PET 1 ^{er} cycle étuvé non trempé	17.87
1 ^{er} cycle non étuvé non trempé	23.98
2 ^{ème} cycle étuvé trempé	12.43
3 ^{ème} cycle étuvé trempé	15.28

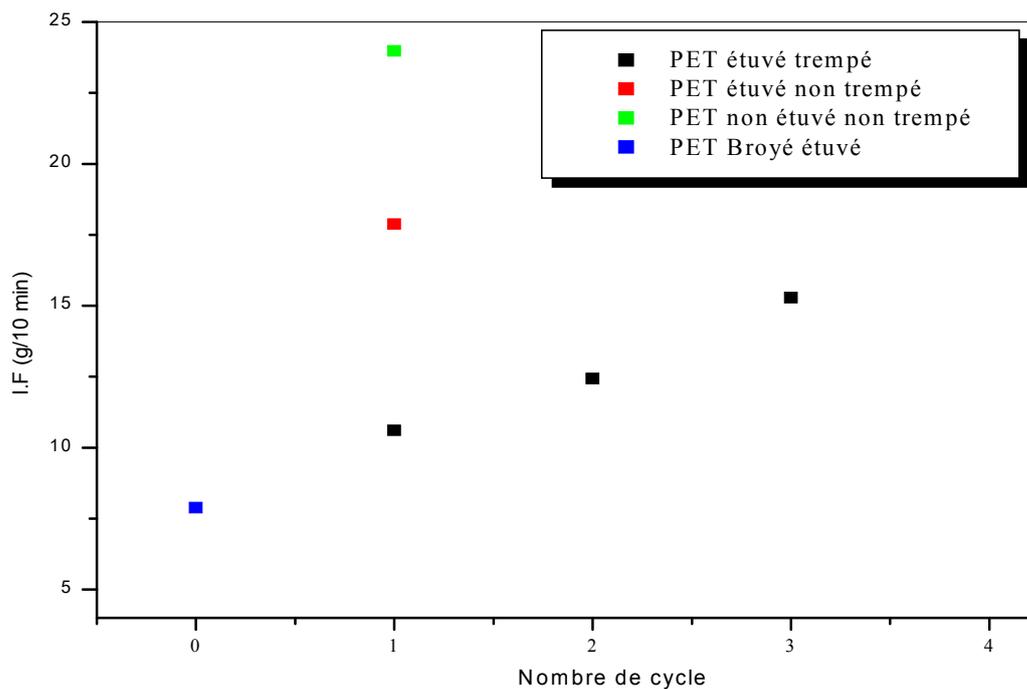


Figure IV.10 : Variation de l'indice de fluidité en fonction du traitement et du nombre de cycle

Remarque : à partir du deuxième cycle tous les échantillons sont étuvés à 100°C pendant 24 h et trempés dans l'eau à la sortie de la filière.

Il a été remarqué, d'après la figure IV.10, que l'indice de fluidité augmente avec le nombre de cycles, cela peut être attribué à la scission des chaînes du polymère lors de son extrusion, mais parallèlement à ça, il a été remarqué également que le traitement du PET avant et après extrusion est très important, car étuvé le PET et le faire tremper à la sortie de l'extrudeuse, fait gagner presque trois à quatre cycles. Le PET 3^{ème} cycle qui est étuvé et trempé a un I.F = 15.28 g/10 min, alors que le PET 1^{er} cycle étuvé non trempé a un IF = 17.87 g/10min, cette valeur dépasse de loin la valeur du 3^{ème} cycle. Ceci peut-être expliqué par le fait que la dégradation du PET continue même à la sortie de la filière et qu'en le trempant, cette dégradation est inhibée et freinée.

IV.2.3. Effet de l'incorporation des extenseurs de chaîne :

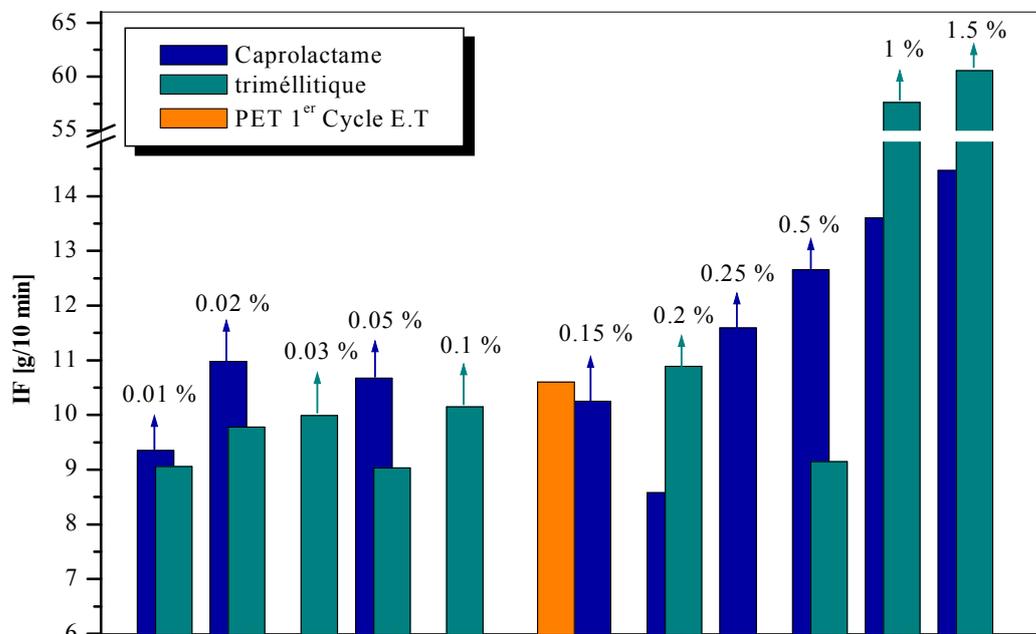


Figure IV.11: Variation de l'indice de fluidité en fonction de la concentration des extenseurs de chaîne

Remarque : le PET 1^{er} cycle E.T. est la référence.

D'après la figure IV.11 il a été remarqué que:

- Pour le cas du caprolactame, l'indice de fluidité des échantillons varie entre 9.35 et 10.89g/10min pour les petites concentrations (0.01 à 0.15 %), puis chute à 8.58 g/ 10 min pour 0.2 % et à partir de cette dernière, l'indice de fluidité augmente et atteint une valeur de 14.47 g/10min pour une concentration de 1.5 %. En comparaison avec le PET

1^{er} cycle E.T. (IF = 10.67 g/ 10 min), les concentrations de 0.01 et 0.2 % donnent les meilleurs résultats et que 0.2 % est le meilleur pourcentage et par conséquent le mélange ainsi obtenu possède la meilleure viscosité.

- Pour le cas de l'anhydride trimellétique, il a été remarqué que l'indice de fluidité reste au-dessous de la référence pour les concentrations variant de 0.01 jusqu'à 0.5 %, sauf pour 0.2 %, puis une augmentation brusque à partir de 1 % où I.F atteint 60.57g/10 min. Ceci permet de dire que l'anhydride trimellétique est efficace à de faibles concentrations (de 0.01 à 0.5 %), et qu'à partir de celles-ci, l'extenseur reste en excès et redevient un lubrifiant pour le PET d'où l'augmentation importante de l'indice de fluidité.

IV.3. Résultat du test de détermination de la température de ramollissement Vicat :

IV.3.1. Effet de cycle et du traitement :

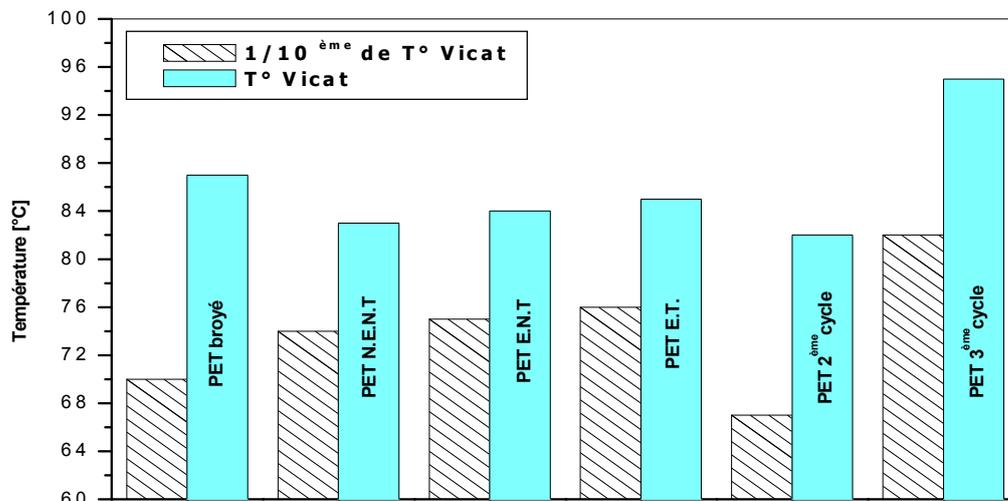


Figure IV.12: variation de la Température Vicat en fonction du traitement et du nombre de cycle

D'après la figure IV.12, il a été remarqué que la température vicat diminue avec l'augmentation du nombre de cycle, ceci est probablement dû à la scission des chaînes du PET lors de son recyclage, et elle augmente en fonction du traitement, car l'effet de l'étuvage et la trempe sur la stabilité thermique du PET a été montré précédemment. Ceci est en total accord avec les résultats de l'indice de fluidité. Sauf pour le cas du troisième cycle où il a été remarqué que la température vicat augmente significativement pour atteindre 95°C, il est à

noter que lors de la préparation des échantillons du troisième cycle, ces derniers se cristallisent rapidement et deviennent semi opaques contrairement à ceux du premier et du second cycle qui restent presque transparents. N. TORRES [44], a montré que la cristallinité peut augmenter avec la dégradation et la diminution du poids moléculaire du PET. Cette cristallinité est donc probablement derrière l'augmentation de la température vicat du 3^{ème} cycle. Les chaînes deviennent tellement petites qu'elles se cristallisent rapidement malgré que les échantillons ont été trempés dans l'eau. Donc on se basant sur ce qui a été rapporté par N. TORRES [44], la distribution de la partie cristalline devient plus large et empêche et gêne les chaînes de la phase amorphe à bouger qu'à une température plus élevée.

IV.3.2. Effet de l'incorporation des extenseurs de chaîne :

1- Caprolactame :

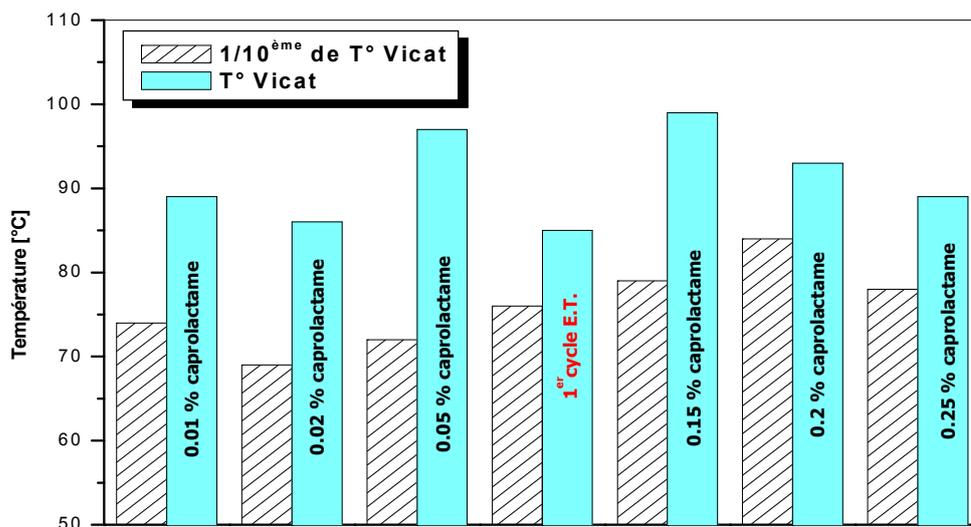


Figure IV.13: Variation de la T Vicat en fonction de la concentration du caprolactame

Remarque : La préparation des échantillons PET/extenseur de chaîne, été très difficile, la plus part des échantillons étés semi opaques ou complètement opaques.

Selon la figure IV.13, il a été remarqué que la température vicat augmente par apport au 1^{er} cycle (référence) et cela pour toutes les concentrations et passe par un maximum à 0.15 % de caprolactame.

2- Anhydride trimellitique :

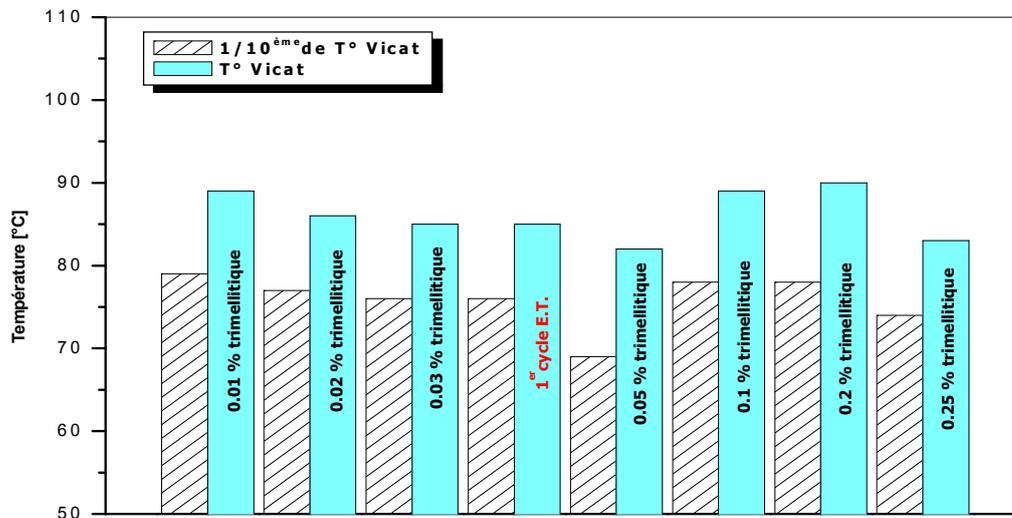


Figure IV.14: Variation de la T Vicat en fonction de la concentration de l'anhydride trimellitique

D'après la figure IV.14, il a été remarqué que l'addition du trimellitique fait augmenter aussi la température de ramollissement vicat par rapport au 1^{er} cycle sauf pour les concentrations 0.25 et 0.05 % où il y a eu une diminution surtout dans le 1/10^{ème} de T Vicat. Les plus hautes températures vicat sont obtenues à 0.01, 0.1 et 0.2 % respectivement.

Enfin, il peut être conclu : que l'addition des extenseurs de chaîne facilite la cristallisation des échantillons et par conséquent augmente la T vicat par rapport au 1^{er} cycle [39].

IV.4. Résultats de l'analyse par infrarouge (F.T.I.R) :

IV.4.1. Effet de cycle et de traitement :

Les principales bandes d'absorbance d'un polyester comme le PET sont [42]:

- Une bande d'absorbance dans la région 2800 -3000 cm^{-1} correspondant à l'allongement de la liaison C-H.
- Une bande à 1720 -1740 cm^{-1} correspondant au groupement carbonyle de la fonction ester.
- Une bande dans la région, 1050 - 1275 cm^{-1} correspondant au groupement C-O-C.
- Une bande d'absorbance à 728 cm^{-1} correspondant à la longue chaîne de CH_2 .
- Deux autre bandes près de 1380 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} respectivement relatives aux vibrations

de C - H, et à la déformation du groupement CH₂.

L'analyse par infrarouge a permis d'obtenir les spectres suivants :

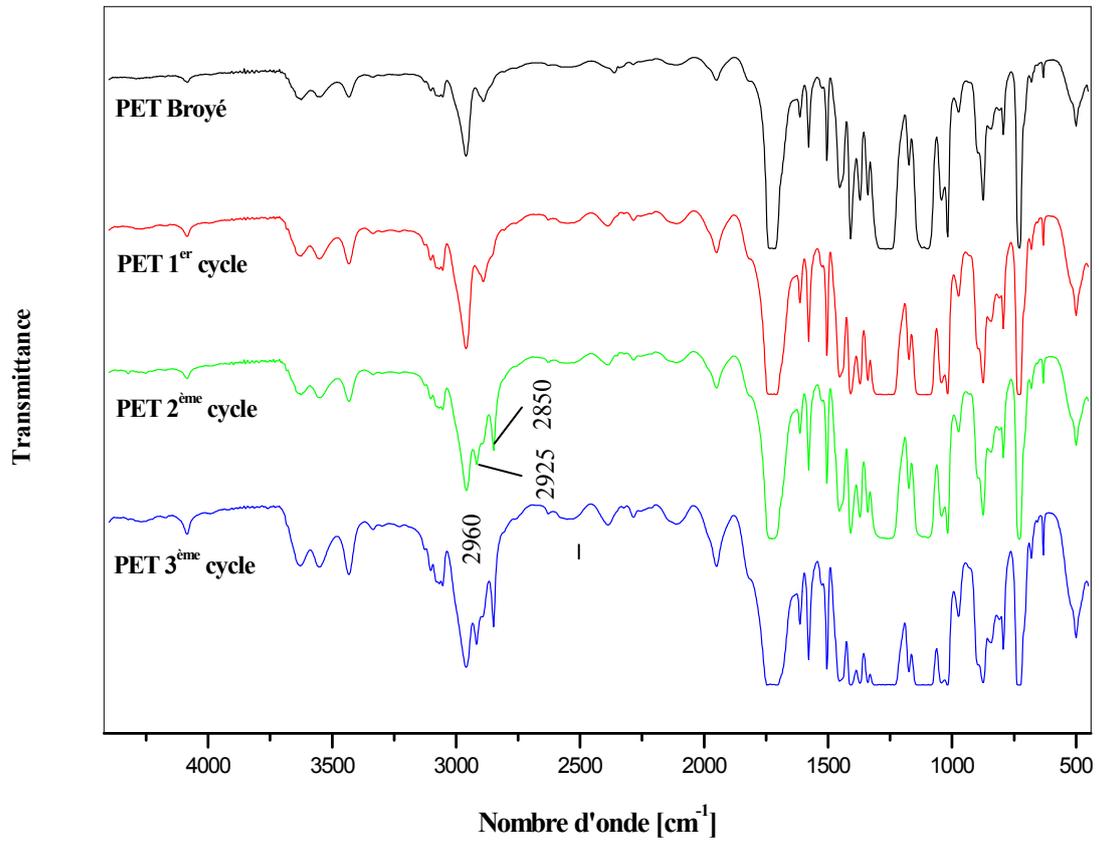


Figure IV.15: Spectres infrarouge du PET vierge et de ses différents cycles

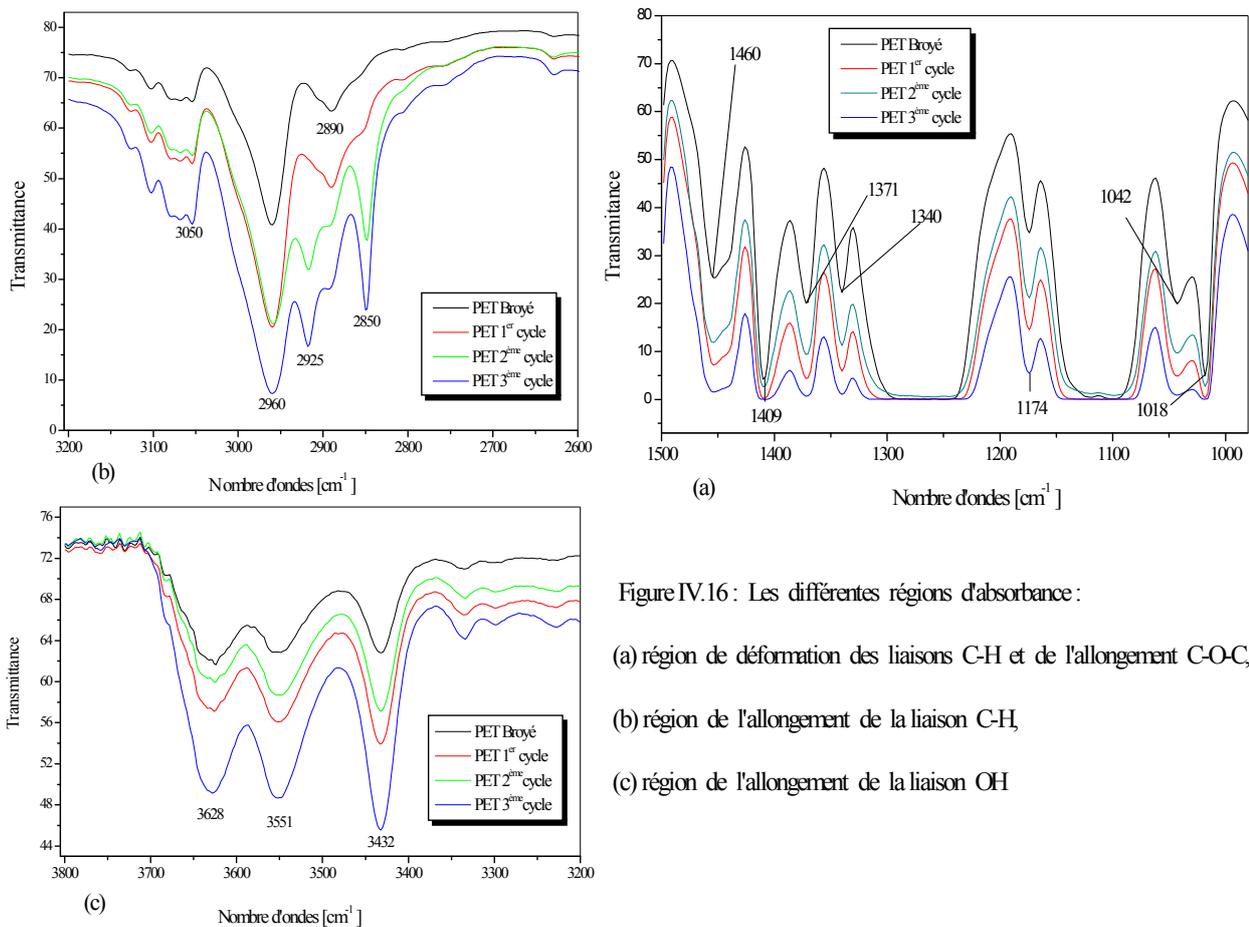


Figure IV.16 : Les différentes régions d'absorbance :

- (a) région de déformation des liaisons C-H et de l'allongement C-O-C,
- (b) région de l'allongement de la liaison C-H,
- (c) région de l'allongement de la liaison OH

D'après les figures IV.15, IV.16, il a été constaté :

- Une diminution dans l'intensité des pics se situant dans les régions $1000-1750\text{ cm}^{-1}$ correspondant respectivement à la déformation des liaisons C-H, l'allongement de C-O-C et de $\text{C}=\text{O}$ (figure IV.15).
- Une augmentation dans l'intensité et un changement de la forme dans la région $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ correspondant à l'allongement de la liaison C-H avec apparition de nouvelles bandes à 2850 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} pour le 2^{ème} et le 3^{ème} cycle correspondant respectivement à l'allongement symétrique et asymétrique de cette dernière correspondant au groupement CH_2 (figure IV.16 (b)).
- Une augmentation dans l'intensité des bandes de la région $3300-3600\text{ cm}^{-1}$ correspondant

à l'allongement de la liaison OH (figure IV.16 (c)).

IV.4.2. Effet de l'incorporation des extenseurs de chaîne :

1- Caprolactame :

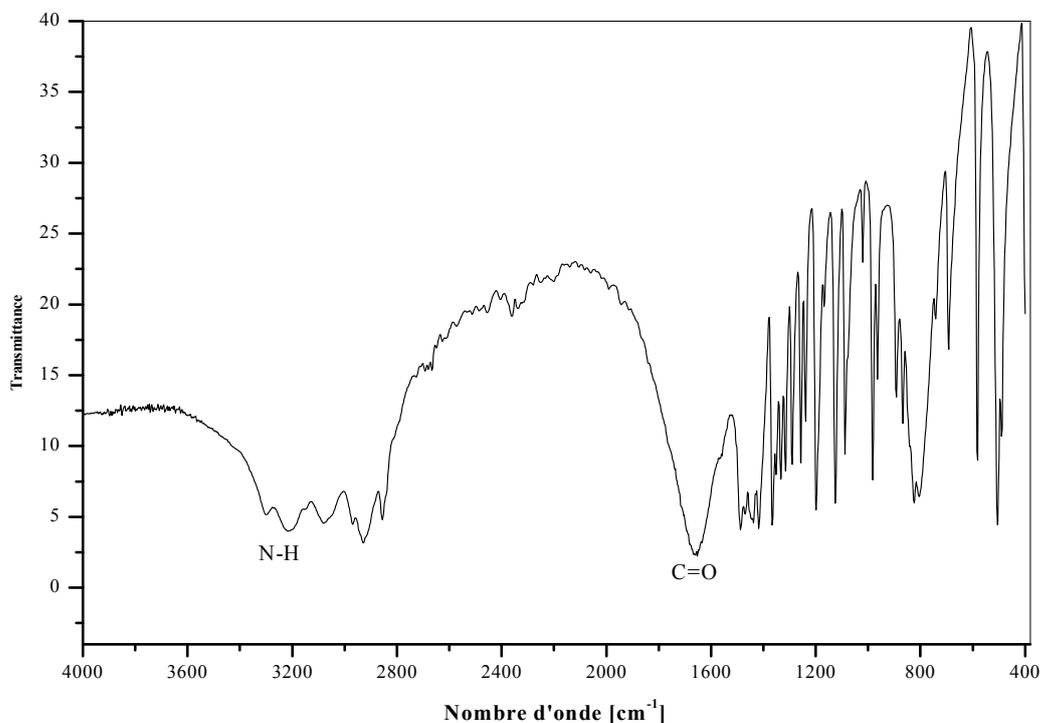


Figure IV.17: Spectre infrarouge du Caprolactame

Les principales bandes d'absorption du caprolactame sont [42] :

- Une bande d'allongement de la liaison C=O dans la région 1650 à 1680 cm^{-1} .
- Une bande d'allongement de la liaison N-H dans la région 3180 à 3350 cm^{-1} .
- La vibration de la liaison CH_2 est remarquée vers 931 cm^{-1} .

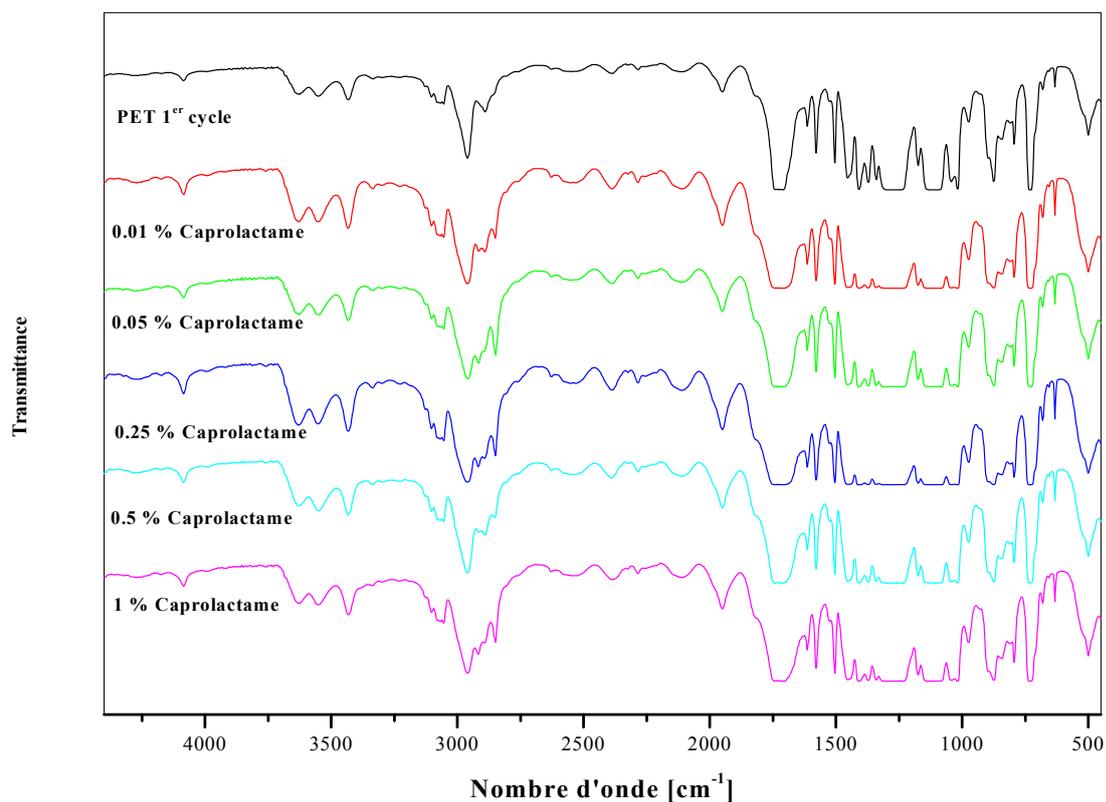


Figure IV.18: Spectres infrarouge des mélanges PET/Caprolactame

Remarque : pour une meilleure présentation, une sélection de cinq concentrations seulement, est illustré sur cette figure, les autres concentrations, dont les spectres sont presque identiques à ceux présentés dans cette figure, sont dans l'annexe.

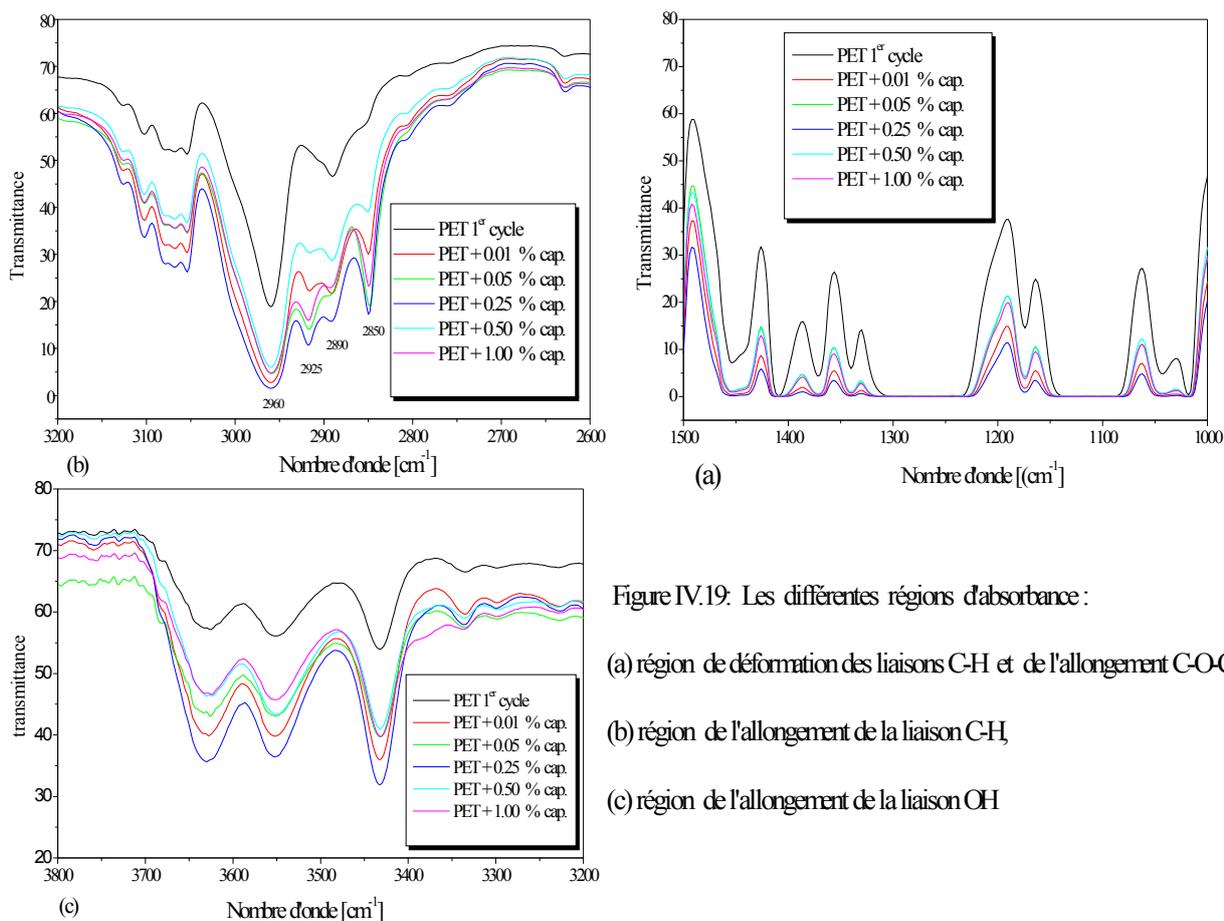


Figure IV.19: Les différentes régions d'absorbance :

- (a) région de déformation des liaisons C-H et de l'allongement C-O-C,
- (b) région de l'allongement de la liaison C-H,
- (c) région de l'allongement de la liaison OH

L'analyse des spectres infrarouge des mélanges PET/ caprolactame, a permis de faire

les remarques suivantes :

- Une diminution significative dans l'intensité des pics se situant dans la région 1000 - 1500 cm⁻¹ correspondants aux déformations de la liaison C-H relatifs aux CH₂ aliphatique et à l'allongement C-O-C (figure IV.19 (a)).
- Un changement dans la forme et dans l'intensité de la bande d'absorbance relative au carbonyle de l'ester (1720-1740 cm⁻¹) dû à la bande du carbonyle du caprolactame (1680-1650 cm⁻¹) (figure IV.18).
- Une augmentation dans l'intensité et la forme de la bande se situant entre 2800-2975 cm⁻¹ avec apparition d'un pic à 2850 cm⁻¹ et d'un doublet à 2890 cm⁻¹ et 2925 cm⁻¹ pour quelques concentrations (figure IV.19 (b)).
- Une augmentation dans l'intensité des pics se situant entre 3200-3600 cm⁻¹ correspondant à l'allongement de la liaison OH (figure IV.19 (a)).

2-Anhydride trimellitique :

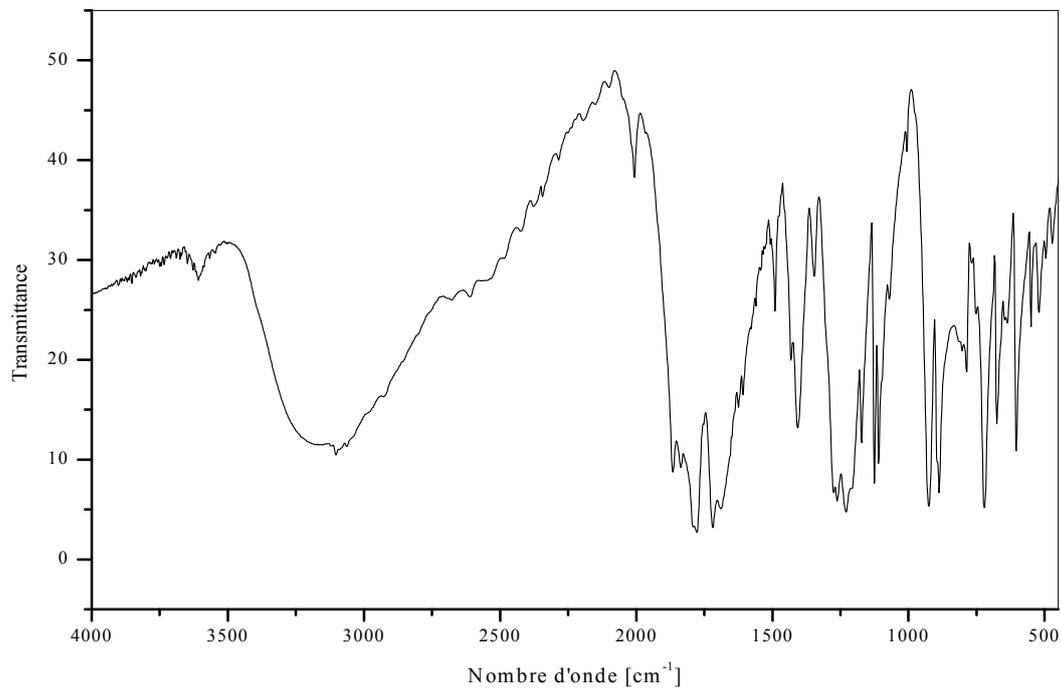


Figure IV.20: Spectre infrarouge de l'anhydride trimellitique

L'Anhydride trimellitique est caractérisé par [42] :

- Une paire de bandes d'absorption aux environ de 1850 cm^{-1} et 1750 cm^{-1} résultant de l'allongement de la liaison antisymétrique et symétrique $(\text{C}=\text{O})_2$ respectivement.
- Une large bande d'étirement de la liaison C-O-C vers $1210 - 1310\text{ cm}^{-1}$.

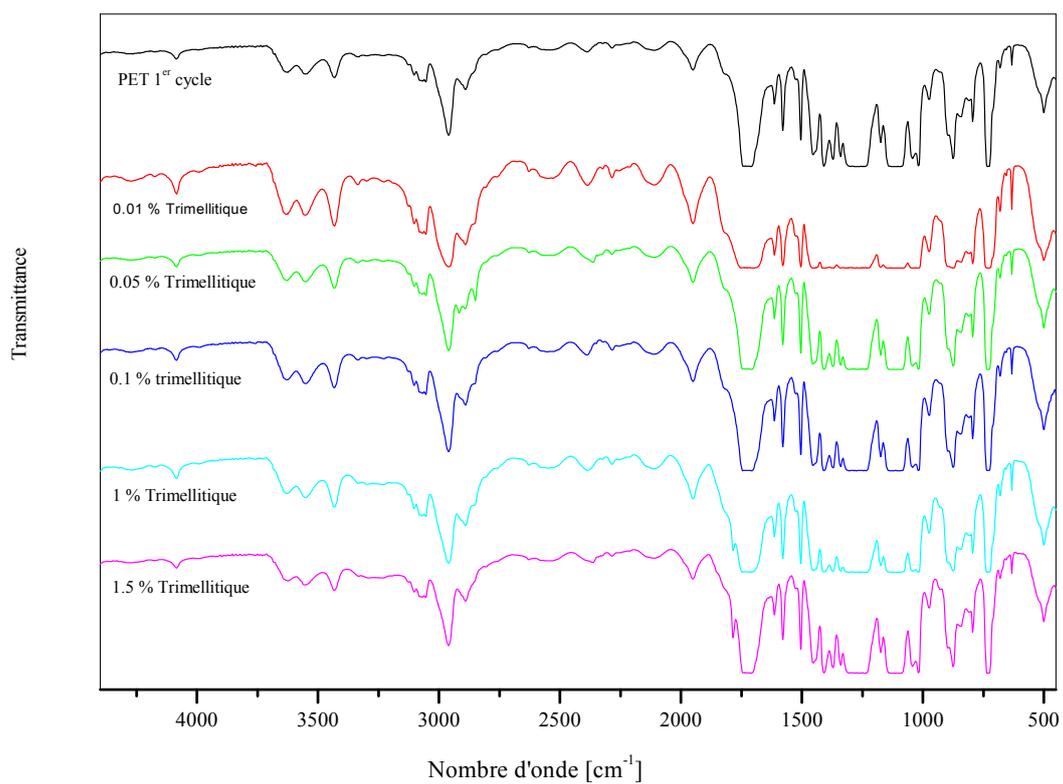


Figure IV.21: Spectres infrarouge des mélanges PET/trimellitique

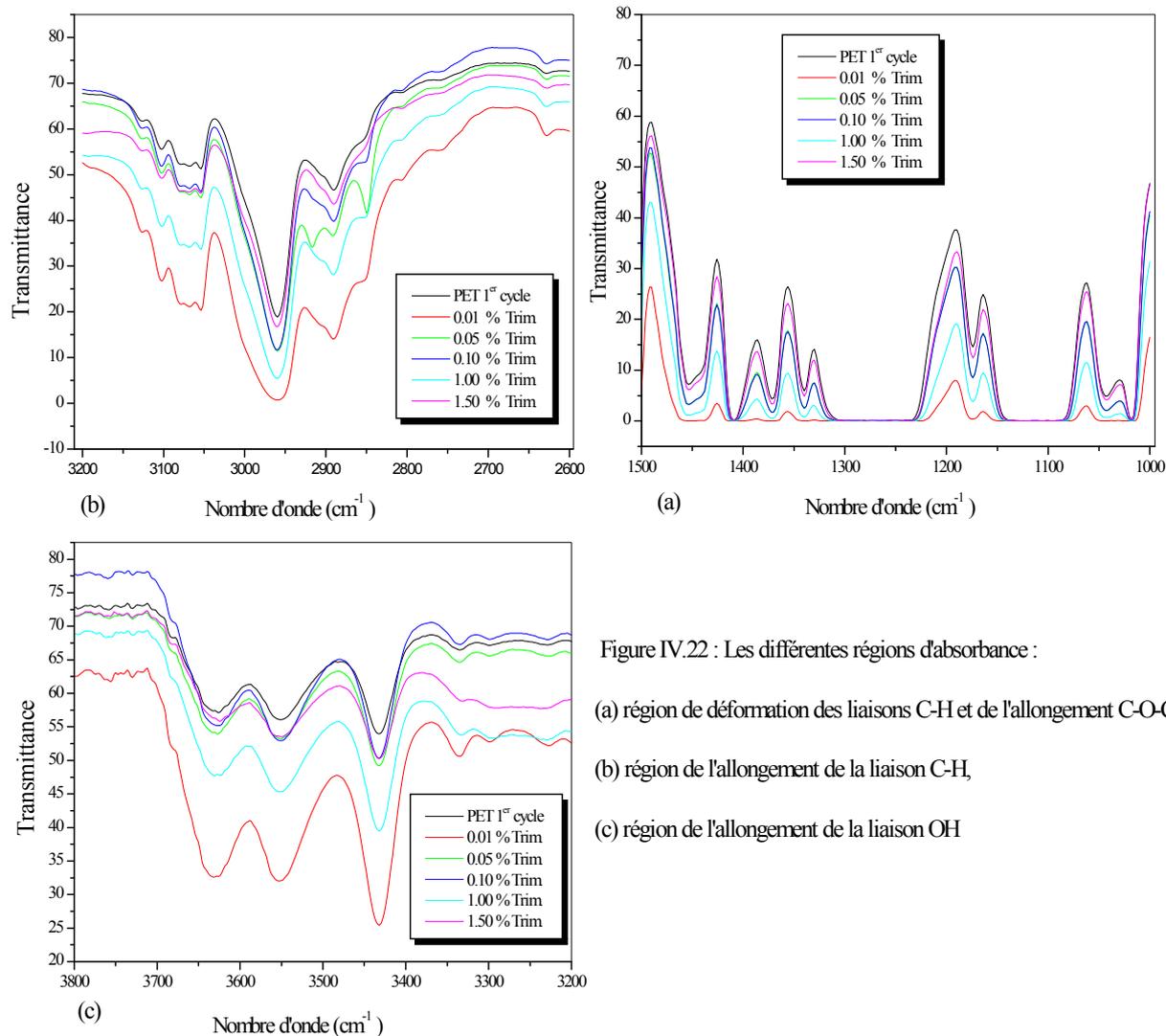


Figure IV.22 : Les différentes régions d'absorbance :

- (a) région de déformation des liaisons C-H et de l'allongement C-O-C,
- (b) région de l'allongement de la liaison C-H,
- (c) région de l'allongement de la liaison OH

Remarque : Voir les autres concentrations dans l'annexe.

L'analyse des spectres infrarouge des mélanges PET/trimellitique, a permis de faire les remarques suivantes :

- Diminution dans l'intensité des bandes de la région 1000 - 1415 cm⁻¹ correspondants à la déformation des liaisons CH du groupement CH et du groupement CH₂ (figure IV.22 (a)).
- Apparition d'une nouvelle bande à 1788 cm⁻¹, probablement correspondant au groupement (C=O)₂ de l'anhydride trimellitique pour les concentration 1 % et 1.5 % et diminution de l'intensité de la bande relative au carbonyle de l'ester (figure IV.21).
- Elargissement de la bande d'absorbance dans la région 2800 - 3100 cm⁻¹ pour la plus part des concentrations, et apparition d'une nouvelle bande d'absorbance à 2850 cm⁻¹,

correspondant à l'allongement de la liaison C-H et également apparition d'un doublet à 2890 cm^{-1} et 2925 cm^{-1} pour certaines concentrations (figure IV.22 (b)).

- Augmentation dans l'intensité des bandes relatives à l'allongement de la liaison OH (figure IV.22(c)).

Au terme de cette analyse, il peut être conclu que :

- La variation dans l'intensité et la forme de la région $1000 - 1500\text{ cm}^{-1}$, peut être attribuée à des changements de conformation [38], ceci est confirmé par la variation dans l'intensité et de la forme des pics de la région $2800-3100\text{ cm}^{-1}$, l'apparition de nouvelles bandes à 2850 , 2890 et 2925 cm^{-1} , confirme une fois de plus qu'il y a eu un grand changement conformationnel. Une cyclisation ou encore formation d'oligomères ne sont pas à écarter [13], car la scission des chaînes du PET peut donner lieu à des groupements d'ester vinylique en bout de chaîne [43].

- L'augmentation dans l'intensité de la bande correspondant à la liaison OH, peut être attribuée à la formation des groupements carboxyles et hydroxyles des bouts chaînes issues de la dégradation du PET.

- L'apparition d'une nouvelle bande à 1788 cm^{-1} , peut être attribuée à l'excès de l'extenseur de chaîne.

IV.5. Résultats de la DSC :

IV.5.1. Effet de cycle et du traitement:

Les figures suivantes illustrent les différentes transitions durant le 1^{er}, 2^{ème} et 3^{ème} scan.

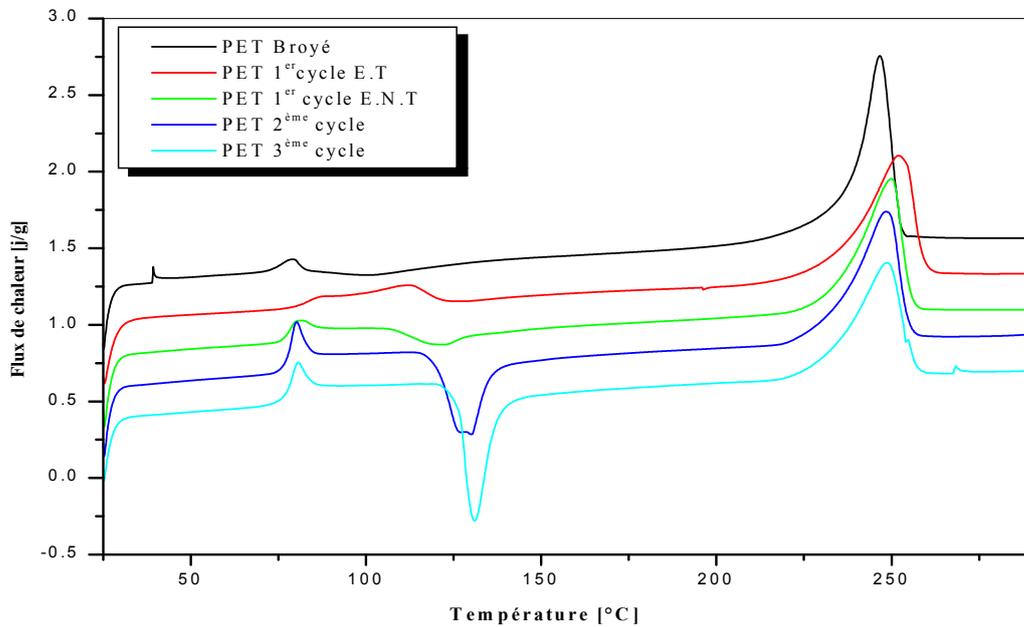


Figure IV.23: Thermogramme de la DSC durant le 1^{er} Scan

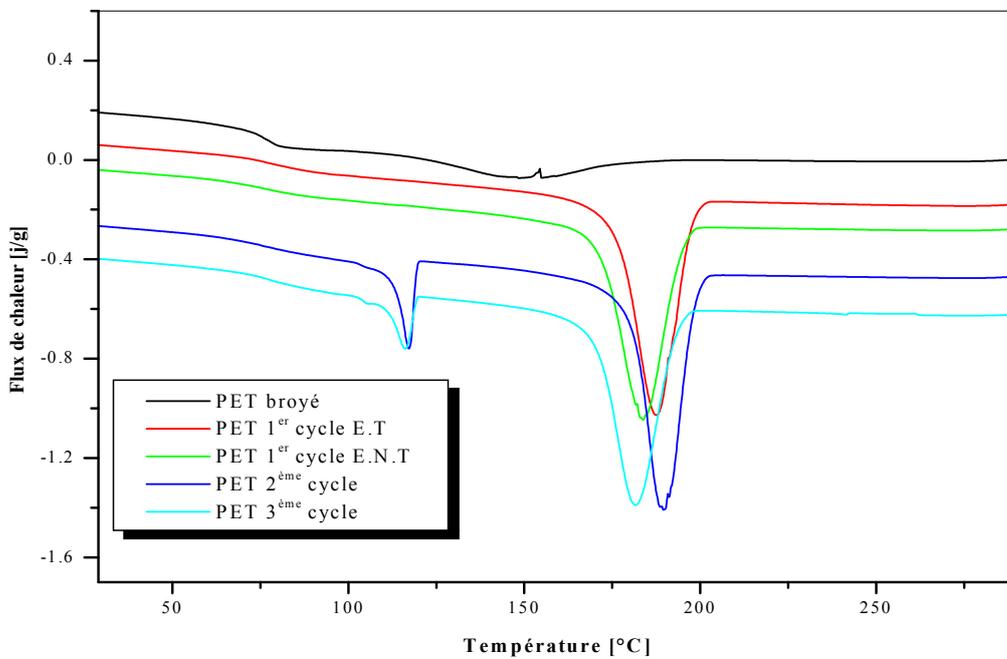


Figure IV.24: Thermogramme de la DSC durant le 2^{ème} Scan

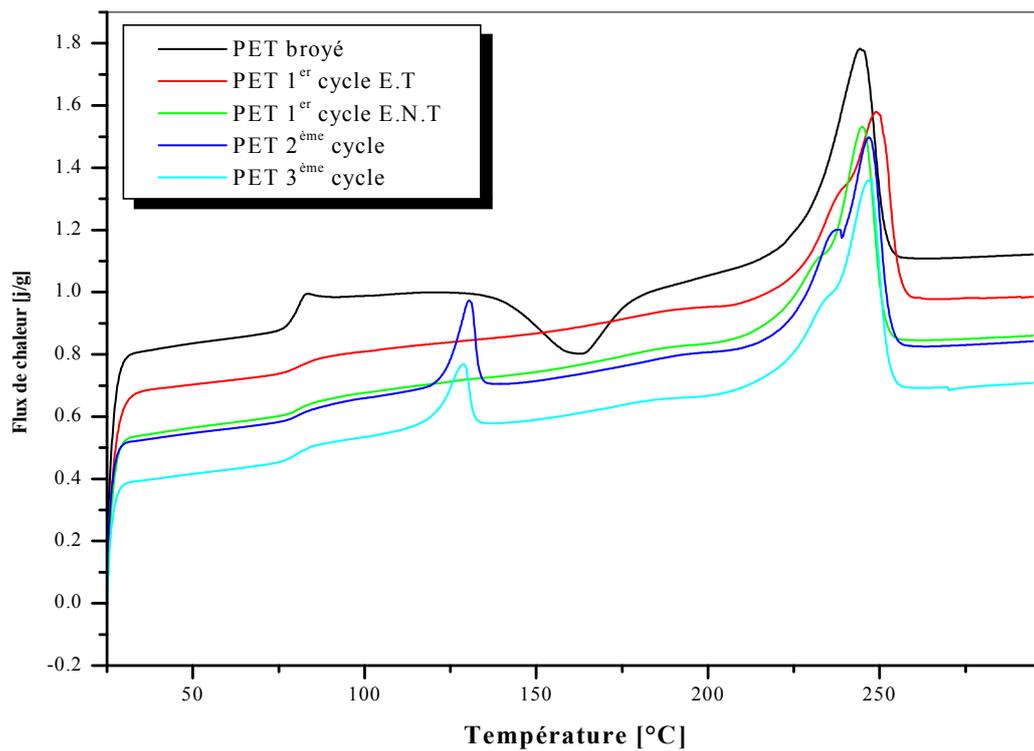


Figure IV.25: Thermogramme de la DSC durant le 3^{ème} Scan

Tableau IV.9 : Résultats obtenus à partir de la DSC pour les différents PET :

N°de Scan	1 ^{er} Scan			2 ^{ème} Scan			3 ^{ème} Scan			
Paramet	ΔH_c	ΔH_{f1}	ΔH_{f2}	T_{c1}	$T_{C2,onset}$	ΔH_{c2}	T_g	ΔH_{f1}	$T_{f2,onset}$	ΔH_{f2}
Echan.	T_c	T_{f1}	T_{f2}			T_{c2}		T_{f1}		T_{f2}
PET Vierge	/	/	18.8 247.62	/	/	/	82.23	/	217.02	8.07 245.67
PET Broyé	/	/	13.3 246.62	/	/	/	80.31	/	210.9	11.1 244.5
PET 1er cycle E.N.T	2.1 121.69	/	12.0 250	/	150.2	11.8 183.85	81.21	/	203.4	11.0 245.17
PET 1 ^{er} cycle E.T	/	/	13.2 251.28	/	151.7	12.6 187.96	81.12	/	205.97	11.2 248.82
PET 2 ^{ème} cycle E.T	6.1 130.27	/	12.7 248.2	2.2 117.3	149.0	12.3 189.69	81.35	1.80 130.63	205.79	11.3 247.19
PET 3 ^{ème} cycle E.T	7.3 131.15	/	11.7 248.4	2.0 116.36	148.5	12.1 181.97	80.78	1.6 128.89	204.5	11.3 247.74

Remarque :

Les températures illustrées dans le tableau sont en (°C), les enthalpies (ΔH) sont en (j/g).

Explication du tableau :

- La première colonne représente la température de cristallisation (T_c) durant le premier chauffage (1^{er} Scan)
- La deuxième colonne représente la première température de fusion (T_{f1}) durant le premier chauffage.
- La troisième colonne représente la deuxième température de fusion (T_{f2}) et son enthalpie correspondante (ΔH_{f2}) durant le premier chauffage.
- La quatrième colonne représente la première température de cristallisation (T_{c1}) et son enthalpie correspondante (ΔH_{c1}) durant le refroidissement (2^{ème} Scan).
- La cinquième colonne représente le début de la cristallisation ($T_{C2,Onset}$) durant le refroidissement.
- La sixième colonne représente la deuxième température de cristallisation (T_{c2}) et son enthalpie correspondante (ΔH_{c2}) durant le refroidissement.

- La septième colonne représente la T_g durant le deuxième chauffage (3^{ème} Scan).
- La huitième colonne représente la première température de fusion (T_{f1}) durant le deuxième chauffage.
- La neuvième colonne représente le début de fusion ($T_{f2, \text{Onset}}$) durant le 2^{ème} chauffage.
- La dixième colonne représente la deuxième température de fusion (T_{f2}) et son enthalpie correspondante (ΔH_{f2}) durant le deuxième chauffage.

Remarque :

Les températures T_g du premier chauffage n'ont pas pu être mesurés.

D'après le tableau IV.9, il a été remarqué ce qui suit :

- Apparition d'un pic de cristallisation T_C durant le premier chauffage pour le PET E.N.T, le 2^{ème} cycle et le 3^{ème} cycle.
- Une légère variation de T_{f2} et une diminution de (ΔH_{f2}) en fonction du nombre de cycle et du traitement (PET E.N.T) durant le premier chauffage.
- Apparition de pics de cristallisation T_{C1} à 117.3°C et 116.4°C pour le 2^{ème} et le 3^{ème} cycle.
- Une diminution de $T_{c2, \text{onset}}$ en fonction du nombre de cycle et du traitement, une variation de T_{C2} , par contre leurs enthalpies (ΔH_{c2}) restent presque constantes pendant le refroidissement.
- Une légère diminution de T_g .
- Apparition d'un pic T_{f1} pour le 2^{ème} et 3^{ème} cycle, à 130.6° et 128.9°c respectivement lors du deuxième chauffage.
- Une diminution de $T_{f2, \text{onset}}$ en fonction du nombre de cycle et du traitement.
- Une variation aléatoire de T_{f2} , tandis que (ΔH_{f2}) n'est pas influencé par le nombre de cycle et le traitement.

IV.5.2. Effet de l'incorporation des extenseurs de chaîne :

1- Caprolactame :

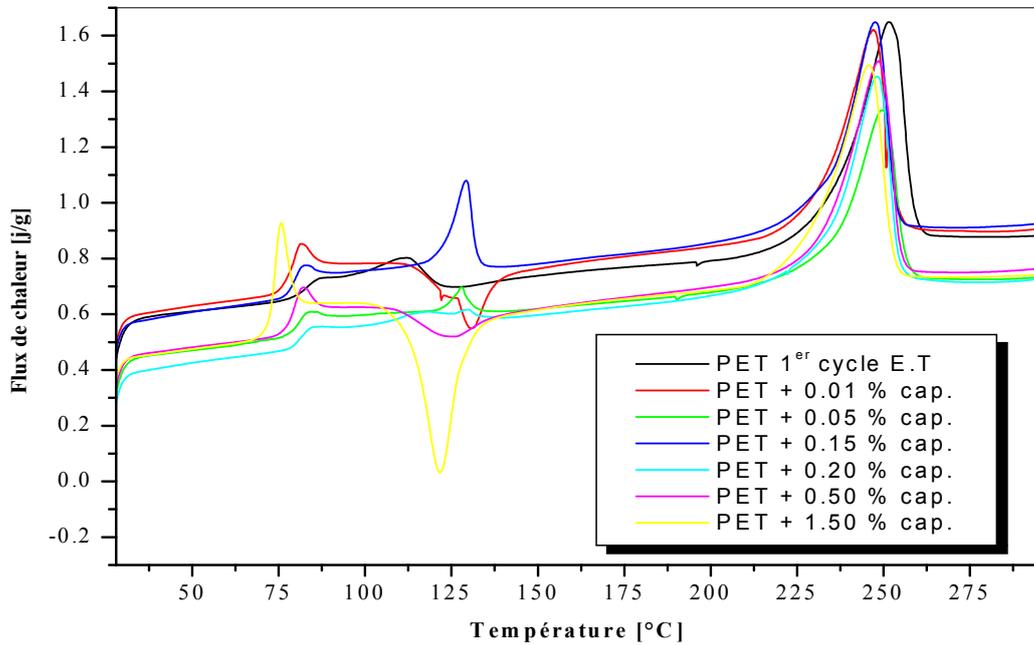


Figure IV.26: Thermogramme de la DSC durant le 1^{er} Scan

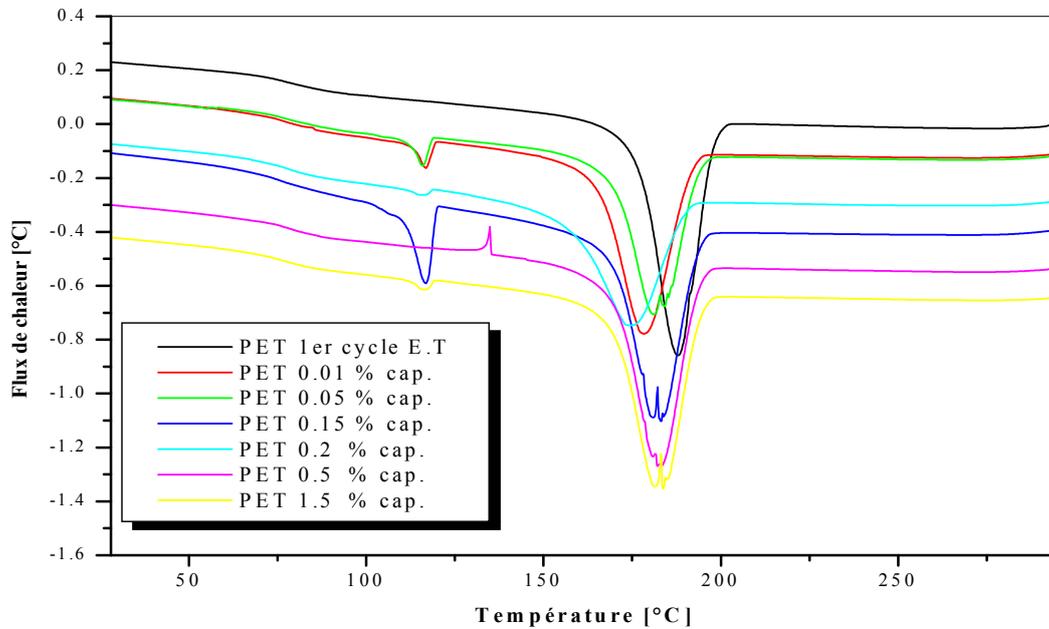


Figure IV.27: Thermogramme de la DSC durant le 2^{ème} Scan

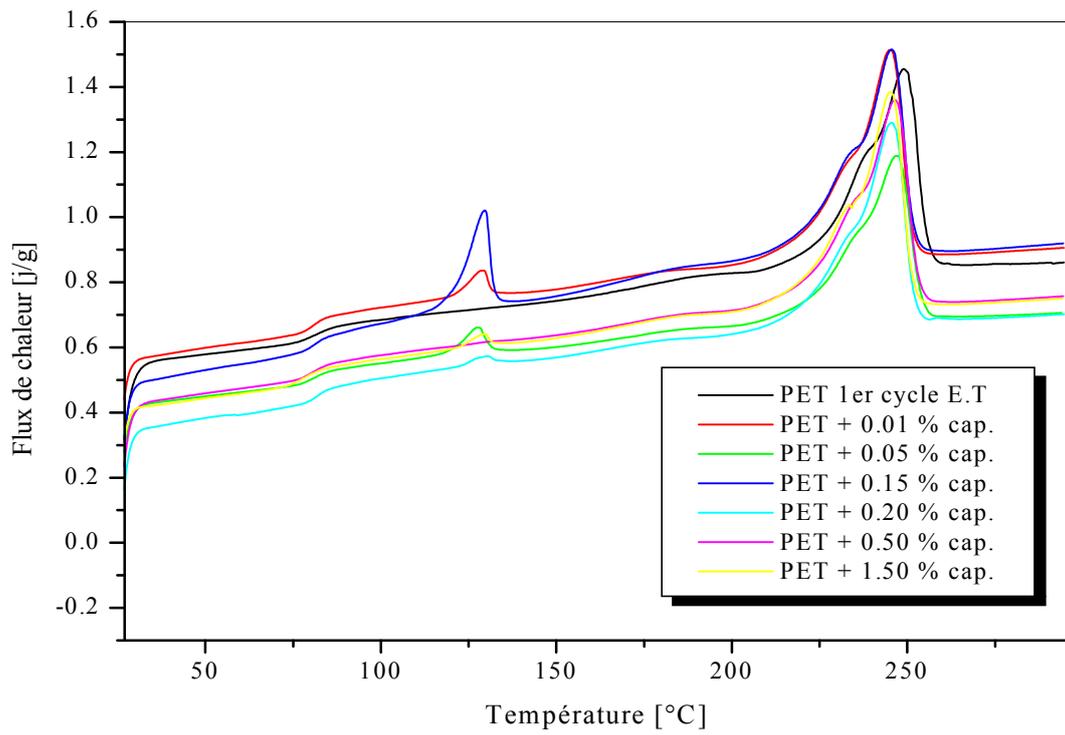


Figure IV.28 : Thermogramme de la DSC durant le 3^{ème} Scan

Tableau IV.10: Résultats obtenus à partir de la DSC pour les différents mélanges PET/Caprolactame.

N°de scan	1 ^{er} Scan			2 ^{ème} Scan			3 ^{ème} Scan			
	ΔH_c	ΔH_{f1}	ΔH_{f2}	ΔH_{c2}	$T_{C2,onset}$	ΔH_{c2}		ΔH_{f1}	$T_{f2,onset}$	ΔH_{f2}
Echan.	T_c	T_{f1}	T_{f2}	T_{c1}		T_{c2}	T_g	T_{f1}		T_{f2}
PET 1 ^{er} cycle E.T	/	/	13.2	/	151.7	12.6	81.12	/	205.97	11.2
			251.28			187.96				248.82
0.01% Cap.	2.9	/	11.4	0.6	133.65	11.4	81.58	0.5	201.49	10.6
	131		247.3	116.7		178.2		129.1		245.1
0.05 % Cap.	/	0.44	9.8	0.7	146.24	9.8	82.36	0.5	206.41	9.3
		127.98	249.6	115.9		181.1		128.3		247.5
0.15 % Cap.	/	2.03	11.6	2.1	145.38	11.7	81.98	2.1	207.92	10.9
		129.3	247.7	116.8		182.97		129.8		245.7
0.2 % Cap.	5.8	/	10.6	/	151.18	10.02	82.08	/	201.48	10.3
	141.52		244.78			174.23				244.61
0.5 % Cap.	1.9	/	10.7	/	150.64	11.42	81.48	/	211.00	11.4
	125.98		248.73			183.14				246.73
1.5 % Cap.	6.7	/	12.4	0.2	140.72	11.4	79.90	0.3	209.56	11.3
	121.82		245.84	116.36		183.52		129.85		245.5

D'après le tableau IV.10, il a été remarqué ce qui suit :

- Apparition d'un pic de cristallisation (T_c) pour toutes les concentrations et variant de manière aléatoire, sauf pour 0.05 et 0.15 % qui exhibent cependant un pic de fusion (T_{f1}) à 128°C et à 129.3°C respectivement durant le 1^{er} chauffage.
- Une diminution de T_{f2} par rapport au 1^{er} cycle E.T surtout pour 0.2 % et également une diminution de ΔH_{f2} durant le 1^{er} chauffage.
- Toutes les concentrations possèdent un pic (T_{c1}) sauf 0.2 et 0.5 %, cette température n'est pas influencée par l'extenseur de chaîne, par contre leurs ΔH_{c1} varie de 0.6 à 2.1 j/g pour 0.01 % à 0.15 %, puis chute à 0.2 j/g pour 1.5 % durant le refroidissement.
- Une importante diminution dans T_{c2} et surtout pour 0.01 et 0.2 % et une diminution de ΔH_{c2} pour toutes les concentrations et surtout pour 0.05 et 0.2 %, cependant la $T_{C2, onset}$ subit une diminution pour toutes les concentrations sauf pour 0.2 et 0.5% où elle reste presque cte.

- La T_g reste presque constante.
- Apparition de pic de fusion T_{f1} et qui reste presque constant, sauf pour 0.2 et 0.5 % qui n'exhibent pas du tout de T_{f1} , leurs ΔH_{f1} varie d'une manière aléatoire.
- Une diminution de T_{f2} d'une manière aléatoire et atteint le maximum à 0.2 %, cependant leurs ΔH_{f2} diminue légèrement.

2- Anhydride trimellitique :

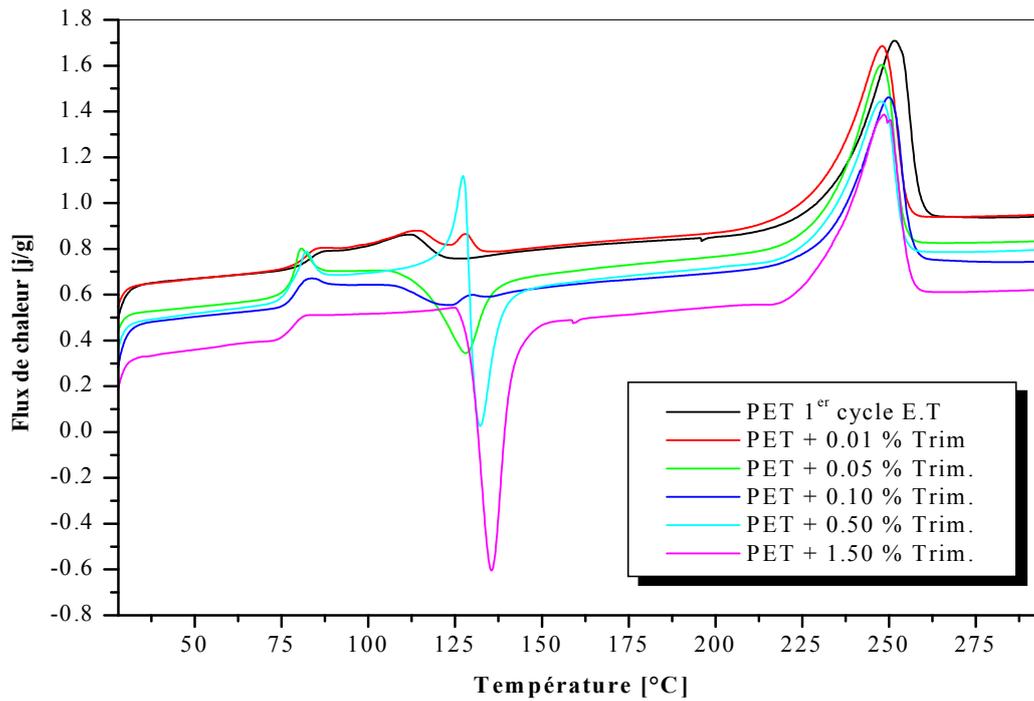


Figure IV.29: Thermogramme de la DSC durant le 1^{er} Scan

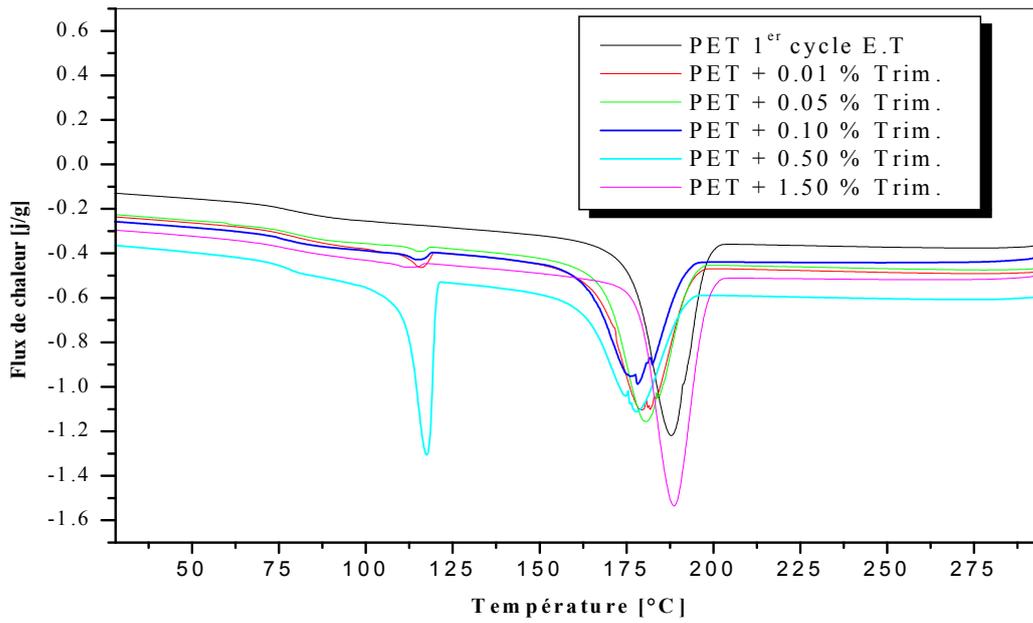


Figure IV.30: Thermogramme de la DSC durant le 2^{ème} Scan

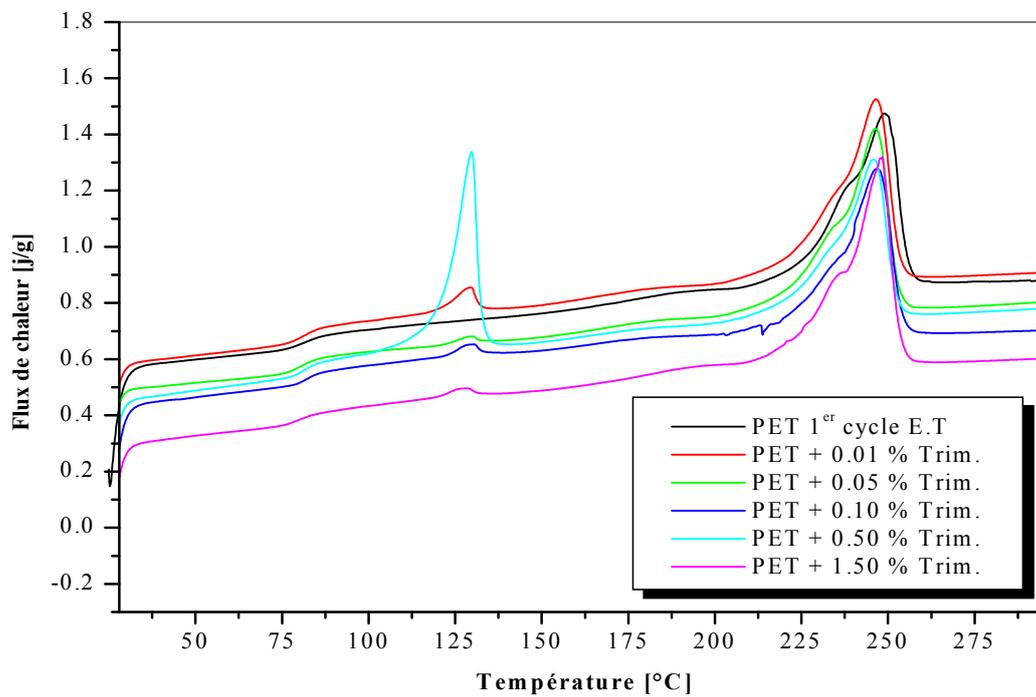


Figure IV.31: Thermogramme de la DSC durant le 3^{ème} Scan

**Tableau IV.11: Résultats obtenus à partir de la DSC pour les différents mélanges
PET/trimellitique**

N° de scan	1 ^{er} Scan			2 ^{ème} Scan			3 ^{ème} Scan				
	Paramet.	ΔH_c	ΔH_{f1}	ΔH_{f2}	T_{c1}	$T_{C2,onset}$	ΔH_{c2}	T_g	ΔH_{f1}	$T_{f2,onset}$	ΔH_{f2}
Echan.	T_c	T_{f1}	T_{f2}			T_{c2}			T_{f1}		T_{f2}
PET 1 ^{er} cycle E.T	/	/	13.2 251.28	/	151.7	12.6 187.96	81.12	/	205.97	11.2 248.82	
0.01 % Trim.	/	/	13.3 248.07	0.4 116.06	122.11	12.0 179.62	81.17	0.5 129.46	202.38	12.04 246.41	
0.02 % Trim.	/	/	12.8 247.95	/	145.23	11.2 178.06	82.26	/	206.9	11.7 246.13	
0.05 % Trim.	5.3 128.37	/	10.9 247.8	/	143.68	11.9 180.89	81.35	/	205.46	11.5 246.32	
0.1 % Trim.	/	/	11.3 250.04	0.2 115.46	145.75	10.0 178.02	82.79	0.32 129.48	211.9	9.9 246.93	
0.2 % Trim.	/	0.3 130.3	13.0 250.28	0.4 115.96	149.89	12.1 183.54	81.68	0.5 130.94	205.43	11.5 246.65	
0.5 % Trim.	/	/	10.1 247.66	5.5 117.6	141.65	9.7 177.85	81.88	6.0 129.67	206.39	9.5 245.99	
1.5 % Trim.	11.00 135.8	/	13.2 248.61	/	159.17	12.8 188.81	81.35	/	207.05	11.3 248.44	

D'après le tableau IV.11, il a été remarqué ce qui suit :

- Apparition de T_c uniquement pour 0.05 et 1.5 %.
- Apparition de T_{f1} uniquement pour 0.2 % durant le 1^{er} chauffage.
- Diminution de T_{f2} d'une manière aléatoire et atteint son maximum pour 0.05 %, cependant ΔH_{f2} varie d'une manière aléatoire durant le 1^{er} chauffage.
- Apparition de T_{c1} pour certaines concentrations presque à la même température et une légère variation de ΔH_{c1} , sauf pour 0.5 %.
- Une diminution de T_{c2} pour presque toutes les concentration et surtout pour 0.1 et 0.5 % (-10°C), tandis qu'elle augmente de 1°C pour 1.5 %, la même remarque peut être faite pour leurs ΔH_{c2} . La $T_{c2, onset}$ diminue pour toutes les concentrations sauf pour 1.5%, cette diminution est plus prononcée pour 0.01 %.
- L'addition de l'extenseur de chaîne n'affecte pas la T_g .

- Apparition de T_{f1} pour certaines concentrations presque à la même température et une légère variation de ΔH_{f1} , sauf pour 0.5 %.
- Une diminution de T_{f2} , une variation aléatoire de leurs $T_{f2, \text{onset}}$ et de leurs ΔH_{f2} correspondantes.
- L'augmentation de la concentration du trimellitique n'a pas d'effet apparent sur T_{f2} , sauf pour 1.5 %, où on a eu une augmentation de 2°C.

Au terme de cette analyse, il peut être conclu que :

- La trempe et le nombre de cycle n'ont pas d'effet important sur la T_g .
- La température du début de la cristallisation $T_{c2, \text{onset}}$, diminue avec l'augmentation du nombre de cycle, et du traitement. Ceci peut être attribué soit à la dégradation du PET, car les chaînes deviennent plus petites, et par conséquent cristallisent à de faibles températures, ce résultat est en accord avec les travaux de N.TORRES [36], soit à des changements de conformations.
- La trempe et le nombre de cycle provoquent une diminution de $T_{f2, \text{onset}}$ et une augmentation de ΔH_{f2} . Ceci peut être attribué aussi à la scission des chaînes du PET.
- Les températures T_{f1} du 2^{ème} et 3^{ème} cycles apparues pendant le 1^{er} et le 2^{ème} chauffage peuvent être attribués soit à la formation d'oligomères cycliques [44], soit à la fusion partielle, puis recristallisation, et enfin une refusion [10, 45], soit à une distribution de cristaux lamellaires d'épaisseur différente [46]. Le même phénomène est observé pendant le refroidissement, car on obtient deux différents pics de cristallisation (T_{C1}), ce qui prouve une fois de plus l'existence de ces corps. Ce résultat est en accord avec les résultats trouvés en infrarouge.
- L'ajout du caprolactame cause une augmentation de T_C et une diminution de T_{f2} et surtout pour la concentration 0.2 %, ceci est en accord avec les travaux de L.INCARNATO [39] et appuie les résultats trouvés durant le test de l'indice de fluidité.
- Le même phénomène est observé lors de l'addition du trimellitique concernant T_C et T_{f2} . La variation aléatoire de $T_{C2, \text{onset}}$ et $T_{f2, \text{onset}}$ est peut être due à la réaction de l'extenseur de chaîne avec le PET menant à une augmentation de ΔH_{f2} .

Conclusion générale :

Au terme de cette étude il peut être conclu que :

- L'étuvage est une étape très importante dans le recyclage du PET.
- L'utilisation d'une étuve sous vide ou de dessiccateurs est la meilleure méthode pour éviter la réabsorption d'humidité.
- La trempe des extrudats à la sortie de l'extrudeuse améliore les propriétés thermiques et limite la dégradation.
- Sous ces conditions d'étuvage et de transformation, la dégradation devient importante à partir du 2^{ème} cycle.
- L'addition de faibles concentrations de caprolactame améliore la viscosité du PET et le meilleur résultat est obtenu à 0.2 % .
- L'addition du triméllitique améliore aussi la viscosité du PET à de faibles concentrations et le meilleur résultat est obtenu pour 0.01 et 0.05 % .

Recommandations :

- 1- Faire une étude sur rhéomètre plastographe afin de déterminer les meilleures concentrations d'extenseur de chaîne et de déterminer le temps de la réaction d'extension.
- 2- Utiliser une extrudeuse à double vis pour assurer une bonne dispersion de l'extenseur.
- 3- Faire une étude pour la détermination de M_w et M_n .
- 4- Faire une étude morphologique en utilisant un microscope électronique.

Références

- [1]- Logo sénat français. «Les plastiques.» **[en ligne]**. Disponible sur : < [http:// www.sénat.fr/rap/098-415/098-415.htm/](http://www.sénat.fr/rap/098-415/098-415.htm/)>. (Consulté le : 14 / 01/ 2006).
- [2]- Radiopopolare.«Le recyclage fait beaucoup de bien.» **[en ligne]**. Disponible sur : < [http:// www.radiopopolare.it/lindo/fra/start.htm](http://www.radiopopolare.it/lindo/fra/start.htm)>. (Consulté le : 20 /09 / 2005).
- [3]- Agorat.«Recyclage.» **[en ligne]**. Disponible sur : < <http://agora.qc.ca/encyclopédie.Nsf/dossiers/ecologie-industrie>>. (Consulté le : 30 / 10 / 2005).
- [4]- P.Y.PENNARUN. « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et valorisation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles .» **[en ligne]**. Thèse de doctorat.Reims: université de Reims Champagne-Ardenne,2001.Disponible sur: « [http:// tel.archives-ouvertes.fr/](http://tel.archives-ouvertes.fr/)» (Consulté le : 14 / 12 / 2005).
- [5]- Macrogallaria. «Polyesters.» **[en ligne]**. Disponible sur :<<http://www.pstc.ws/french/macrogallaria.htm>>. (Consulté le : 08 / 10 / 2005).
- [6]- Petcore.«PET container recycling Europe.» **[en ligne]**. Disponible sur : < [http:// www.petcore.org/language/fr/kids_intro_01.htm/# top](http://www.petcore.org/language/fr/kids_intro_01.htm/#top) >. (Consulté le: 20 / 09 / 2 0 05).
- [7]- Goodflow.«Polyéthylène téréphtalate(polyester,PET,PETP) information sur matériaux.» **[en ligne]**. Disponible sur : <<http://www.goodflow.com>>. (Consulté le :05 /12/2005).
- [8]- Eco-emballages. « Un monde plus beau à portée de main. » **[en ligne]**. Disponible sur : < <http://www.ecoemballage.fr> >. (Consulté le : 13 / 11 / 2005).
- [9]- Ecam. «Qu'est ce que la calorimétrie différentielle a balayage?» **[en ligne]**. Disponible sur: <[http:// www.materiaux.ecam.fr/](http://www.materiaux.ecam.fr/)> (Consulté le 13 / 02 / 2006).
- [10]- G.GUCLU et al. « Simultaneous glycolysis and hydrolysis of polyethylene terephthalate and characterization of products by differential scanning calorimetry. » Polymer. **[en ligne]**. 3003, Vol. 44, p. 7609 -7616. Disponible sur : < [www.elsevier.com/ locate / polymer](http://www.elsevier.com/locate/polymer) >. (Consulté le 18 / 03 / 2006).

- [11]- A. POITOU.« Un modèle de cristallisation induite de l'écoulement d'un polymère. Etude thermodynamique et modèles moléculaires. » [**en ligne**]. Disponible sur: <[http:// www.ladhyx.polytechnique. fr](http://www.ladhyx.polytechnique.fr)>. (Consulté le : 18 / 02 / 2006).
- [12]- Ecam.«La machine DSC du laboratoire.» [**en ligne**]. Disponible sur : < <http://matériau.ecan.fr> >. (Consulté le : 13 / 02 / 2006).
- [13]- F.AWAJA et D.PAVEL. «Recycling of PET. » European polymer journal [**en ligne**]. 2005, Vol.41, N°7, p.10.Disponible sur : < <http://www.sciencedirect.com> > (Consulté le : 17 / 03 / 2006).
- [14]- X. COLIN et J. VERDU. « polymer degradation during processing. » Science direct [**en ligne**]. 2006, vol.7, p.13 – 15. Disponible sur : < [http:// france.elsevier. com](http://france.elsevier.com) >. (Consulté le : 22 / 11 / 2006).
- [15]- U.S.AGGARWAL et al. «Materiaux and techniques.» Polymers, 2003, vol. 44, p.4085.
Dans : [1].
- [16]- Ekopedia.«Matières plastiques»[**en ligne**].Disponible sur: < [http:// www.Ecopedia.org](http://www.Ecopedia.org) > (Consulté le : 08/10/ 2005).
- [17]- Polyrama. «Matériaux longue vie aux polymères! » [**en ligne**]. Disponible sur : < [http:// polyrama. epfl.ch](http://polyrama.epfl.ch)>. (Consulté le 15/02/2006).
- [18]- M.C.VITORGE.«Matières plastiques.»[**en ligne**].Disponible sur : <[http://www. sfc.fr](http://www.sfc.fr) >. (Consulté le : 15 / 01 / 2006).
- [19]- Y.LATERRIRR.« Matériaux. Longue vie aux polymères! ». [**en ligne**]. Disponible sur : < <http://polyrama.epfl.ch>>. (Consulté le : 18 / 02 / 2006).
- [20]- Natural ressources canada. «Bulletin d'information sur la technologie du recyclage. » [**en ligne**].Disponible sur :< <http://www.recycle.nrcan.gc.ca> >. (Consulté le 17/09/2005).
- [21]- P.GAUTRON. « Valorisation et recyclage des déchets ». **In**: M.CHATIN. « Plastiques et composites.» Technique de l'ingénieur, Paris, 1996, AM4, p.3830.

- [22]- Apcede pcede.«Les déchets plastiques.»[en ligne].Disponible sur :< <http://www.apcede.com> >. (Consulté le : 20 / 09 / 2005).
- [23]- Amcore PET pachaging.« Technologies dans le monde de l'environnement.» [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.industrie.gouv.fr> > (Consulté le : 20 / 09 / 2005).
- [24]- Ademe. « Recyclage chimique des matières plastiques. » [en ligne]. Disponible sur : <<http://www.adem.fr>>. (Consulté le : 20 / 11/ 2005).
- [25]- Canmet. « Application de techniques de traitements des minéraux aux recyclage. » [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.nrcan.gc.ca>> (Consulté le: 20 / 11 / 2005).
- [26]- Sénat.« Le plastique.» [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.senat.fr> >. (Consulté le : 20 / 09 / 2005).
- [27]- B.LAMBERT. «L'étude du développement : vaste programme! » [en ligne]. Disponible sur: < <http://www.dossiersdunet.com/> >. (Consulté le : 17 / 09 / 2005).
- [28]- Summit fondation. « Recyclage. » [en ligne]. Disponible sur : < <http://www.summit-fondation.org>>. (Consulté le : 17 / 01 / 2006).
- [29]- Belgoclor. «Les matériaux recyclés. »[enligne]. Disponible sur: < <http://www.belgoclor.be/fr/> >. (Consulté le : 20 / 09 / 2005).
- [30]- Cepiec.« Recyclage–Allongement–logistique aujourd'hui technologies clés de l'emballage.»[enligne].Disponible sur: <<http://www.emnaller.com>>. (Consulté le :15/12/2005).
- [31]- Eastman kodak. « Méthanolyse. » [en ligne]. Disponible sur:< <http://www.adem.fr> >. (Consulté le : 17 / 09 / 2005).
- [32]- IPEC.« Aperçu général du recyclage des plastiques.» [en ligne].Disponible sur : < <http://www.ca/files/files-FTApercugenrec.pdf>>. (Consulté le : 20 / 09 / 2005).
- [33]- A.DAMIEN. « Guide du traitement des déchets.»3^{eme} édition. Paris: Dunod,2004, p.369-371.
- [34]- Mitsubishi. « Procédé Mitsubishi de méthanolyse de PET.» [en ligne]. Disponible sur :

- < <http://www.adem.fr>>. (Consulté le : 17 / 09 / 2005).
- [35]- Optisys.« Hydrolyse/glycolyse du PET. » **[en ligne]**. Disponible sur : < <http://www.adem.fr> > (Consulte le: 17 / 09 / 2005).
- [36]- N.TORRES et al. « Chemical modification of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing. » Journal of applied polymer science, 2001, Vol. 79, p. 16 - 18.
- [37]- H.ZIMMERMAN and N.T.KIM.«Investigaion on thermal and hydrolytic degradation of poly (ethylene terephthalate).» Polymer Engineering Science, 1980, vol.20, p: 680-683.
Dans: [4].
- [38]- C.SAMMON et al. « An FT-IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films.» Polymer degradation and stability **[en ligne]**. 1999, N°67, p.149-158. Disponible sur:< [http // www.sciencedirect .com](http://www.sciencedirect.com) >.(Consulté le:27/03/ 2007).
- [39]- L.INCARNATO et al. « Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion.» Polymer, 2000,Vol.41, p.6825-6831. Disponible sur : < [http // www. science direct.com](http://www.science direct.com) >. (Consulté le: 21 / 10 / 2006).
- [40]- Faidherbe.«Les acides aminés.» **[en ligne]**. Disponible sur:< <http://www.faidherbe.org>> (Consulté le : 12 / 05 / 2006).
- [41]- Deltalab. «Bulletin technique.» Paris: Voreppe, 1980, p. 8 - 12.
- [42]- Sadtler. « The infrared spectra atlas of monomers and polymers. » Pennsylvania : Copyright,1980, p. 413 – 445.
- [43]- F.SAMPERI et al.« Thermal degradation of poly (ethylene terephthalate) at processing temperature. » Polymer degradation and stability, **[en ligne]**. 2004, Vol. 83, P.6-9. Disponible sur:<[http//www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)> (Consultée le: 27 / 03 / 2007).
- [44]- N.TORRES et al. « study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) before and after injection molding. » European polymer

Journal, 2000, Vol. 36, p. 2076.

[45]- V. B. F. MATHOT. « Calorimetry and thermal analysis of polymers.» New York:

Hanser publishers, 1994. Dans : [13].

[46]- Y. KONG et J. N. HAY. « Multiple melting behaviour of poly (ethylene téréphtalate.)»

Polymer, [en ligne]. 2003, Vol. 44, p.623-633. Dans: [13]

ANNEXE

Tableau 1 : Variation du taux de perte en fonction du temps d'étuvage pour le PET broyé

Temps d'étuvage [h]	Taux de perte [%]	
	100°C	120°C
1	0.3443	0.5743
2	0.4101	0.6395
4	0.4108	0.8138
6	0.4758	0.91
24	0.6306	1.1418

Tableau 2 : Variation du taux de perte en fonction du temps d'étuvage pour le PET 1^{er} cycle

Temps d'étuvage [h]	Taux de perte [%]	
	100°C	120°C
1	0.3093	0.4499
2	0.3913	0.4705
4	0.3969	0.4784
6	0.4213	0.4802
24	0.4729	0.5504

**Tableau 3 : Résultats de l'indice de fluidité des mélanges
PET broyé / extenseur de chaîne**

Concentration en %	Indice de Fluidité en g/10min	
	Caprolactame	Anhydride trimellitique
0.01	9.35	9.06
0.02	10.89	9.78
0.03		9.99
0.05	10.67	9.03
0.1		10.15
0.15	10.25	
0.2	8.58	10.89
0.25	11.59	
0.5	12.66	9.15
1	13.60	57.61
1.5	14.47	60.57

Tableau 4 : Variation de la température Vicat en fonction du traitement

et du nombre de cycle

Echantillon	1/10 ^{ème} de T Vicat	T Vicat
PET broyé	70	87
PET N.E.N.T	74	83
PET E.N.T	75	84
PET E.T	76	85
PET 1 ^{er} cycle	67	82
PET 2 ^{ème} cycle	82	95

**Tableau 5 : Variation de la température Vicat en fonction
de la concentration du caprolactame**

Echantillon	1/10 ^{ème} de T° Vicat	T° Vicat
0.01 %	74	89
0.02	69	86
0.05	72	97
0.15	79	99
0.20	84	93
0.25	78	89

**Tableau 6 : Variation de la température Vicat en fonction
de la concentration du trimellitique**

Echantillon	1/10 ^{ème} de T° Vicat	T° Vicat
0.01	79	89
0.02	77	86
0.03	76	85
0.05	69	82
0.1	78	89
0.2	78	90
0.25	74	83

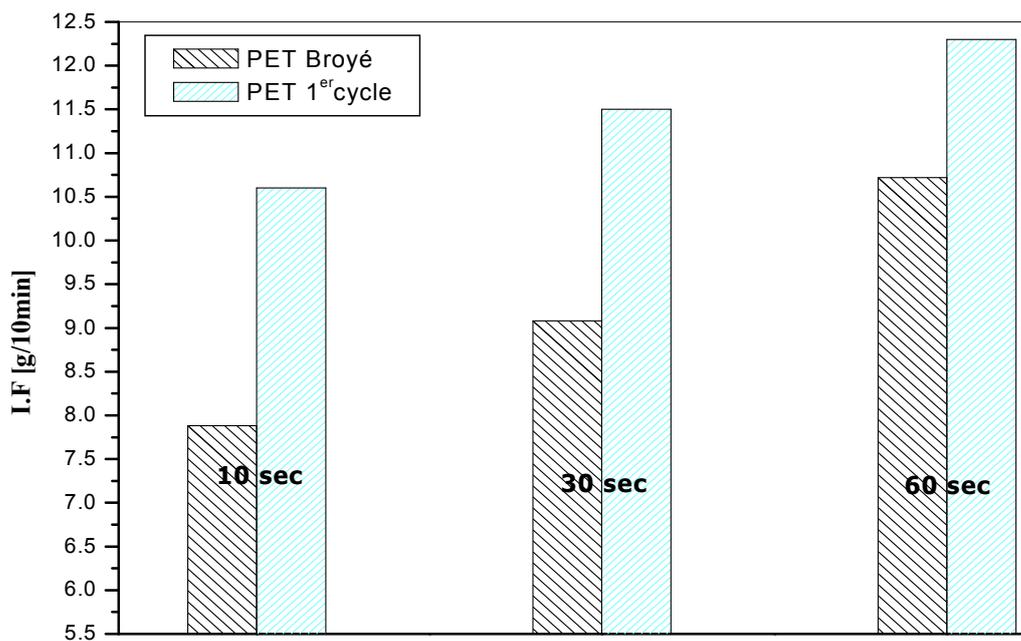


Figure IV.10.a: Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps d'exposition à l'aire libre après 24h d'étuvage à 100°C

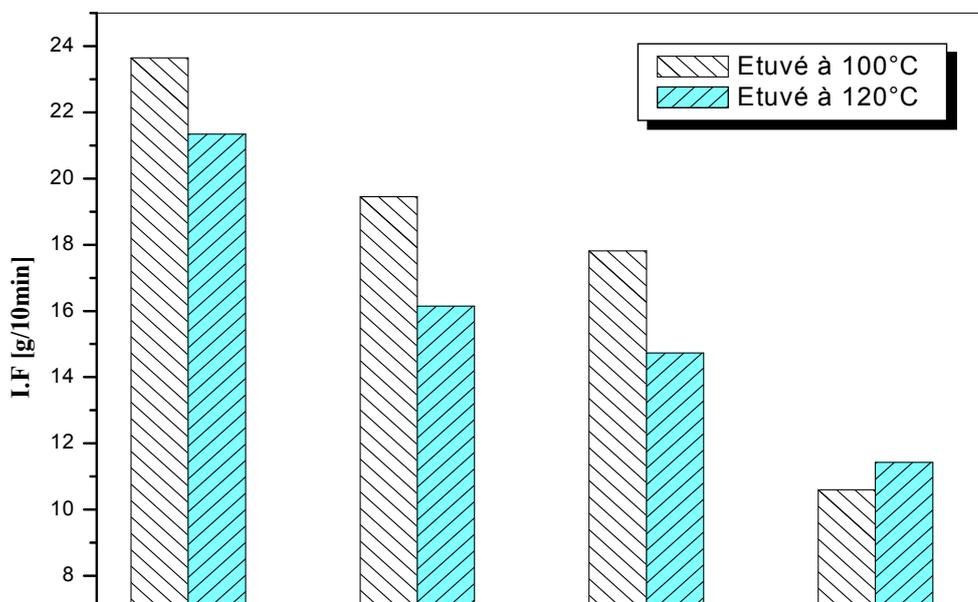


Figure IV.10.b: Variation de l'indice de fluidité en fonction du temps d'étuvage pour le PET 1^{er} cycle

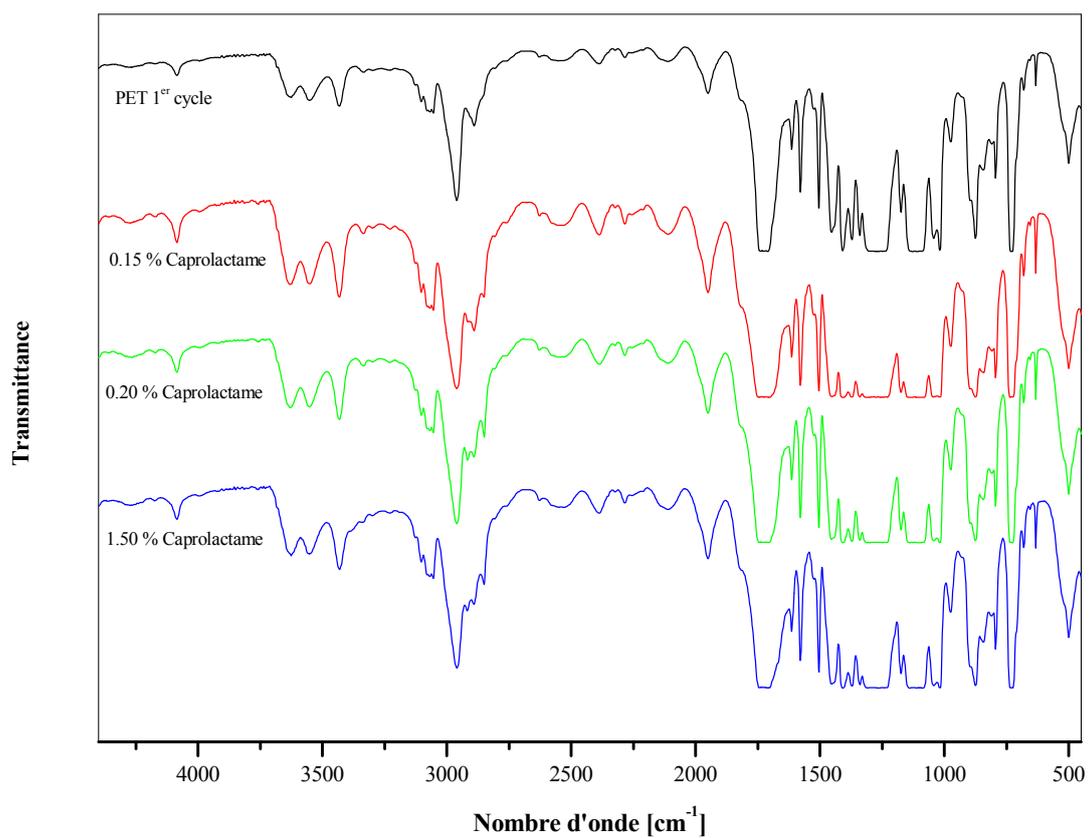


Figure IV.18.a : Spectres infrarouge des mélanges PET/Caprolactame

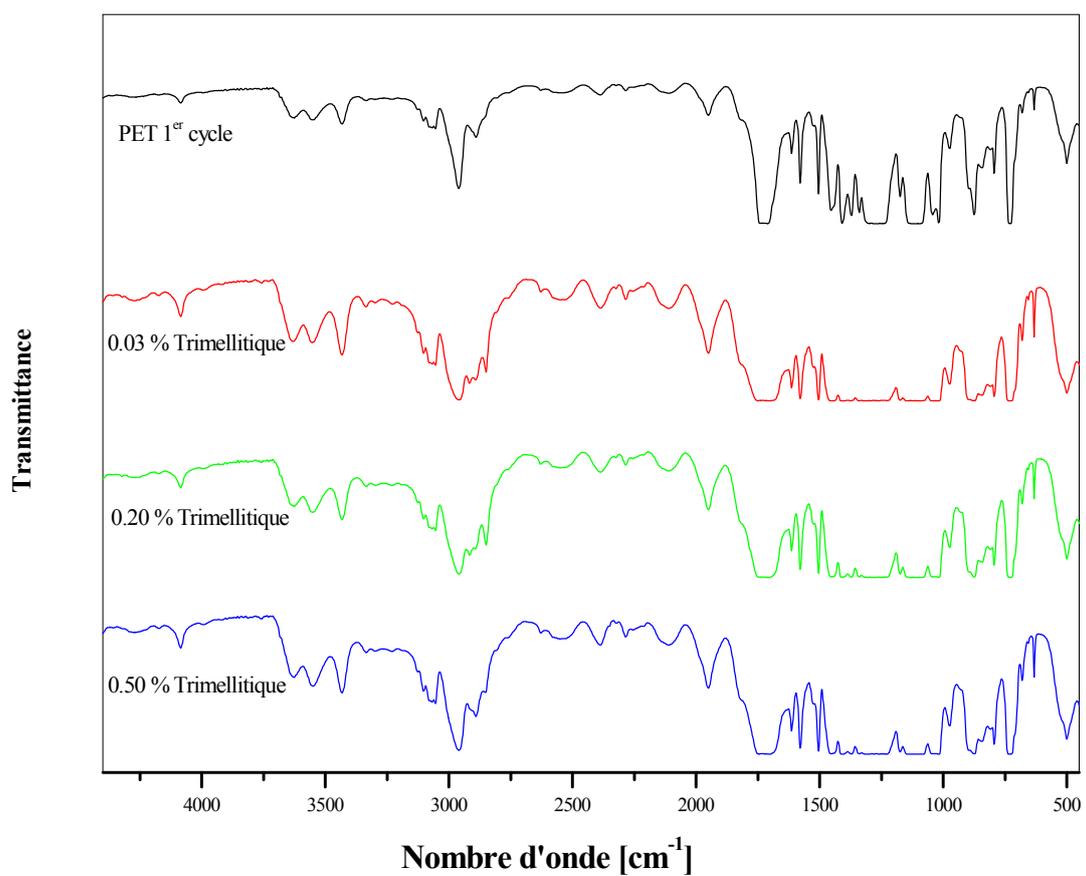


Figure IV.21.a : Spectres infrarouge des mélanges PET/Trimellitique