

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Science

جامعة فرحات عباس سطيف – 1

Université Ferhat ABBAS Sétif -1  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

Thèse

Présentée par :

**M<sup>me</sup> BENMEKIDECHE-GOUISSEM LINDA**

Pour l'obtention de grade de :

**DOCTORAT EN SCIENCES**

Option : Génie des Polymères

**THEME**

**Etude de l'effet des paramètres de transformation et des extenseurs  
de chaînes sur les propriétés du poly (éthylène téréphtalate)  
(PET) recyclé**

Soutenue le : 18 /04/2015

Devant le jury :

Pr. NACERDDINE HADDAOUI	Université, Sétif -1	Président
Pr. DJAFER BENACHOUR	Université, Sétif -1	Rapporteur
Pr. ABDELMALEK DOUIBI	Université, Sétif -1	Co-Rapporteur
Pr. ABDELAZIZ LALLAM	Université, Mulhouse, France	Examineur
Pr. MUSTAPHA KACI	Université, Bejaïa	Examineur
Pr. M'HAMED DJENNAD	Université, Mostaganem	Examineur

## Sommaire

Remerciements.....	v
Dédicaces .....	vii
Liste des tableaux .....	viii
viiiListe des figures .....	x
Introduction .....	1
Chapitre I. Etude Bibliographique	
I.1. Synthèse du PET .....	4
I.2. Propriétés Physico-Chimiques du PET .....	5
I.3. Morphologie .....	6
I.4. Cas du PET : .....	9
I.4.1. Conformations et arrangement cristallin .....	9
I.4.2. Cinétique de cristallisation .....	11
I. 5. Dégradation du PET .....	12
I. 5.1. Dégradation thermique .....	13
I.5.2. Dégradation thermo-oxidative .....	13
I.5.3. Dégradation hydrolytique : .....	14
I.6. Transformation du PET / Mise en forme des bouteilles.....	15
I.7. Applications : .....	16
I.8. Recyclage du PET .....	18
I.8.1. Les différents modes de recyclage ou valorisation:.....	18
I.8.1.1. La valorisation énergétique .....	19
I. 8.1.2. La valorisation matière .....	19
I. 8.1.2.a. Le recyclage chimique.....	19
I. 8.1.2.b. Recyclage mécanique .....	20
I.9. Utilisation du PET recyclé : .....	25
Chapitre II. Travaux de recherches	
Travaux de Recherches .....	26
Chapitre III Partie expérimentale	
III.1. Matériaux.....	33
III.2. Techniques expérimentales.....	33
III.2.1. Détermination des paramètres de séchage .....	33

III.2.2. Détermination des paramètres de cristallisation du rPET par pycnométrie:.....	33
III.3. Evaluation de la viscosité par plastographe.....	34
III.4. Fluidimètre.....	36
III.5. Détermination de la Viscosité Intrinsèque.....	36
III.6. Analyses rhéologiques dynamiques.....	37
III.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	38
III.8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	39
III.9. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	40
III.10. Extrusion.....	40
CHAPITRE IV. Résultats et Discussions	
IV.1. Détermination des paramètres de séchage.....	42
IV.1.1. Perte en poids.....	42
IV.1.2. Reprise d'humidité.....	42
IV.2. Détermination des paramètres de cristallisation du rPET par pycnométrie .....	43
IV.3. Evaluation de la viscosité par plastographe .....	44
IV.3.1. Détermination du couple de rotation au palier de stabilité.....	44
IV.3.2. Effet de la cristallisation sur la viscosité .....	45
IV.3.3. Evaluation de la viscosité des mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext par le plastographe.....	45
IV.3.3.1. Evaluation de la viscosité du mélange rPET/Ext.....	46
IV.3.3.1.a. Mélanges rPET/CAP .....	46
IV.3.3.2. Evaluation de la viscosité du mélange rPETc/Ext .....	48
IV.3.3.2.a. Mélanges rPETc/CAP.....	48
IV.3.3.2.b. Mélanges rPETc/ATM .....	48
IV.4. Effet des extenseurs de chaîne sur l'Indice de Fluidité des mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext.....	49
IV.4.1 Effet des extenseurs de chaîne sur l'Indice de Fluidité du mélange rPET/Ext.....	50
IV.4.2 Effet des extenseurs de chaîne sur l'Indice de Fluidité du mélange rPETc/Ext....	51
IV.5. Effet des extenseurs de chaîne sur la viscosité intrinsèque des mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext .....	52
IV.5.1. Effet des extenseurs de chaîne sur la viscosité intrinsèque du mélange rPET/Ext.....	52

IV.5.2. Effet des extenseurs de chaîne sur la viscosité intrinsèque du mélange rPETc/Ext.....	53
IV.6. Evaluation de la viscosité dynamique des mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext.....	54
IV.6.1. Evaluation de la viscosité dynamique des mélanges rPET/Ext.....	54
IV.6.1.a. Mélanges rPET/CAP .....	54
IV.6.1.b. Mélanges rPET/ATM.....	55
IV.6.2. Evaluation de la viscosité dynamique des mélanges rPETc/Ext .....	56
IV.6.2.a. Mélanges rPETc/CAP .....	56
IV.6.2.b. Mélanges rPETc/ATM.....	57
IV.7. Effet des extenseurs de chaîne sur les propriétés thermiques (ATG) des Mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext .....	58
IV.7.1. Effet des extenseurs de chaîne sur les propriétés thermiques (ATG) des Mélanges rPET/Ext.....	58
IV.7.1.a. Mélanges rPET/CAP .....	58
IV.7.2.b. Mélanges rPET/ATM.....	60
IV.7.2. Effet des extenseurs de chaîne sur les propriétés thermiques (ATG) des Mélanges rPETc/Ext.....	61
IV.7.2.a. Mélanges rPETc/CAP .....	61
IV.7.2.b. Mélanges rPETc/ATM.....	62
IV.8. Effet des extenseurs de chaîne sur les propriétés thermique (DSC) des mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext .....	64
IV.8.1. Effet des extenseurs de chaîne sur les propriétés thermique (DSC) des mélanges rPET/Ext.....	64
IV.8.1.a. Mélanges rPET/CAP .....	64
IV.8.1.b. Mélanges rPET/ATM.....	66
IV.8.2. Effet des extenseurs de chaîne sur les propriétés thermique (DSC) des mélanges rPETc/Ext .....	67
IV.8.2.a. Mélanges rPETc/CAP .....	67
IV.8.2.b. Mélanges rPETc/ATM.....	69
IV.9. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier des mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext .....	71

IV.9.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier des mélanges rPET/Ext .....	72
IV.9.1.a. Mélanges rPET/CAP .....	72
IV.9.1.b. Mélanges rPET/ATM.....	75
IV.9.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier des mélanges rPETc/Ext.....	79
IV.9.2.a. Mélanges rPETc/CAP .....	79
IV.9.2.b. Mélanges rPETc/ATM .....	81
IV.10. Extrusion .....	84
IV.10.1. Effet de la température de trempe.....	84
IV.10.1.a. Effet de la température de trempe (Evaluation par l'IF) .....	84
IV.10.1.b. Effet de la température de trempe (Evaluation par DSC) .....	85
IV.10.2. Effet de cycle sur le rPET trempé à 90°C.....	87
IV.10.2.a. Effet de cycle sur le rPET trempé à 90°C (Evaluation par l'IF) .....	87
IV.10.2.b. Effet de cycle sur le rPET trempé à 90°C (Evaluation par DSC) .....	88
IV.10.3. Effet de la cristallisation sur le nombre de cycle.....	90
IV.10.3.a. Effet de la cristallisation sur le nombre de cycle (Evaluation par IF).....	90
IV.10.3.b. Effet de la cristallisation sur le nombre de cycle (Evaluation par DSC) .....	91
Conclusion Générale .....	98
Bibliographie.....	113

## Remerciements.

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de Matériaux Polymériques Multiphasiques (LMPMP), Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie. Je tiens donc à remercier en premier lieu, mon Directeur de thèse, le Professeur Djafer BENACHOUR d'avoir bien voulu accepter de diriger ce travail ainsi que pour le soutien qu'il m'a apporté. Je remercie également mon Co-encadreur, le Professeur Abdelmalek DOUIBI, pour m'avoir encadré, pour la confiance qu'il m'a accordé et pour le soutien qu'il m'a apporté au cours de ces années. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à Monsieur Nacerddine HADDAOUI, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS de Sétif 1, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant le jury de soutenance.

Je remercie également Monsieur Abdelaziz LALLAM, Professeur à l'Université de Mulhouse, France, Monsieur Mustapha KACI, Professeur à l'Université de Bejaïa, Monsieur M'hamed DJENNAD, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour avoir accepté d'évaluer ce travail et d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier, tout particulièrement, mon époux pour l'aide précieuse qu'il m'a accordée, pour sa patience, sa pertinence et pour ces remarques qui m'ont beaucoup aidée à réaliser ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur Nacerddine HADDAOUI de m'avoir mis en contact avec le Laboratoire de Polymères Colloïdes Interface (PCI) de l'Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM) de l'Université de Maine, le Mans, France, pour la réalisation de mon stage. Mes remerciements vont également à Dominique DEBARNOT, enseignante à l'Université de Maine, de m'avoir si bien accueillie, de m'avoir facilité la tâche pour réaliser une partie de cette étude et surtout pour sa gentillesse et sa disponibilité. Un grand merci à Monsieur Lazhar BENYAHYA, Professeur à l'Université de Maine, pour son aide et ses précieux conseils concernant surtout les essais rhéologiques. Merci à Frédérique Niepceron, Ingénieur à l'Université de Maine, pour sa présence, son aide, et ses suggestions remarquables.

## Remerciements.

---

Je remercie vivement le professeur Farid RIAHI, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS de Sétif 1, pour l'aide qu'il m'a apporté concernant la traduction des articles.

Je remercie également les Ingénieurs et Techniciens des laboratoires de Génie des procédés, qui ont contribué directement ou indirectement à la réalisation de ce travail, plus précisément Monsieur Moncef KHITAS.

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à la mémoire de mon cher père, que Dieu ait pitié de son âme. À ma chère mère, à mes chers frères et sœurs, à mes très chers nièces et neveux et surtout à mon cher mari ainsi qu'à mes très chers enfants Ouafid, Salah-Eddine et Asaa-Eddine.*

*Linda.*

## Liste des tableaux.

<b>Chapitre I.</b>	Page
Tableau.I.1 Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de cristallinité de différents échantillons de PET.....	...06
Tableau.I.2 Viscosité intrinsèque du PET en fonction de son application.....	17
Tableau.I.3 Propriétés mécaniques d'échantillons de PET vierge et recyclé obtenues par injection.....	...20
 <b>Chapitre II.</b>	
Tableau.II.1 Conditions de séchage du PET citées par quelques auteurs.....	...27
 <b>Chapitre IV.</b>	
Tableau. IV.1 Variation de la densité en fonction du traitement.....	...44
Tableau. IV.2 Variation du CR8 pour le rPET en fonction de la concentration du CAP.....	...47
Tableau. IV.3 Variation du CR8 pour le rPET en fonction de la concentration de l'ATM.....	...48
Tableau. IV.4 Variation du CR8 pour le rPETc en fonction de la concentration du CAP.....	...49
Tableau. IV.5 Variation du CR8 pour le rPETc en fonction de la concentration l'ATM.....	...50
Tableau. IV.6 Viscosité intrinsèque et masse molaire moyenne viscosimétrique déterminée par viscosimètre Ubbelohde pour le rPET/Ext.....	...54
Tableau. IV.7 Viscosité intrinsèque et masse molaire moyenne viscosimétrique déterminée par viscosimètre Ubbelohde pour le rPETc/Ext.....	...55

## Liste des Tableaux.

---

Tableau. IV.8	Résultats de l'ATG du mélange rPET/CAP.....	61
Tableau. IV.9	Résultats de l'ATG du mélange rPET/ATM.....	62
Tableau. IV.10	Résultats de l'ATG du mélange rPETc/CAP.....	64
Tableau. IV.11	Résultats de l'ATG du mélange rPETc/ATM.....	65
Tableau. IV.12	Résultats de la DSC du mélange rPET/CAP.....	67
Tableau. IV.13	Résultats de la DSC du mélange rPET/ATM.....	69
Tableau. IV.14	Résultats de la DSC du mélange rPETc/CAP.....	71
Tableau. IV.15	Résultats de la DSC du mélange rPETc/ATM.....	72
Tableau. IV.16	Variation de l'indice de fluidité en fonction de la température de trempe.....	87
Tableau. IV.17	Résultats de la DSC illustrant l'effet de la trempe.....	89
Tableau. IV.18	Résultats de l'analyse thermique DSC des différents cycles.....	90

## Liste des figures.

<b>Chapitre I</b>	<b>Page</b>
Figure I.1	Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate.....04
Figure I.2	Bilan d'élaboration du PET .....04
Figure I.3	Modèle de micelles frangées.....07
Figure I.4	Schéma représentant: (a) la structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs de chaîne polymère, (b) empilement des lamelles cristallines, (c) vue globale du sphérolite.....08
Figure I.5	Conformations trans et gauche du groupement glycolique.....09
Figure I.6	Maille triclinique du PET.....10
Figure I.7	Structure d'un polymère semi- cristallin (représentation schématiques d'une Sphérolite).....11
Figure I.8	Structure d'un polymère semi-cristallin (représentation schématique d'une structure lamellaire).....11
Figure I.9	Schéma de dégradation des polyesters saturés au cours de leur dégradation thermique.....13
Figure I.10	Dégradation thermo-oxydative du PET.....13
Figure I.11 :	Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu neutre et acide.....14
Figure I.12 :	Procédé d'injection d'une préforme et de soufflage (bi-étirage) de la bouteille PET.....15
Figure I.13 :	Exemple des phases du recyclage mécanique du PET dans le cas d'une post-condensation pour fabriquer de nouvelles bouteilles alimentaires.....22
Figure I.14 :	Domaines d'utilisation des paillettes de PET recyclé.....25

**Chapitre III**

Figure III.1 : Variation du couple en fonction du temps..... ...34

Figure III.2 : Schéma d'une extrudeuse monovis..... ...40

**Chapitre IV**

Figure IV.1 : Perte d'humidité en fonction temps..... ...42

Figure IV.2 : Reprise d'humidité en fonction du temps d'exposition à l'air libre pour  
les échantillons séchés pendant 24 heures..... ...43

Figure IV.3 : Exemple de détermination du couple de rotation au palier de stabilité..... ...44

Figure IV.4 : Effet de la cristallisation sur la viscosité du rPET..... ...45

Figure IV.5 : Effet de l'addition du CAP sur le rPET..... ...46

Figure IV.6 : Effet de l'addition de l'ATM sur le rPET..... ...47

Figure IV.7 : Effet de l'addition du CAP sur le rPETc..... ...48

Figure IV.8 : Effet de l'addition de l'ATM sur le rPETc..... ...49

Figure IV.9 : Variation de l'IF en fonction de la concentration des extenseurs pour  
les mélanges rPET/Ext..... ...50

Figure IV.10 : Variation de l'IF en fonction de la concentration des extenseurs pour  
le mélange rPETc/Ext..... ...52

Figure IV.11 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence pour  
le mélange rPET/CAP..... ...55

Figure IV.12 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence pour  
le mélange rPET/ATM..... ...56

Figure IV.13 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence pour

le mélange rPETc/CAP.....	...57
Figure IV.14 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence pour le mélange rPETc/ATM.....	...58
Figure IV.15 : Thermogrammes illustrant la perte de masse en fonction de la température pour le mélange rPET/CAP.....	...59
Figure IV.16 : Thermogrammes illustrant la perte de masse en fonction de la température pour le mélange rPET/ATM.....	...60
Figure IV.17 : Thermogrammes illustrant la perte de masse en fonction de la température pour le mélange rPETc/CAP.....	...62
Figure IV.18 : Thermogrammes illustrant la perte de masse en fonction de la température pour le mélange rPETc/ATM.....	...63
Figure IV.19 : Thermogrammes du rPET (Paillettes), le rPET et le rPETc (1 <sup>er</sup> scan).....	...68
Figure IV.20 : Spectres infrarouge du rPET.....	...71
Figure IV.21 : Spectres Infrarouge du Caprolactame.....	...72
Figure IV.22 : Spectres infrarouge du mélange rPET/CAP dans le domaine 1900-600 cm <sup>-1</sup> , région de déformation de la liaison C-H et de l'allongement des liaisons C-O-C.....	...73
Figure IV.23 : Spectres infrarouge du mélange rPET/CAP dans le domaine 3200-2600 cm <sup>-1</sup> , région de l'allongement de la liaison C-H.....	...74
Figure IV.24 : Formation d'oligomères durant la polycondensation du PET.....	74
Figure IV.25 : Spectres infrarouge du mélange rPET/CAP dans le domaine 3900-3200 cm <sup>-1</sup> , région d'allongement de la liaison O-H.....	...75
Figure IV.26 : Spectres infrarouge de l'Anhydride Triméllitique.....	76

Figure IV.27 : Spectres infrarouge du mélange rPET/ATM dans le domaine 1900-600 $\text{cm}^{-1}$ , région de déformation de la liaison C-H et l'allongement des liaisons C-O-C.....	77
Figure IV.28 : Spectres infrarouge du mélange rPET/ATM dans le domaine 3200-2600 $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement de la liaison C-H.....	78
Figure IV.29 : Spectres infrarouge du mélange rPET/ATM dans le domaine 3900-3200 $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement de la liaison O-H.....	78
Figure IV.30 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/CAP dans le domaine 1900-600 $\text{cm}^{-1}$ , région de déformation de la liaison C-H et l'allongement des liaisons C-O-C.....	79
Figure IV.31 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/CAP dans le domaine 3200-2600 $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement de la liaison C-H.....	80
Figure IV.32 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/CAP dans le domaine 3900-3200 $\text{cm}^{-1}$ , région d'allongement de la liaison O-H.....	80
Figure IV.33 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/ATM dans le domaine 1900-600 $\text{cm}^{-1}$ , région de déformation de la liaison C-H et l'allongement des liaisons C-O-C.....	81
Figure IV.34 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/ATM dans le domaine 3200-2600 $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement de la liaison C-H.....	82
Figure IV.35 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/ATM dans le domaine 3900-3200 $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement de la liaison O-H.....	82
Figure IV.36 : Variation de l'IF en fonction de la température de trempage.....	85
Figure IV.37 : Thermogrammes illustrant l'effet de la température de trempage	

## Liste des Figures

---

(1 <sup>er</sup> scan).....	86
Figure IV.38 : Variation de l'IF en fonction des cycles pour les échantillons trempé à 90°C.....	88
Figure IV.39 : Thermogrammes illustrant l'effet de cycle pour les échantillons trempé à 90°C.....	89
Figure IV.40 : Effet de la recristallisation sur l'IF en fonction du nombre de cycle.....	90
Figure IV.41 : Thermogrammes des différents cycles trempés à 90°C recristallisés à 190°C pendant 4h.....	92

# INTRODUCTION.

## Introduction

Pendant la seconde guerre mondiale, le manque de soie japonaise servant aux parachutes dont l'approvisionnement avait été interrompu, a créé un besoin pour la fabrication de nouvelles fibres polymères. Le polyester est alors inventé et breveté par deux chimistes britanniques de Manchester, John Rex Whinfield et James Tennant Dickson, suivit de l'entreprise Eastman Chemical Co. Au Etats-Unis d'Amérique. Au cours des années 50, cette nouvelle matière s'est rapidement imposée dans l'industrie du textile. Le Dacron est la première fibre synthétique en poly(éthylène téréphtalate) lavable et infroissable au monde. A la fin des années 1990, les fibres polyesters représentent 50% de la production de fibres synthétiques (utilisées seules ou mélangées). A la fin des années 1950, le PET est transformé en film, puis, depuis les années 70, en emballages par extrusion soufflage. Ainsi, un plastique d'emballage parfaitement translucide, sans goût et incassable a été créé. La bouteille en PET a été brevetée en 1973 et aujourd'hui, le PET est utilisé dans le monde entier dans divers domaines.[01].

Ce polymère bon marché dit de « commodité » a remplacé progressivement le verre et le poly (chlorure de vinyle) (PVC) dans la fabrication de bouteilles pour le conditionnement des eaux minérales et des boissons carbonatées, grâce notamment à ses qualités supérieures en termes de transparence optique et de tenue mécanique. La consommation mondiale du PET en 2010 a été estimée à 34 millions de tonnes, produit une source de déchets énorme en créant une véritable problématique écologique par la pollution de l'air et des sols [02]. Aujourd'hui, les bouteilles en PET sont la ressource la plus exploitée pour le recyclage des polymères en raison de la collecte assez aisée des produits usagés [03]. Du fait de sa structure chimique et de la réactivité particulière des fonctions qu'elles le constituent, le PET peut être valorisé chimiquement. Celle-ci consiste à le dépolymériser afin d'obtenir des oligomères et de récupérer ses monomères précurseurs [04, 05]. Cette méthode reste cependant très limitée en raison des coûts élevés et des conditions de pureté imposées aux déchets par la réglementation.

L'incinération constitue une autre voie de valorisation du PET en raison de son pouvoir calorifique [03, 06]. Cette méthode semble être très efficace pour ce qui concerne les déchets contaminés ou non triés. Toutefois, ce procédé est de plus en plus abandonné compte tenu des émissions de gaz et de fumée contribuant à l'effet de serre. De plus, les résidus solides et les cendres formés lors de la combustion doivent être impérativement traités et stockés.

Le recyclage mécanique est désormais la voie de valorisation la plus utilisée du PET. En effet, les techniques toujours plus efficaces de collecte, de tri et de broyage permettent de produire de nouveaux objets. Néanmoins, les étapes de mise en œuvre à l'état fondu du PET recyclé (rPET) engendrent des dégradations inévitables qui font chuter la masse molaire de la résine et limitent alors ses applications. La raison principale est la diversité et la complexité des réactions chimiques mises en jeu telles que la condensation et l'hydrolyse des fins de chaînes alcools et acides [07], la dégradation thermique par réarrangement des groupements ester [08], la dégradation thermique des irrégularités structurales instables [09] et les oxydations des chaînes entraînant ainsi des réactions de type radicalaire [10]. La dégradation hydrolytique est sans doute la réaction la plus importante et la plus rapide. Plusieurs études [06, 11, 12], menées sur l'effet de la dégradation du PET en présence d'eau, ont montré que le taux résiduel de cette molécule dans la résine avant transformation doit être inférieur à 100 ppm (0.01 % en poids). Assadi et al. [10], plus restrictifs, avancent que le taux résiduel d'eau ne doit pas dépasser les 20 ppm (0.002 % en poids).

Le séchage constitue de ce fait une étape fondamentale pour limiter au maximum les dégradations de la matrice. L'amélioration de la stabilité hydrolytique et le comportement mécanique de la résine par l'utilisation des extenseurs de chaînes constitue une alternative prometteuse aux opérations de séchage et des conditions de mises en œuvre sévères.

Le but de ce travail est l'amélioration de la viscosité du rPET, pour cela nous avons établi que ceci devrait passer, premièrement par l'élimination de l'eau résiduelle et, deuxièmement, par l'augmentation de la masse moléculaire en utilisant deux types d'extenseurs de chaînes à savoir le Caprolactame (CAP) et/ou l'Anhydride trimellitique (ATM). Pour une élimination efficace de l'eau, nous avons pensé à combiner le bon séchage et la cristallisation du rPET avec l'addition des extenseurs de chaînes. Il s'agit de commencer tout d'abord par l'optimisation des conditions de séchage, puis de trouver les meilleures conditions de cristallisation du rPET en utilisant la méthode de recuit, car il faut savoir qu'un polymère cristallin et plus compact, devient presque imperméable à l'eau, ce qui limite encore plus la dégradation hydrolytique. Ensuite sont ajoutés les extenseurs de chaînes pour obtenir en fin de compte un PET recyclé de haute viscosité pouvant être recyclé plusieurs fois et peut alors rivaliser avec le PET vierge (PETv).

Enfin, ce manuscrit est divisé en quatre parties distinctes, précédées par une introduction générale. La première partie dite bibliographique est consacrée au PET : sa consommation à l'échelle mondiale, sa synthèse, ses propriétés physico-chimiques, ses applications en

particulier dans l'emballage (bouteilles de boissons minérales ou gazeuse), son recyclage (les techniques de recyclage, leurs avantages et inconvénients). Dans la deuxième partie, sont présentés les travaux de recherches menés sur le recyclage du PET et plus particulièrement ceux en relation avec notre travail et les solutions proposées. Dans la troisième partie, ont été résumées, (rPET, les extenseurs de chaînes) et les méthodes expérimentales employées (Indice de fluidité, rhéologie dynamique, viscosimétrie, spectroscopie IR, DSC, densité et principalement la technique du plastographe). La quatrième et dernière partie a été consacrée à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus, en s'intéressant d'une manière particulière aux effets du séchage et de la cristallisation sur les propriétés du rPET en termes de viscosité, ensuite l'effet de l'addition des extenseurs de chaîne combinée avec la cristallisation sur la masse moléculaire, avant de terminer avec à l'effet du traitement thermique, c.-à-d. l'effet de la trempe et de la cristallisation sur le nombre de cycle d'extrusion possible du rPET. Enfin, notre étude est clôturée par une conclusion générale enchaînée par des perspectives.

# Chapitre I.

## Etude Bibliographique.

## I.1. Synthèse du PET :

Le PET est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée par la figure suivante :

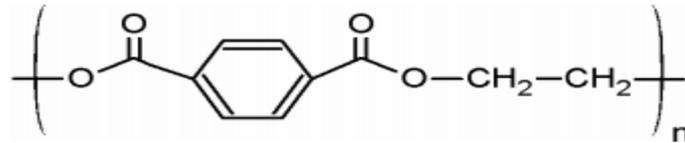


Figure I.1 : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate [13].

Industriellement, le PET est majoritairement obtenu par un procédé continu appelé voie d'estérification directe [14], Il s'agit dans un premier temps de la réaction de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol avec élimination de l'eau (figure I.2) jusqu'à l'obtention d'un degré de polymérisation moyen en nombre, DP<sub>n</sub>, de l'ordre de 5 à 10 monomères/chaîne. Cette estérification a lieu à chaud (260°C à 280°C) et sous pression (de 2 à 6 bars). La polycondensation elle-même se poursuit alors sous vide.

Compte tenu de la compétition entre les réactions de dégradation et de polycondensation, un catalyseur doit être utilisé. Les catalyseurs sont variés [15], cependant les systèmes à base d'antimoine sont assez fréquemment choisis pour leur bon rapport activité/prix. La longueur moyenne des chaînes accessible est alors voisine de 100 monomères, trop faible pour les applications bouteille nécessitant des DP<sub>n</sub> généralement compris entre 240 et 300 [15].

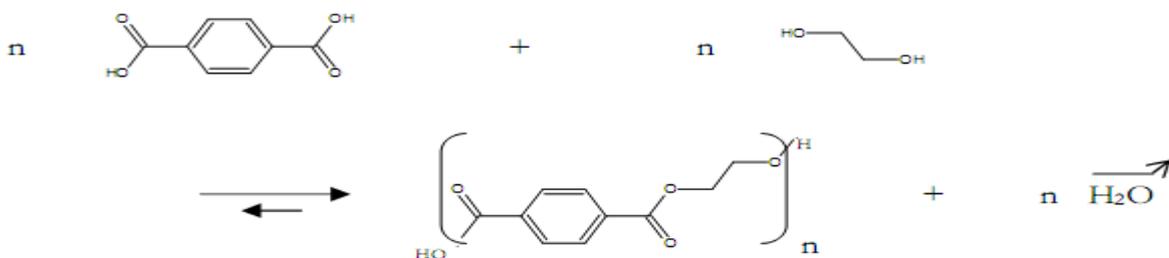


Figure I.2 : Bilan d'élaboration du PET [15].

Une étape de polycondensation en phase solide, PCS, est donc réalisée pour augmenter la masse molaire. Elle prend place après la granulation du PET issu du réacteur. La PCS débute par la cristallisation des granulés qui s'effectue en plusieurs seuils de température, sous forte agitation, le but étant qu'ils ne se collent pas les uns aux autres. Le premier de ces paliers, le plus long, dure environ deux heures et avoisine 190°C. Les autres élèvent progressivement la température du polymère à celle de la PCS qui correspond à un séjour de 10 à 15 heures dans un lit fluidisé à 210- 230°C sous atmosphère contrôlée. Le temps et la température sont ajustés en fonction de la longueur de chaîne souhaitée. Il est à noter qu'à la fin, le taux de cristallinité est de l'ordre de 44% [14].

Les paramètres de la polymérisation sont déterminés en fonction des caractéristiques physico-chimiques du polymère et en fonction de ses applications, les critères de qualité sont différents. Ainsi, pour un PET dédié aux bouteilles, outre la masse molaire, sont analysés, par exemple, la teneur en groupements terminaux carboxyliques (COOH), qui rend compte de la dégradation de la matière et de sa sensibilité à l'hydrolyse, et le taux de di éthylène glycol (DEG), produit d'une réaction secondaire, reconnu pour ralentir les cinétiques de cristallisation. La colorimétrie, soit la luminance et la couleur du polymère, fait aussi partie des contrôles effectués couramment [14].

## **I.2. Propriétés Physico-chimiques du PET :**

Le PET possède une température de transition vitreuse se situant autour de 80°C et une température de fusion élevée, environ 260°C, grâce à la présence d'un noyau benzénique. Le noyau confère aussi un aspect semi rigide au PET. Il possède également de bonnes propriétés mécaniques et thermiques, une grande résistance chimique et une faible perméabilité aux gaz [16]. Le PET est un polymère semi-cristallin, la masse volumique de la phase cristalline est de 1,515 g.cm<sup>-3</sup> et celle de la phase amorphe est de 1,335 g.cm<sup>-3</sup> [17]. La température de transition vitreuse dépend de l'importance des contraintes, du volume libre et de l'espace entre les agrégats de cristallites [18]. Ainsi elle est souvent plus élevée dans le cas d'un film de PET semi-cristallin que dans le cas d'un film amorphe. Toutefois dans le cas d'un échantillon cristallisé avec un recuit, si la distance entre les cristallites est suffisante pour ne pas gêner les mouvements coopératifs des chaînes macromoléculaires, la température de transition vitreuse peut être proche de celle d'un échantillon amorphe.

Le tableau suivant regroupe les résultats obtenus par Sauer et al [18] sur différents échantillons avec une vitesse de montée en température de  $3,5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Tableau I.1: Evolution de la température de transition vitreuse en fonction du taux de cristallinité de différents échantillons de PET [18].

Type de film	Taux de cristallinité (%)	Température de transition Vitreuse Tg ( $^{\circ}\text{C}$ )
Amorphe	-	77
Orienté	45.0	94
Cristallisé avec un recuit		
- 1 heure à $195^{\circ}\text{C}$	41.3	85
- 24 heures à $231^{\circ}\text{C}$	52.0	78

### I.3. Morphologie :

La connaissance détaillée des relations existant entre la structure chimique des chaînes et leur organisation à l'échelle microscopique est une condition indispensable pour la compréhension des nombreuses propriétés physiques des matériaux polymères. De façon générale, un polymère amorphe est caractérisé par l'absence d'ordre à longue portée. Par contre un polymère cristallin présente dans sa structure des régions où les chaînes sont ordonnées. Cependant, en raison de la longueur des chaînes, les polymères forment rarement des cristaux à chaînes tendues, c'est-à-dire un état complètement cristallin. On parle donc d'une structure semi-cristalline qui se distingue par la coexistence des régions cristallines et amorphes. [19].

#### \*Morphologie semi cristalline :

La morphologie semi-cristalline des polymères est unique dans la nature de par la coexistence de deux phases : la phase cristalline et la phase amorphe. Cette structure a d'abord été interprétée par le modèle des micelles à franges (fringed micelles) [20], dans

lequel les zones cristallines sont représentées par des séquences ordonnées où les chaînes sont alignées parallèlement les unes aux autres (Figure 3). Dans ce modèle, la taille des zones cristallines, ou celle des micelles, est estimée à 5-50 nm. Comme la longueur d'une chaîne est typiquement plus grande, une macromolécule peut faire partie de plusieurs cristallites, orientées au hasard et également traverser des zones moins ordonnées [20].

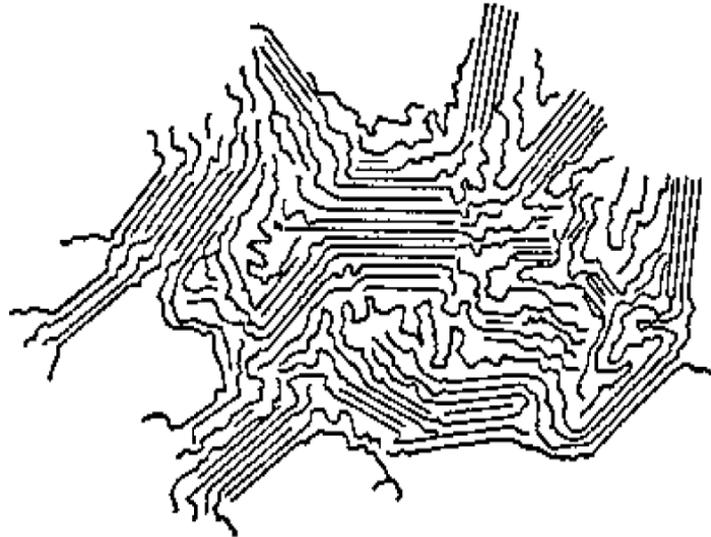


Figure I. 3 : Modèle de micelles frangées [20].

Un autre modèle de la structure des polymères est apparu dans les années 1957-1960, à la suite des études de P. J. Phillips [21] et d'A. Keller [22]. Ces études ont confirmé la notion de repliement de chaînes (figure 4.a) On peut distinguer deux modèles extrêmes de repliements des chaînes macromoléculaires. D'une part, il y a un modèle de repliements serrés (adjacent reentry) [21], dans lequel la chaîne se replie à la surface de la lamelle pour former une boucle en occupant le site voisin. D'autre part, il y a un modèle de repliements désordonnés (random switch board) [21], dans lequel une chaîne peut se replier à la surface de la lamelle en formant une boucle moins serrée et rentrer en un point plus éloigné.

Les lamelles cristallines, ayant typiquement une épaisseur d'environ 10 nanomètres, ont généralement tendance à s'empiler lors de la cristallisation pour former des paquets lamellaires, ou fibrilles (Figure I.4.b). Ainsi, une chaîne de polymère peut participer à plusieurs lamelles.

Les sphérolites sont décrits dans le cadre de ce modèle par un arrangement radial des fibrilles formées à partir d'un centre de nucléation (Figure I. 4). Dans ce modèle, les zones

amorphes vont se retrouver entre les sphérolites de même que dans les régions interlamellaires et interfibrillaires [23].

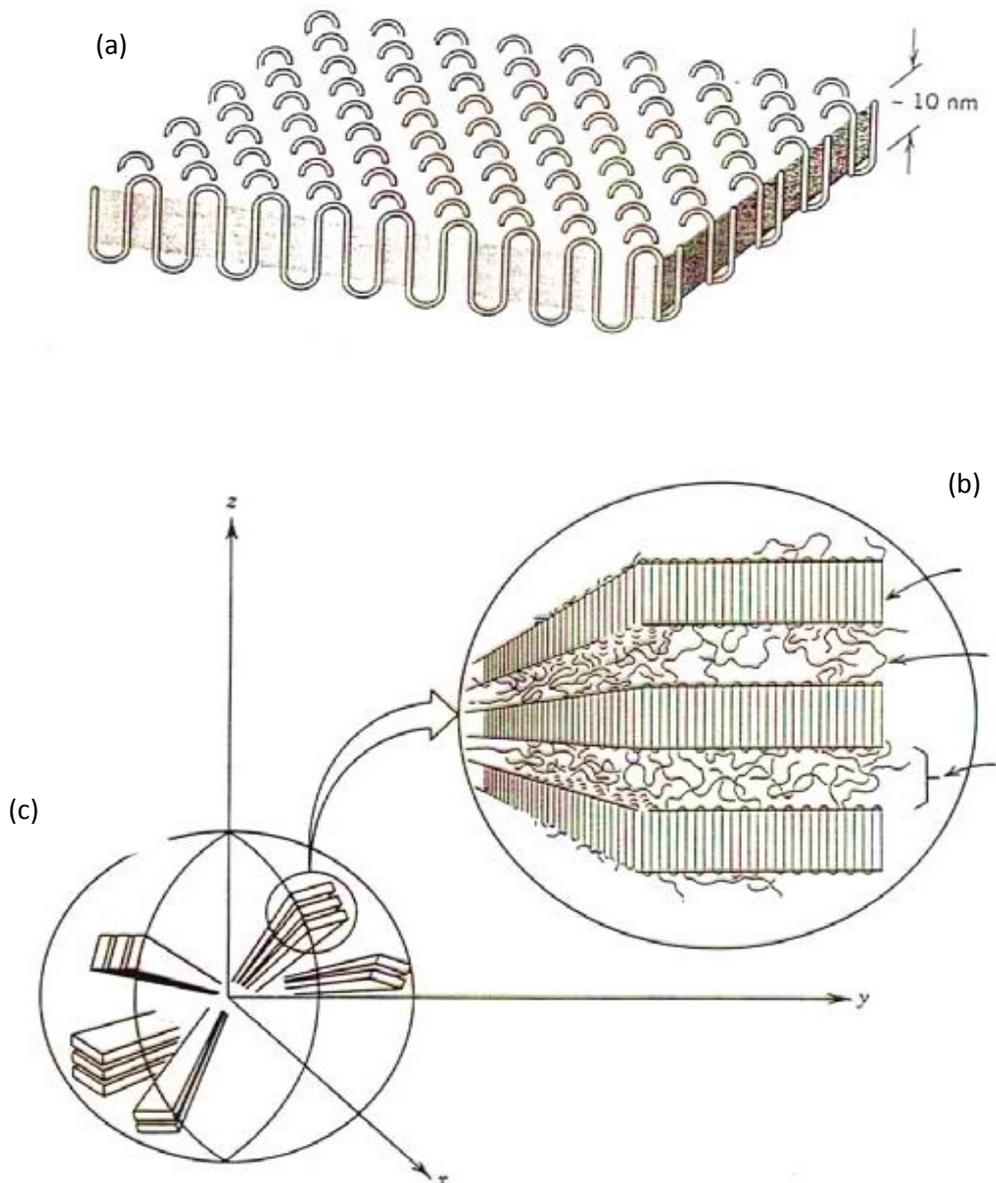


Figure I. 4: Schéma représentant: (a) la structure d'une lamelle cristalline formée par repliements successifs de chaîne polymère, (b) empilement des lamelles cristallines, (c) vue globale du sphérolite [23].

Outre cette organisation lamellaire et sphérolitique, il existe encore une organisation locale à l'échelle atomique qui est caractérisée par un ordre à longue portée (maille cristalline). Les paramètres structuraux de cette organisation (paramètres de la maille) sont encore plus petits

que l'épaisseur de la lamelle cristalline. La Figure I.3, permet de rendre compte de ces différents niveaux d'organisation hiérarchique en partant de la structure sphérolitique jusqu'à la maille cristalline.

D'un point de vue expérimental, il existe une large gamme de méthodes qui permettent d'explorer la morphologie semi-cristalline à différents niveaux. Parmi les techniques expérimentales les plus utilisées à cette fin on peut citer la microscopie optique en lumière polarisée (POM), la microscopie électronique à transmission (TEM), la microscopie de force atomique (AFM), ainsi que les techniques de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS) [24].

#### **I.4. Cas du PET :**

La morphologie du PET a été largement étudiée afin d'expliquer son comportement thermique et ses propriétés mécaniques. La structure du PET comme on la mentionné peut être amorphe ou partiellement cristalline. Le taux de cristallinité a une forte influence sur les propriétés de ce matériau. En effet, cet état cristallisé améliore notablement certaines propriétés mécaniques (rigidité, résistance en traction et au déchirement) [25].

##### **I.4. 1. Conformations et arrangement cristallin :**

La conformation d'un polymère est l'arrangement relatif dans l'espace de ses atomes et de ses segments moléculaires régit par les interactions atomiques et moléculaires. Le PET présente une conformation plane, c'est-à-dire que le cycle aromatique lui-même se trouve dans le plan du zigzag planaire. Les distances entre molécules sont de l'ordre de 3 à 5 Å, les interactions concernées étant de type Van Der Waals. Les groupements glycoliques de la chaîne peuvent se retrouver sous la forme de deux isomères de conformation (figure I.5) [26] : la conformation trans (forme étendue) représentée par un zigzag planaire et la conformation gauche (forme relaxée).

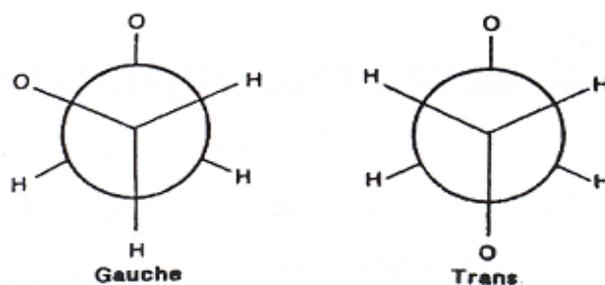


Figure I.5 : Conformations trans et gauche du groupement glycolique [26].

La phase cristalline n'est constituée que de glycol à conformation trans, tandis que la phase amorphe est constituée d'un mélange statistique de conformation trans et gauche.

La singularité de l'arrangement moléculaire du PET est l'existence d'une phase partiellement ordonnée dans la phase amorphe, la phase mésomorphe, représentée par des chaînes étirées dont l'enchaînement de monomères est aléatoire. Cette phase est très importante sur des matériaux mis en forme par étirage. La conformation de ces chaînes est de type gauche-trans [27]. Des analyses de diffraction des rayons X aux grands angles et de RMN, de la phase amorphe du PET ont, en effet, révélé l'existence de deux types d'arrangement [28] : une phase mobile et une phase rigide présentes lorsque le matériau est à l'état vitreux. De nombreuses études ont ainsi été menées sur l'identification de cette phase ainsi que sur l'évolution de l'arrangement moléculaire après traitement thermique [29].

D'autre part, la littérature rapporte l'existence d'un seul système cristallin triclinique pour le PET. La cohésion des chaînes de conformères trans est assurée par les forces intermoléculaires résultant de la polarité des groupes ester et de l'empilement régulier des groupements phényles (figure. I. 6) [30].

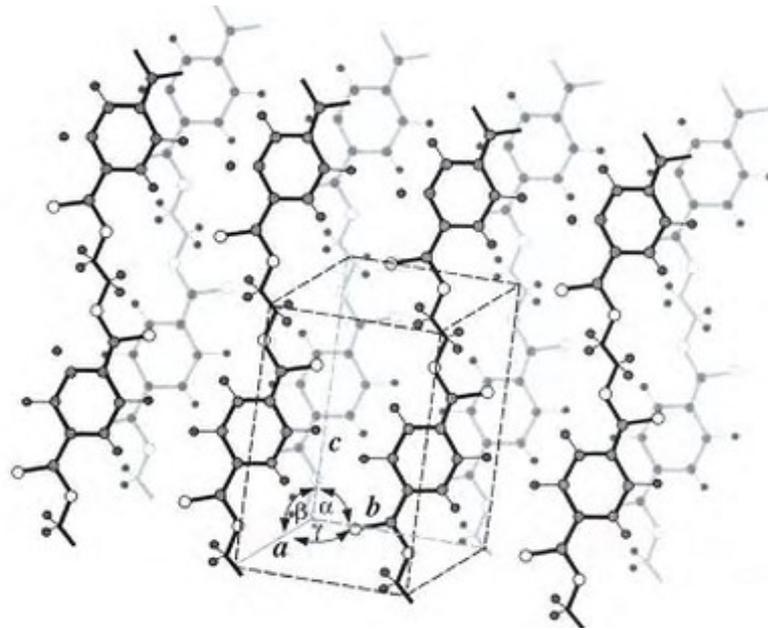


Figure I.6 : Maille triclinique du PET [14, 30].

Les paramètres de la maille cristalline dépendent légèrement, moins de 1%, des traitements thermiques et mécaniques imposés au polymère [30] :

$$\begin{aligned} a &= 4.56 \text{ \AA}; & \alpha &= 98.2^\circ \\ b &= 5.94 \text{ \AA}; & \beta &= 118^\circ \\ c &= 10.75 \text{ \AA}; & \gamma &= 112^\circ \end{aligned}$$

#### I.4.2. Cinétique de cristallisation:

Nous avons cité que la cristallisation du PET peut être activée thermiquement (cristallisation naturelle ou statique) soit lorsque la matière est refroidie depuis l'état fondu soit lorsqu'elle est réchauffée au-dessus de la transition vitreuse depuis l'état vitreux amorphe. Cette dernière cinétique est singulièrement accélérée lorsque le polymère est orienté par une sollicitation mécanique. Ainsi les temps caractéristiques passent de quelques minutes à quelques centaines de millisecondes voire quelques millisecondes [31, 32] lorsque le matériau cristallise sous contrainte. En parallèle, la cristallisation statique conduit à la formation d'entités semi-cristallines sphérolitiques, ce qui rend le polymère opaque.

Lorsque le matériau cristallise au cours (ou après) une déformation, il conserve la mémoire de l'orientation moléculaire en générant une microstructure texturée. Une sollicitation

mécanique donne donc naissance à une texture cristalline constituée de petites lamelles qui conserve au matériau sa transparence [33, 34, 35]. Comme tout polymère semi cristallin, la cristallisation du PET se fait selon un arrangement moléculaire qui peut se décrire en trois phases distinctes : Tout d'abord la nucléation puis la croissance de germes, et enfin une étape de cristallisation secondaire.

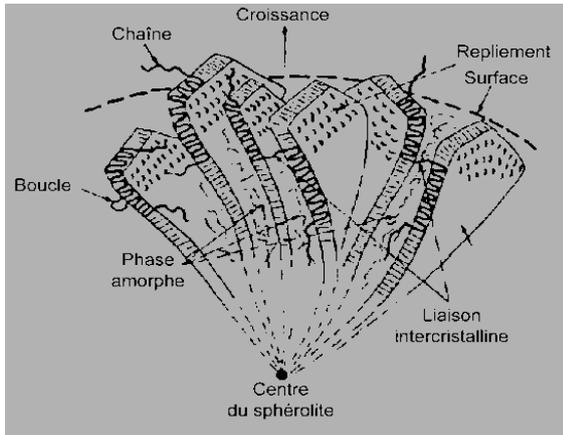


Figure I.7: Structure d'un polymère semi-cristallin (représentation schématique dd'une sphérolite) [33].

Selon Vigier [36], quand le PET est cristallisé après un traitement thermique adapté à partir de l'état vitreux, il peut développer deux morphologies différentes selon son taux de cristallinité, si elle est inférieure à 34%, les sites de germination grossissent jusqu'à ce que les sphérolites se touchent (cristallisation primaire). Et si elle est supérieure à 34%, les lamelles cristallines des sphérolites s'épaississent, l'interpénétration des phases amorphe et cristalline est plus importante et la cristallisation se développe davantage dans les régions amorphes entre les lamelles (cristallisation secondaire). Les cristaux issus de la cristallisation secondaire se localisent dans la zone séparant deux lamelles issues de la cristallisation primaire. L'orientation et la taille de ces zones cristallines dépendent énormément des conditions dans lesquelles les cristaux se forment. Selon Ladouce, [37] les propriétés mécaniques sont très sensibles à la morphologie de cristallisation, Pastore et al. [38] et Balta-Calleja et al. [39], ont trouvé eux aussi que les propriétés mécaniques varient en fonction de la morphologie de cristallisation lors de leurs études sur des échantillons de PET semi-cristallin avec des mesures de « micro-dureté ».

#### I. 45. Dégradation du PET :

### I. 45.1. Dégradation thermique :

La dégradation thermique du PET est supposée se produire à travers la rupture des chaînes macromoléculaires conduisant à des oligomères cycliques pouvant aller jusqu'à une taille de trois unités et a une scission de chaîne, conduisant à l'ester de vinyle et des groupements carboxyliques de bous de chaine [09]. Le type de produits de cette dégradation est fonction du degré de la température dont laquelle le PET est traité.

Les principaux produits de dégradation thermique du PET sont : le dioxyde de carbone, l'acétaldéhyde, le benzoate de vinyle, l'acide téréphtalique, l'acide terephthaldehyde et des dimères linéaires [09]. Ainsi que des produits mineurs tels que le monoxyde de carbone, le méthane, l'éthylène, le toluène, le benzaldéhyde, le divinyl téréphtalate, de l'acide benzoïque et des oligomères cycliques pouvant aller jusqu'à une taille de trois unités de monomères.

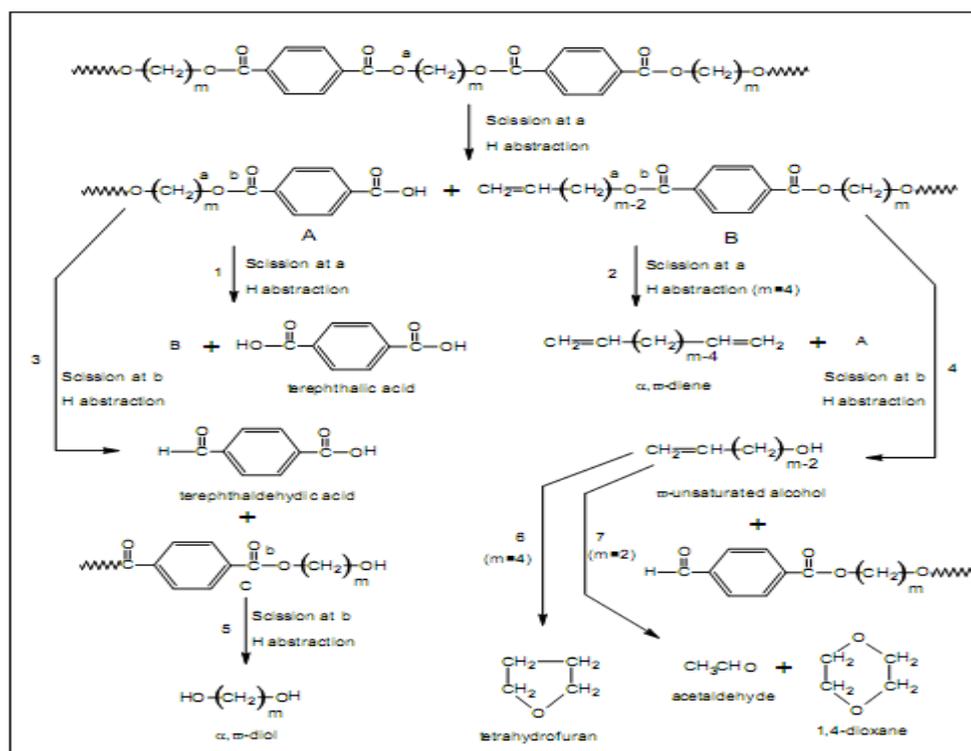


Figure I. 9 : Schéma de dégradation des polyesters saturés au cours de leur dégradation thermique [40].

### I.5.2. Dégradation thermo-oxydative:

Les réactions de dégradation thermo-oxydatives sont en outre compliquées par la participation de l'oxygène. Cette dégradation est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorceurs (les hydro peroxydes). Zimmerman [41] et Mc Neil [42], ont suggérés que le processus commence par la formation d'un hydro peroxyde du groupement méthylène, suivie par une scission homolytique de la chaîne. Les hydro peroxydes jouent non seulement un rôle important dans l'induction de la dégradation thermique et thermo-oxydative du PET, mais ils sont également des intermédiaires importants dans ces réactions.

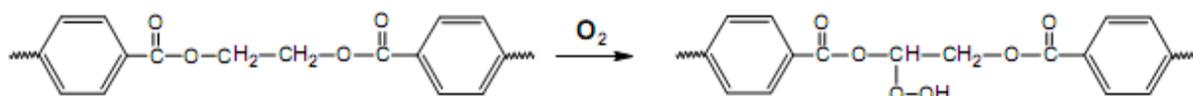


Figure I.10 : Dégradation thermo-oxydative du PET [43].

### I.5.3. Dégradation hydrolytique :

La présence d'eau dans la matrice PET lors de sa mise en œuvre peut causer des dégradations hydrolytiques très importantes, et de ce fait, entraîner une chute plus ou moins importante de leurs propriétés et donc de leur durée de vie. Elles se caractérisent par un processus réversible (hydrolyse/polycondensation) de coupures de chaînes et par la formation de groupements terminaux acides carboxyliques et alcools (figure I. 11).

Launay et al. [07] ont montré que, dans le cas du PET, c'est la dégradation chimique et plus précisément les phénomènes d'hydrolyse qui régissent la durabilité de ce matériau. L'hydrolyse se traduit par des coupures de chaînes au niveau des fonctions esters. Ce type de dégradation est généralement très lent à température ambiante, du fait de la faible vitesse de l'acte chimique élémentaire et d'une diffusion lente de l'eau au sein de la matrice polymère. Cette diffusion de l'eau s'effectuait exclusivement dans les zones amorphes du PET et que, par conséquent, les zones cristallines sont insensibles à l'hydrolyse.

Par chromatographie d'exclusion sphérique, Launay et al. [07], ont ainsi étudié l'hydrolyse du PET amorphe dans de l'eau distillée à 100°C. Ils ont tout d'abord montré que ces matériaux cristallisent après 2 minutes d'immersion et ils ont évalué que la masse molaire moyenne en nombre du PET diminuait après 25 jours d'immersion.

Pour le taux de cristallinité qui peut évoluer au cours de l'hydrolyse, différentes études [16, 44], ont révélé que la cristallisation était favorisée par l'effet plastifiant de l'eau, la réduction de la masse moléculaire et la température. Ce phénomène est appelé « chemicrystallisation » [44]. Il résulterait d'une migration, puis d'une cristallisation au sein de la phase cristalline initiale de segments de chaînes amorphes libérés par scission, lors du processus d'hydrolyse.

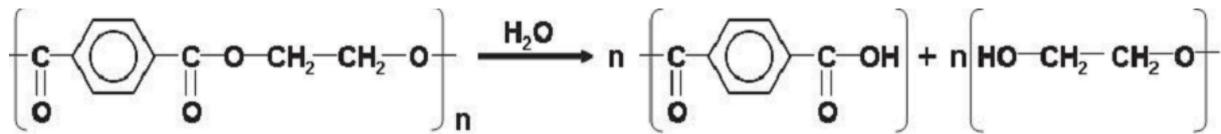


Figure I.11 : Mécanisme d'hydrolyse du PET en milieu neutre et acide [44]

## I.6. Transformation du PET / Mise en forme des bouteilles :

Dans toute transformation du PET, il est nécessaire d'élever soigneusement les matières premières (granulés, chips) pour minimiser l'hydrolyse. La reprise d'humidité par adsorption superficielle est rapide (moins de 15 minutes) à température ambiante. En pratique, juste avant la transformation, le PET est séché dans un courant d'air ou d'azote sec et chaud (120 à 135°C) pendant 2 à 6 heures (2 à 3 h pour la résine vierge, 3 à 4 h pour la résine re-broyée recyclée et 4 à 6 heures pour la résine humide) dans des trémies asséchantes [45]. Le procédé s'effectue en deux étapes (Figure I.12) : le moulage (ou injection) et le soufflage :

- Injection du PET fondu dans un moule pour former une préforme très amorphe. Au cours de l'injection, on procède à une transformation par passage à l'état fondu où la température est donc supérieure à la température de fusion. Les réactions de dégradations citées auparavant peuvent alors se produire.

- Soufflage de la préforme (bi-étirement radial et axial) à 110-125°C [45]. Il convient de distinguer deux types de cristallinité ne diffusant pas la lumière de la même façon :

- la cristallinité assurée par des sphérolites ;

- la cristallinité induite par l'orientation [46]. La préforme est amorphe (0 % de cristallinité,  $d = 1,33 \text{ g/cm}^3$ ), alors que la bouteille est partiellement cristallisée (20-25 % de cristallinité,  $1,33 < d \leq 1,36 \text{ g/cm}^3$ ).

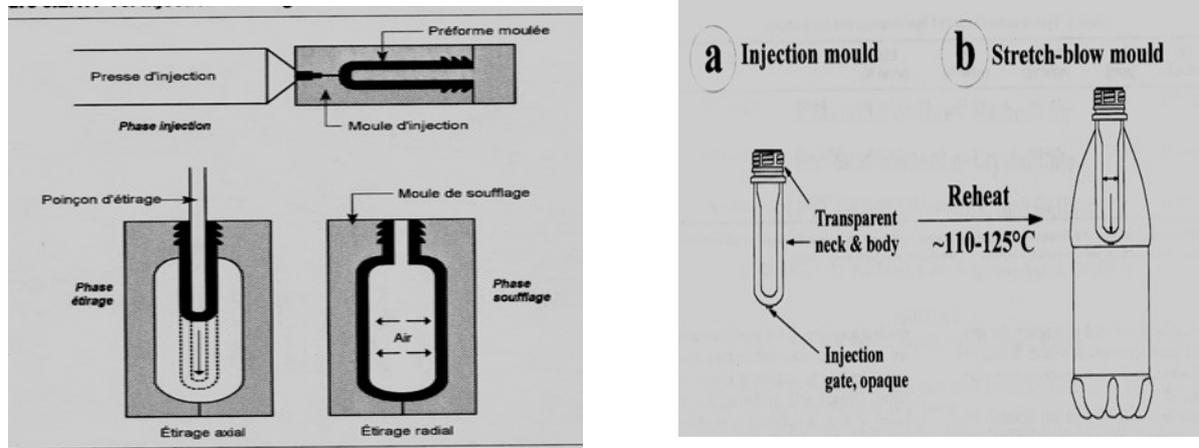


Figure I.12 : Procédé d'injection d'une préforme et de soufflage (bi-étirage) de la bouteille PET [46].

Des procédés de traitement permettent d'améliorer les propriétés barrières des bouteilles à l'oxygène, au gaz carbonique ou aux arômes :

- Dépôts plasma à l'intérieur des bouteilles. Ces procédés tendent à réduire aussi la migration,
- Revêtements époxy à l'extérieur,
- Formulations nano-composites à base de nano-charges lamellaires (argiles) [46].

## I.7. Applications :

Suivant son application, le PET doit être plus ou moins cristallin. Ainsi pour des applications d'emballage alimentaire (film, bouteille), le taux de cristallisation sera généralement faible. En revanche, pour des applications plus techniques (automobile, isolant,...), le taux de cristallisation est généralement plus élevé [03]. Sur le marché, le PET se présente sous de très nombreuses formes. Il peut être fourni sous forme de films, de plaques, de tissus ou de tiges de longueurs, épaisseurs (ou diamètres) et compositions très variables. Il peut être livré amorphe ou cristallin, parfois métallisé par de l'aluminium, du cuivre, du titane etc. En raison de ses bonnes propriétés thermomécaniques, optiques et électriques, il est utilisé dans de nombreux secteurs industriels tels les domaines électriques

(bobinages de moteurs électriques, condensateurs, câblerie, disquettes), électroniques, ou bien dans l'audiovisuel (bandes magnétiques des cassettes vidéos et audio), les arts graphiques, les fournitures de bureaux (films transparents, papiers carbonés), les emballages divers (bouteilles, rubans adhésifs, boîtes thermoformées), etc. Ainsi, la sélection du grade approprié pour telle ou telle application est déterminée par la mesure de sa viscosité intrinsèque, dont la valeur est directement liée à la masse moléculaire du matériau (tableau 2).

Tableau I. 2 : Viscosité intrinsèque du PET en fonction de son application [26].

<b>PET</b>	<b>[<math>\eta</math>] (dl/g)</b>
<b>Fibres</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• textiles</li> <li>• techniques</li> </ul>	0,40 – 0,70 0,72 – 0,98
<b>Films</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• bi-orientés</li> <li>• pour thermoformage</li> </ul>	0,60 – 0,70 0,70 – 1,00
<b>Bouteilles</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• pour eau</li> <li>• pour boissons gazeuses</li> </ul>	0,70 – 0,78 0,78 – 0,85

La production de bouteilles (utilisées dans l'alimentaire en grande partie) nécessite l'utilisation d'un PET à haut poids moléculaire. Cela s'explique en partie par le procédé de fabrication (extrusion-soufflage, bi-étirage), et par la nécessité d'obtenir des propriétés barrières suffisantes pour ce type d'application, souvent liée à l'emballage de boissons. Les chaînes de PET à haut poids moléculaires vont permettre un 'maillage' plus fin des chaînes

après bi-étirage qui limitera la diffusion de molécules gazeuses de l'extérieur vers le contenu et vice versa.

## **I.8. Recyclage du PET :**

Les matières plastiques constituent la catégorie de matériaux sur laquelle la pression pour augmenter le taux de recyclage est la plus forte. Des statistiques ont montrés que trois plastiques : le PET, les polyamides et le polystyrène; ont plus particulièrement fait l'objet de travaux de recherches dans le domaine de recyclage [47].

La valorisation des matières plastiques est devenue un enjeu à la fois écologique, puisque le volume des déchets, produits par an et par habitant dans les pays développés, n'a cessé d'augmenter au cours de ces dernières années, créant une véritable problématique écologique par la pollution de l'air et des sols [03], elle est aussi un enjeu industriel et économique important puisque le gisement des emballages ménagers mondial représente des millions de tonnes dans la partie majeure sont des bouteilles de plastiques à recycler.

La production de déchets étant en croissance constante, le traitement des matériaux plastiques est devenu une évidence. Que ce soit par élimination ou transformation, les techniques de valorisation font l'objet de nombreuses recherches.

En Europe par exemple, des lois précisent que les déchets plastiques doivent être valorisés par élimination ou recyclage, respectant ainsi un calendrier d'action déterminé. Chaque pays membre de l'Union Européenne doit rendre un bilan d'action tous les trois ans [06].

Le PET, grâce à son comportement technologique et à son importance quantitative sur le marché, est un bon candidat au recyclage. Actuellement le débouché principal du PET recyclé est le textile, mais cette industrie a presque atteint la quantité maximum qu'elle peut absorber. Les bouteilles pour boisson étant fabriquées essentiellement en PET, le recyclage des matériaux en PET destinés et utilisés pour le contact alimentaire permettrait d'accroître notablement la capacité de recyclage des emballages ménagers et d'une manière plus générale celui des emballages plastiques (ménagers, industriels et commerciaux) [48].

### **I.8.1. Les différents modes de recyclage ou valorisation:**

Il existe deux types de valorisation à savoir : la valorisation énergétique et la valorisation matière.

### **I.8.1.1. La valorisation énergétique :**

La valorisation énergétique consiste à utiliser les matières plastiques comme combustibles et à récupérer ainsi l'énergie dégagée. Cette opération se déroule dans une unité d'incinération de déchets de matières plastiques. Compte tenu du pouvoir calorifique élevé des polymères, le recyclage énergétique est très efficace pour des déchets plastiques souillés ou non triés qui ne sont donc pas réutilisables.

Pour le cas du PET et étant donné qu'il est produit uniquement à partir de gaz naturel ou de pétrole, sa combustion complète (800 - 1000°C) a pour effet de produire de l'oxygène, de l'eau et du dioxyde de carbone. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du PET varie entre 13 MJ/Kg (déchets d'emballage) et 45 MJ/Kg (matériau pur), contre 44 MJ/Kg pour le fuel et 29 MJ/Kg pour le charbon. De nombreux pays ont adapté ce mode de valorisation car il constitue une solution à la valorisation de PET fortement contaminés. Mais cette technique est vivement critiquée car elle contribue à l'effet de serre par émission de dioxyde de carbone comme il a été mentionné, et génère des produits solides tels que des mâchefers (20 à 30 % en poids) et des cendres volantes (3 à 4 % en poids) [49].

### **I. 78.1.b2. La valorisation matière :**

#### **I. 78.1.2.a. Le recyclage chimique :**

Cette méthode consiste à dépolymériser le PET afin de récupérer ses monomères qui sont principalement l'acide téréphtalique (TPA), le diméthyle téréphtalate (DMT) et le monoéthylène glycol (MEG). La méthode permet aussi d'obtenir des monomères ou des oligomères par une dépolymérisation partielle ou complète du polymère. Ces produits de dégradation sont ensuite réutilisés pour la synthèse d'un nouveau PET ou d'autres polymères comme les polyuréthanes ou les polyesters insaturés.

Le recyclage chimique du PET peut se faire suivant plusieurs procédés: l'hydrolyse, la méthanolyse, la glycolyse ou la diolyse. [47, 50].

L'hydrolyse et la méthanolyse permettent de régénérer les monomères (acide téréphtalique, diméthyle téréphtalate et éthylène glycol) tandis que la glycolyse et autre solvolyse permettent simplement de produire des oligomères. Il est également possible de convertir chimiquement les déchets en modifiant leur structure pour des applications particulières, telle que la production de polyuréthanes (aminolyse) ou de polyesters insaturés. L'aminolyse consiste à dépolymériser le PET à l'état solide dans une solution aqueuse contenant des amines primaires, et permet la formation de diamides, d'acide téréphtalique et d'éthylène glycol. Les diamides formés sont ensuite utilisés comme monomères pour la production de poly (ester amides) ou polyuréthanes via des réactions avec des isocyanates. L'utilisation du PET comme source de monomères (par dépolymérisation et modification chimique) pour la production d'intermédiaires chimiques est limitée en volume. Toutefois, la commercialisation de ces intermédiaires semble connaître une augmentation relativement importante selon de récentes études économiques [38].

Après dépolymérisation, les monomères et/ou oligomères sont purifiés par distillation sous vide et repolymérisés avec de l'éthylène glycol pour donner du PET. Le polymère obtenu peut ensuite être utilisé pour la fabrication d'emballages alimentaires. L'avantage est qu'il n'est pas nécessaire de trier le PET avant transformation, et qu'il est possible d'utiliser différents grades de PET sans que cela n'ait d'influence sur les produits obtenus. Mais le procédé de transformation génère un coût élevé [06].

#### **I.8.1.2.b. Recyclage mécanique :**

La valorisation des plastiques par voie fondue est une méthode simple, peu dommageable pour l'environnement et demandant peu d'investissements par rapport au recyclage chimique. Elle a pour but l'utilisation des matières plastiques usagées dans la production d'un nouvel objet.

L'inconvénient majeur du recyclage mécanique du PET est la présence d'eau et de contaminants dans le matériau pendant la mise en œuvre, qui comme nous l'avant décrit auparavant engendre ou catalyse les réactions de dégradation responsables de la diminution de la masse molaire de la résine recyclée. Les scissions de chaînes sont responsables de la diminution de viscosité du matériau et donc de la perte de ses propriétés mécaniques (tableau I.3), de la production d'oligomères cycliques et linéaires, de l'augmentation du taux

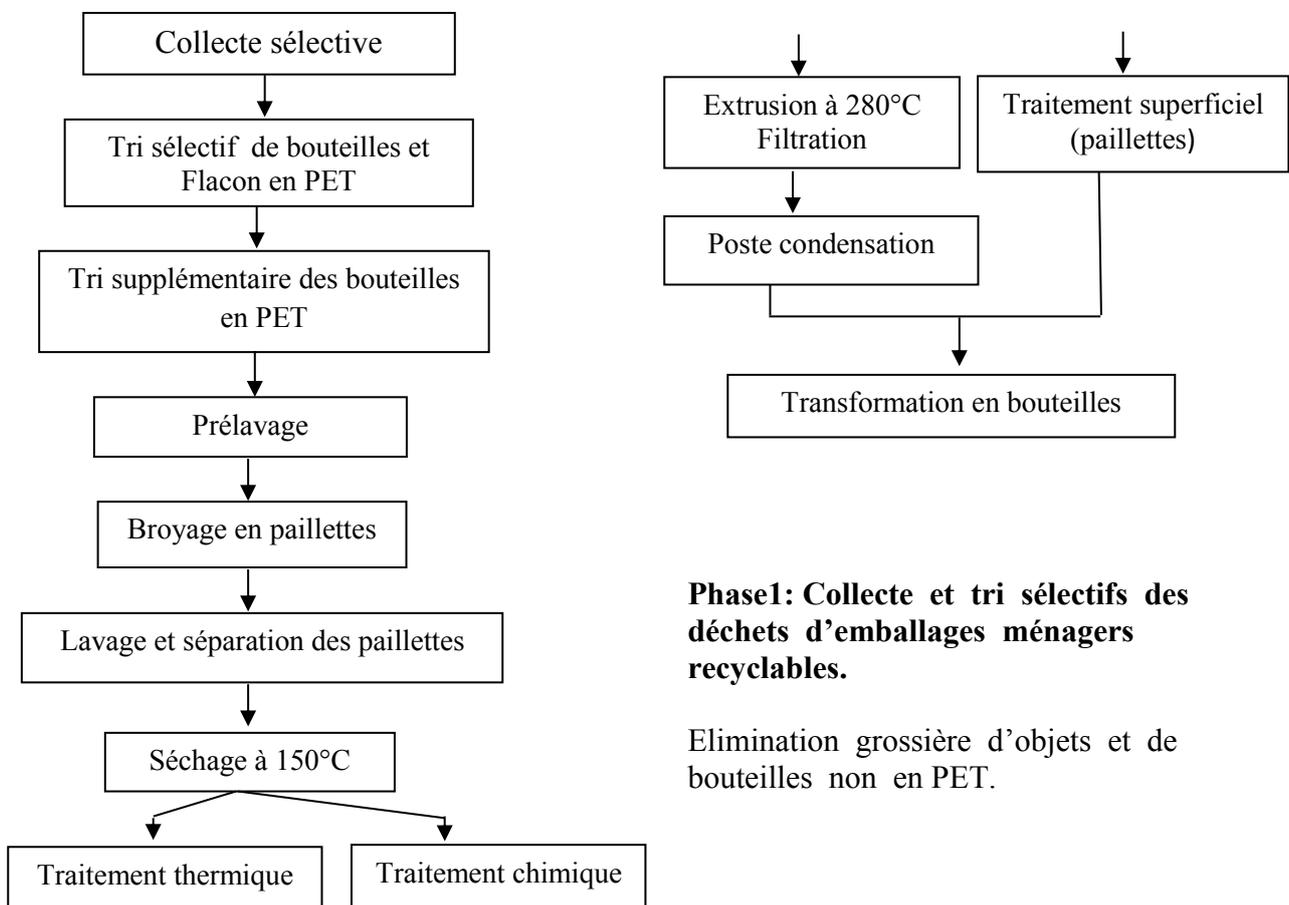
de cristallinité du polymère pour un même procédé de transformation, du jaunissement de la résine et parfois même du blocage de l'extrudeuse dû à l'oxydation en température des chaînes dans certaines conditions de mise en œuvre [03, 06].

Tableau I. 3 : Propriétés mécaniques d'échantillons de PET vierge et recyclé obtenues par injection [51, 52].

Propriétés	PET vierge	PET recyclé
Module d'Young (MPa)	2140 – 1610	3000 - 1430
Contrainte à la rupture (MPa)	50-47	30 - 24
Allongement à la rupture (%)	40-32	270 - 57
Force à l'impact (J/m, ASTM D256)	90-12	20 - 15

Le processus du recyclage mécanique consiste à identifier les différentes sources de déchets du plastique à recycler, à les collecter et à les trier. Concernant les bouteilles en PET, elles sont regroupées en balles, puis transporter vers une usine de recyclage où elles sont broyées en paillettes. Les impuretés constituées de différents polymères, papiers, métaux et souillures (bagues sécurité de bouchons, étiquettes, colle, terre, ...) présentes avec les bouteilles sont éliminées par des lavages successifs à l'eau, par aimantation (métaux ferreux) et par différence de flottaison (polyoléfines...). En effet, le PET ayant une densité supérieure à 1,3 (amorphe) à 1,4 (cristallin), il pourra être séparé dans l'eau de polymères tels que les polyoléfines (densités inférieures à 1). La partie se trouvant sous l'eau est constituée en très grande partie de PET dans laquelle on peut trouver du PVC (densité 1,3 environ) en faible quantité. Ce PVC peut être écarté de la filière de recyclage par des buses pneumatiques après détection par des systèmes électroniques (détection de la couleur, RX...). Si cette quantité est inférieure à 1%, le PET collecté est généralement considéré comme apte au recyclage [53]. Il est alors transformé en produits finis ou bien en granules ou billes ayant une qualité homogène et en fin commercialisés en concurrence avec les granulés de la résine vierge [6 ds thèse linda ]. Malheureusement cette valorisation a ses limites car le matériau concerné ne peut être indéfiniment recyclé à cause de sa dégradation accélérée par la présence de contaminants et perd progressivement ses propriétés [06].

**\*Exemple de recyclage du PET de bouteille à bouteille :** L'organigramme suivant explique les phases du recyclage mécanique du PET dans le cas d'une post-condensation pour fabriquer de nouvelles bouteilles alimentaires. [48] :



**Phase1: Collecte et tri sélectifs des déchets d'emballages ménagers recyclables.**

Elimination grossière d'objets et de bouteilles non en PET.

**Phase 2 : Tri affiné des bouteilles en PET.**

Elimination de bouteilles non compatibles avec le recyclage du PET (dont PVC, PEhd).

**Phase 3 : Régénération.**

Elimination d'étiquettes, de bouchons, colles et impuretés.

**Phase 4 : Procédés de traitement avec décontamination du PET.**

Après le séchage, plusieurs grandes voies de traitement sont envisageables. (deux ici), traitement thermique ou chimique.

Elimination de l'eau et de polluants volatils, lors du séchage et d'insolubles en sortie d'extrudeuse.

**Phase 5 : Transformation du PET recyclé.**

Figure I.13: Exemple des phases du recyclage mécanique du PET dans le cas d'une post-condensation pour fabriquer de nouvelles bouteilles alimentaires [48].

**Phase 1 : Collecte sélective des déchets d'emballages ménagers recyclables :**

A l'exception des chutes industrielles collectées et traitées, la seule collecte organisée à ce jour en France porte sur les bouteilles et flacons plastiques ménagers (en PET, PEhd, PP et PVC) qui représentent 40 % des emballages plastiques ménagers. Les emballages plastiques ménagers représentent quant à eux 55 % du gisement total des emballages plastiques (incluant les emballages industriels et commerciaux en plus des emballages ménagers). Le décret du 1<sup>er</sup> avril 1992 impose aux producteurs, aux importateurs ou à toute autre personne responsable de la mise sur le marché d'un emballage ménager de pourvoir à son élimination, notamment en recourant aux services d'un organisme agréé [48].

Des collectes sélectives [3] sont mises en place par les collectivités locales (de la collecte des déchets chez l'habitant jusqu'au centre de tri). La collecte chez l'habitant peut être réalisée en porte à porte ou en apport volontaire. En principe, la collecte sélective permet d'écartier du circuit de recyclage les bouteilles et flacons ayant contenu des produits toxiques ou phytosanitaires. Les déchets sont dirigés vers des centres de tri gérés par les collectivités locales ou leurs prestataires. Le tri s'effectue par objet, par type de polymère (les différents polymères étant incompatibles, ils ne peuvent être traités ensemble) et par couleur. Le tri peut être manuel ou automatisé selon les centres. Les bouteilles triées sont conditionnées en balles puis vendues à des régénérateurs.

Un cahier des charges fixe les conditions de reprise des matériaux recyclables triés à partir de la seule collecte sélective des emballages ménagers. [54].

**Phase 2 : Tri supplémentaire affiné :**

Un tri supplémentaire par matière et par couleur est réalisé par le régénérateur. Des tris automatiques, par exemple en proche Infrarouge ou par caméra dans le visible permettent de trier, à grande vitesse, des plastiques par type de polymère et par couleur (élimination PE, PVC). Ensuite, un affinage permet d'éliminer les bouteilles colorées et autres corps étrangers non repérés par les machines (éléments métalliques, cartons).

**Phase 3 : Régénération du PET :**

La régénération comporte plusieurs étapes de nettoyage et de purification. Les éléments résiduels non souhaités (bagues, poly-acrylonitrile notamment, car ces matériaux sont

incompatibles avec la mise en œuvre du PET pour le recyclage au-delà de quelques centaines de ppm) sont éliminés par lavages et différence de densité (PE). Ces étapes sont plus ou moins poussées selon les applications visées. Pour les applications les plus exigeantes comme le flaconnage, le taux de pureté minimale des paillettes doit être de 99,95 % de PET [55].

Les principales étapes sont :

**\* Prélavage et broyage des bouteilles de PET destinées au recyclage ; Lavage des paillettes :**

La plupart des procédés de lavage utilisent des tensioactifs et/ou de la soude diluée portée à une température de l'ordre de 70 à 90 °C. Ceci pose le problème de pollution éventuelle du PET par les détergents mais améliore l'élimination des polluants organiques présents à la surface de paillettes [55] [28], [58], [80].

**\*Séparation :**

Les impuretés principales à ce stade sont les polyoléfines (des bouchons broyés), ainsi que du papier (résidus d'étiquettes), diverses souillures (terre, etc.) et dans une moindre mesure les métaux (bagues de sécurité de bouchons). Ces impuretés sont éliminées par des lavages successifs à l'eau et par différence de densité et flottation (densité inférieure à 1 pour les polyoléfines, supérieure à 1,3 pour le PET). Des procédés de friction, de centrifugation ou de cyclonage permettent d'améliorer également l'élimination des particules fines, de la colle, des étiquettes. Les paillettes sont ensuite séchées avant stockage ou reprises en vue d'une extrusion pour produire des granulés [48].

#### **4.I.9.2. Utilisation du PET recyclé :**

Le recyclage mécanique des bouteilles en plastique conduit à une régénération du PET sous forme de paillettes après purification. Ces paillettes peuvent être alors réutilisées pour l'élaboration d'un objet. Les différents domaines d'utilisation de ces paillettes sont présentés sur la figure I.8 [54].

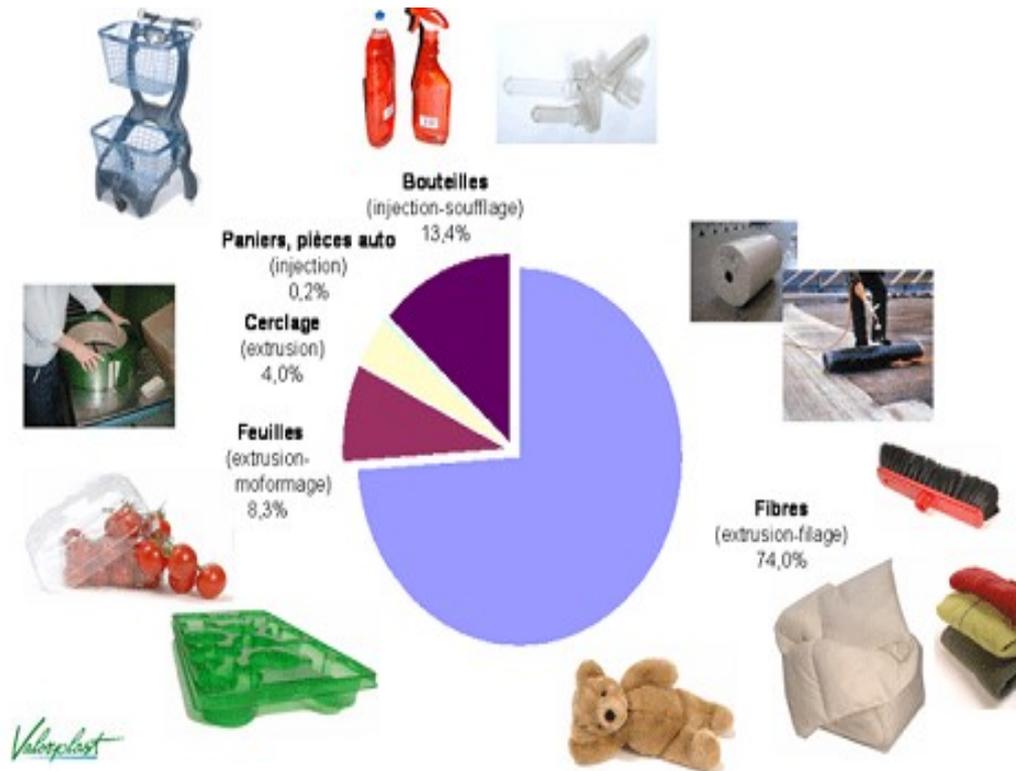


Figure I.14 : Domaines d'utilisation des paillettes de PET recyclé [54].

Les débouchés du PET recyclé sont donc importants. La première application, par ordre d'importance, est la fibre de polyester, utilisée dans l'industrie textile comme bourre pour les anoraks, les coussins et les sacs de couchage. Tout édredon, coussin ou veste chaude peut donc contenir du PET recyclé. En fonction des techniques de transformation, des paillettes de PET recyclé sont aussi utilisées pour les vêtements rembourrés, comme les bonnets, les anoraks, les gants et les pulls ou pour les tapis et l'habillement qui sont constitués à 100 % de PET recyclé. Parmi les autres applications, on citera entre autres les feuilles, les gobelets et les bouteilles. Ces dernières peuvent utiliser actuellement 25 % de matières recyclées au maximum de manière à éviter une couleur grise [54].

On est arrivé à des proportions de 33, 50 et même 100 %. En Europe, l'utilisation de produit de recyclage pour la production d'emballages alimentaires est interdite, sauf dans des conditions strictes et avec l'approbation du ministère de la Santé publique. Le recyclage interne constitue une exception à cet égard. En effet, le processus de production génère

toujours des déchets comme des rognures et des chutes. Ces déchets purement industriels peuvent être réintroduits directement dans le processus de production interne.

Une autre solution possible consiste dans la réalisation d’emballages alimentaires en plusieurs couches, la couche extérieure ou la couche centrale étant constituée par exemple de produit de recyclage comme pour la production de bouteilles pour boissons. Mais ici aussi, des exigences très strictes sont imposées en ce qui concerne la pureté du PET recyclé. [20\_recyclage-plastique.pdf][54].

# Chapitre II.

## Travaux de Recherches.

La transformation du PET surtout recyclé devient un problème si les conditions de séchage [03, 07 - 10, 56 - 62] et bien d'autres paramètres ne sont pas pris en considération. Différentes réactions de dégradation peuvent se produire. La dégradation hydrolytique est sans doute la réaction la plus importante. Selon K.L. Naït-Ali [06], elle induit des modifications structurales réversibles faciles à corriger et à contrôler.

D'après quelques auteurs [06, 11, 12], l'eau résiduelle dans la résine du PET ne doit pas dépasser les 100 ppm et même moins pour d'autres auteurs [10,51].

Le séchage est donc indispensable et doit faire l'objet d'une pré-étude avant toute mise en œuvre des résines PET. Les protocoles de séchage du PET sont très variables d'un auteur à l'autre [03]. Ils dépendent essentiellement de facteurs qui sont propres à l'utilisateur comme l'efficacité de l'étuve utilisée, la quantité de matière à sécher ou même le mode opératoire des expériences, qui doivent permettre d'éviter au maximum la reprise d'eau [03].

Le tableau suivant résume les conditions de séchage préconisées par quelques auteurs.

Tableau II.1 : Conditions de séchage du PET citées par quelques auteurs [03].

Auteurs	Type PET	Temps [h]	T [°C]	Conditions
Evstatiev	R	24	100	non précise
Torres	R	5	160	Non précise
	R	2 puis 4	120 puis 140	Non précise
Incarnato	R	12	110	Poudre sous vide
Rwei	V	16	140	% H <sub>2</sub> O < 110 ppm
Assadi	R	2 puis 4	120 puis 140	Non précise
Khemani	V	16	110	sous vide

R : recyclé ; V : Vierge

Pour cette raison, dans notre travail nous avons accordé une grande importance à ce paramètre qui est le séchage et même la reprise d'humidité seront minutieusement étudiés.

Les auteurs ont donc cité différentes conditions opératoires de séchage, mais peu d'entre eux ont parlé de la cristallisation et la recristallisation du rPET avant sa transformation. On peut citer à titre d'exemple deux cas, le premier, dans le brevet Américain de H. Bacher [63], dans lequel il a présenté un procédé de recyclage du PET qui consiste en un séchage et cristallisation. Le séchage et la cristallisation se font simultanément par un système de rotation où les particules du PET s'échauffent et se cristallisent par friction entre 140°C et 190°C. Le deuxième, de D. H. Kang et al. [64], qui ont cristallisé le rPET dans un cristalliseur à air chaud (155°C) avant de le mélanger au (PETv), lors de leur étude sur l'établissement d'un modèle pour la prédiction du taux de PETv et le rPET dans les feuilles de PET. Les autres auteurs [38, 57-60,65], qui ont travaillé sur le recyclage du PET par voie simple (recyclage mécanique) ou par voie chimique en utilisant les extenseurs de chaînes n'ont pas parlé de cristallisation du rPET avant sa transformation, mais par contre, ils parlent tous d'un séchage efficace sans pour autant préciser exactement les conditions.

Nous allons voir dans une autre partie de ce travail, l'effet de la cristallisation et la recristallisation par recuit sur les propriétés du rPET.

L'utilisation des extenseurs de chaînes pour les résines polyesters et en particulier pour le PET s'est largement développée ces dernières années, soit pour le PET tout juste polymérisé, afin d'obtenir une résine de haute masse molaire, soit pour le rPET afin de maintenir ses propriétés rhéologiques lors de sa mise en œuvre [03].

En effet dans la littérature des auteurs [08, 63], ont rapporté que les extenseurs de chaînes peuvent jouer le rôle d'agent de blocage en réagissant avec la chaîne du polymère ou le rôle d'un agent de couplage en liant deux ou plusieurs chaînes de polymère selon la bi ou poly-fonctionnalité de l'extenseur de chaînes.

H. Inata et S. Matsumura [65], ont utilisé plusieurs types d'extenseurs de chaînes pour augmenter la masse moléculaire du PETv, Ils ont montré que l'addition d'extenseurs de chaîne de type bi ou polyfonctionnel est la plus efficace en raison de leurs vitesses de réaction sans pour autant générer des sous-produits.

L. Incarnato et al. [57], ont utilisé le pyromellitique di-anhydride (PMDA) comme extenseur de chaîne pour augmenter la masse moléculaire du rPET provenant de déchets industriels ayant une faible viscosité (0.48dl/g). Ils ont utilisé un mélangeur statique et une extrudeuse monovis à 280°C avec une vitesse de 40 tr/min et un temps de résidence égal à 150 secondes,

les échantillons ont été séchés sous vide à 110°C pendant 12h. L'optimisation des concentrations et le temps nécessaire, pour que la réaction d'extension de chaînes ait lieu, ont été préalablement déterminés sur un rhéomètre Brabender en suivant le couple en fonction du temps. Ils ont montré qu'une addition comprise entre 0.5% et 0.75% en poids de PMDA au rPET a donné une augmentation significative de la viscosité qui passe de 0.48 dl/g à 0.75 dl/g et qu'au-delà de 1 % il y a réticulation avec formation de gel.

Dans le même contexte, F. Awaja et al. [58], ont travaillé sur l'extrusion réactive du rPET (RE-rPET) avec le PMDA comme extenseur de chaînes. Une concentration inférieure à 0.3 % en poids et un temps de résidence égale à 45 secondes, a donné une meilleure viscosité intrinsèque et une diminution des bouts de chaînes carboxyliques. Un écart de viscosité de 0.18 dl/g a été obtenu par rapport au rPET dans les conditions normales. Ils ont mentionné que les paillettes de rPET utilisées ont été préalablement séchées avec de l'air chaud à 170°C pendant 4 heures, la teneur en eau après séchage était d'environ 500 ppm.

Dans une autre étude faite par ces mêmes auteurs [59], ils ont mélangé le rPET obtenu par extrusion réactive (RE-rPET) avec le PETv dans le but d'optimiser la composition pour la fabrication de bouteilles par « moulage injection étirage soufflage » (ISBM). Les bouteilles obtenues à partir de ces mélanges (RE-rPET/PETv), possèdent des propriétés similaires et une meilleure tenue mécanique et un effet barrière pour certaines compositions par rapport à celles fabriquées à partir du PETv.

A. G. Montiel [66], quant-à-lui, a déposé un brevet « US 20100311849A1 » sur la préparation de deux types de copolymères dont la composition, la microstructure et le poids moléculaire ont été rigoureusement contrôlés: Un copolymère aléatoire et un copolymère séquencé capable de réagir comme extenseur de chaînes essentiellement pour le rPET. Trois rPET de différentes masses moléculaires ont été utilisés. Les premiers mélanges (rPET/copolymères) ont été préparés sur un Plastographe Brabender sur lequel l'extension de la chaîne a été évaluée en fonction du couple de rotation obtenu. L'étude a montré que le copolymère séquencé donne d'excellents résultats en termes d'extension de chaînes. Ces résultats ont été comparés avec ceux obtenus avec d'autres contenant les extenseurs de chaînes suivants : Le Triphényl phosphate (TPP), le Méthacrylate de glycidyl 98 % (GMA) et le mélange Bisphénol A/Glycidyl éther aliphatique (BPA/GE), qui eux aussi ont été préparés dans les mêmes conditions ; Il a été montré que le copolymère séquencé est plus efficace en tant qu'extenseur de chaînes.

F.N. Cavalcanti et al. [60], ont étudié eux aussi l'augmentation du poids moléculaire du PETv et du rPET à l'aide de différents extenseurs de chaînes, à savoir : les bis (époxydes) ou les di-époxydes, les di-anhydrides, les bisoxazolines, les di-isocyanates, le trimellitate triméthyl, le bisphénol-A di-cyanate (BADCy) et le Triphényl phosphate (TPP). Les mélanges ont été réalisés sur un rhéomètre et dont le couple a été mesuré pour évaluer l'extension de la chaîne. Il a été démontré que le mélange (PET/BADCy) possède un couple plus élevé que celui des mélanges (PET/DGEBA), (PET/MDI). Pour le TPP, l'augmentation du couple lors du malaxage et la diminution des groupements carboxyliques confirment l'existence de l'extension de la chaîne du PET, cette dernière augmente avec la concentration du TPP et les meilleurs résultats ont été obtenus à 260°C avec 1 % en poids pour le PETv. L'étude a montré également qu'une dégradation chimique se produit lors du stockage des échantillons due à la présence de sous-produits de la réaction entre le PET et le TPP.

P. Raffa et al, [67], ont travaillé sur l'amélioration des propriétés mécaniques et rhéologiques du rPET par l'utilisation d'allongeurs de chaînes à savoir le 1,6-diisocyanatohexane (NCO) et le 4-butanediol di-glycidyl éther (EPOX). Ils ont utilisé un plastographe Brabender comme mélangeur pour la préparation des mélanges. L'évaluation de la viscosité (masse moléculaire) a été suivie par l'évolution du torque et l'indice de fluidité (IF). Ils ont utilisé d'autres techniques telles que la chromatographie à exclusion stérique pour évaluer la masse moléculaire moyenne, des tests de tractions et la DSC pour voir l'effet de l'addition des extenseurs sur le rPET. Ils ont trouvé que le NCO provoque une diminution de l'IF et une augmentation du torque en fonction de la concentration, contrairement à l'EPOX qui n'avait pas d'effet visible sur les propriétés du rPET, les autres résultats ont confirmé l'efficacité du NCO par rapport à l'EPOX. Ils ont mentionné que le rPET a été étuvé à 150°C pendant 15h puis mis dans un dessiccateur avant l'introduction dans le mélangeur, ils ont mentionné également que les quantités d'extenseurs de chaînes ont été ajoutées dans la chambre du mélangeur 1 min après l'introduction des paillettes du rPET.

L. C. Mondes et al. [68], ont travaillé sur le recyclage chimique des déchets en PET à l'état fondu à travers une réaction d'alcoolyse en utilisant le Pentaérythritol (PENTE) : un alcool multifonctionnel. Le mélangeage a été effectué dans un mélangeur interne (Haake Rheomix 600). Plusieurs rapports molaires PET / PENTE ont été utilisés : 1/0 ; 1/0,16 ; 1/0,48 et 1/3,4. Les produits obtenus ont été caractérisés par le FTIR, la DSC, la (TG/DTG) et par rayons X. Ils ont trouvé que l'alcool multifonctionnel peut jouer le rôle d'agent alcoolyse et celui d'un agent d'estérification. L'extension de chaque type de réaction dépend de la composition des

mélanges. La réaction d'estérification semble prédominante dans les rapports molaires où le PET est dominant, conduisant à la formation de copolymères ramifiés. A l'inverse, la réaction d'alcoolyse devient perceptible dans la composition riche en PENTE provoquant l'oligomérisation du PET entant qu'oligoester.

Les études menées par B. H. Bimestre et al. [69], ont également confirmé, d'une part, la grande sensibilité du PET aux réactions d'hydrolyse qui se produisent lors de sa transformation, principalement dans le traitement thermomécanique et d'autre part, la diminution de la masse moléculaire du polymère et par conséquent le nombre limité de recyclage de la matière. Ils ont, donc, fait recourir à l'extrusion réactive en utilisant deux allongeurs de chaînes à savoir : le bis-(2,4-di-t-butylphénol) pentaérythritol di-phosphite (Irgafos 126) et le PMDA, à des concentrations variables. Le PET utilisé est issu des déchets industriels. Le polymère a été broyé, ensuite séché à 120°C pendant 4 heures. Immédiatement après séchage, les additifs ont été incorporés à la matière. Les mélanges ont été malaxés par extrusion réactive dans une extrudeuse monovis. Les produits obtenus ont été caractérisés par : La DSC, la viscosimétrie et le FTIR. Les résultats ont montré que l'utilisation de l'Irgafos 126, entraîne une augmentation de la masse moléculaire du PET, une diminution de la cristallinité et un changement de son comportement lors de sa transformation, de manière similaire aux effets produits par le PMDA, montrant que l'Irgafos 126 peut également agir comme un extenseur de chaînes pour le PET.

R. R. Dhavalikar [70] a étudié la modification structurale et rhéologique du PET de bas poids moléculaire. Il a utilisé des composés multifonctionnels glycidyliques comme additifs réactifs. Quatre types de polyester ont été choisis pour cette étude : Le PET vierge (HPET), le PET de poids moléculaire moyen (MPET), le PET post-consommation grade bouteille (RPET), ainsi que le poly (di (éthylène glycol) adipate). Il a utilisé, également, quatre extenseurs de chaînes à savoir : le Di-glycidyl Ether de Bisphénol A (DGEBA); N, N'-bis [3(carbo-2',3'epoxypropoxy) phényle] pyromellitimide (BGPM); le Tri-glycidyl Glycérol (TGG) et le Triglycidyle isocyanurate (TGIC). Les mélanges ont été malaxés dans un plastographe Brabender. Tout d'abord, la résine du PET a été soigneusement séchée à 120°C pendant toute la nuit sous une couverture d'Azote afin de minimiser la possibilité d'une éventuelle dégradation hydrolytique et/ou thermo-oxydative. Après cela elle a été introduite dans la chambre de l'appareil. Après 6 minutes de malaxage, lorsque la fusion est atteinte, l'additif est rajouté, le mélange réactif continué, alors pour une période supplémentaire de 9 minutes. Les mélanges ainsi obtenus ont subi une caractérisation par : des analyses spectrales,

rhéologiques, thermiques et par analyse mécanique dynamique. Au terme de son étude, il a trouvé que parmi les différents extenseurs utilisés, le TGIC s'est révélé être un modificateur efficace pour le PET recyclé. En effet, le PET modifié par le TGIC est sensible aux changements de la température, le taux de cisaillement et les caractéristiques de la résine de polyester utilisée. Des petites quantités d'isocyanurate et de triglycidyle peuvent modifier le PET linéaire en un PET ramifié à longues chaînes.

Dans notre travail la valorisation du rPET passe par la combinaison de la cristallisation (séchage adéquat plus un traitement thermique spécial) et l'incorporation d'extenseurs de chaînes afin d'ouvrir de nouveaux débouchés pour le rPET. Les extenseurs de chaînes utilisés sont le CAP et/ou l'ATM. Le premier est un produit monofonctionnel capable de réagir avec le groupement hydroxyle du rPET, le deuxième est un produit polyfonctionnel capable lui aussi de réagir avec les bouts de chaîne hydroxyles et carboxyles du rPET.

# Chapitre III.

## Partie expérimentale.

### III.1. Matériaux:

Le PET utilisé dans cette étude est un PET issu de bouteilles minérales post-consommation (rPET), les parties contenant l'encre et l'adhésif sont éliminées, le reste est soigneusement lavé, séché et enfin broyé. Les deux extenseurs de chaîne sont : le  $\epsilon$ -caprolactame fournie par FLuka, de pureté supérieure à 98 %, et de masse moléculaire  $M = 113.16$  g/mol, le deuxième est l'Anhydride triméllitique fourni lui aussi par Fluka, de pureté supérieure à 97 %, et de masse moléculaire  $M = 192.13$  g/mol.

### III.2. Techniques expérimentales:

#### III.2.1. Détermination des paramètres de séchage:

Une étuve et une balance analytique de précision (0.1 mg) ont été utilisées pour déterminer les meilleures conditions de séchage en mesurant la perte en poids et en étudiant l'effet de la reprise d'humidité. Les échantillons sont pesés, puis mis dans une étuve à différentes températures et différents temps. Les meilleurs résultats sont utilisés dans la suite du travail.

#### III.2.2. Détermination des paramètres de cristallisation du rPET par pycnométrie:

Une étuve a été utilisée pour la réalisation de ce test. Pour cela il a été procédé à la cristallisation des échantillons par recuit, où plusieurs temps et températures suivi d'un refroidissement lent. La méthode d'évaluation qui a été utilisée pour optimiser les conditions de cristallisation du rPET, consiste à mesurer la densité des échantillons par pycnomètre, tout en sachant que la densité est fonction de la cristallinité.

Cette technique consiste à déterminer la densité d'un échantillon en mesurant sa masse dans deux milieux de densités différentes. Nous avons utilisé comme milieux de mesure l'air et l'eau (cela est possible car la densité du PET est supérieure à celle de l'eau). La méthode de détermination de la densité fait appel au principe d'Archimède. Cette méthode nécessite la connaissance de la densité de l'eau. La densité de l'eau étant fonction de sa température, pour cela nous avons essayé de travailler à une température constante (25°C). Par la suite, il est possible de la déterminer en utilisant la formule suivante [67] :

$$d = \frac{m_s}{m_e} \quad (\text{Eq.1})$$

Avec :  $m_s = m_1 - m_e$  ;

$m_e = m_1 - m_2$  ;

Où :  $m_1$  : masse du pycnomètre rempli d'eau et celle de l'échantillon à coté;

$m_2$  : masse du pycnomètre rempli d'eau et celle de l'échantillon à l'intérieur ;

$m_e$  : masse du pycnomètre rempli d'eau.

### III.3. Evaluation de la viscosité par plastographe:

Un plastographe Brabender est un mélangeur interne qui permet de suivre le couple de rotation en fonction du temps. On obtient en général une courbe (Figure III.1), sur laquelle on peut déterminer le temps de fusion de la matière, le couple maximal lors de l'introduction de la matière (encore solide) et le couple minimal (fusion totale) suivi d'un palier de stabilité qui est une indication directe de la viscosité et qui sera pris en considération pour toutes les compositions afin d'optimiser la concentration des extenseurs.

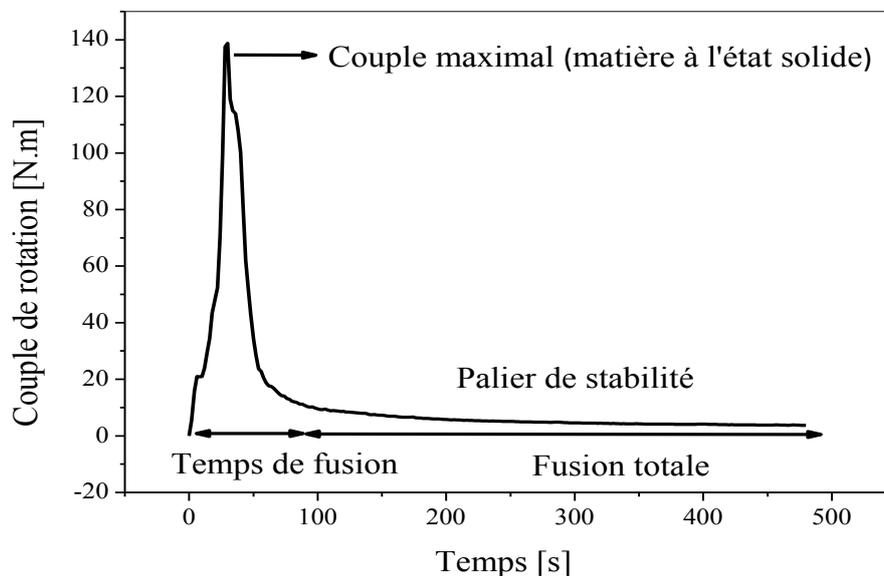


Figure III.1 : Variation du couple en fonction du temps.

Cette technique a été utilisée par plusieurs auteurs [57, 66, 68, 70], étant donné que le couple est lié directement à la viscosité et que elle-même est proportionnelle à la masse

moléculaire. Donc une évaluation de l'extension de chaîne peut être faite par le suivi du couple de rotation qu'on notera (CR).

Pour cette raison un plastographe Brabender (type EC) ayant, une chambre d'un volume de 55 cm<sup>3</sup> et une déviation en torque de 0.15%, a été utilisé. La température de travail est 280°C et la vitesse des rotors est de 45tr/min, le temps de malaxage est de 8 min. Tous les échantillons ont été séchés au préalable à 100°C pendant 24h.

Pour pouvoir suivre exactement l'évolution de la viscosité en fonction des concentrations, la masse totale testée doit varier d'une manière à avoir toujours un volume (de la masse fondue) constant égal au volume de la chambre du plastographe, puisque le rPET et les extenseurs de chaîne n'ont pas la même masse volumique. La masse totale a été calculée selon la formule suivante (en tenant compte de leurs masses volumiques):

$$M_T = \frac{V_T}{\left(\frac{\%rPET}{\rho_{rPET}} + \frac{\%Ext}{\rho_{Ext}}\right)} \quad (\text{Eq. 2})$$

Avec :  $M_T = m_{rPET} + m_{Ext}$

$M_T$  : Masse totale,

$m_{rPET}$  : masse du rPET ;

$m_{Ext}$  : masse de l'extenseur ;

$V_T$  : Volume de la chambre = 55 cm<sup>3</sup> ;

$\rho_{rPET} = 1.18 \text{ g/cm}^3$  à 280°C ;

$\rho_{rPET}$  : Masse volumique du rPET.

**Remarque :** La valeur de  $\rho_{rPET}$  a été déterminée expérimentalement car il faut par exemple 65 g de rPETc pour remplir la chambre du plastographe.

$\rho_{ext} = 1 \text{ g/cm}^3$  pour le CAP et 1.25 g/cm<sup>3</sup> pour l'ATM déterminés à l'état liquide.

Les concentrations des extenseurs de chaînes utilisés en pourcentage massique sont :

Concentration en %	0.01	0.05	0.10	0.20	0.25	0.50	1.00	1.50
--------------------	------	------	------	------	------	------	------	------

### III.4. Fluidimètre:

Un Fluidimètre Controlab, Model 5, a été utilisé pour étudier l'effet de l'addition des extenseurs de chaînes, l'effet de cycle d'extrusion ainsi que l'effet de la trempe sur les propriétés du rPET. L'essai a été réalisé selon la norme ASTM D 1238. Tous les échantillons sont séchés avant l'essai à 100°C pendant 24h.

### III.5. Détermination de la Viscosité Intrinsèque :

Les mesures de viscosité en solution diluée ont été effectuées en utilisant un viscosimètre de type Ubbelohde, le diamètre du capillaire est de 0.50 mm. L'*o*-chlorophénol a été utilisé en tant que solvant approprié pour dissoudre le rPET et les mélanges rPET/extenseurs de chaîne à  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  pendant 5 min dans le but d'obtenir une solution de concentration de 5g/l (solution mère). La solution est ensuite refroidie et diluée afin d'obtenir des solutions moins concentrées allant de 1 à 4 g/l. Les mesures ont été réalisées à 25°C. Cinq essais par échantillon sont effectués, de même pour le solvant seul. La viscosité intrinsèque a été calculée selon la norme ISO 1628-1, selon l'équation suivante [71] :

$$IV = \frac{t-t_0}{C.t_0} \quad (\text{Eq. 3})$$

Avec : IV: viscosité intrinsèque (dl/g) ;

t : temps nécessaire à la solution pour s'écouler dans le capillaire (s) ;

$t_0$  : temps nécessaire au solvant pour s'écouler dans le capillaire (s) ;

C : concentration de la solution testée (g/dl).

La courbe  $IV = f(C)$  est alors tracée et l'ordonnée à l'origine correspond à la viscosité intrinsèque du rPET. Pour vérifier cette valeur, la droite  $IV = g(C)$  est tracée en utilisant la relation suivante, autre méthode de détermination de la viscosité intrinsèque [71]:

$$IV = \frac{1}{c \cdot \ln \frac{\tau}{\tau_0}} \quad (\text{Eq. 4})$$

La valeur de la viscosité intrinsèque est déterminée de la même façon en notant l'ordonnée à l'origine de la droite tracée. La masse molaire moyenne viscosimétrique a été calculée à partir de la relation de Berkowitz [71], spécifique au PET :

$$\eta = K \cdot M^a \quad (\text{Eq. 5})$$

Où : "K" et "a" sont des constantes spécifiques du solvant utilisé.

Pour le cas de l'*o*-chlorophénol :  $K = 6.32 \cdot 10^{-4}$  (dl/g) et  $a = 0.658$ .

***Remarque*** : Les analyses ont été effectuées sur des échantillons séchés dans l'étuve à 100°C pendant 24h, et conservés dans un dessiccateur pour éviter qu'ils reprennent l'humidité perdue.

### III.6. Analyses rhéologiques dynamiques :

Les essais sont effectués sur un rhéomètre dynamique de type Thermo-Haake RS-100 à 300°C afin de travailler sur un polymère totalement fondu. La géométrie utilisée est de type plan-plan avec des plateaux de 20 mm de diamètre. La mise en place de la géométrie se fait avec un gap de 1.2 mm. Le plateau supérieur est entraîné à une vitesse de cisaillement variant entre 0,1 et 100 rad/s avec une déformation de 20 %, valeur déterminée au préalable à partir d'une étude de la linéarité en déformation effectuée dans les conditions de mesure. Les échantillons préalablement séchés sous vide à 60°C pendant 24h, sont préparés sous forme de pastilles à 300°C sous une pression de 10 bars. Pour obtenir des pastilles homogènes et sans bulles d'air il était nécessaire de transformer les granulés de rPET en poudre. Pour cela un cryobroyeur, à azote liquide (-70°C), de marque SPEX Freezer Mill, model 6770, a été utilisé.

### III.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC):

Toutes les analyses thermiques ont été réalisées dans un calorimètre de type TA Instruments 2920 CE. Les échantillons ont été chauffés de 25°C à 300°C (1<sup>er</sup> scan) à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère d'azote, conservés pendant 2 min, puis refroidi jusqu'à 25°C (2<sup>ème</sup> scan) avec la même vitesse de chauffe. Un deuxième chauffage (3<sup>ème</sup> scan) a été effectué avec le même protocole de chauffage. Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ), la température de cristallisation thermique ( $T_c$ ), la température de cristallisation à froid ( $T_{cc}$ ) et la température de fusion ( $T_f$ ) ont été enregistrées. La détermination de l'enthalpie de fusion ( $\Delta H_f$ ) et de l'enthalpie de cristallisation ( $\Delta H_c$ ) se fait par intégration de l'aire des pics correspondants. A partir des mesures d'enthalpie, il nous est possible d'estimer le taux de cristallinité du polymère par la relation suivante [72] :

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_f^0} \cdot 100 \quad (\text{Eq. 6})$$

Avec :  $\Delta H_f$ : Enthalpie de fusion du polymère à analyser ;

$\Delta H_c$ : Enthalpie de cristallisation du polymère à analyser. Lorsque le matériau a subi une trempe, un pic de cristallisation s'observe avant le pic de fusion ;

$\Delta H_f^0$ : Enthalpie de fusion d'un PET 100% cristallin (140 J.g<sup>-1</sup>).

Les essais ont été réalisés avec des masses comprises entre 15 et 16 mg pour chaque échantillon. Concernant le test de détermination des paramètres de cristallinité, et en raison de l'histoire thermique imposée aux échantillons, seul le premier chauffage a été pris en considération.

### III.8. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR):

Une machine de compression manuelle universelle a été utilisée pour la préparation de films destinés à l'essai de l'infrarouge, dans les conditions suivantes: Une température des plateaux de  $255^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ , une pression de  $100 \text{ kg/cm}^2$ . Tous les films préparés ont été refroidis (trempés) dans l'eau à  $25^{\circ}\text{C}$ .

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, permet d'identifier les modifications de structure chimique d'un matériau, notamment des évolutions de groupements fonctionnels. Elle est très utilisée notamment dans la caractérisation de réactions chimiques ou dans l'identification de molécules inconnues.

Le principe de la spectroscopie infrarouge consiste en l'absorbance par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire les radiations infrarouges de nombres d'ondes (fréquences) comprises entre  $4000$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  (pour l'infrarouge moyen). La fréquence d'oscillation dépendant de la masse des atomes et de la force de la liaison chimique entre ces atomes, elle est caractéristique d'un groupement ou fonction chimique.

L'analyse par spectroscopie FTIR a été effectuée sur un appareil Perkin Elmer (SPECTRUM 1000) ; 40 scans ont été utilisés avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

Les trois régions importantes du spectre infrarouge qui pourraient nous permettre de suivre l'évolution structurale du rPET, le rPETc et leurs mélanges sont comprises entre  $1900 \text{ cm}^{-1}$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3200 \text{ cm}^{-1}$  et  $2600 \text{ cm}^{-1}$  ainsi que  $3900 \text{ cm}^{-1}$  et  $3200 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes d'absorption situées entre  $1900 \text{ cm}^{-1}$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations de déformation dans le plan des liaisons C-H de l'éthylène glycol, O-H des alcools primaires ainsi que les vibrations d'élongation du groupe C-O-C des éthers oxydes et la zone de l'allongement de la liaison carbonyle (C=O) de l'ester ainsi que celle des deux extenseurs utilisés.

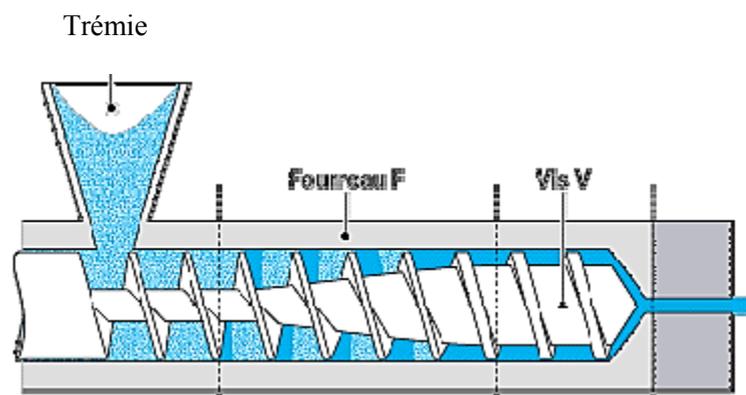
Dans la région allant de  $3200 \text{ cm}^{-1}$  à  $2600 \text{ cm}^{-1}$  apparaissent les bandes d'élongation asymétrique et symétrique des liaisons C-H de l'unité éthylène de la chaîne PET. La gamme d'absorption située entre  $3900 \text{ cm}^{-1}$  et  $3200 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique des vibrations d'élongation du groupe O-H des acides carboxyliques et des alcools.

### III.9. Analyse thermogravimétrique (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de suivre l'évolution de masse accompagnant les modifications de structure lors d'un traitement thermique telles que la décomposition ou l'oxydation. Le traitement thermique peut être isotherme ou suivre une température programmée. Une courbe thermogravimétrique représente donc la variation de masse de l'échantillon, en fonction de la température ou du temps. L'essai a été réalisé sur un appareil de marque Perkin-Elmer, la masse de l'échantillon étant 10 mg, la plage de mesure est entre 50 et 600°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min, l'essai a été réalisé sous azote. Les températures de début de dégradation ( $T_d$ ) et les températures maximales de dégradation ( $T_{max}$ ) ainsi que la perte en masse ont été enregistrées.

### III.10. Extrusion :

L'extrusion est un mode de mise œuvre permettant de travailler le matériau à l'état fondu. L'appareil est constitué d'une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique régulé en température (Figure III.2). Le polymère solide (granulé, paillettes) est introduit par l'intermédiaire d'une trémie. La mise en forme des échantillons préparés est effectuée par extrusion monovis. L'utilisation de ce type d'extrudeuse est suffisante quand il s'agit d'un seul polymère, par contre, s'il s'agit d'un mélange de polymères, l'utilisation d'une extrudeuse bavis sera préférée.



Alimentation    Fusion-Plastification    Pompage    Filière

Figure III. 2 : Schéma d'une extrudeuse monovis [06].

Une extrudeuse monovis de marque Brabender, type 19/25D, Plasti-corder a été donc utilisée pour l'étude d'une part de l'effet du traitement thermique (trempe : 18°C, 50°C et 90°C à la sortie de l'extrudeuse), et d'autre part pour l'étude de l'effet de la cristallisation, sur le nombre de cycle du rPET.

La méthodologie de travail consiste donc à tremper les échantillons à la sortie de l'extrudeuse dans de l'eau à différentes températures. Le but de cette étape est de déterminer la température de trempe idéale pour l'obtention d'un PET le moins dégradé possible et cela en mesurant à chaque fois l'indice de fluidité. Après le choix de la température de trempe, les conditions de cristallisation déterminées dans la partie IV.2, seront utilisées pour recristalliser le rPET et voir l'effet de la recristallisation sur le nombre de cycle d'extrusion. Ensuite voir l'effet de la combinaison du traitement avec la recristallisation sur les propriétés du rPET à différents cycles d'extrusion.

Le profil de température de l'extrudeuse est le suivant : zone I : 190°C, zone II : 250°C, zone III : 280°C, Filière : 280°C ; La vitesse de rotation de la vis étant de 50 tr/min.

# CHAPITRE IV.

## Résultats et Discussions.

## IV.1. Détermination des paramètres de séchage:

### IV.1.1. Perte en poids :

Selon la figure IV.1, ci-dessous qui exprime la variation de la perte d'humidité en fonction de la température, il a été remarqué que l'humidité perdue augmente avec le temps et la température de séchage. La perte d'humidité est plus prononcée durant les 8 premières heures ; Et au-delà, elle est presque constante, à noter aussi que la perte d'humidité à 120°C est presque le double que celle à 100°C.

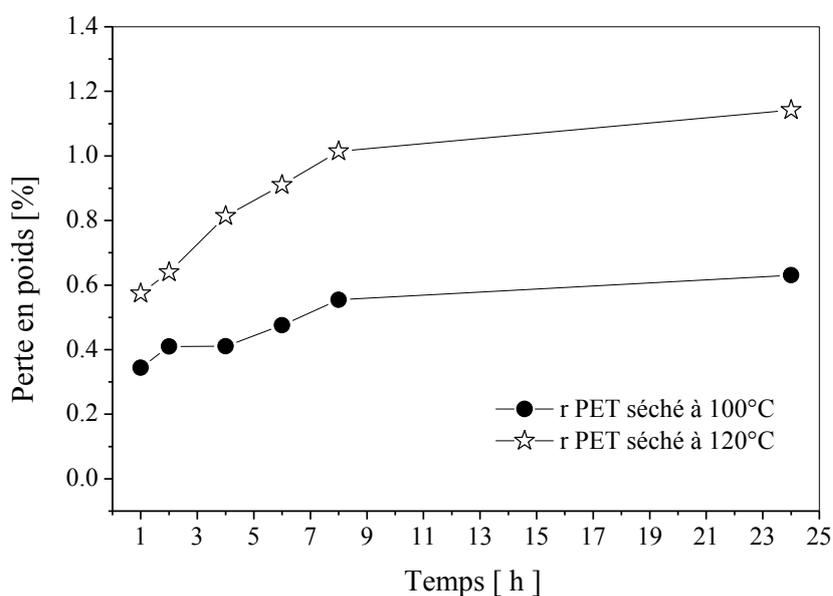


Figure IV.1: Perte d'humidité en fonction temps.

### IV.1.2. Reprise d'humidité :

D'après la figure IV.2, et dans laquelle nous avons représenté uniquement les échantillons étuvés pendant 24h, il a été remarqué que la reprise d'humidité est très rapide par rapport à la perte d'humidité (figure IV.1). Nous avons remarqué également que les échantillons séchés, soit à 100°C ou à 120°C, reprennent presque toute leur humidité dans les 30 premières secondes. A noter aussi que l'humidité reprise pour les échantillons étuvés à 120°C est 4 fois plus grande que celle des échantillons étuvés à 100°C durant les 30 premières secondes.

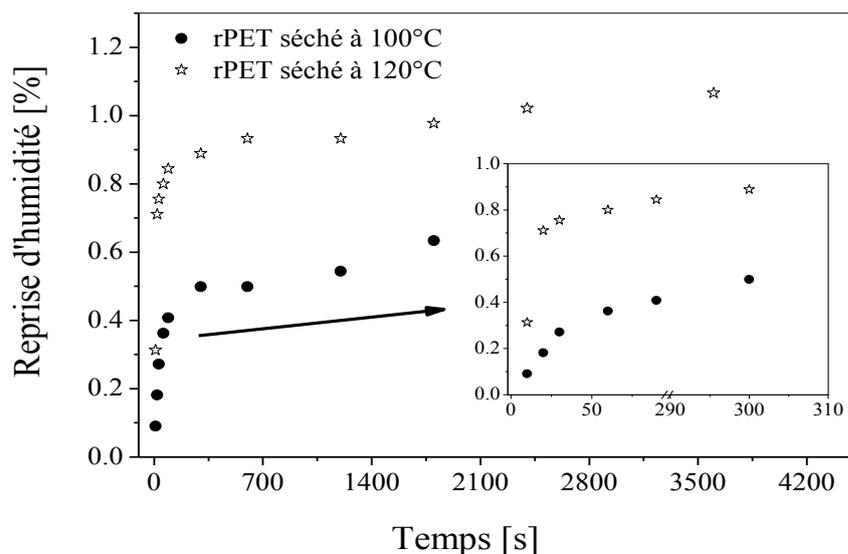


Figure IV.2: Reprise d'humidité en fonction du temps d'exposition à l'air libre pour le rPET séché pendant 24 heures.

Donc pour éviter que les échantillons reprennent l'humidité qu'ils ont perdue, surtout entre l'étape de séchage et la transformation, nous avons choisi 100°C pendant 24 heures comme meilleures conditions de séchage.

## IV.2. Détermination des paramètres de cristallisation du rPET par pycnométrie:

Tableau IV.1: Variation de la densité en fonction du traitement.

Température d'étuvage →	170°C	180°C	190°C	200°C
Temps d'étuvage ↓				
1 h	1.3536	1.3928	1.3746	1.3873
2 h	1.3652	1.3937	1.3848	1.4032
3 h	1.3665	1.3998	1.3887	1.4044
<b>4 h</b>	<b>1.3992</b>	<b>1.3987</b>	<b>1.4067</b>	<b>1.4038</b>
5 h	1.3987	1.3965	1.3987	1.4041
24 h	1.3994	1.3997	1.4056	1.4055
rPET sans étuvage	1.3380			
PETv	1.4055			

D'après le tableau IV.1, ci-dessus, il a été remarqué que la densité augmente avec la durée et la température du recuit. Cette propriété est une caractéristique du PET qui peut se cristalliser grâce à un recuit. Les valeurs sont très proches mais pour des raisons d'économie de temps, nous avons opté pour 190°C pendant 4h. Ces conditions sont utilisées pour le reste du travail.

### IV.3. Evaluation de la viscosité par plastographe :

#### IV.3.1. Détermination du couple de rotation au palier de stabilité:

Pour pouvoir suivre exactement l'évolution de la viscosité en fonction du temps, une étude préalable a été faite pour déterminer le palier de stabilité ; ce domaine dans lequel la viscosité reste constante, s'étend de la 6<sup>ème</sup> minute (360 s) à la 10<sup>ème</sup> (600s) minute. Le couple de rotation dans cet intervalle sera pris comme la viscosité finale du produit obtenu, que ce soient pour les produits traités ou non traités. La valeur du couple de rotation à 8 min (480 s) a été choisie dans ce sens et est noté (CR<sub>8</sub>), (voir Figure IV.3).

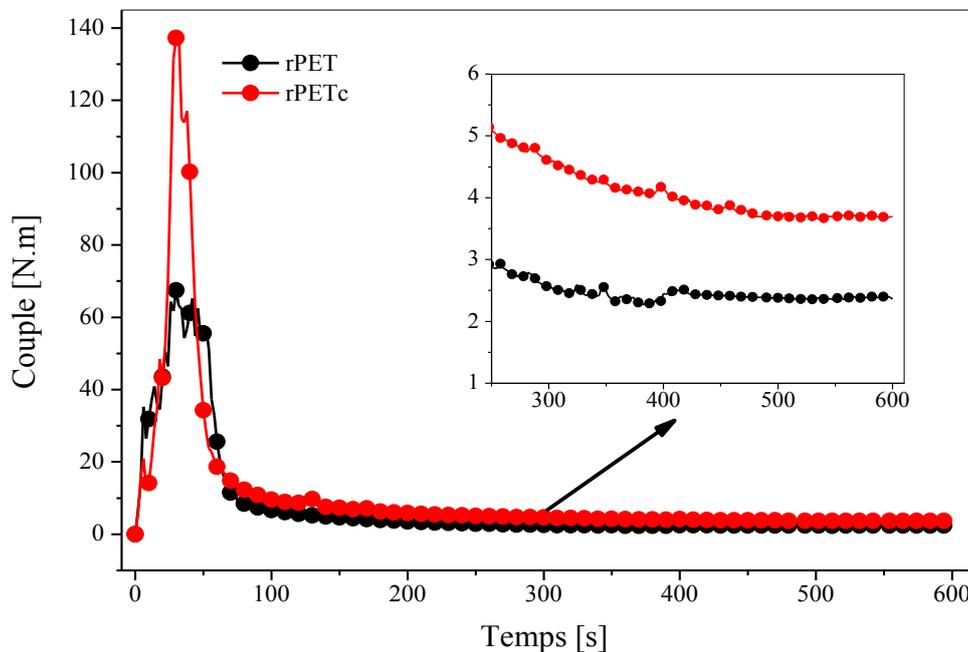


Figure IV.3 : Exemple de détermination du couple de rotation au palier de stabilité.

### IV.3.2. Effet de la cristallisation sur la viscosité :

D'après la figure IV.4 ci-dessous, il apparaît qu'une seconde transformation du PET provoque une dégradation importante conduisant à une chute de la masse moléculaire, ceci est prouvé par la diminution du  $CR_8$ , qui passe de 4.5 N.m pour le PETv à 2.39 N.m pour le rPET. Par conséquent, la cristallisation de ce dernier améliore la viscosité d'une manière significative vu que le  $CR_8$  passe de 2.39 à 3.70 N.m (rPETc), soit une augmentation de 55% ; Ceci s'explique par le fait que l'humidité résiduelle provoque une dégradation hydrolytique qui est plus importante dans le cas du rPET par rapport à celle du rPETc, car ce dernier est plus compact, l'humidité est donc chassée du cœur des paillettes lors de la formation des cristaux; D'où un simple séchage suffira pour chasser l'humidité de surface.

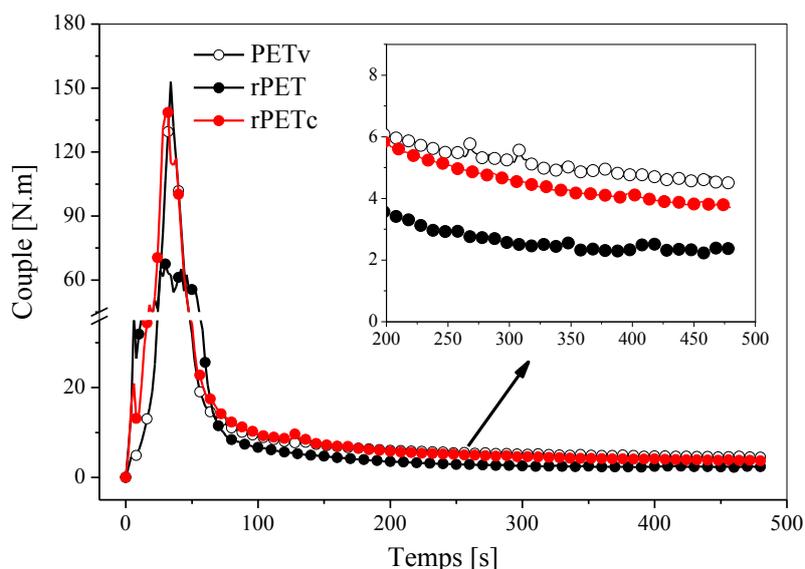


Figure IV.4 : Effet de la cristallisation sur la viscosité du rPET.

### IV.3.3. Evaluation de la viscosité des mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext par le plastographe:

Il est à noter que pour une présentation plus explicite, nous nous sommes contentés de présenter uniquement les deux meilleures concentrations obtenues pour chaque extenseur.

### IV.3.3.1. Evaluation de la viscosité du mélange rPET/Ext:

#### IV.3.3.1.a. Mélange rPET/CAP :

Selon la figure IV.5 et le tableau IV.2, l'addition de CAP conduit à une augmentation du couple de rotation du rPET et cela pour toutes les concentrations, les deux meilleurs résultats sont obtenus pour 0.01% et 0.25%, où les valeurs du  $CR_8$  passent de 2.39 N.m pour le rPET, pris ici comme référence à 3.85 N.m à 3.73 N.m respectivement. Cette augmentation est due probablement à la réaction d'extension de chaînes du rPET avec le CAP.

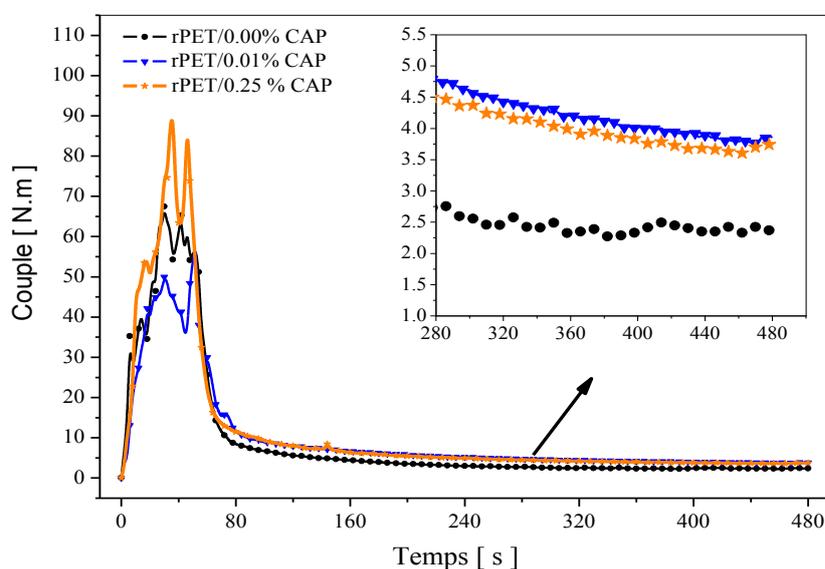


Figure IV.5 : Effet de l'addition du CAP sur le rPET.

Tableau IV.2 : Variation du  $CR_8$  pour le rPET en fonction de la concentration du CAP.

CAP [%]	0.00	0.01	0.05	0.10	0.20	0.25	0.50	1.00	1.50
$CR_8$ [N.m]	2.390	3.850	3.075	3.145	2.985	3.730	3.035	3.065	2.881

### IV.3.3.1.b. Mélange rPET/ATM:

Le tableau IV.3 et la figure IV.6, montrent que les concentrations comprises entre 0.01% et 0.25% améliorent la viscosité du rPET, car toutes les valeurs du  $CR_8$  sont supérieures à 2.39 N.m, et le meilleur résultat est obtenu avec la concentration de 0.25%, où le  $CR_8$  passe à 3.36 N.m. Et à partir de 0.5%, la viscosité diminue sensiblement et le  $CR_8$  atteint 0.82 N.m pour 1.5%. Ceci nous permet de dire que l'amélioration de la viscosité par addition d'AMT passe par une concentration critique; Et qu'au-delà, l'extenseur reste en excès à la surface, jouant ainsi le rôle d'un lubrifiant, ce phénomène est expliqué par la chute importante du couple de rotation.

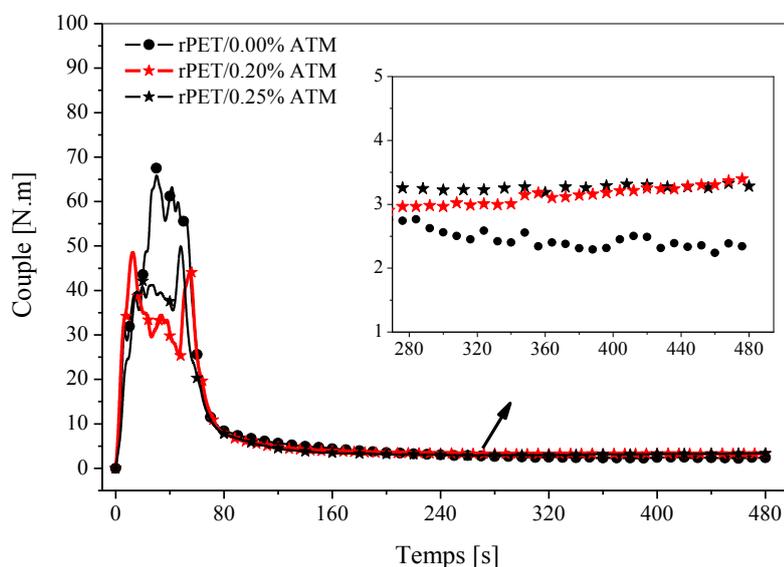


Figure IV.6 : Effet de l'addition de l'ATM sur le rPET.

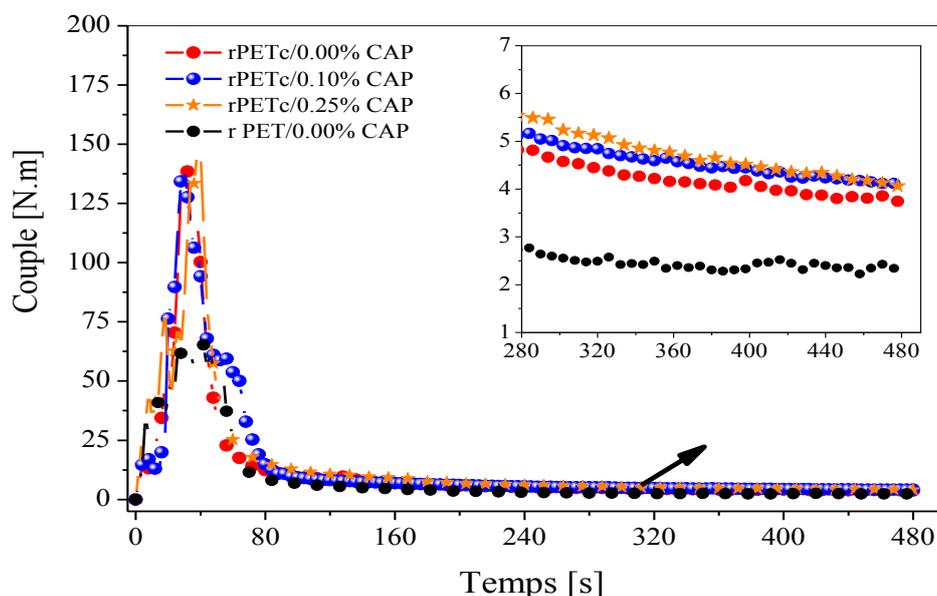
Tableau IV.3 : Variation du  $CR_8$  pour le rPET en fonction de la concentration de l'ATM.

ATM [%]	0.00	0.01	0.05	0.10	0.20	0.25	0.50	1.00	1.50
$CR_8$ [N.m]	2.390	3.045	3.230	3.215	3.280	3.360	2.340	1.100	0.820

### IV.3.3.2. Evaluation de la viscosité du mélange rPETc/Ext :

#### IV.3.3.2.a. Mélange rPETc/CAP :

L'addition du CAP au rPETc, améliore la viscosité, surtout avec les concentrations de 0.1% et 0.25%, où le  $CR_8$  passe de 3.70 N.m pour le rPETc à 4.11 N.m et à 4.06 N.m respectivement. Ceci montre qu'un synergisme c'est produit en combinant la cristallisation du rPET avec l'addition de l'extenseur de chaînes.



FigureIV.7 : Effet de l'addition du CAP sur le rPETc.

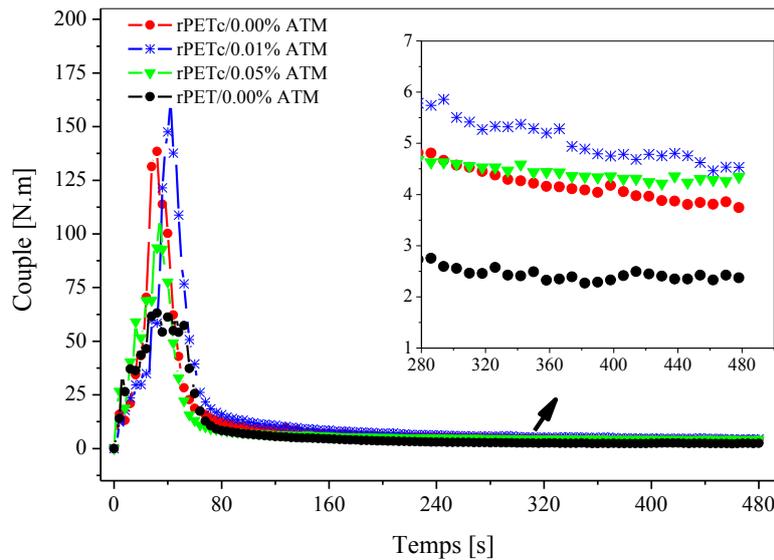
Tableau IV.4 : variation du  $CR_8$  pour le rPETc en fonction de la concentration du CAP.

CAP [%]	0.00	0.01	0.05	0.1	0.20	0.25	0.50	1.0	1.5
$CR_8$ [N.m]	3.700	3.130	3.780	4.110	3.495	4.065	2.730	3.010	1.980

#### IV.3.3.2.b. Mélange rPETc/ATM :

La combinaison de la cristallisation et l'addition de faibles quantités d'ATM crée aussi un synergisme remarquable surtout pour les concentrations 0.01% et 0.05% où le  $CR_8$  passe de

3.7 N.m à 4.41 N.m et à 4.29 N.m respectivement. Ceci nous permet de dire également qu'en plus de l'amélioration de la viscosité du rPETc, cette combinaison favorise une économie en ATM de 25 fois moins, car on passe de 0.25% avec le rPET à 0.01% avec le rPETc. Il a été remarqué également que pour des concentrations supérieures à 0.25%, la viscosité chute et le  $CR_8$  atteint 0.86 N.m pour 1.5%. Ceci peut être expliqué par l'effet lubrifiant de l'ATM qui reste en excès et en surface comme il a été expliqué auparavant.



FigureIV.8 : Effet de l'addition de l'ATM sur le rPETc.

Tableau IV.5 : variation du  $CR_8$  pour le rPETc en fonction de la concentration l'ATM.

ATM [%]	0.00	0.01	0.05	0.10	0.20	0.25	0.50	1.0	1.5
$CR_8$ [N.m]	3.700	4.415	4.290	3.810	4.045	3.885	2.910	1.230	0.860

#### IV.4. Effet des extenseurs de chaînes sur l'Indice de Fluidité des mélanges

##### rPET/Ext et rPETc/Ext :

#### IV.4.1 Effet des extenseurs de chaînes sur l'Indice de Fluidité du mélange rPET/Ext :

**Remarque:** Avant le test de l'IF, le rPET et le rPETc ont subi un malaxage dans le plastographe pendant 8 min.

Étant donné que l'IF est directement lié à la viscosité à chaud et donc au poids moléculaire [60], l'IF a été utilisé comme un deuxième moyen pour évaluer l'effet de l'ajout des extenseurs de chaînes. Selon la figure IV.9, il a été remarqué que l'addition du CAP, améliore la viscosité du rPET et cela pour toutes les concentrations utilisées, ceci est illustré par la diminution de l'IF par rapport à celui du rPET qui est égale à 19.54 g/10min, le meilleur résultat est obtenu avec la plus faible concentration (0.01%) (Voir aussi tableau 1 en annexes).

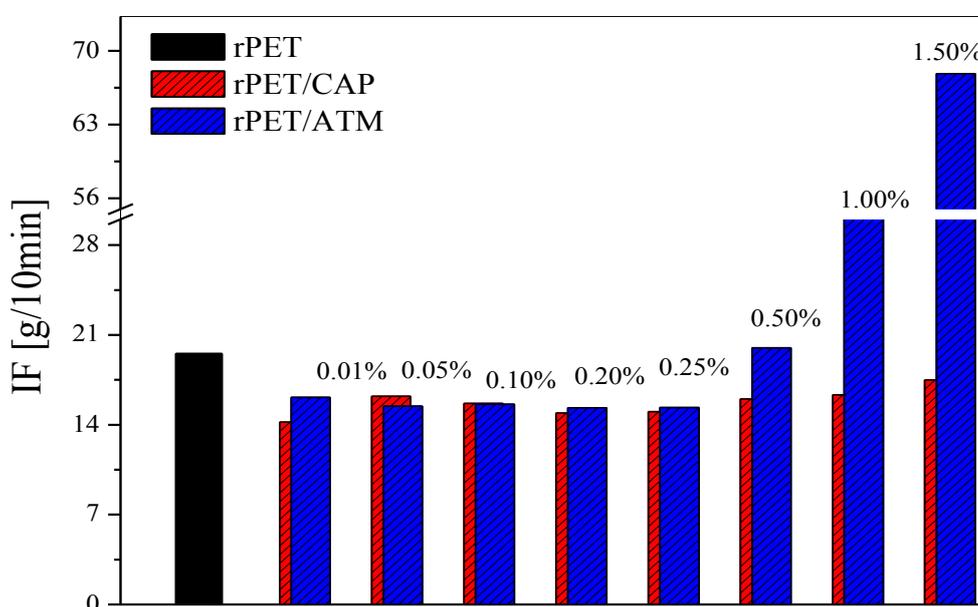


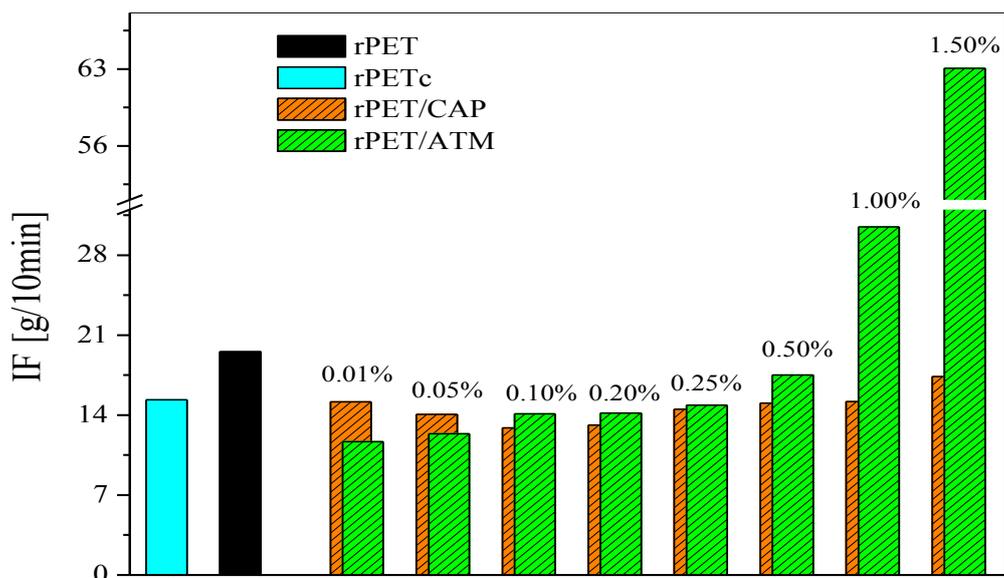
Figure IV.9 : Variation de l'IF en fonction de la concentration des extenseurs de chaînes pour le mélange rPET/Ext.

En ce qui concerne l'addition de l'ATM sur le rPET, il a été remarqué que ce dernier est efficace uniquement pour les concentrations comprises entre 0.01% et 0.25% et qu'à partir de 0.5%, l'IF augmente par rapport au rPET (19.54 g/10 min), pour atteindre 19.99g/10min, puis 31.53g/10min et enfin 67.85 g/10min pour les concentrations de 0.5%, 1% et 1.5% respectivement. Cette augmentation brusque de l'indice de fluidité peut être attribuée à la consommation des bouts de chaînes existants et qui sont susceptibles de réagir avec l'ATM durant la réaction de l'extension, cependant l'excès de ce dernier reste en surface, jouant ainsi le rôle d'un lubrifiant durant le test de l'IF.

#### **IV.4.2 Effet des extenseurs de chaînes sur l'Indice de Fluidité du mélange**

##### **rPETc/Ext:**

D'après la figure IV.10, pour le cas du rPETc, il a été constaté que la cristallisation améliore la viscosité du rPET, car l'IF passe de 19.54 g/10min pour le rPET à 15.34 g/10min pour le rPETc. Ceci vient confirmer les résultats trouvés par plastographe. Concernant l'addition du CAP au rPETc, il a été remarqué que tous les mélanges affichent une légère diminution dans leurs IF par rapport au rPETc, sauf pour la dernière concentration de 1.5% où l'IF atteint 17.37g/10 min. Pour le cas de l'ATM, la diminution de l'IF c'est limitée aux concentrations comprises entre 0.01% et 0.25%, mais il faut souligner que l'effet de la cristallisation est très prononcé dans le cas de l'ATM par rapport à celui du CAP, car en comparant les valeurs de l'IF pour les concentrations : 0.01% et 0.05%, l'IF passe de 16.14g/10min pour le rPET à 11.67g/10min pour le rPETc et de 15.45 g/10min à 12.36 g/10min respectivement. Ceci nous permet de dire que la combinaison de la cristallisation du rPET avec l'addition des extenseurs de chaînes crée un synergisme en termes d'amélioration de la viscosité. Ceci est en parfait accord avec les résultats des couples de rotation déterminés par le plastographe.



FigureIV.10 : Variation de l'IF en fonction de la concentration des extenseurs de chaînes pour le mélange rPETc/Ext.

Pour conclure, nous pouvons dire que la diminution de l'IF pour les concentrations déjà citées est la conséquence d'une augmentation de la masse moléculaire, suite à la combinaison de la réaction d'extension de chaînes qui s'est produite entre le rPET et les extenseurs et la cristallisation du rPET.

#### IV.5. Effet des extenseurs de chaînes sur la viscosité intrinsèque des mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext :

##### IV.5.1. Effet des extenseurs de chaînes sur la viscosité intrinsèque du mélange rPET/Ext :

Le tableau IV.6, montre que l'addition des extenseurs de chaînes, tout comme pour le test du plastographe, provoque une augmentation de la viscosité intrinsèque, conséquence d'une augmentation de la masse moléculaire du rPET, suite à la réaction d'extension qui s'est produite entre le rPET et les extenseurs de chaînes. Nous remarquons également que les extenseurs de chaînes sont plus efficaces à faibles concentrations et cela est dû probablement au nombre de groupements hydroxyles ou carboxyles existants et susceptibles de réagir avec

les extenseurs. Le meilleur résultat a été obtenu pour les concentrations 0.01% en CAP et 0.2% en ATM, où la viscosité intrinsèque a atteint 0.778 dl/g et 0.757 dl/g respectivement.

Tableau IV.6 : Viscosité intrinsèque et masse molaire moyenne viscosimétrique déterminée par viscosimètre Ubbelohde pour le mélange rPET/Ext.

Echantillon	IV [dl/g]	Mv [g/mol]	Echantillon	IV [dl/g]	Mv [g/mol]
<b>rPET0.00%CAP</b>	<b>0.697</b>	<b>63680</b>	<b>rPET/0.00%ATM</b>	<b>0.697</b>	<b>63680</b>
rPET/0.01% CAP	0.778	73061	rPET/0.00% ATM	0.736	68164
rPET/0.05% CAP	0.751	69905	rPET/0.05% ATM	0.753	70138
rPET/0.10% CAP	0.741	68744	rPET/0.10% ATM	0.747	69440
rPET/0.20% CAP	0.758	70721	rPET/0.20% ATM	<b>0.757</b>	70604
rPET/0.50% CAP	0.710	65168	rPET/0.50% ATM	0.705	64595
rPET/1.00 %CAP	0.706	64709	1.00 % ATM	0.698	63794
rPET/1.50% CAP	0.698	63794	1.50 % ATM	0.693	63223

#### IV.5.2. Effet des extenseurs de chaînes sur la viscosité intrinsèque du mélange rPETc/Ext :

Pour ce qui est du rPETc, il a été remarqué que la cristallisation du rPET donne de bons résultats tout comme dans les précédents tests, où il a été constaté que la viscosité du rPETc passe de 0.697 dl/g à 0.719 dl/g. La réaction du CAP avec le rPETc a conduit à une augmentation de la viscosité du rPETc pour les concentrations comprises entre 0.01% et 1%, alors que l'addition de l'ATM a augmenté la viscosité du rPETc seulement pour les concentrations comprises entre 0.01% et 0.2%. Cette augmentation de la viscosité confirme une fois de plus l'augmentation de la masse moléculaire.

Tableau IV.7: Viscosité intrinsèque et masse molaire moyenne viscosimétrique déterminée par viscosimètre Ubbelohde pour le mélange rPETc/Ext.

Echantillon	IV [dl/g]	Mv [g/mol]	Echantillon	IV [dl/g]	Mv [g/mol]
<b>rPETc/0.00%CAP</b>	<b>0.719</b>	<b>66202</b>	<b>rPETc/0.00%ATM</b>	<b>0.719</b>	<b>66202</b>
rPETc/0.01 % CAP	0.866	83533	rPETc/0.01 % ATM	0.787	74119
rPETc/0.05 % CAP	0.811	76955	rPETc/0.05 % ATM	0.749	69673
rPETc/0.10 % CAP	0.809	76718	rPETc/0.10 % ATM	0.719	66202
rPETc/0.20 % CAP	0.848	81368	rPETc/0.20 % ATM	0.731	67586
rPETc/0.50 % CAP	0.787	74119	rPETc/0.50 % ATM	0.691	62995
rPETc/1.00 % CAP	0.743	68976	rPETc/1.00 % ATM	0.687	62540
rPETc/1.50 % CAP	0.701	64137	rPETc/1.50 % ATM	0.679	61631

#### IV.6. viscosité Evaluation de la dynamique des mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext :

##### IV.6.1. Evaluation de la viscosité dynamique du mélange rPET/Ext:

##### IV.6.1.a. Mélange rPET/CAP :

La Figure IV.11, illustrant la variation de la viscosité dynamique ( $\eta^*$ ) en fonction de la fréquence ( $\omega$ ) pour les mélanges rPET/CAP, montre clairement que le rPET a un comportement Newtonien sur tout le domaine de fréquence étudié. Alors que les échantillons traités par le CAP exhibent un comportement presque Newtonien uniquement dans le domaine de basses fréquences (au-dessous de 0.3 rad/s), ceci est probablement dû à la réaction entre l'extenseur de chaînes et le rPET et qui peut donner lieu à de nouvelles chaînes, ou à la création de branchements entre les chaînes [06, 58]. Il a été remarqué également que les courbes de viscosité des mélanges sont supérieures à celle du rPET surtout à hautes fréquences ; mais au-delà de 0.5%, la viscosité diminue légèrement au-dessous de celle du rPET. Ceci a été attribué comme nous l'avons déjà expliqué dans les tests précédents à la

consommation des sites de réaction par l'extenseur et que l'excès de ce dernier reste à la surface et agit comme un lubrifiant.

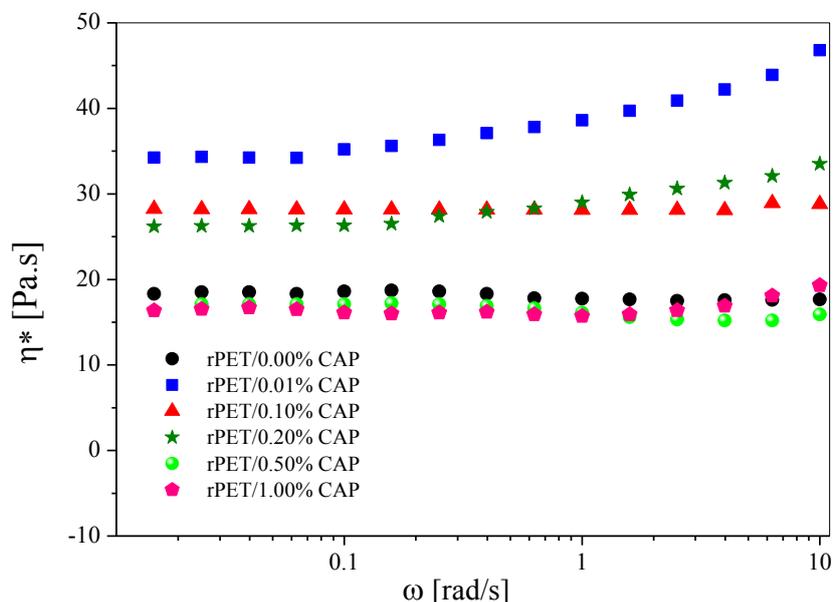


Figure IV.11 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence pour le mélange rPET/CAP.

#### IV.6.1.b. Mélange rPET/ATM :

D'après la figure IV.12, l'addition de l'ATM comme le CAP, fait augmenter la viscosité des mélanges d'une manière significative, spécialement à faibles concentrations. Nous remarquons que l'allure des courbes rhéologiques des mélanges rPET/ATM est presque similaire à celle des mélanges rPET/CAP. Une concentration critique est obtenue à 0.20 % en ATM et qu'au-delà, la viscosité diminue légèrement pour atteindre des valeurs au-dessous de celle du rPET. L'explication de ce phénomène peut être également interpréter par le fait que l'extenseur de chaînes reste en excès et agit comme lubrifiant comme il a été expliqué auparavant, néanmoins ce phénomène est moins prononcé dans ce test par rapport à celui de l'IF, ceci est probablement dû à la nature du test lui-même (régime statique et régime dynamique).

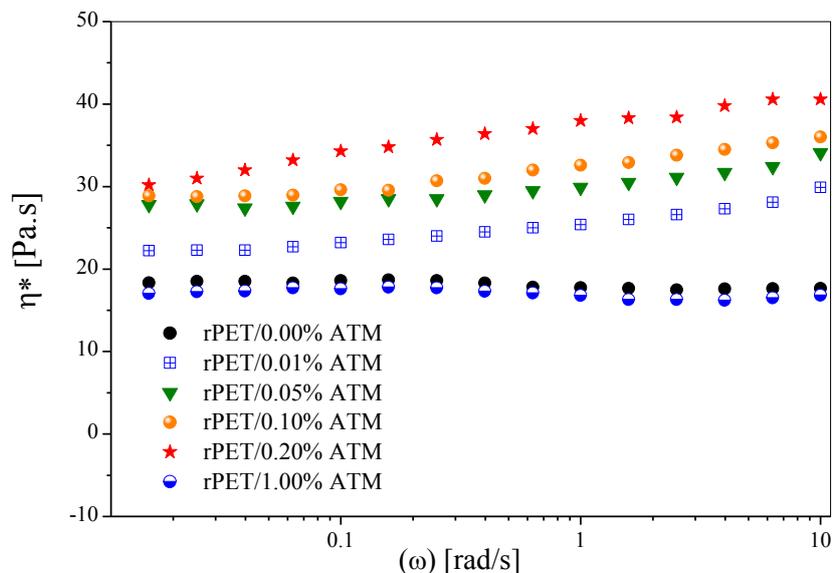


Figure IV.12 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence pour le mélange rPET/ATM.

## IV.6.2. Evaluation de la viscosité dynamique des mélanges rPETc/Ext:

### IV.6.2.a. Mélange rPETc/CAP :

D'après la figure ci-dessous, nous pouvons dire que la viscosité du rPETc tout comme le rPET est constante et ne varie pas en fonction de la fréquence étudiée, cela signifie que le rPETc a un comportement Newtonien, mais du fait qu'il est cristallisé, sa viscosité est légèrement supérieure à celle du rPET, car il est moins sensible à la dégradation hydrolytique. Cependant les mélanges rPETc/CAP exhibent un comportement non Newtonien, et les concentrations 0.10% et 0.25% ont des viscosités supérieures à celle du rPETc, ceci est probablement dû à la réaction rPETc avec le CAP.

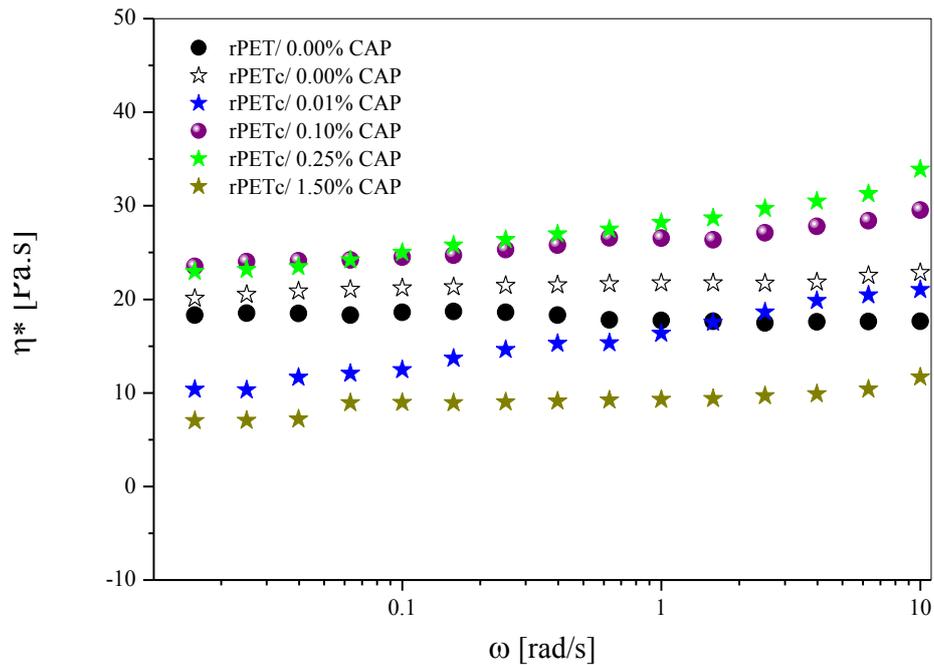


Figure IV.13 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence pour le mélange rPETc/CAP.

#### IV.6.2.b. Mélange rPETc/ATM :

Pour ce qui est de l'ATM, tous les mélanges rPETc/ATM exhibent un comportement non Newtonien, vu que la viscosité varie en fonction de la fréquence. Les meilleurs résultats en termes de viscosité, ont été obtenus pour les concentrations 0.01%, 0.05% et 0.25%. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés dans les tests précédents où nous avons trouvé que les extenseurs sont efficaces à faibles concentrations.

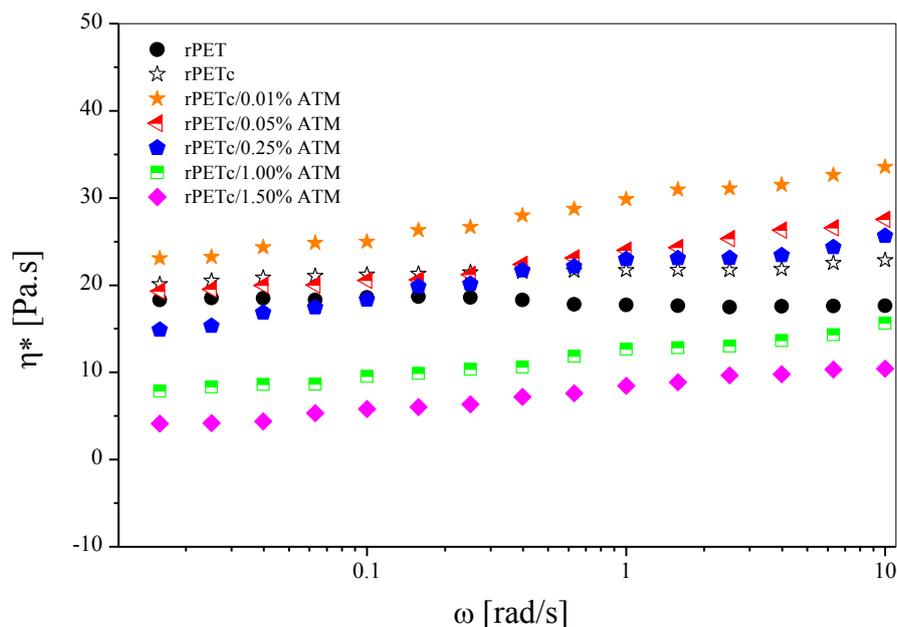


Figure IV.14 : Variation de la viscosité dynamique en fonction de la fréquence pour le mélange rPETc/ATM.

Enfin il peut être conclu que les résultats du test rhéologique dynamique sont en accord avec ceux de l'IF et le couple déterminé par plastographe, et confirment une deuxième fois que les extenseurs de chaînes réagissent bien avec le rPET et sont efficaces à faibles concentrations sous les conditions décrites auparavant.

## IV.7. Effet des extenseurs de chaînes sur les propriétés thermiques (ATG) des Mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext :

### IV.7.1. Effet des extenseurs de chaînes sur les propriétés thermiques (ATG) du Mélange rPET/Ext :

#### V.7.1.a. Mélange rPET/CAP:

D'après la figure IV.15, il a été remarqué que l'addition du CAP n'affecte pas la stabilité thermique du rPET, car les températures de début et de fin de dégradation des mélanges rPET/CAP sont presque égales à celle du rPET. Cependant une légère différence a été

remarquée concernant le taux de perte en masse, car nous avons remarqué qu'à 590°C, le rPET perd 85.72 % de sa masse initiale, alors que par exemple pour le mélange rPET/0.01% CAP et à la même température, perd 83.5% de sa masse initiale. (Tableau IV.8)

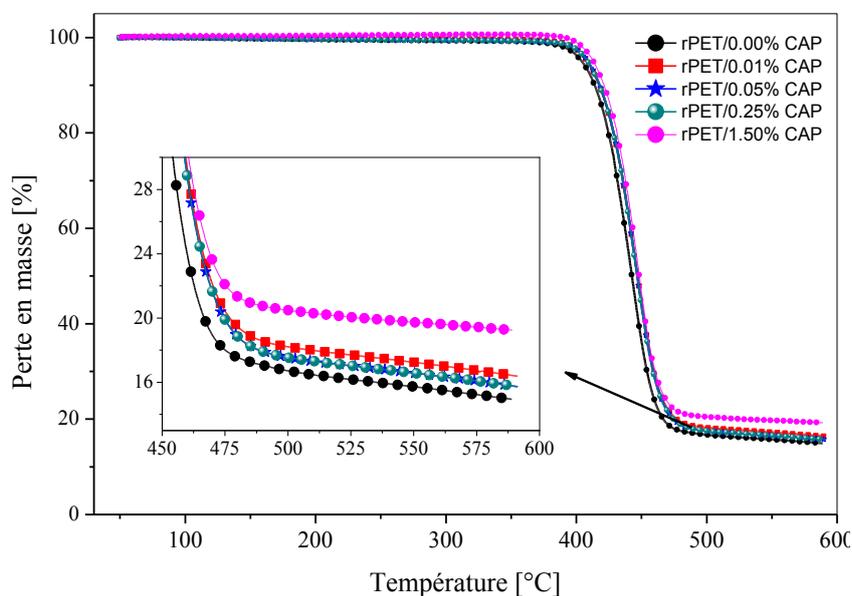


Figure IV.15 : Thermogrammes illustrant la perte en masse en fonction de la température pour le mélange rPET/CAP.

Tableau IV.8 : Résultats de l'ATG du mélange rPET/CAP.

Echant \ Param.	Td [°C]	T <sub>Max</sub> [°C]	Perte en masse [%]
rPET/0.00% CAP	409.34	446.59	84.69
rPET/0.01% CAP	406.39	446.73	83.66
rPET/0.05% CAP	410.00	447.84	84.77
rPET/0.25% CAP	410.46	446.17	84.30
rPET/1.50% CAP	409.90	447.85	80.75

### IV.7.2.b. Mélange rPET/ATM :

Pour le cas du mélange rPET/ATM, la même remarque peut être faite par rapport au mélange rPET/CAP, car l'addition de l'ATM n'affecte presque pas la stabilité thermique du rPET, à l'exception de la concentration 1.5% où on a enregistré une légère diminution de la température de dégradation qui passe de 446.59°C pour le rPET à 444.48°C. La même remarque peut être faite aussi concernant la perte en masse où on n'a enregistré presque aucun changement. Nous pouvons dire donc que l'addition des extenseur de chaînes maintient la stabilité thermique du rPET et ceci sur tous le domaine des concentrations utilisées.

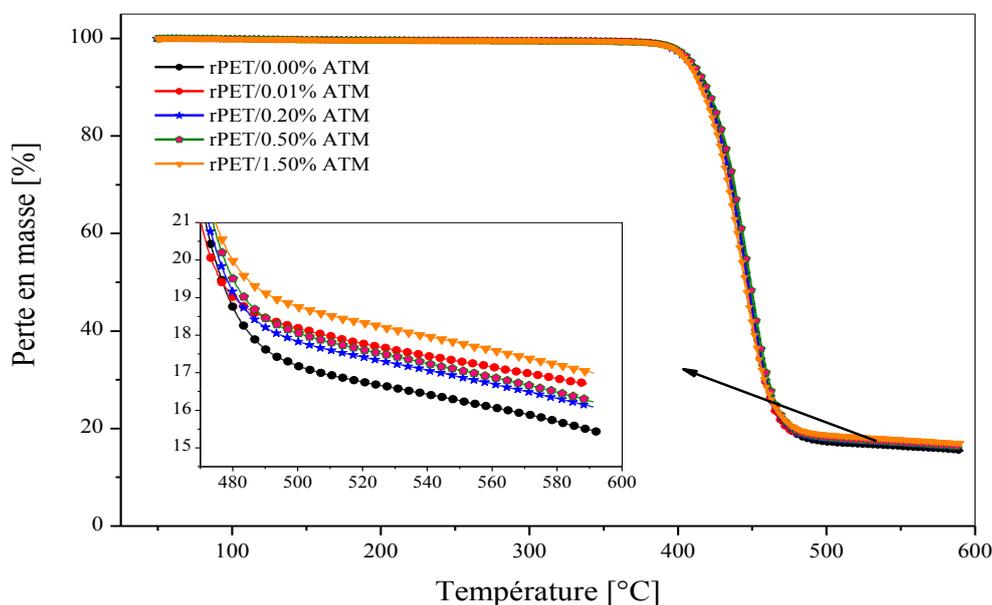


Figure IV.16 : Thermogrammes illustrant la perte en masse en fonction de la température pour le mélange rPET/ATM.

Tableau IV. 9 : Résultats de l'ATG du mélange rPET/ATM.

Param. Echant	Td [°C]	T <sub>Max</sub> [°C]	Perte en masse [%]
rPET/0.00% ATM	409.34	446.59	84.69
rPET/0.01% ATM	408.92	447.43	83.28
rPET/0.20% ATM	411.16	448.14	83.95
rPET/0.50% ATM	408.65	448.65	82.16
rPET/1.50% ATM	407.09	444.48	83.01

#### **IV.7.2. Effet des extenseurs de chaînes sur les propriétés thermiques(ATG) du Mélange rPETc/Ext :**

##### **IV.7.2.a. Mélange rPETc/CAP :**

Pour ce qui est du cas du rPET cristallisé, la Figures IV.17, montre que l'addition du CAP n'affecte pas la stabilité du rPETc, car les températures de début de dégradations sont presque constantes sauf pour la concentration 0.10 % qui a affiché une température de début de dégradation à 413°C. Concernant la perte en masse, elle affiche une légère différence qui varie de 3°C à 4°C.

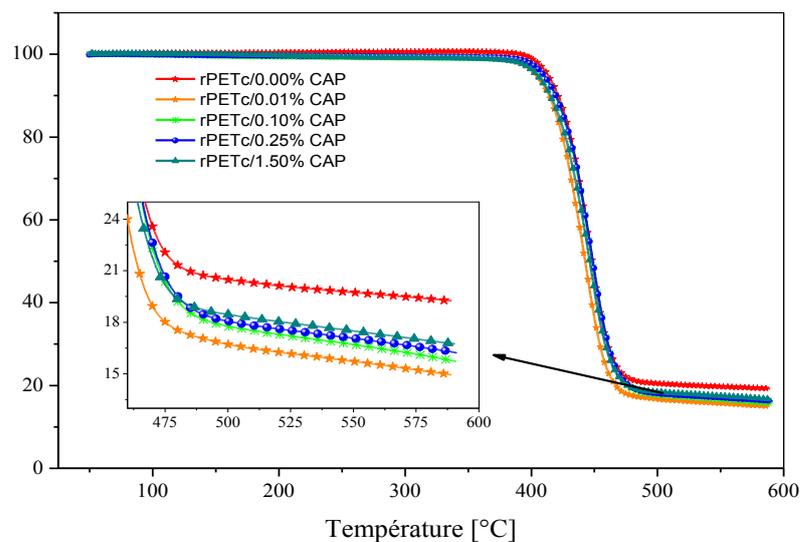


Figure IV.17 : Thermogrammes illustrant la perte en masse en fonction de la température pour le mélange rPETc/CAP.

Tableau IV.10 : Résultats de l'ATG du mélange rPETc/CAP.

Param. / Echant	T <sub>d</sub> [°C]	T <sub>Max</sub> [°C]	Perte en masse [%]
rPETc/0.00% CAP	407.93	447.70	80.80
rPETc/0.01% CAP	406.39	446.73	83.66
rPETc/0.10% CAP	413.84	448.14	84.30
rPETc/0.25% CAP	408.21	447.71	83.78
rPETc/1.50 CAP	408.92	446.87	83.31

#### IV.7.2.b. Mélange rPETc/ATM :

Pour le cas de l'ATM les variations de début de dégradation n'affichent aucun changement, contrairement aux températures de dégradation pour les concentrations de 0.10% et 0.25%, qui ont marqué une diminution de 6°C et 3°C respectivement. Cependant la perte en masse varie d'une manière aléatoire.

Pour conclure cette partie, nous pouvons dire donc que l'addition des extenseurs de chaînes s'est avérée intéressante vu qu'elle a amélioré la masse moléculaire du rPET et le rPETc tout en gardant leurs stabilités thermiques constantes.

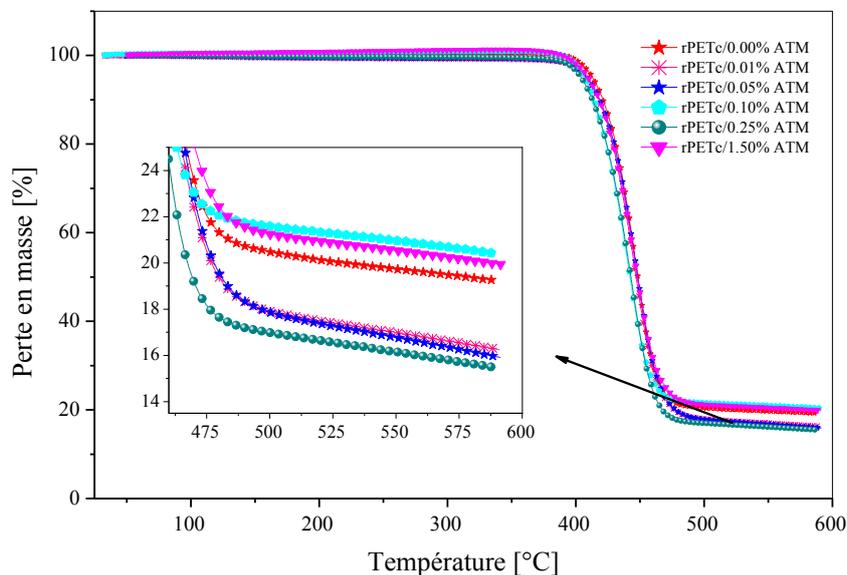


Figure IV.18 : Thermogrammes illustrant la perte en masse en fonction de la température pour le mélange rPETc/ATM.

Tableau IV.11 : Résultats de l'ATG du mélange rPETc/ATM

Param. Echant	T <sub>d</sub> [°C]	T <sub>Max</sub> [°C]	Perte en masse [%]
rPETc/0.00% ATM	407.93	447.70	80.80
rPETc/0.01% ATM	407.33	447.29	83.78
rPETc/0.05% ATM	410.60	447.43	84.07
rPETc/0.10% ATM	407.33	441.99	79.53
rPETc/0.25% ATM	407.23	444.48	84.46
rPETc/1.50% ATM	407.65	446.87	80.09

## **IV.8. Effet des extenseurs de chaînes sur les propriétés thermique (DSC) des mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext :**

### **IV.8.1. Effet des extenseurs de chaînes sur les propriétés thermique (DSC) du mélanges rPET/Ext :**

#### **IV.8.1.a. Mélange rPET/CAP :**

**Remarques :** \* *Le rPET est le rPETc ont été malaxé pendant 8 min dans le plastographe.*

*\* Vu l'histoire thermique imposée aux échantillons, il n'a été tenu en compte que du 1<sup>er</sup> chauffage (1<sup>er</sup> scan).*

D'après le tableau IV. 12, il a été constaté que durant le premier scan, l'addition du CAP a affecté la température de transition vitreuse d'une manière assez claire, cette dernière augmente pour les concentrations allant de 0.01% jusqu'à 0.25%, où les valeurs de T<sub>g</sub> passent de 75.41°C pour le rPET à 80.46°C pour le rPET/0.05% ; soit une augmentation comprise entre 1.5°C et 5°C. Cette augmentation est probablement due à l'augmentation de la masse moléculaire suite à la réaction d'extension du rPET avec le CAP, car il y a une relation proportionnelle entre la T<sub>g</sub> et la masse moléculaire. Ces résultats sont en accords avec les résultats trouvés par le plastographe, le rhéomètre dynamique et le Fluidimètre où nous avons noté une augmentation de la viscosité des mélanges rPET/CAP pour les concentrations en question. Pour le rPET (paillette), sa T<sub>g</sub> n'a pas pu être déterminée qu'après le 3<sup>ème</sup> scan où elle est égale à 80°C, ceci est probablement dû : premièrement au conditions de travail (vitesse de chauffe utilisée), et deuxièmement au fait que le rPET est issue des bouteilles qui ont subi une bi-orientation radial et axial lors de leurs mise en œuvre, ce qui rend difficile de détecter la T<sub>g</sub> pendant le 1<sup>er</sup> scan et la décale vers des températures plus élevées durant le 3<sup>ème</sup> scan. Concernant la température de cristallisation T<sub>C</sub>, nous avons noté qu'elle suit la variation de la T<sub>g</sub>. Cependant la température de fusion T<sub>f</sub>, varie d'une manière aléatoire, où nous avons noté la température la plus élevée à 254.35°C pour la concentration de 0.01% et la plus faible à 250°C pour la concentration de 0.5%. Par contre l'aire des pics, traduit ici par l'enthalpie de fusion, augmente par rapport à celui du rPET, ceci est probablement dû au branchement des chaînes et à la distribution de la masse moléculaire qui est plus large pour les mélanges rPET/CAP. Durant le 2<sup>ème</sup> scan, la T<sub>CC</sub> varie elle aussi d'une manière aléatoire ce qui confirme

la diversité et la complexité des réactions qui peuvent se produire, car d'après les travaux de L. Incarnato [57] et P. Raffa [67], l'addition des extenseurs de chaîne peut conduire soit à des branchements qui peuvent gêner la cristallisation, soit à une extension linéaire de la chaîne ou bien à la formation d'oligomères, qui à leurs tour peuvent influencer la cristallisation du rPET. Les mêmes remarques peuvent être faites durant le 3<sup>ème</sup> scan, car la re-fusion du rPET montre un changement de la forme du pic de fusion, ceci peut être attribué aussi à la formation de plusieurs entités de cristaux, cependant les températures T<sub>g</sub> restent presque égales à celle du rPET. Nous avons préféré de ne pas trop commenter le 3<sup>ème</sup> scan car toute l'histoire thermique est effacée et une autre se crée mais dans un milieu totalement différent (sous azote) car dans ce contexte nous avons démontré dans une autre étude [61], que les pics de cristallisation durant le 1<sup>er</sup> scan se transformaient en pics de fusion durant le 3<sup>ème</sup> scan et nous avons attribué ceci à la différence de milieu (oxygène dans l'extrudeuse et azote dans la DSC). Pour cette raison, nous avons préféré commenter, beaucoup plus le 1<sup>er</sup> scan que le 2<sup>ème</sup> et le 3<sup>ème</sup> scan.

Tableau IV.12 : Résultats de la DSC du mélange rPET/CAP.

Param. Echant.	1 <sup>er</sup> scan					2 <sup>ème</sup> scan		3 <sup>ème</sup> scan		
	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	ΔH <sub>c</sub> [j/g]	T <sub>f</sub> [°C]	ΔH <sub>f</sub> [j/g]	T <sub>cc</sub> [°C]	ΔH <sub>cc</sub> [j/g]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>f</sub> [°C]	ΔH <sub>f</sub> [j/g]
rPET (paillettes)	-	99.69	8.63	254.44	20.38	195.76	50.06	80.80	251.98	44.19
<b>rPET</b>	75.41	132.54	8.87	253.15	41.52	194.79	45.66	82.45	252.77	42.27
0.01% CAP	78.85	135.40	0.58	254.35	40.50	191.58	47.05	82.70	253.40	41.00
0.05% CAP	80.46	138.46	7.71	252.34	48.95	201.68	54.06	79.72	251.82	47.33
0.10% C AP	77.05	134.23	3.82	254.08	41.58	206.40	63.33	75.15	254.67	53.90
0.20% CAP	76.43	135.14	2.29	252.50	42.48	191.81	48.67	80.23	251.82	43.57
0.25% CAP	76.92	135.72	5.50	253.28	45.00	192.24	50.36	81.00	250.84	41.28
0.50% CAP	70.35	129.55	1.92	250.09	44.47	195.65	50.39	77.94	250.62	46.77
1.00 % CAP	73.23	-	-	252.14	42.12	195.91	47.55	78.82	252.06	41.54

### IV.8.1.b. Mélange rPET/ATM :

D'après le tableau IV.13 ci-dessous, il a été remarqué que les températures de transition vitreuse augmentent avec la concentration en ATM de 0.01% jusqu'à 0.50%. Cette augmentation est attribuée à l'augmentation de la masse moléculaire qui est le résultat de la réaction d'extension du rPET. La valeur la plus élevée a été obtenue avec 0.20% en ATM (78.08°C). Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par le plastographe et le Fluidimètre. Nous avons noté également l'apparition de pic de cristallisation pour certaines concentrations durant le 1<sup>er</sup> scan, où les températures  $T_c$  sont supérieures à celle du rPET. Quant aux températures de fusion, elles restent presque constantes, surtout pour le rPET (paillettes), dont le malaxage pendant 8 min, semble n'avoir aucun effet sur sa température de fusion (rPET). Cependant l'enthalpie de fusion  $\Delta H_f$ , marque une augmentation consistante, où elle passe de 20.67 j/g pour le rPET (paillettes) à 41.52 j/g pour le rPET. Ceci signifie que le taux et la forme des cristaux ont bien changé après la fusion et le refroidissement du rPET à la sortie de la chambre du plastographe. Pour les mélanges rPET/ATM, la même remarque peut être faite, car nous avons noté que les températures de fusion restent presque constantes, alors que leurs enthalpies correspondantes marquent une variation comprise entre 2 j/g et 10 j/g. Ceci se traduit par une variation dans le taux et la forme des cristaux formés lors du refroidissement comme il a été déjà expliqué, cependant la réaction d'extension, les branchements et la formation d'oligomères qui ont résultent, favorisent une distribution large de la masse moléculaire [57, 58, 67], car les pics de fusion sont plus larges par rapport à celui du rPET.

Durant le refroidissement, il a été remarqué que les températures  $T_{cc}$  ainsi que les enthalpies de cristallisation  $\Delta H_{CC}$  des mélanges rPET/ATM varient d'une manière aléatoire. Pour le 3<sup>ème</sup> scan, nous avons noté que les  $T_g$ , les  $T_f$  ainsi que leurs  $\Delta H_f$  correspondantes sont presque constantes, cependant la forme des pics est différente par rapport à celle du 1<sup>er</sup> scan. Ceci est attribué à la vitesse de refroidissement et au milieu dans lequel l'essai a été réalisé (sous azote).

Tableau IV.13 : Résultats de la DSC du mélange rPET/ATM.

Param. Echan.	1 <sup>er</sup> scan					2 <sup>ème</sup> scan		3 <sup>ème</sup> scan		
	Tg [°C]	T <sub>C</sub> [°C]	ΔH <sub>c</sub> [j/g]	T <sub>f</sub> [°C]	ΔH <sub>f</sub> [j/g]	T <sub>CC</sub> [°C]	ΔH <sub>CC</sub> [j/g]	Tg [°C]	T <sub>f</sub> [°C]	ΔH <sub>f</sub> [j/g]
rPET (paillettes)	-	99.69	8.63	254.44	20.38	195.76	50.06	80.00	251.98	44.19
<b>rPET</b>	75.41	132.54	8.87	253.15	41.52	194.79	45.66	82.45	252.77	42.27
0.01% ATM	76.89	135.01	6.19	252.74	46.45	195.05	52.24	79.94	252.37	47.07
0.05% ATM	77.55	138.86	1.69	253.83	43.57	192.79	44.60	80.98	251.72	40.60
0.20% ATM	78.08	-	-	253.90	46.77	191.82	47.09	80.83	251.15	41.58
0.50% ATM	76.35	135.59	0.75	252.26	50.55	193.58	44.99	81.69	250.05	41.31

#### IV.8.2. Effet des extenseurs de chaînes sur les propriétés thermique (DSC) des mélanges rPETc/Ext :

##### IV.8.2.a. Mélange rPETc/CAP :

Pour le mélange préparé avec le rPETc, la première remarque à faire est que la Tg de ce dernier n'a pas pu être détectée. La deuxième remarque est qu'ils présentent deux pics de fusion (figure IV.19), le 1<sup>er</sup> à basse température (207.84°C) et le 2<sup>ème</sup> à haute température (256.55°C). Ce phénomène de fusion multiple est expliqué le plus souvent par la distribution de plusieurs tailles de lamelles [16, 23, 45]. Nous rappelons que le rPETc a été cristallisé préalablement par recuit à 190°C pendant 4h, c'est ce qui explique ce phénomène de fusion multiple.

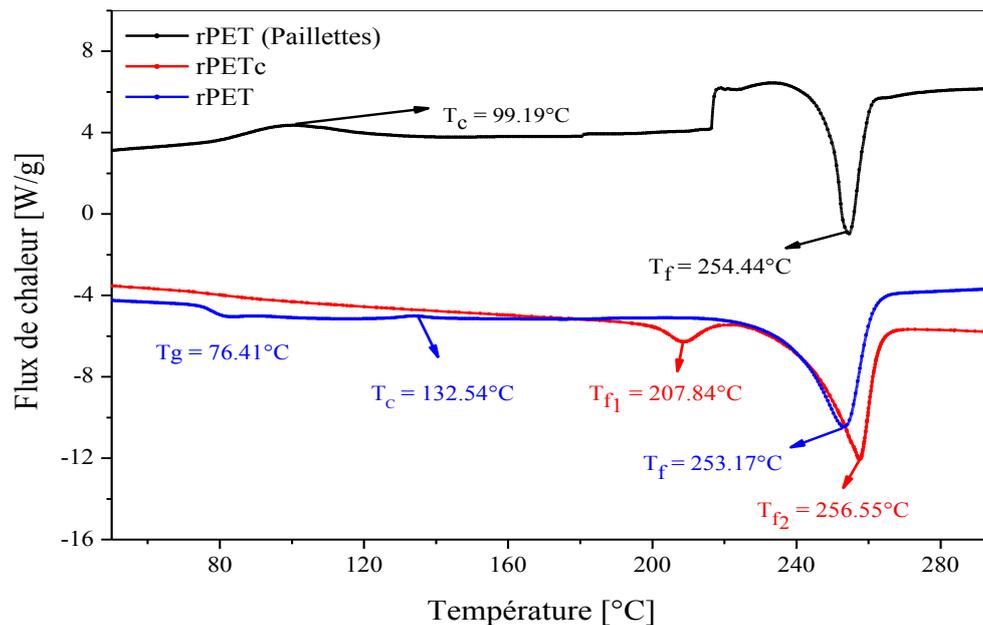


Figure IV.19 : Thermogrammes du rPET (Paillettes), le rPET et le rPETc (1<sup>er</sup> scan).

Concernant l'addition du CAP au rPETc, il a été remarqué que la  $T_g$  augmente pour les concentrations allant de 0.01% jusqu'à 0.25% ( $77.77^\circ\text{C}$ ) avec un maximum enregistré pour 0.05% à  $83.32^\circ\text{C}$ , puis elle chute à  $71.83^\circ\text{C}$  pour 1.5%. Ceci est attribué à l'augmentation de la masse moléculaire. Contrairement à la  $T_g$ , les températures  $T_c$  et  $T_f$  varient d'une manière aléatoire, ceci explique les multiples changements de structures qui peuvent se produire durant la réaction d'extension comme il a été déjà expliqué.

Tableau IV.14 : Résultats de la DSC du mélange rPETc/CAP.

Param. Echant.	1 <sup>er</sup> scan						2 <sup>ème</sup> scan		3 <sup>ème</sup> scan		
	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	ΔH <sub>c</sub> [j/g]	T <sub>f1</sub> [°C]	T <sub>f2</sub> [°C]	ΔH <sub>f2</sub> [j/g]	T <sub>cc</sub> [°C]	ΔH <sub>cc</sub> [j/g]	T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>f</sub> [°C]	ΔH <sub>f</sub> [j/g]
rPET	75.41	132.54	8.87	-	253.15	41.52	194.79	45.66	82.45	252.77	42.27
rPETc	-	-	-	207.84	256.55	48.17	196.82	44.35	-	-	-
0.01 % CAP	76.81	131.33	7.82	-	252.26	36.05	192.62	36.99	80.20	251.48	36.80
0.05 % CAP	83.32	128.42	7.625	-	254.14	41.45	194.74	46.28	82.76	252.77	40.66
0.10 % CAP	75.29	135.14	1.73	-	252.50	41.61	191.81	47.92	80.23	251.82	43.28
0.20 % CAP	76.06	132.84	9.04	-	253.52	35.73	190.58	38.27	81.16	252.40	35.76
0.25 % CAP	77.77	133.47	3.82	-	255.35	43.11	191.10	47.61	80.84	253.62	43.50
1.50 % CAP	71.83	-	-	-	254.47	38.14	192.61	42.55	83.14	253.34	37.13

#### IV.8.2.b. Mélange rPETc/ATM :

Pour les mélanges rPETc/ATM, il a été remarqué que la T<sub>g</sub> n'a pas vraiment été affectée. Contrairement à la T<sub>c</sub> qui semble être très affecté par l'addition de l'ATM, cependant leurs enthalpies correspondantes varient d'une manière aléatoire. Pour les températures de fusion, nous avons remarqué une légère variation, mais les enthalpies de fusion restent presque constantes sauf pour les trois dernières concentrations.

Tableau IV.15 : Résultats de la DSC du mélange rPETc/ATM.

Echant. Param.	1 <sup>er</sup> scan						2 <sup>ème</sup> scan		3 <sup>ème</sup> scan		
	Tg [°C]	Tc [°C]	$\Delta H_C$ [j/g]	T <sub>f1</sub> [°C]	T <sub>f2</sub> [°C]	$\Delta H_{f2}$ [j/g]	T <sub>cc</sub> [°C]	$\Delta H_{CC}$ [j/g]	Tg [°C]	T <sub>f</sub> [°C]	$\Delta H_f$ [j/g]
<b>rPET</b>	75.41	132.54	8.87	-	253.15	41.52	194.79	45.66	82.45	252.77	42.27
<b>rPETc</b>	-	-	-	207.84	256.55	48.17	196.82	44.35	-	-	-
0.01% ATM	77.67	133.70	0.47	-	253.16	40.36	196.34	50.42	81.60	252.89	44.63
0.05% ATM	75.18	135.71	0.99	-	251.91	40.98	199.87	47.36	80.61	253.09	41.06
0.10% ATM	77.64	135.18	5.72	-	254.11	41.84	195.96	52.57	81.11	252.66	45.25
0.20% ATM	77.30	-	-	-	252.61	45.29	205.16	57.14	80.19	249.39	45.28
0.25% ATM	77.71	138.69	7.09	-	254.06	38.80	199.74	47.60	82.80	252.40	39.05
1.00% ATM	77.62	133.50	2.09	-	254.86	47.24	200.71	50.23	81.67	251.33	45.04

En conclusion, l'étude que nous avons menée sur la DSC et sur laquelle nous nous sommes focalisés uniquement sur le 1<sup>er</sup> scan, pour les raisons qu'on a expliqué auparavant, nous a permis de dire que l'addition des extenseurs de chaînes au rPET entraîne une augmentation de la T<sub>g</sub> et la T<sub>C</sub>, cependant la T<sub>f</sub> reste presque constante avec une augmentation de  $\Delta H_f$ .

Pour le rPETc, sur lequel on a enregistré le phénomène de fusion multiple, nous avons noté qu'avec le CAP, la T<sub>g</sub> passe par un maximum (83.32°C) pour 0.05%, puis chute à 71.83°C pour 1.5%. Cependant la T<sub>c</sub> et la T<sub>f</sub> varie d'une manière aléatoire. Pour le cas de l'ATM, nous n'avons noté aucun changement significatif de la T<sub>g</sub>, contrairement à la T<sub>c</sub> qui augmente avec la concentration de l'ATM et passe par un maximum (138.7°C) pour 0.25%, alors que la T<sub>f</sub> varie d'une manière aléatoire.

### IV.9. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier des mélanges rPET/Ext et rPETc/Ext:

Les principales bandes d'absorbance d'un polyester comme le PET sont [73]:

- Une bande d'absorbance dans la région  $3000-2800\text{ cm}^{-1}$  correspondant à l'allongement de la liaison C-H.
- Une bande à  $1740-1720\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupement carbonyle de la fonction ester.
- Une bande dans la région,  $1275-1050\text{ cm}^{-1}$  correspondant au groupement C-O-C.
- Une bande d'absorbance à  $728\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la longue chaîne de  $\text{CH}_2$ .
- Deux autres bandes près de  $1380\text{ cm}^{-1}$  et  $1450\text{ cm}^{-1}$  respectivement relatives aux vibrations de C-H, et à la déformation du groupement  $\text{CH}_2$ .

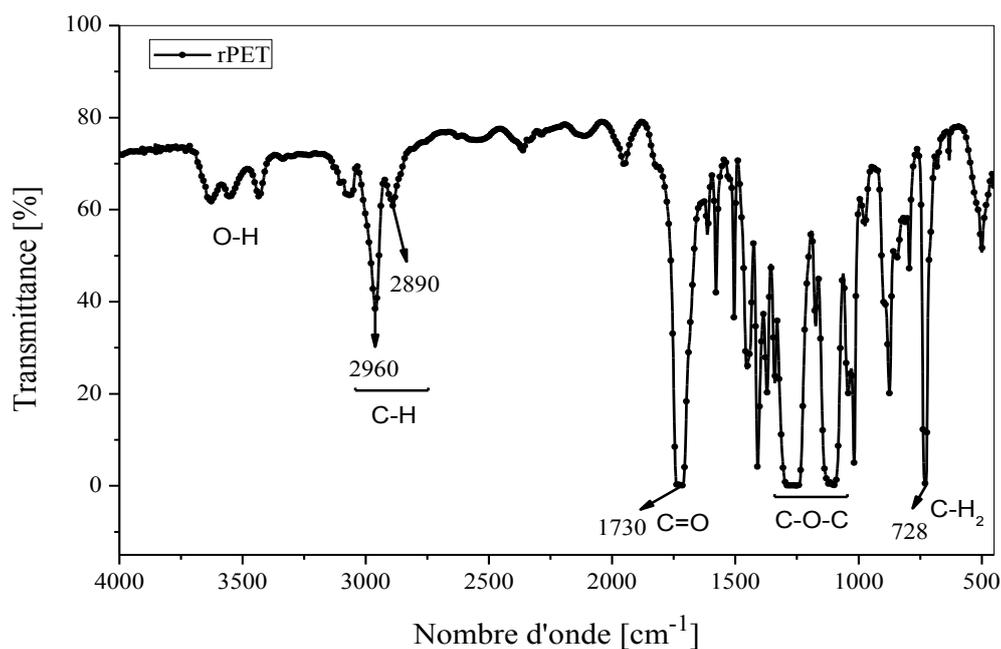


Figure IV.20 : Spectre infrarouge du rPET.

## IV.9.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier du mélange rPET/Ext:

### IV.9.1.a. Mélange rPET/CAP :

Les principales bandes d'absorption du caprolactame sont [73] :

- Une bande d'allongement de la liaison C=O dans la région 1680 à 1650  $\text{cm}^{-1}$ .
- Une bande d'allongement de la liaison N-H dans la région 3350 à 3180  $\text{cm}^{-1}$ .
- La vibration de la liaison  $\text{CH}_2$  est remarquée vers 931  $\text{cm}^{-1}$ .

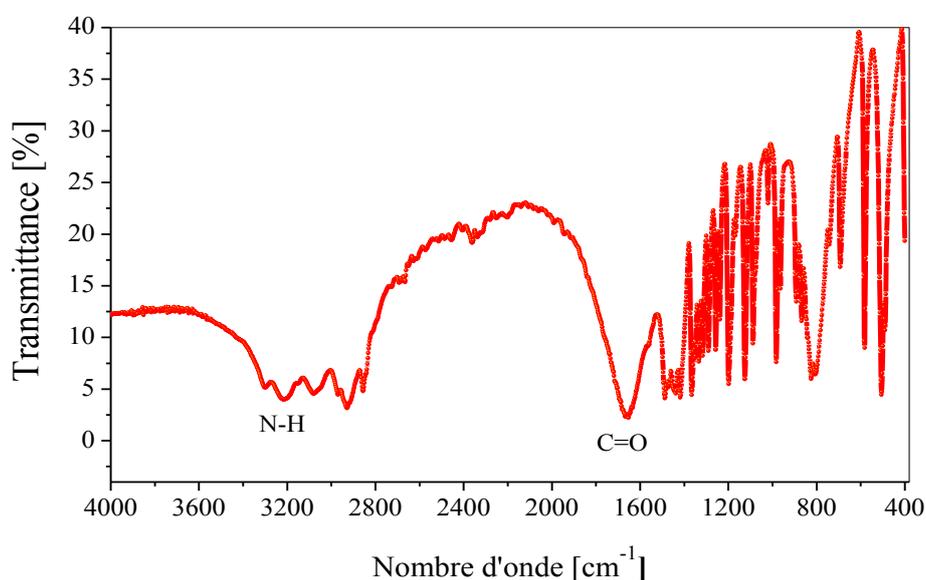


Figure IV.21: Spectre infrarouge du Caprolactame.

**Remarque :** Pour une représentation plus claire, une sélection de cinq concentrations seulement, est illustrée sur cette figure, les autres concentrations sont représentées dans les figures placées en annexes.

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

- 1- Une diminution importante de l'intensité des bandes se situant dans la région 1500-1000  $\text{cm}^{-1}$  et qui correspond aux déformations de la liaison C-H relatifs aux  $\text{CH}_2$  aliphatique et à l'allongement C-O-C, due certainement à l'effet de l'ajout du CAP et

peut-être aussi à l'effet de transformation du rPET qui peut causer des dégradations hydrolytiques ou thermiques menant à la diminution des  $\text{CH}_2$  aliphatiques.

- 2- Un changement dans la forme et dans l'intensité de la bande d'absorbance se situant entre  $1620\text{ cm}^{-1}$  et  $1850\text{ cm}^{-1}$  relative aux carbonyles de l'ester ( $1720\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ ) et celui du caprolactame ( $1650\text{-}1680\text{ cm}^{-1}$ ) qui se confondent. Cette bande devient plus large et moins intense surtout pour les concentrations 0.01% et 0.25%, ceci peut être expliqué probablement par la réaction du CAP avec le rPET (figure IV.22).

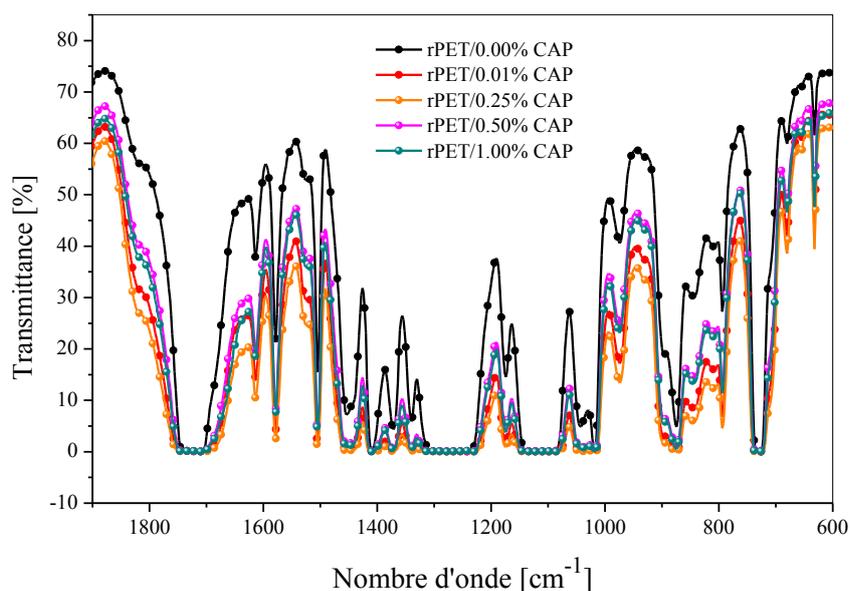


Figure IV.22 : Spectres infrarouge du mélange rPET/CAP dans le domaine  $1900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  région de déformation des liaisons C-H et de l'allongement des liaisons C-O-C.

Dans la figure IV.23, les spectres infrarouges affichent à côté des deux bandes d'absorption situées à  $2960\text{ cm}^{-1}$  et  $2890\text{ cm}^{-1}$ , deux bandes additionnelles à environ  $2917\text{ cm}^{-1}$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  pour les mélanges rPET/CAP. Les deux nouvelles bandes ont pour origines les élongations asymétriques et symétriques des groupes méthylènes de l'éthylène glycol sous forme de dimères [74]. La dimérisation pouvant s'expliquer en disant qu'au cours de la réaction, des oligomères à la fois linéaires et cycliques sont susceptibles de se former. Une dégradation hydrolytique n'est pas à écarter aussi, car la formation de bouts de chaînes hydroxyles peut conduire à des réactions secondaires observées également au cours de la synthèse du PET [42] : Cyclisation d'oligomères à courtes chaînes, dépolymérisation

cyclique, réactions d'élimination et de trans estérification aléatoires entre les groupes inter et intramoléculaires. Ceci confirme une fois de plus la complexité des phénomènes qui peuvent avoir lieu lors de la transformation du rPET [06] (figure IV.24).

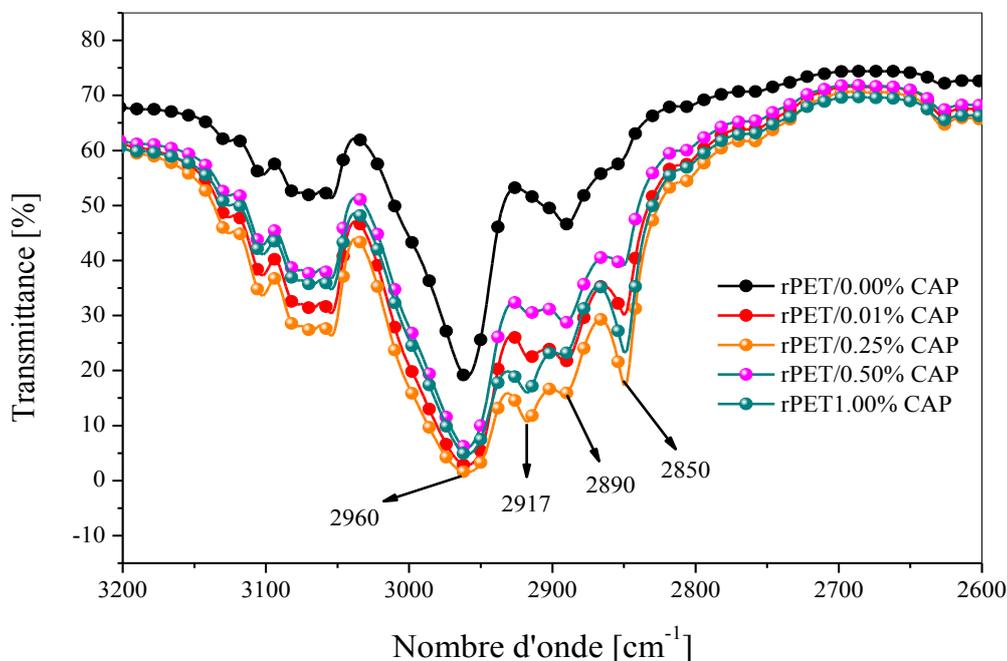


Figure IV.23 : Spectres infrarouge du mélange rPET/CAP dans le domaine 3200-2600  $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement de la liaison C-H.

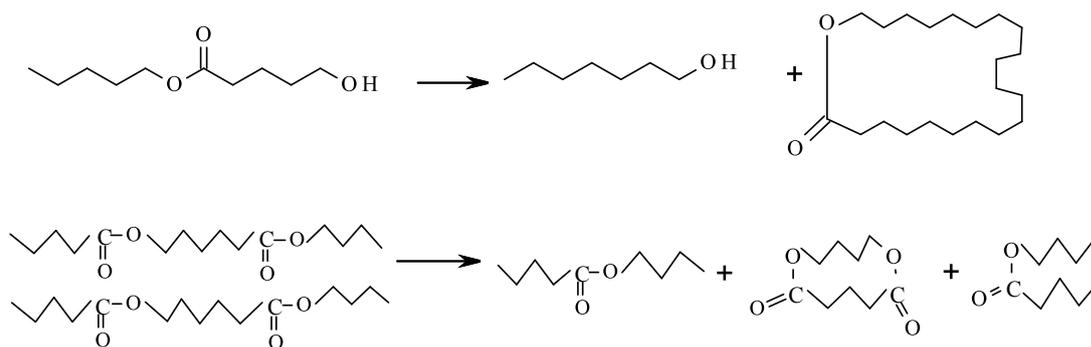


Figure IV.24: Formation d'oligomères durant la polycondensation du PET [06].

La figure IV.25 indique une augmentation de l'intensité des bandes se situant dans le domaine 3700  $\text{cm}^{-1}$  et 3200  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est probablement dû à l'augmentation des groupements hydroxyles issus de la dégradation hydrolytique du rPET.

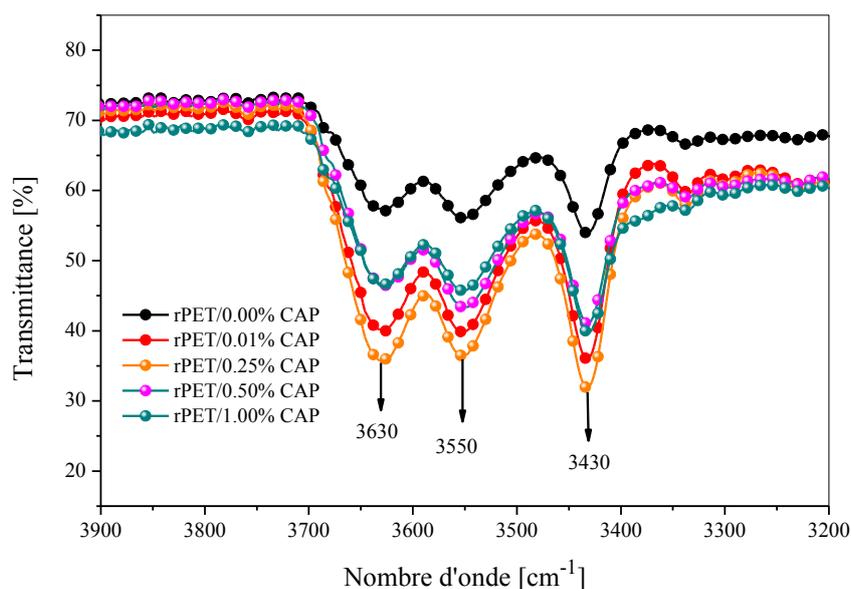


Figure IV.25: Spectres infrarouge dans le domaine  $3900\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , région d'allongement O-H pour le mélange rPET/CAP.

En conclusion, l'addition du CAP, conduit à des transformations dans les formes et les intensités des bandes pour les trois différents domaines étudiés. Ceci est probablement dû à la réaction du CAP avec le rPET, mais la complexité des différentes réactions d'extensions, de dégradations thermique et de trans estérification qui peuvent se produire en même temps, laisse un grand champ d'études dans ce domaine.

#### IV.9.1.b. Mélange rPET/ATM:

L'Anhydride triméllitique est caractérisé par [73]:

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

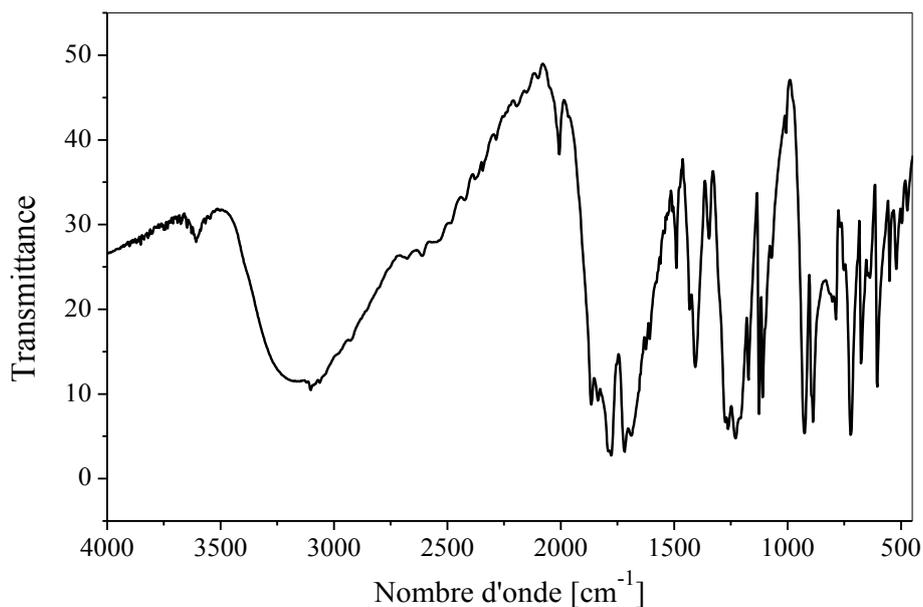


Figure IV.26 : Spectre infrarouge de l'Anhydride Triméllitique.

D'après la figure IV.27, illustrant le domaine d'absorbance  $1900\text{ cm}^{-1} - 600\text{ cm}^{-1}$  des mélanges rPET/ATM, il a été remarqué que :

- 1- Diminution de l'intensité des bandes de la région  $1415-1000\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la déformation des liaisons C-H du groupement CH et du groupement  $\text{CH}_2$ .
- 2- Apparition d'une nouvelle bande à  $1785\text{ cm}^{-1}$ , probablement correspondant au groupement  $(\text{C}=\text{O})_2$  de l'ATM qui est resté en excès pour les concentrations 1% et 1.5%. Ceci vient conforter les hypothèses avancées dans les tests précédents (Fluidimètre, Rhéomètre Dynamique et Plastographe), dans lesquels on a attribué l'augmentation de l'IF et la diminution de la viscosité dynamique ainsi que le  $\text{CR}_8$  à l'excès de l'ATM.
- 3- Changement dans la forme et diminution de l'intensité de la bande relative au carbonyle de l'ester dû au chevauchement avec la bande d'absorbance du carbonyle de l'ATM.

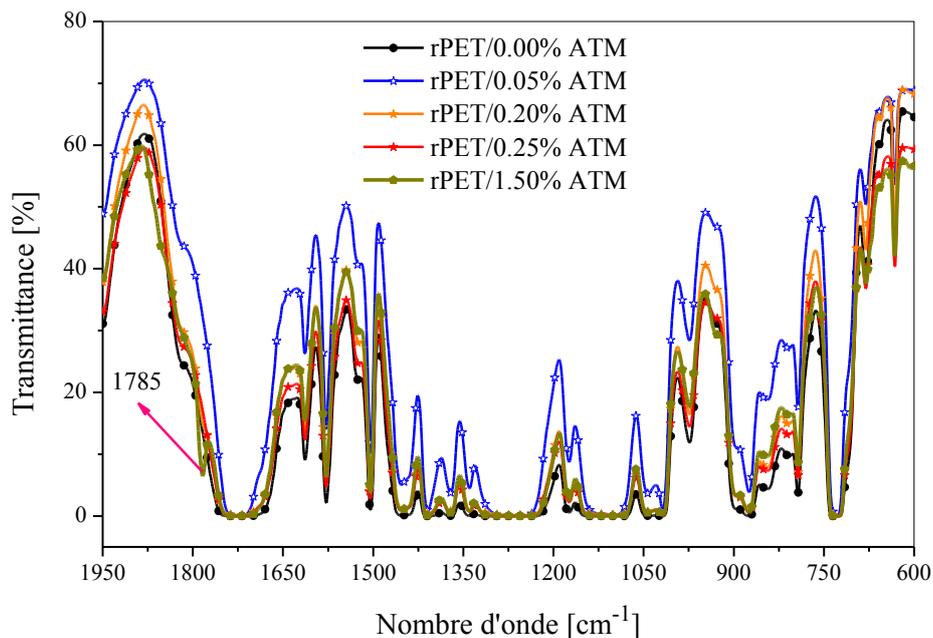


Figure IV.27 : Spectres infrarouge du mélange rPET/ATM dans le domaine 1900-600  $\text{cm}^{-1}$ , région de déformation des liaisons C-H et l'allongement des liaisons C-O-C.

L'analyse de la région d'absorbance 3200-2600  $\text{cm}^{-1}$  pour les mélanges rPET/ATM (figure IV.28), a permis de faire les remarques suivantes :

- 1- Un élargissement de la bande d'absorbance dans la région 2800 - 3100  $\text{cm}^{-1}$  pour la plus part des concentrations.
- 2- Contrairement au CAP, où presque toutes les concentrations ont vu l'apparition de nouvelles bandes à 2850  $\text{cm}^{-1}$  et 2917  $\text{cm}^{-1}$ , qui avaient pour origines les élongations asymétriques et symétriques des groupes méthylènes de l'éthylène glycol sous forme de dimères [74, 75]. Comme il a été expliqué précédemment, les concentrations 0.20% et 1.5% d'ATM ont connue l'apparition de ces nouvelles bandes, cependant la concentration 0.05% n'a connu que l'apparition de la bande 2850  $\text{cm}^{-1}$ , alors que la concentration 0.25% n'affiche aucun changement dans cette région.

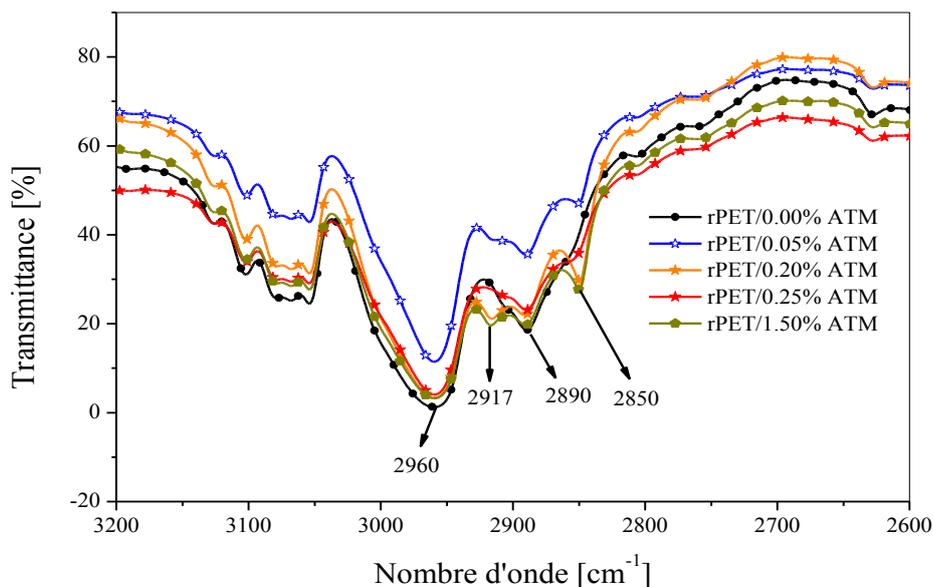


Figure IV.28 : Spectres infrarouge du mélange rPET/ATM dans le domaine 3200-2600  $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement des liaisons C-H.

Concernant la région d'absorbance 3200-3800  $\text{cm}^{-1}$  (figure IV.29), il a été remarqué une diminution dans l'intensité des bandes relatives à l'allongement de la liaison O-H, ceci est probablement dû à la consommation des groupements O-H par la réaction d'extension qui s'est produite entre le rPET et l'ATM.

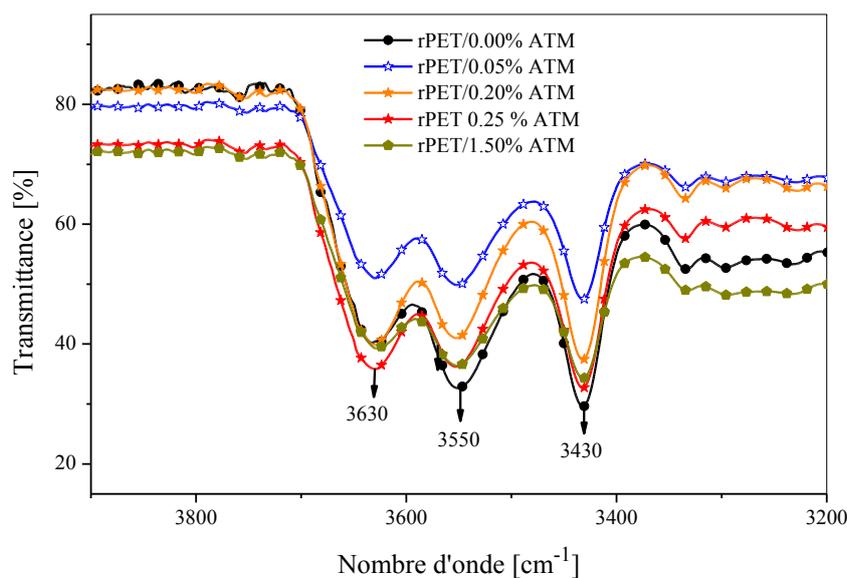


Figure IV.29 : Spectres infrarouge du mélange rPET/ATM dans le domaine 3900-3200  $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement de la liaison O-H.

### IV.9.1 Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier du mélange rPETc/Ext:

#### IV.9.2.a. Mélange rPETc/CAP :

L'analyse des spectres infrarouge dans la région  $1900-600\text{ cm}^{-1}$  des mélanges rPETc/CAP, a révélé un changement dans l'intensité et la forme de la bande d'absorbance relative au carbonyle de l'ester et du carbonyle du caprolactame, cette bande devient moins large et plus intense surtout pour la concentration de 0.01% par rapport à celle du rPETc, ceci peut être expliqué probablement par la réaction du CAP avec le rPETc.

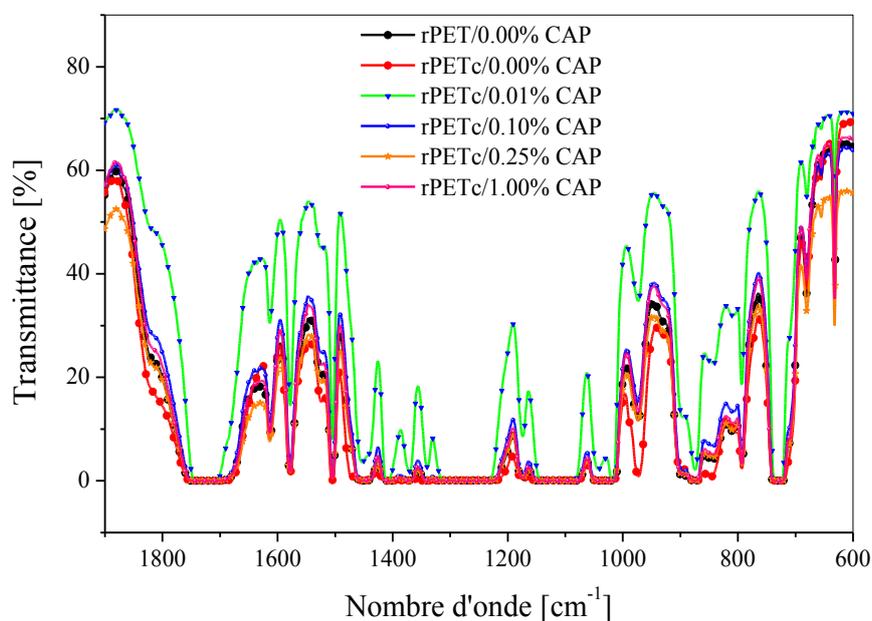


Figure IV.30 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/CAP dans le domaine  $1900-600\text{ cm}^{-1}$ , région de déformation des liaisons C-H et l'allongement des liaisons C-O-C.

Dans la région de l'allongement de la liaison C-H, illustrée sur la figure IV.31, nous n'avons décelé aucun changement significatif ni dans la forme ni dans l'intensité des bandes et les spectres sont presque identiques.

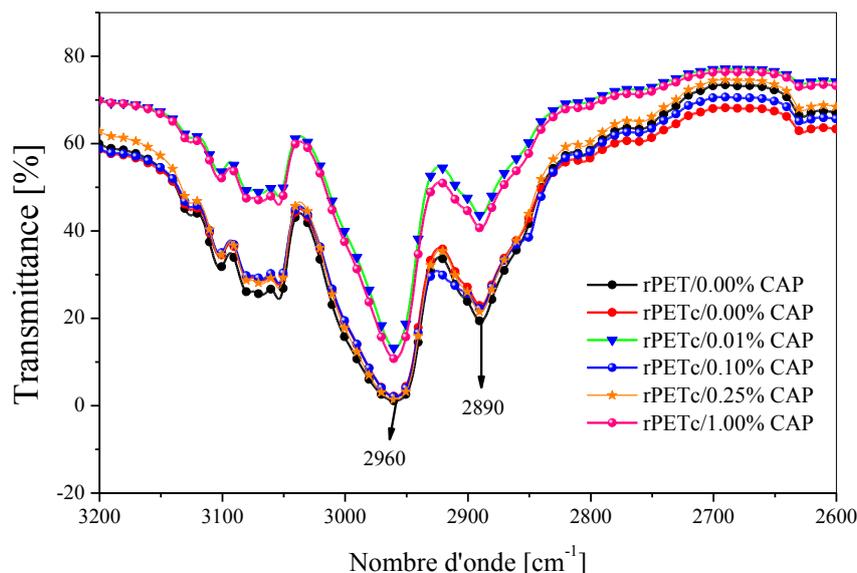


Figure IV.31 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/CAP dans le domaine 3200-2600  $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement des liaisons C-H.

Cependant, la région de l'allongement de la liaison O-H (figure IV.32), a révélé un changement important, surtout pour les concentrations 0.01% et 1% en CAP. Cette région a également montré une légère diminution dans l'intensité de la bande d'absorbance de l'allongement de la liaison O-H pour le rPETc par rapport au rPET ; ceci peut être attribué au fait que le rPETc contient moins d'humidité.

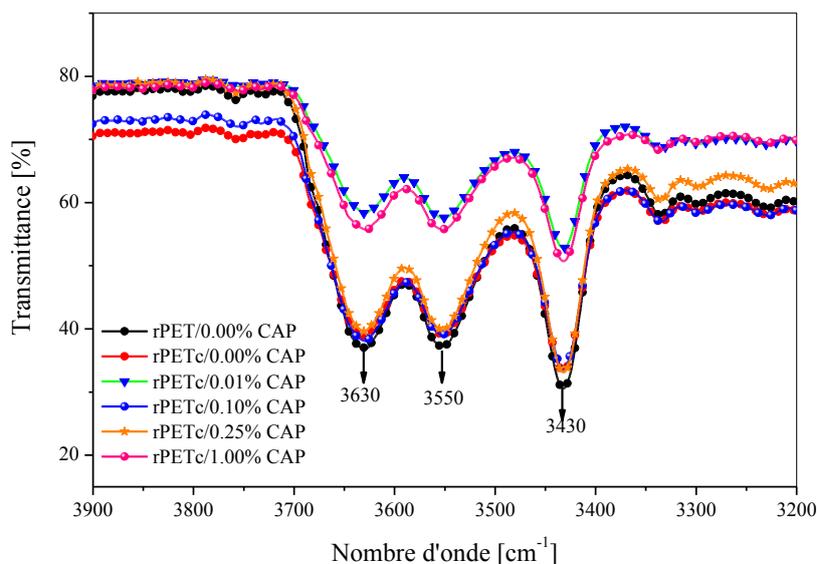


Figure IV.32 : Spectres infrarouge dans le domaine 3900-3200  $\text{cm}^{-1}$ , région d'allongement de la liaison O-H pour le mélange rPETc/CAP.

### IV.9.2.b. Mélange rPETc/ATM :

Pour ce qui est de l'addition de l'ATM au rPETc (figure IV.33), aucun changement n'a été décelé dans la région 1900-600  $\text{cm}^{-1}$ , à part une légère augmentation dans l'intensité des bandes d'absorbance du carbonyle de l'ester et celui de l'ATM.

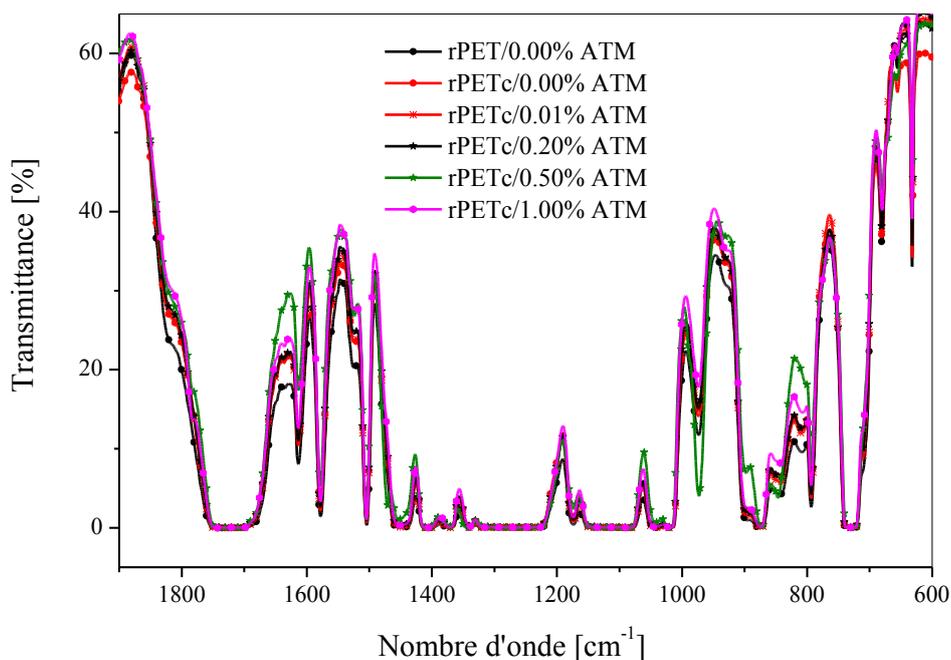


Figure IV.33 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/ATM dans le domaine 1900-600  $\text{cm}^{-1}$ , région de déformation des liaisons C-H et l'allongement des liaisons C-O-C.

Cependant dans la région de l'allongement de la liaison C-H, et en plus de la bande 2890  $\text{cm}^{-1}$  et 2960  $\text{cm}^{-1}$ , l'apparition d'une nouvelle bande a été enregistrée au tour de 2907  $\text{cm}^{-1}$  pour la concentration de 0.5% en ATM, cette bande est attribuée à l'élongation symétrique des groupes méthylènes de l'éthylène glycol sous forme de dimères.

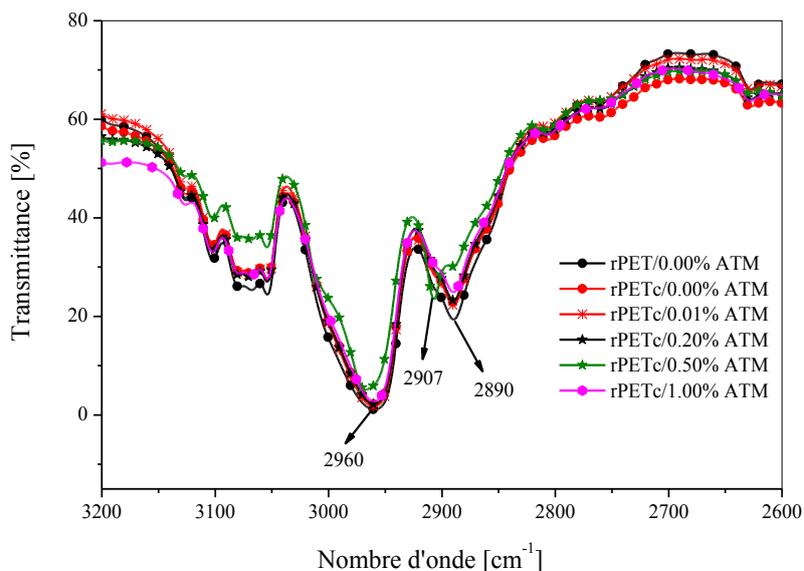


Figure IV.34 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/ATM dans le domaine 3200-2600  $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement des liaisons C-H.

D'après la figure IV.35, Il a été remarqué que pour la concentration de 0.5% en ATM, les bandes 3630  $\text{cm}^{-1}$  et 3550  $\text{cm}^{-1}$  diminuent sensiblement avec l'apparition d'une nouvelle bande à 3685  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière est attribuée probablement à la liaison O-H libre, provenant de la présence d'humidité. Parallèlement à ça et comparativement aux autres concentrations y compris celles du rPET et du rPETc, la concentration 0.5% a affiché une augmentation dans l'intensité de la bande 3430  $\text{cm}^{-1}$ .

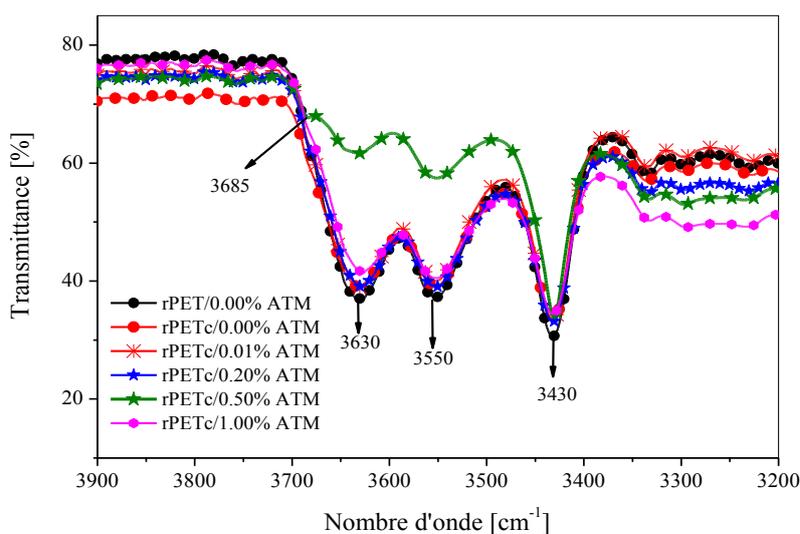


Figure IV.35 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/ATM dans le domaine 3900-3200  $\text{cm}^{-1}$  région de l'allongement des liaisons O-H.

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

La variation dans l'intensité et dans la forme des bandes d'absorbance de la région 1500 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ , peut être attribuée à des changements de conformation [70], ceci a été confirmé par la variation dans l'intensité et dans la forme des bandes d'absorbance de la région 2800 - 3100  $\text{cm}^{-1}$ . L'apparition également de nouvelles bandes à 2850  $\text{cm}^{-1}$ , et 2917  $\text{cm}^{-1}$ , confirme une fois de plus qu'il y a eu un grand changement de conformation. Les branchements issues de la réaction d'extension, la cyclisation, ou encore la formation d'oligomères peuvent être également à l'origine de ces changements [74, 75].

L'augmentation dans l'intensité de la bande correspondant à la liaison O-H pour quelques échantillons, peut être attribuée à la formation des groupements carboxyles et hydroxyles des bouts chaînes issues de la dégradation du rPET, mais parallèlement à ça, nous avons enregistré aussi des diminutions dans l'intensité de cette bande pour d'autres échantillons. Ceci est attribué à la compétition entre les réactions de dégradation et d'extension de chaînes.

L'apparition d'une nouvelle bande à 1788  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée à l'excès de l'ATM, vient confirmer les hypothèses avancées dans les tests précédents tels que l'IF, le rhéomètre et le plastographe.

## **IV.10. Extrusion :**

L'extrudeuse a été consacrée à l'étude de l'effet de cycle d'extrusion et du traitement thermique des extrudats. Le traitement thermique consistait à tremper à différentes températures les échantillons à la sortie de l'extrudeuse, car nous rappelons que ce travail est la suite d'un travail initié auparavant par nos soins [61], dans lequel nous avons trouvé que la dégradation hydrolytique continue à avoir lieu même à la sortie de l'extrudeuse si les échantillons ne sont pas rapidement trempés à 25°C. Dans le présent travail, plusieurs températures de trempes à savoir 18°C, 50°C et 90°C ont été utilisées pour voir l'effet de la trempes sur les propriétés du rPET. Ce paramètre a été suivi par deux méthodes d'évaluation, la première par la mesure de l'indice de fluidité et la deuxième par analyse thermique(DSC).

### **IV.10.1. Effet de la température de trempes :**

#### **IV.10.1.a. Effet de la température de trempes (Evaluation par l'IF) :**

Etant donné que la masse moléculaire du PET chute après chaque cycle d'extrusion, l'évolution de l'IF a été utilisée donc comme paramètre pour optimiser la température idéale de trempes qui permettra de maintenir la masse moléculaire constante du rPET. D'après les résultats illustrés sur la figure IV.36 et le tableau IV.16, il a été trouvé que, l'indice de fluidité diminue en fonction de la température de trempes, c'est-à-dire que plus la température de trempes est élevée, plus on aura un rPET moins dégradé. Autrement dit, si la température de trempes est légèrement supérieure ou égale à la température de transition vitreuse du rPET, l'échantillon gardera sa masse moléculaire presque constante. Car à 90°C, le rPET est au-dessus de sa  $T_g$ , ses chaînes sont plus libres (volume libre plus important), peuvent se cristalliser et de se faire absorberont moins d'humidité avant une poste transformation. Ceci a un effet directe sur la dégradation hydrolytique, qui peut être soit minimisée ou complètement évitée. Nous rappelons que ceci est en accord avec les résultats trouvés par le plastographe, où nous avons démontré que la cristallisation améliore les propriétés thermique du rPET.

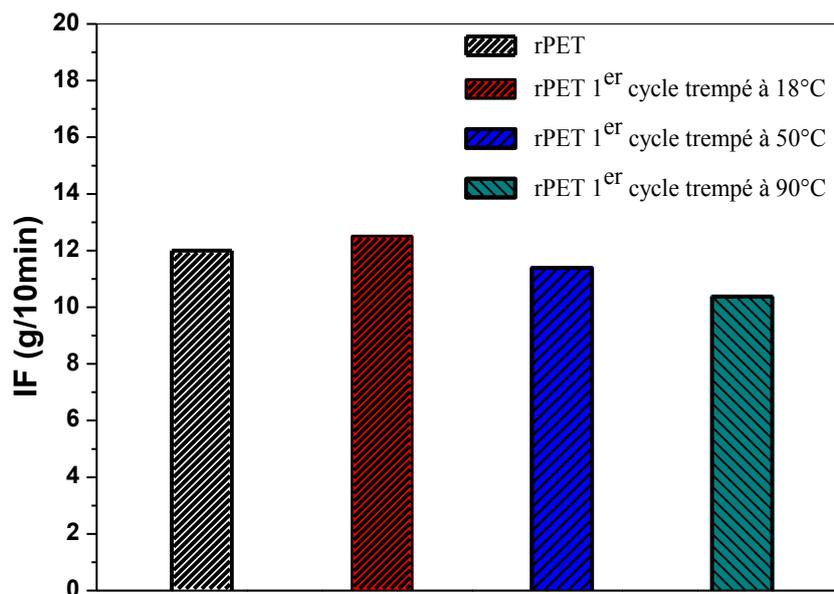


Figure IV.36 : Variation de l'IF en fonction de la température de trempé.

Tableau IV.16. Variation de l'indice de fluidité en fonction de la température de trempé.

Echantillon	IF (g/10min)
rPET	12.00
rPET 1 <sup>er</sup> cycle trempé à 18°C	12.51
rPET 1 <sup>er</sup> cycle trempé à 50°C	11.39
rPET 1 <sup>er</sup> cycle trempé à 90°C	10.38

#### IV.10.1.b. Effet de la température de trempé (Evaluation par DSC) :

Pour ce qui est des résultats de la DSC, il a été trouvé que le taux de cristallinité augmente avec l'augmentation de la température de trempé, parallèlement à ça, la température de fusion n'est pas vraiment influencée. Contrairement à la température de transition vitreuse qui a été sensiblement affectée par la température de trempé, car elle diminue de 75.41°C à 73.3°C puis jusqu'à 71.73°C pour le rPET trempé respectivement à 18°C, 50°C et 90°C. Ceci est probablement dû à la présence des contraintes qui se créent à l'intérieur des échantillons

pendant l'extrusion, est qui sont piégées par la vitesse de refroidissement. Mais au fur et à mesure que la température de trempe augmente, ces contraintes sont moins importantes, et les chaînes deviennent plus libres et par conséquent peuvent se réarranger dans la position la plus stable, à noter que 90°C est une température au-dessus de  $T_g$  du rPET.

La figure IV.37 ci-dessous, montre clairement que les  $T_g$  se décalent vers les hautes températures pour les faibles températures de trempe. La même remarque peut être faite pour le taux de cristallinité, car les échantillons dont les chaînes n'ont pas subi de grandes contraintes suite à la faible vitesse de refroidissement. Cas des échantillons trempés à 90°C, se cristallisent plus facilement durant le refroidissement et auront un taux de cristallinité plus élevé (tableau IV.17).

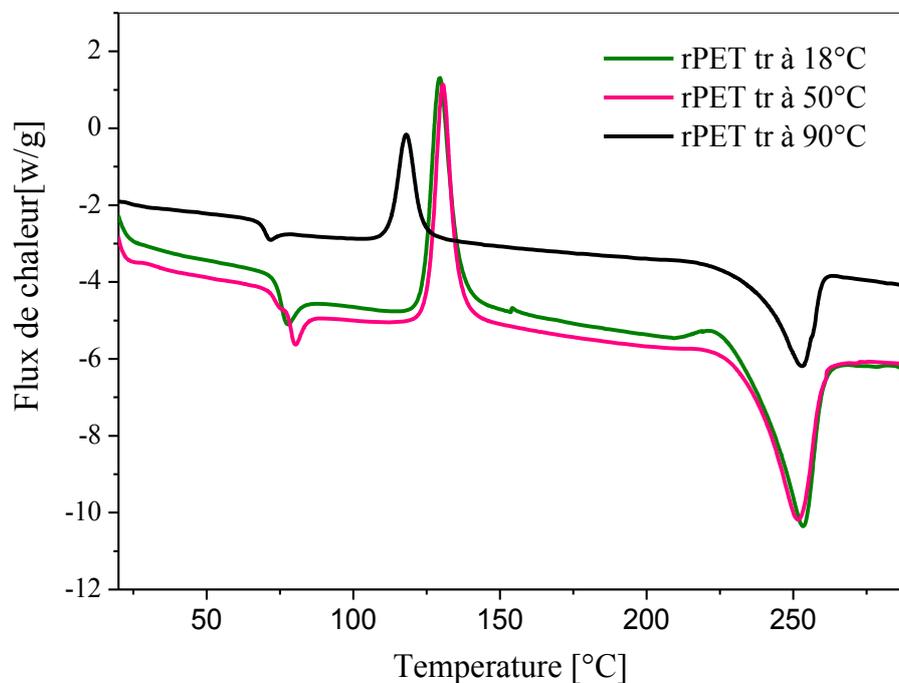


Figure IV.37 : Thermogrammes illustrant l'effet de la température de trempe (1<sup>er</sup> scan).

Tableau IV.17 : Résultats de la DSC illustrant l'effet de la trempe.

		1 <sup>er</sup> scan					
Param.		T <sub>g</sub> [°C]	T <sub>c</sub> [°C]	ΔH <sub>c</sub> [j/g]	T <sub>f</sub> [°C]	ΔH <sub>f</sub> [j/g]	χ <sub>c</sub> [%]
Echan.							
rPET trempé à 18°C		75.41	123.98	28.90	253.15	39.99	7.92
rPET trempé à 50°C		73.30	130.54	24.87	251.71	37.30	8.87
rPET trempé à 90°C		71.73	118.10	21.26	252.95	38.50	12.31

D'après le tableau IV.17, il a été remarqué aussi que les énergies de cristallisation (ΔH<sub>c</sub>) pour les échantillons trempés à 18°C et 50°C (28.90 j/g et 24.87j/g) respectivement sont plus grandes que celles de l'échantillon trempés à 90°C (21.26 j/g). Cela peut être expliqué par le fait que les deux premiers ont subi une vitesse de refroidissement assez rapide qui ne leurs a pas permis de se cristalliser pendant leurs refroidissements (juste à la sortie de l'extrudeuse). Alors que pendant le 1<sup>er</sup> chauffage (test de la DSC), ce sont eux qui cristallisent le plus par rapport à ceux trempés à 90°C.

Sur la base de ces résultats, 90°C a été donc considérée comme meilleure température de trempe et sera utilisée pour le reste du travail. La température de cristallisation étant choisie dans le chapitre IV.2, nous avons alors procédé à l'étude de l'effet de la trempe et la cristallisation sur le nombre de cycles d'extrusion sous les conditions suivante :

Température de trempe 90°C ; Température de cristallisation : 190°C pendant 4h.

#### IV.10.2. Effet de cycle sur le rPET trempé à 90°C :

##### IV.10.2.a. Effet de cycle sur le rPET trempé à 90°C (Evaluation par l'IF) :

D'après la figure IV.38 et le tableau IV.18, il a été remarqué que l'indice de fluidité augmente en fonction du nombre de cycle d'extrusion, ceci traduit une dégradation du rPET

qui s'accroît après le 1<sup>er</sup> cycle, d'où la valeur de l'IF est multipliée de presque par 5 pour le 4<sup>ème</sup> cycle.

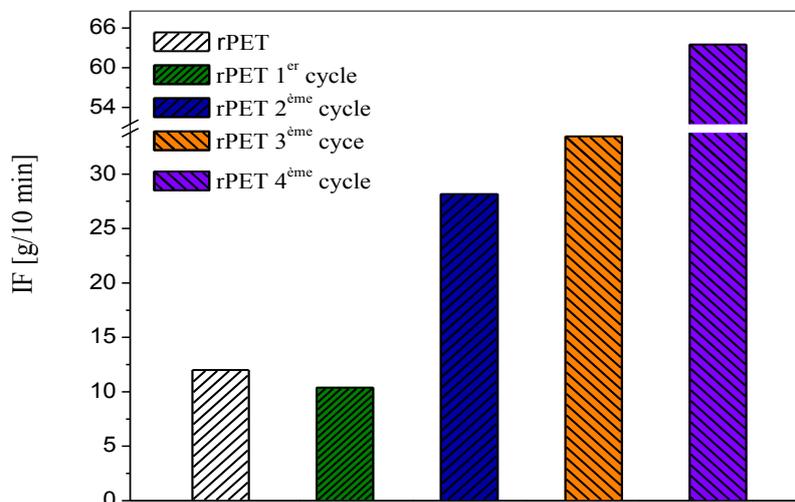


Figure IV.38 : Variation de l'IF en fonction des cycles pour les échantillons trempés à 90°C.

Tableau IV.18 : Variation de l'IF en fonction du nombre de cycle pour les échantillons trempés à 90°C.

Echantillon	IF (g/10min)
rPET	12.00
rPET 1 <sup>er</sup> cycle	10.38
rPET 2 <sup>ème</sup> cycle	28.14
rPET 3 <sup>ème</sup> cycle	33.45
rPET 4 <sup>ème</sup> cycle	63.51

#### IV.10.2.b. Effet de cycle sur le rPET trempé à 90°C (Evaluation par DSC):

D'après la figure IV.39 et le tableau IV.19, illustrant les données thermiques déterminées par DSC, il a été remarqué que la T<sub>g</sub> diminue en fonction du nombre de cycle, contrairement à la température de fusion qui augmente avec le nombre de cycle, ceci est probablement dû à la dégradation thermique qu'a subi le rPET durant le recyclage successif. Cependant le taux de cristallinité varie d'une manière aléatoire.

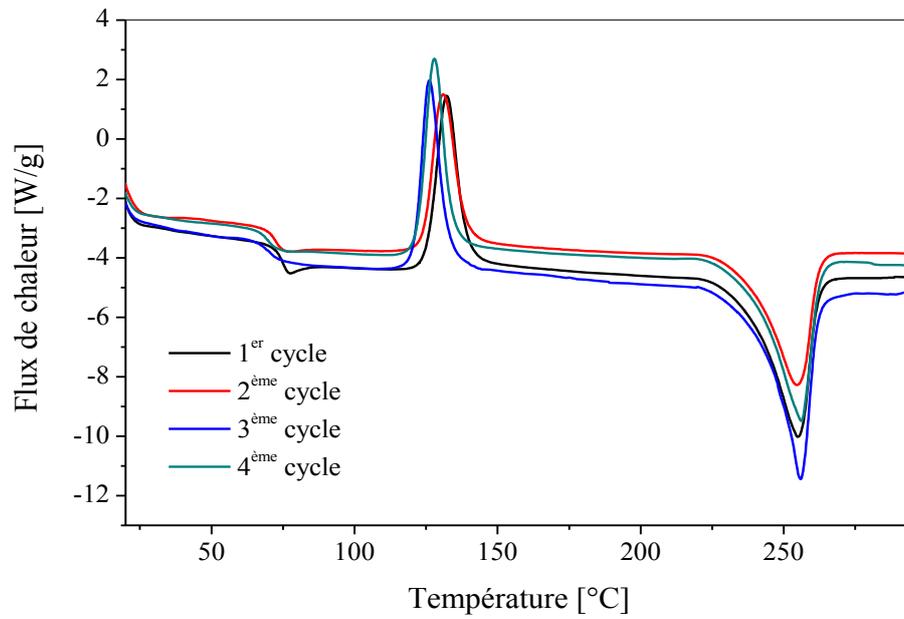


Figure IV.39 : Thermogrammes illustrant l'effet de cycle pour les échantillons trempé à 90°C

Tableau IV.19 : Résultats de la DSC des différents cycles.

Param. Echant	Trepé à 90°C					
	Tg [°C]	Tc [°C]	$\Delta H_c$ [j/g]	Tf [°C]	$\Delta H_f$ [j/g]	$\chi_c$ [%]
1 <sup>er</sup> cycle	71.73	118.10	21.26	252.95	38.50	12.31
2 <sup>ème</sup> cycle	71.17	131.02	28.53	254.70	42.47	9.95
3 <sup>ème</sup> cycle	70.47	126.14	28.84	255.87	49.76	14.94
4 <sup>ème</sup> cycle	69.97	127.89	31.87	256.19	49.70	12.73

### IV.10.3. Effet de la cristallisation sur le nombre de cycle :

#### IV.10.3.a. Effet de la cristallisation sur le nombre de cycle (Evaluation par l'IF) :

Selon la figure IV. 40 et le tableau IV.20, la cristallisation des échantillons après chaque cycle, conduit à une amélioration de leurs viscosités et cela par la diminution de l'IF. Ceci peut être expliqué par le fait que la cristallisation rend les échantillons plus compacts (diminution de la partie amorphe susceptible d'absorber l'humidité en faveur de la partie cristalline) et de ce faite sera moins sensibles à la dégradation surtout hydrolytique. Car la cristallisation du rPET, fait passer l'IF du 1<sup>er</sup> cycle de 10.38 à 9.78 g/10min, celui du 2<sup>ème</sup> cycle de 28.14 à 13.48 g/10min, celui du 3<sup>ème</sup> cycle de 33.45 à 26.18 g/10min et celui du 4<sup>ème</sup> cycle de 63.51 à 29.54 g/10min.

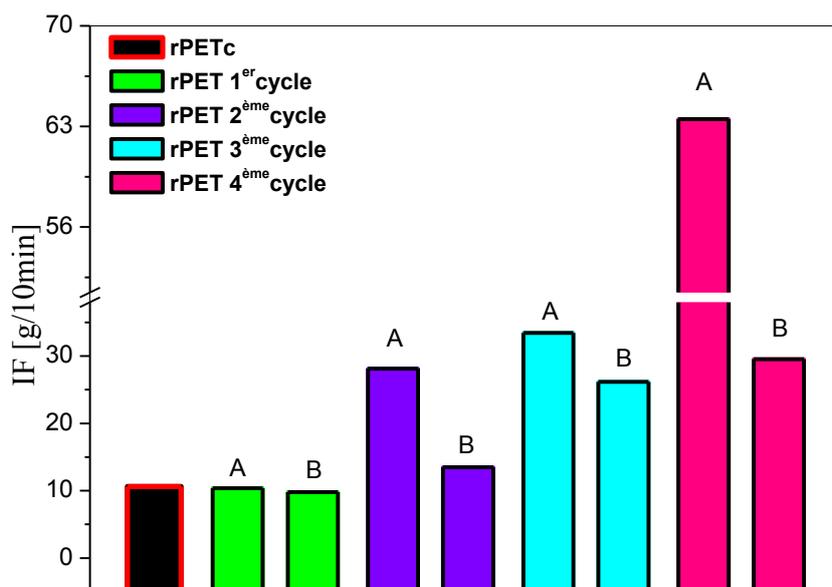


Figure IV.40 : Effet de la cristallisation sur l'IF en fonction du nombre de cycle.

A: Trempé à 90°C; B: Trempé à 90°C, cristallisé à 190°C pendant 4h.

Tableau IV.20 : Variation de l'IF en fonction du nombre cycle pour les échantillons cristallisés à 190°C pendant 4h.

Echantillon	IF (g/10/min)
1 <sup>er</sup> cycle cristallisé	9.78
2 <sup>ème</sup> cycle cristallisé	13.48
3 <sup>ème</sup> cycle cristallisé	26.18
4 <sup>ème</sup> cycle cristallisé	29.54

#### IV.10.3.b. Effet de la cristallisation sur le nombre de cycle (Evaluation par DSC) :

Le recuit des échantillons après chaque cycle (figure IV. 41 et tableau IV.21), entraîne une augmentation du taux de cristallinité de presque 2 fois pour le 1<sup>er</sup> cycle et de 3 fois pour le 2<sup>ème</sup>, 3<sup>ème</sup> et le 4<sup>ème</sup> cycle. Il a été remarqué également que les thermogrammes exhibent deux pics de fusion. Ce phénomène peut être expliqué par le fait qu'au cours du recuit une cristallisation secondaire se développe dans la partie amorphe donnant naissance à des cristaux de faible degré de perfectionnement par rapport à ceux existant avant le recuit, ces cristaux, fondent à des températures inférieures de 20°C à 30°C par rapport aux cristaux formés avant le recuit [16, 23, 45]. Il a été remarqué aussi que les échantillons trempés restent transparent malgré la décoloration qui apparaît fortement à partir du 4<sup>ème</sup> cycle, due certainement à la dégradation thermique.

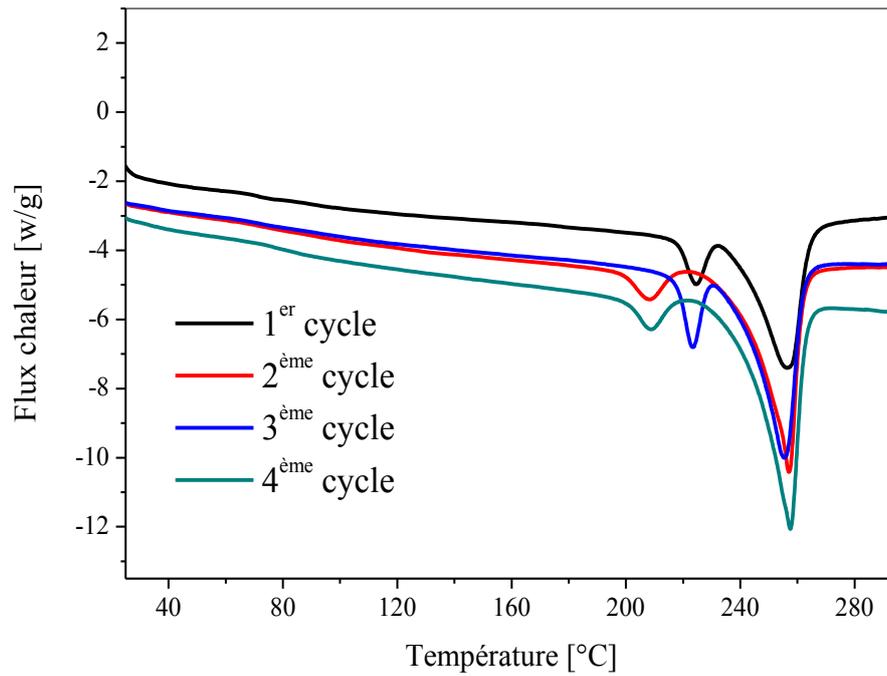


Figure IV.41 : Thermogrammes des différents cycles des échantillons trempés à 90°C cristallisés à 190°C pendant 4h.

Tableau IV.21 : Résultats de la DSC des différents cycles après cristallisation.

		Après cristallisation à 190°C pendant 4h				
Param.		$T_{f1}$ [°C]	$\Delta H_{f1}$ [j/g]	$T_{f2}$ [°C]	$\Delta H_{f2}$ [j/g]	$\chi_c$ [%]
Echant.						
1 <sup>er</sup> cycle		224.56	4.863	256.70	33.27	27.23
2 <sup>ème</sup> cycle		208.24	5.024	257.07	44.94	35.68
3 <sup>ème</sup> cycle		223.30	6.906	255.48	40.31	33.72
4 <sup>ème</sup> cycle		208.81	4.498	257.53	48.64	37.95

**Remarque** : le taux de cristallinité a été calculé pour ce cas-là par l'équation suivante :

$$\chi_c [\%] = \frac{\Delta H_f_1 + \Delta H_f_2}{\Delta H_f^0} \times 100$$

En conclusion, nous pouvons dire que 90°C semble être la meilleure température de trempe, puis qu'elle permet aux chaînes du rPET de se cristalliser plus et par conséquent de limiter la dégradation hydrolytique. Nous pouvons également confirmer que la recristallisation par recuit des échantillons recyclés, minimise considérablement leurs dégradation, surtout hydrolytique.

# Conclusion Générale.

## Conclusion Générale

Les étapes de mise en œuvre à l'état fondu du PET recyclé, engendrent des dégradations presque inévitables, poussent les chercheurs depuis plusieurs années à faire des efforts afin de pouvoir comprendre les phénomènes et résoudre les problèmes qui apparaissent tout autour.

Notre étude qui rentre donc dans cette perspective, consiste à déterminer les sources de ces phénomènes et de les contrecarrer ou à la limite de les minimiser. Il s'agit essentiellement de l'humidité que peut contenir le rPET. Pour cela nous avons essayé de déterminer premièrement les meilleures conditions de séchage, puis faire attention surtout à la reprise d'humidité qui est un phénomène très important. Car ses conséquences sont catastrophiques sur la stabilité thermique et la masse moléculaire, vu qu'on a trouvé que la reprise d'humidité est très rapide et que 30 secondes suffisent pour récupérer toute l'humidité perdue, surtout à 120°C. Nous avons vu également que la reprise d'humidité est quatre fois plus grande à 120°C qu'à 100°C, c'est la raison pour laquelle nous avons choisi 100°C pendant 24h comme condition de séchage durant tout notre travail.

En deuxième étape il fallait déterminer les meilleures conditions de cristallisation du rPET par la méthode de recuit. Nous avons pu démontrer qu'un polymère cristallisé sera plus compact, absorbera moins d'humidité et par conséquent sa dégradation sera moins importante.

L'étude menée sur le plastographe Brabender a montré que la cristallisation améliore la viscosité du rPET et ceci grâce à un traitement thermique à 190°C pendant 4 heures suivi d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante.

Cette étude a montré également que l'addition des extenseurs de chaînes à savoir le CAP et/ou l'ATM est une technique très prometteuse pour la réparation des conséquences de la dégradation hydrolytique, vu que ces derniers sont très efficaces à faibles concentrations, ceci peut être très intéressant au plan industriel.

La caractérisation rhéologique a montré elle aussi que la viscosité dynamique ( $\eta^*$ ) et la viscosité intrinsèque (IV) des mélanges rPET/extenseurs préparés, ont nettement augmenté, surtout pour les faibles concentrations, prouvant ainsi une augmentation de la masse moléculaire.

La combinaison de la cristallisation du rPET avec l'addition des extenseurs de chaînes a permis d'obtenir un synergisme en termes de propriétés rhéologiques, car nous avons enregistré des augmentations dans le torque, l'IF et la viscosité dynamique et intrinsèque.

L'analyse thermogravimétrique quant-à-elle, a montré que l'addition des extenseurs de chaînes n'affecte presque pas la stabilité du rPET et le rPETc.

L'analyse par DSC a montré que la mobilité des chaînes moléculaires diminue en fonction de la concentration du CAP avec le rPET, vu que les  $T_g$  ont enregistré une augmentation de 2 à 5°C, probablement à cause de l'augmentation de la taille des chaînes macromoléculaires. D'autre part, elle a montré que la température de fusion varie d'une manière aléatoire. La même remarque peut être faite pour le cas des mélanges rPET/ATM où nous avons enregistré une augmentation de la  $T_g$  en fonction de la concentration de l'ATM, alors que la  $T_f$  reste presque constante.

Cette analyse a montré également qu'il n'y a pas eu de changements significatifs de la  $T_g$ , la  $T_c$  ou même la  $T_f$  pour le cas des mélanges rPETc/Ext. Cependant nous avons enregistré le phénomène de fusion multiple pour le rPETc.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a révélé à son tour de grands changements structurels et morphologiques lors de la transformation du rPET surtout en présence des extenseurs de chaînes. La complexité et la diversité de ces changements, ouvrent plusieurs champs de recherche dans ce domaine, car nous avons enregistré des variations dans l'intensité et dans la forme des bandes d'absorbance de la région 1500 - 1000  $\text{cm}^{-1}$ , qui a été attribuée aux changements de conformation, et qui à son tour a été confirmé par la variation dans l'intensité et dans la forme des bandes d'absorbance de la région 3100 - 2800  $\text{cm}^{-1}$ . L'apparition également de nouvelles bandes à 2917  $\text{cm}^{-1}$ , et 2850  $\text{cm}^{-1}$ , confirme une fois de plus le grand changement conformationnel. Les branchements issues de la réaction d'extension, la cyclisation, ou encore la formation d'oligomères peuvent être également à l'origine de ces changements.

L'augmentation dans l'intensité de la bande correspondante à la liaison O-H pour quelques échantillons, peut être attribuée à la formation des groupements carboxyles et hydroxyles des bouts chaînes issues de la dégradation du rPET, mais parallèlement à ça, nous avons enregistré aussi des diminutions dans l'intensité de cette même bande pour d'autres

## Conclusion Générale.

---

échantillons, ceci a été attribué à la concurrence entre les réactions de dégradation et d'extension de la chaîne.

L'apparition également d'une nouvelle bande à  $1785\text{ cm}^{-1}$ , qui a été attribuée à l'excès de l'ATM, est venue confirmer les hypothèses avancées dans les tests de l'IF, du rhéomètre et du plastographe.

Enfin l'étude menée sur l'extrudeuse et sur laquelle nous avons étudié l'effet de la température de trempé et de la cristallisation du rPET sur le nombre de cycle, a montré que: premièrement la trempé à  $90^{\circ}\text{C}$  est une technique efficace pour protéger le rPET de la dite dégradation hydrolytique, car les échantillons trempés à cette température ont un taux de cristallinité plus important et deuxièmement elle a montré que la combinaison du traitement thermique (trempé) avec la cristallisation du rPET, améliorent les propriétés du rPET pour différents cycles d'extrusion, car le rPET peut être recyclé jusqu'à 4 cycle sans décoloration des extrudats.

En perspectives, nous suggérons que ce travail soit complété par une étude de l'effet de cycle et le traitement thermique (trempé et cristallisation) sur l'addition des extenseurs de chaînes au rPET. Une éventuelle étude microscopique serait aussi, préférable et intéressante.

# Annexes.

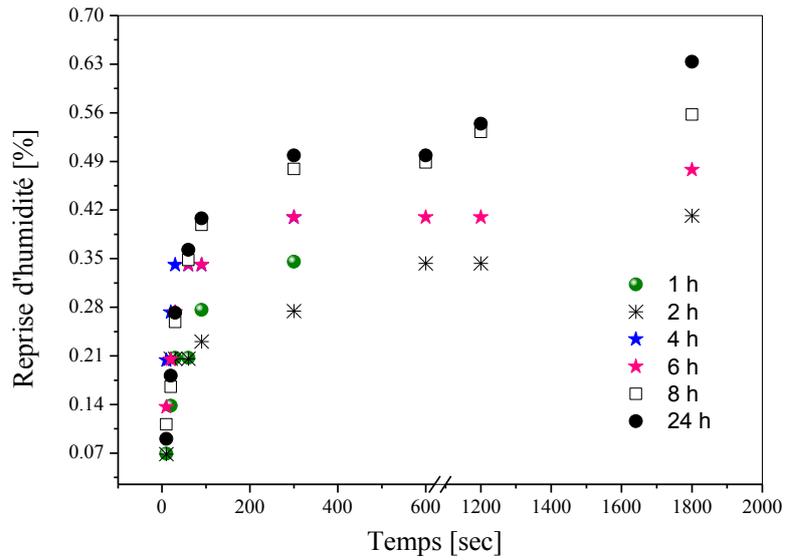


Figure 1: Reprise d'humidité en fonction du temps de séchage pour le rPET séché à 100°C.

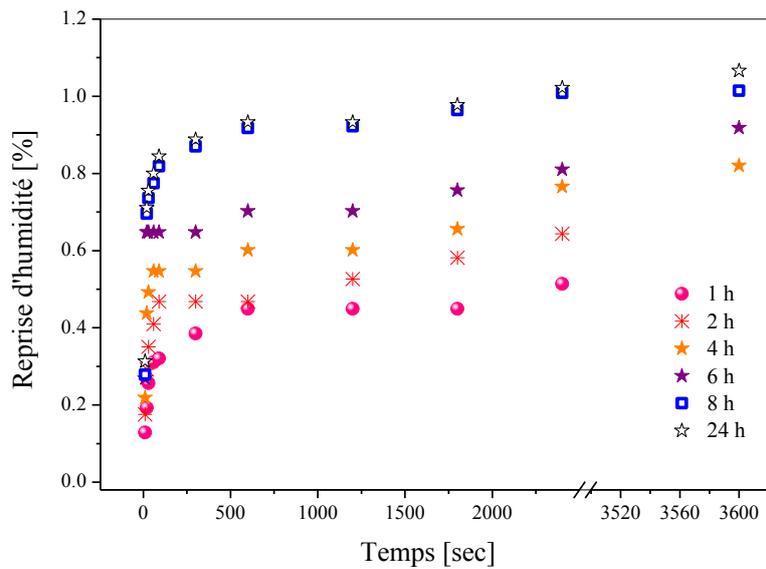


Figure 2: Reprise d'humidité en fonction du temps de séchage pour le rPET séché à 120°C.

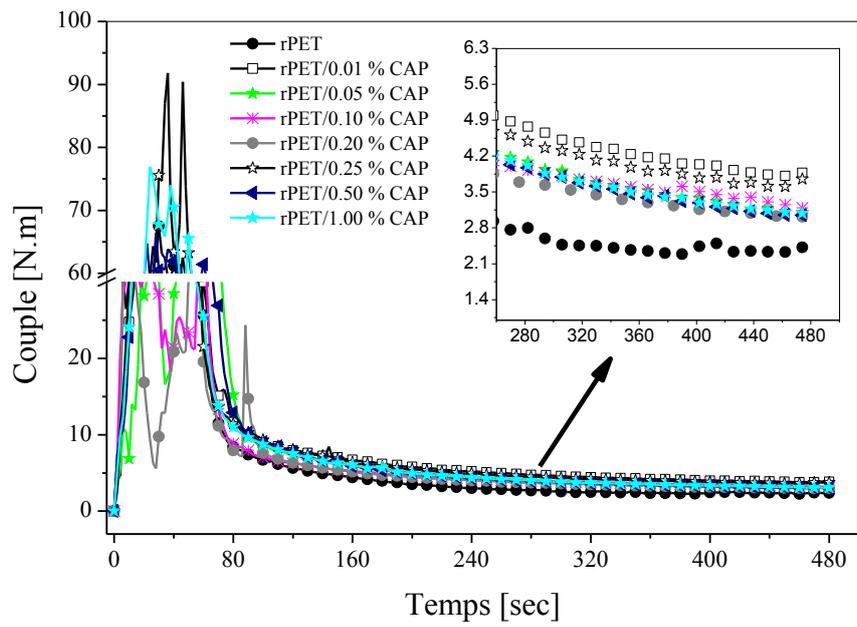


Figure 3: Effet de l'addition du CAP sur le rPET.

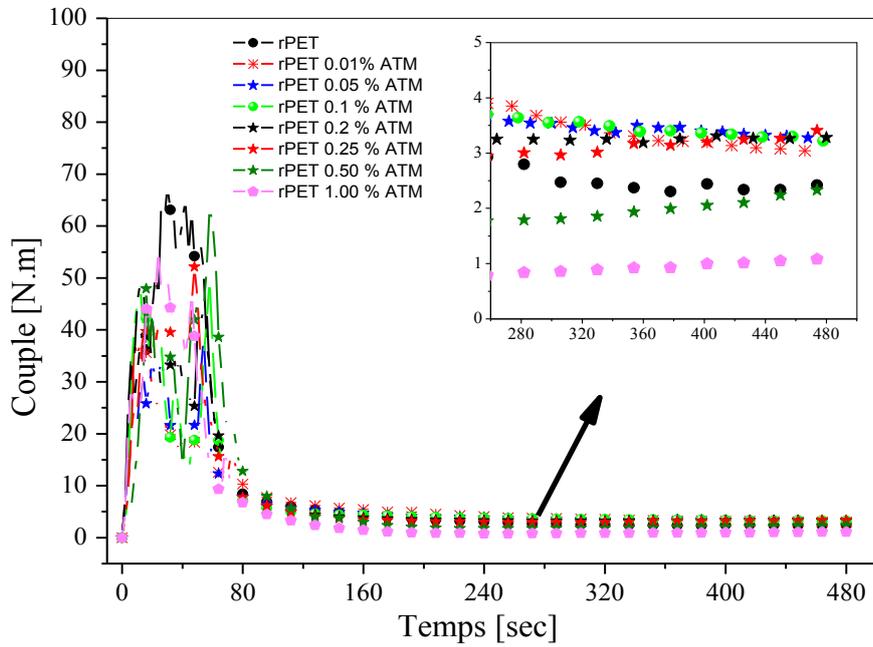


Figure 4: Effet de l'addition de l'ATM sur le rPET.

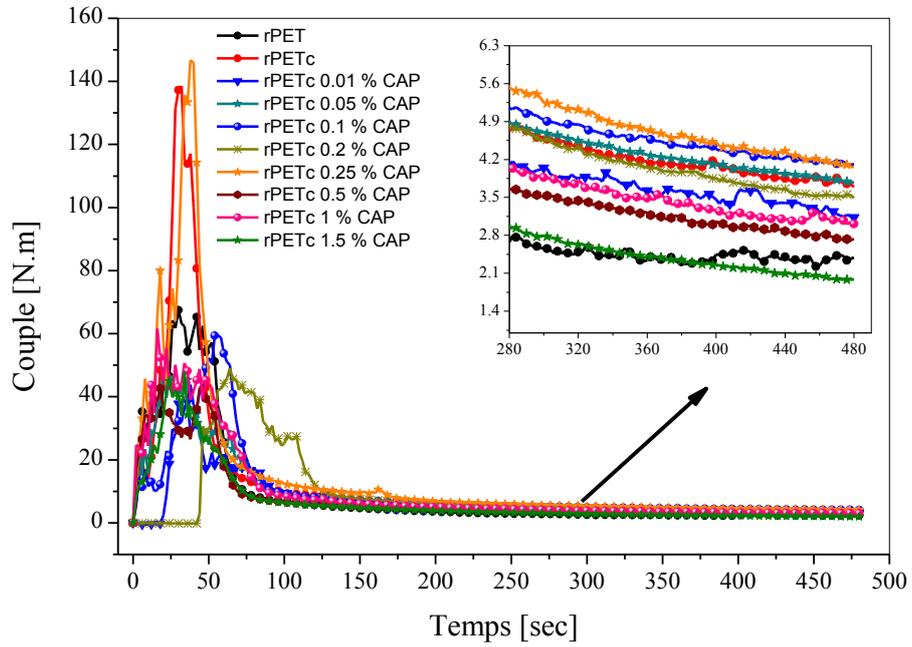


Figure 5 : Effet de l'addition du CAP sur le rPETc.

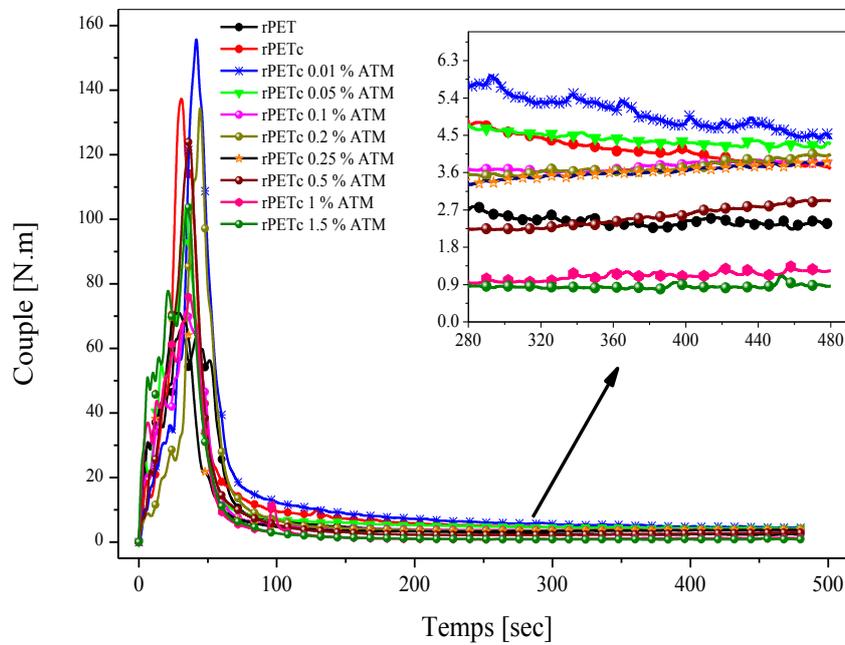
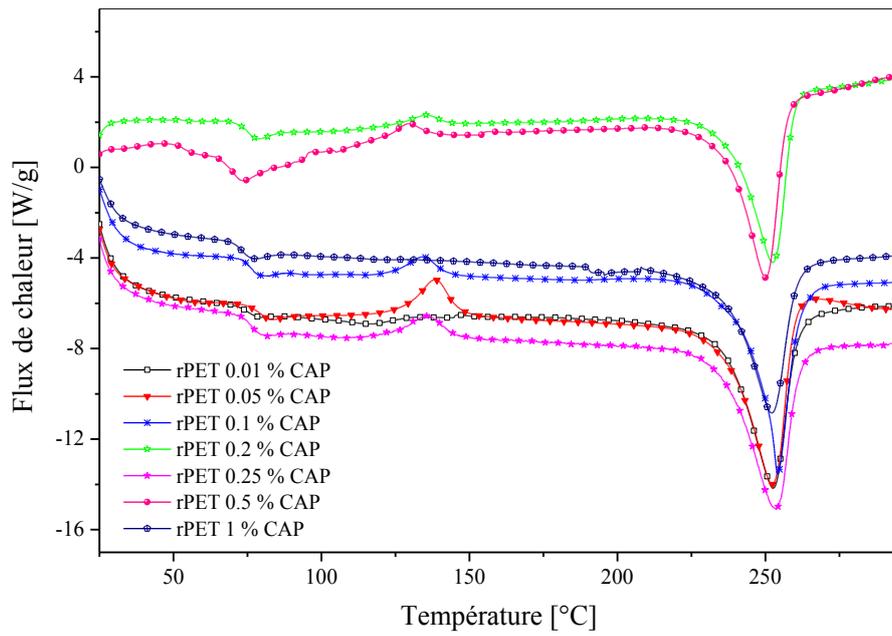
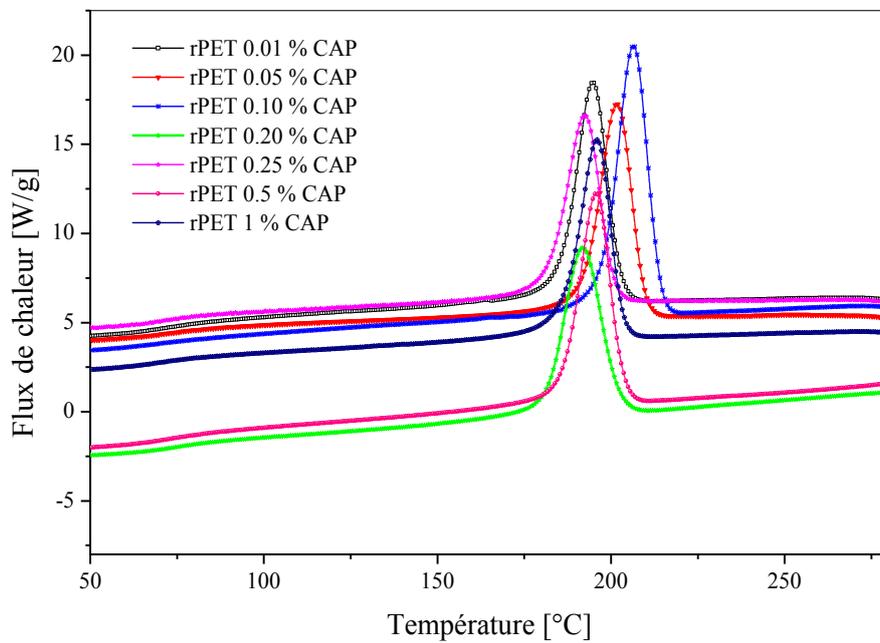
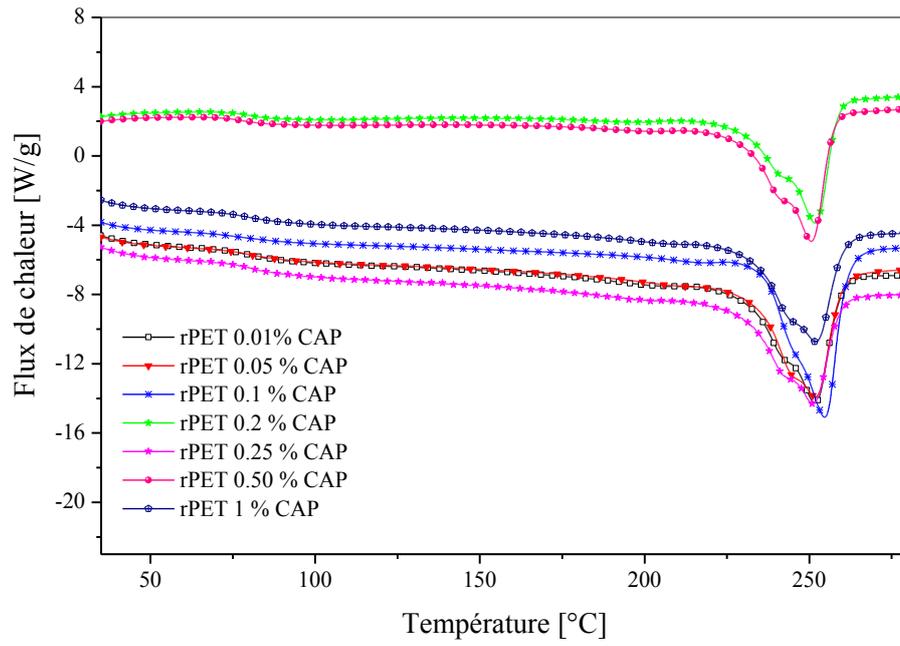
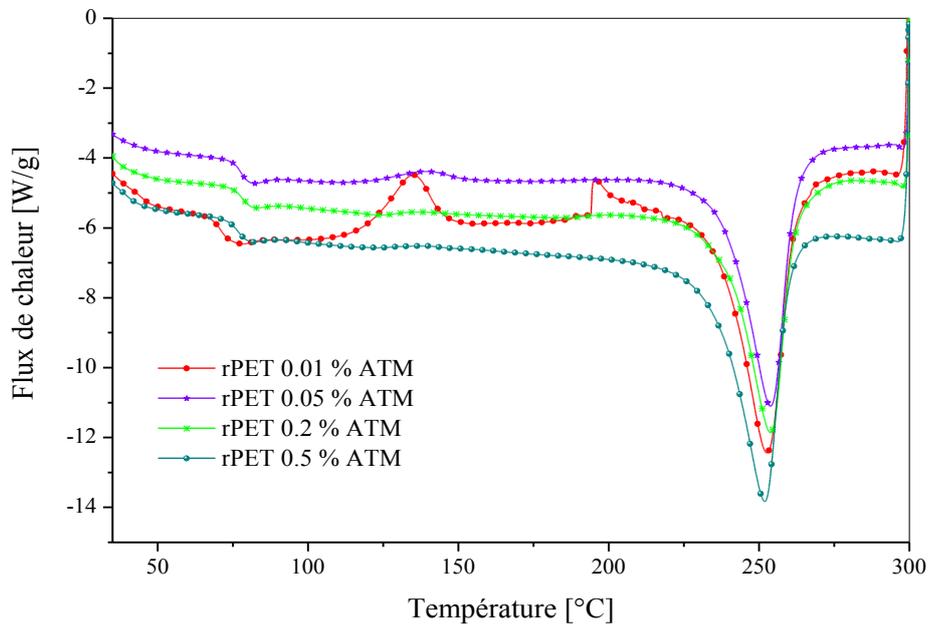
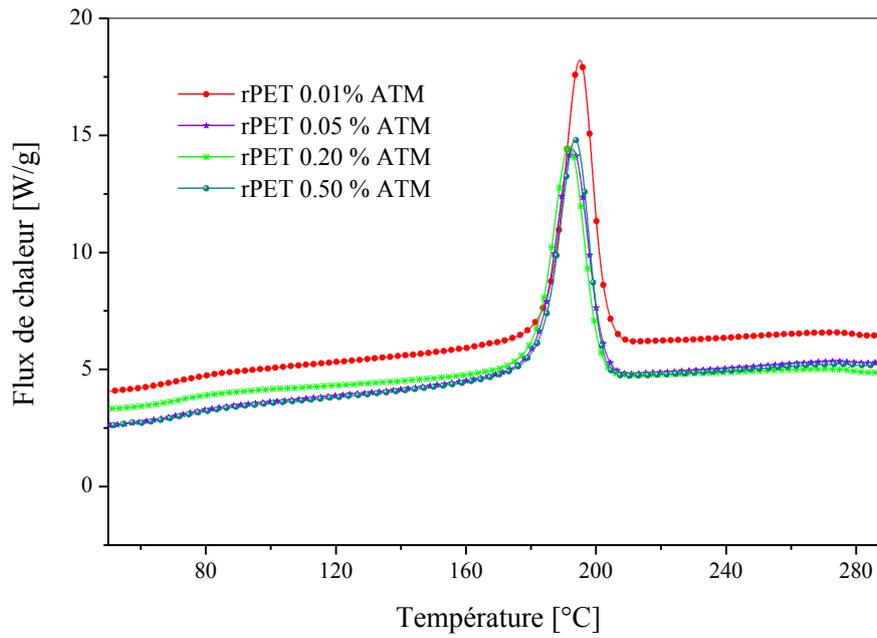
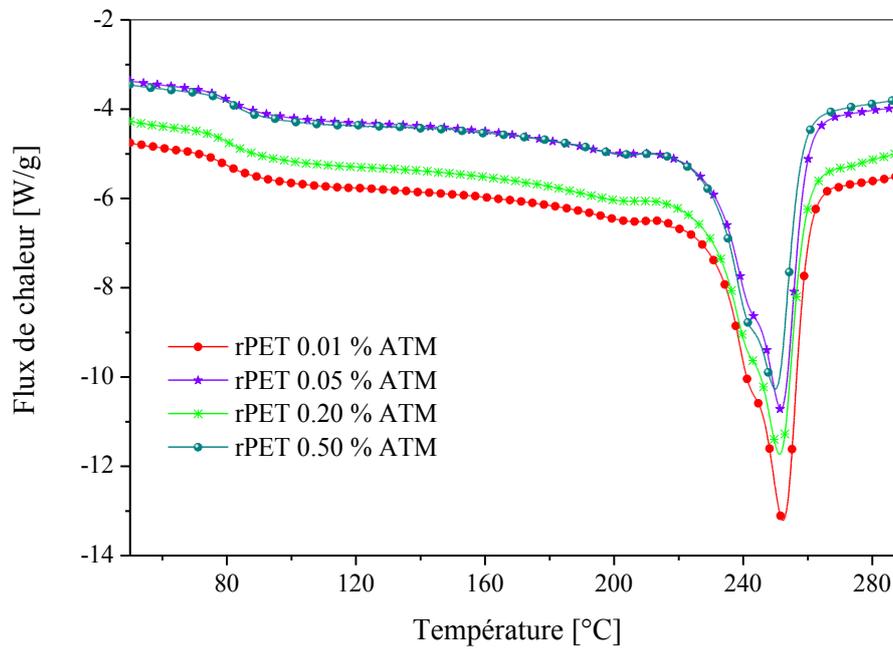
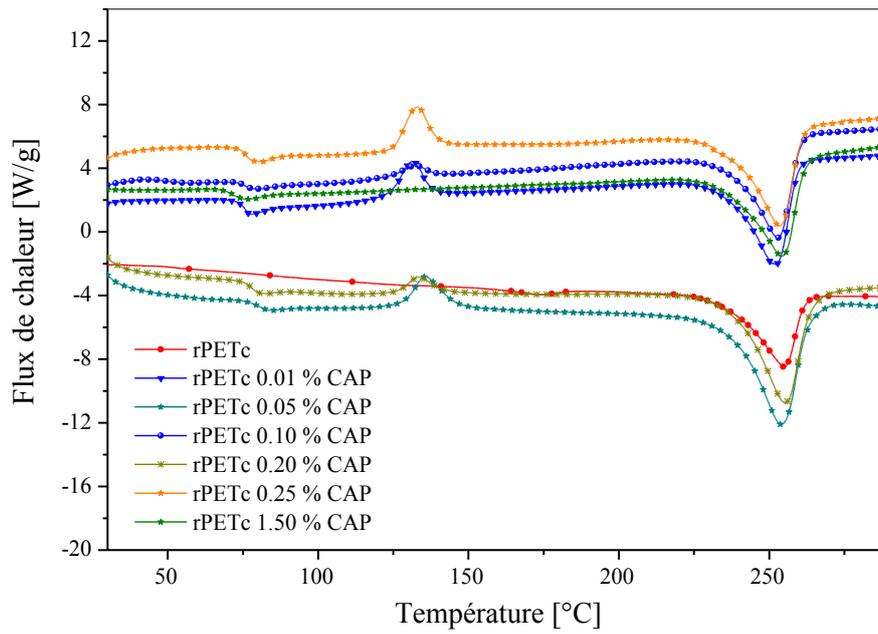
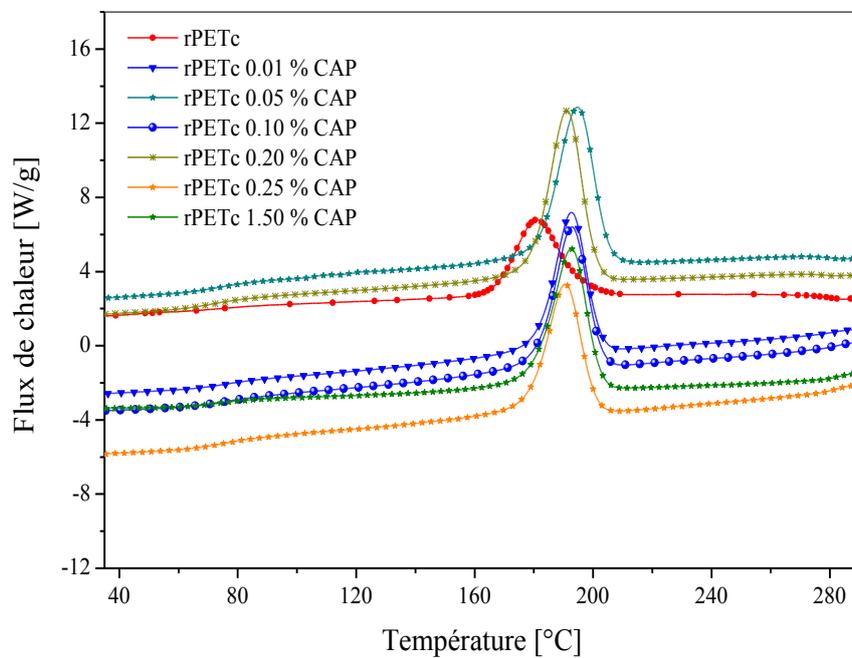


Figure 6 : Effet de l'addition de l'ATM sur le rPETc.

Figure 7 : Thermogrammes du mélange rPET/CAP (1<sup>er</sup> scan).Figure 8 : Thermogrammes du mélange rPET/CAP (2<sup>ème</sup> scan).

Figure 9: Thermogrammes du mélange rPET/CAP (3<sup>ème</sup> scan).Figure 10: Thermogrammes du mélange rPET/ATM (1<sup>er</sup> scan).

Figure 11: Thermogrammes du mélange rPET/ATM (2<sup>ème</sup> scan).Figure 12: Thermogrammes du mélange rPET/ATM (3<sup>ème</sup> scan).

Figure 13 : Thermogrammes du mélange rPETc/CAP (1<sup>er</sup> scan).Figure 14 : Thermogrammes du mélange rPETc/CAP (2<sup>ème</sup> scan).

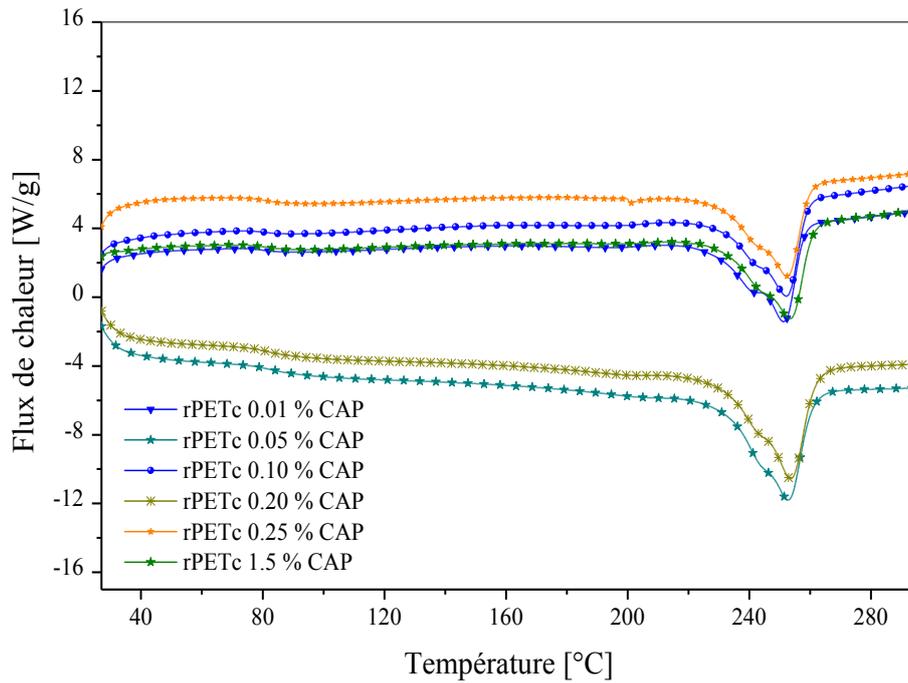


Figure 15 : Thermogrammes du mélange rPETc/CAP (3<sup>ème</sup> scan).

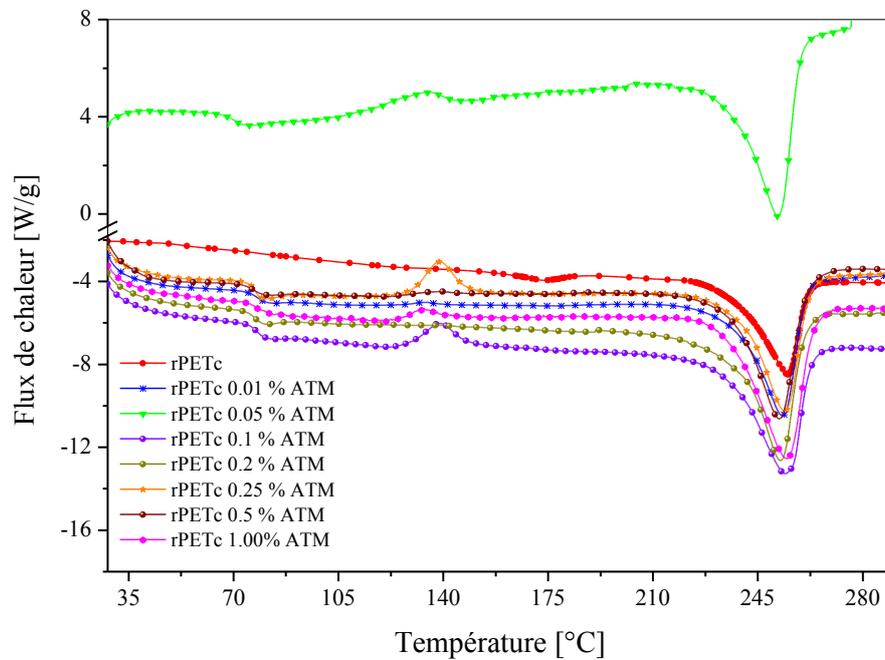
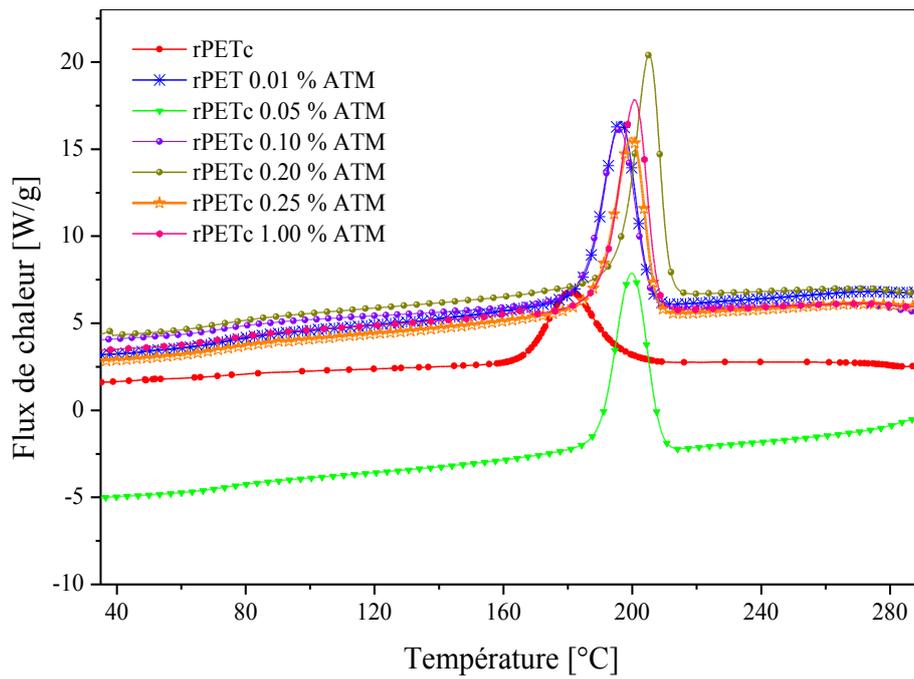
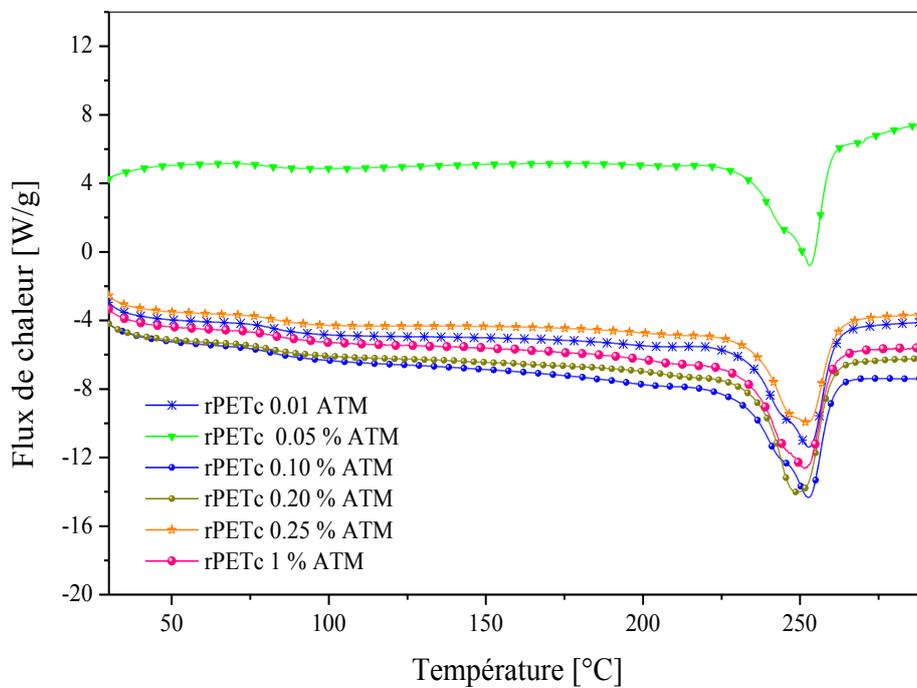


Figure 16: Thermogrammes du mélange rPETc/ATM (1<sup>er</sup> scan).

Figure 17 : Thermogrammes du mélange rPETc/ATM (2<sup>ème</sup> scan).Figure 18 : Thermogrammes du mélange rPETc/ATM (3<sup>ème</sup> scan).

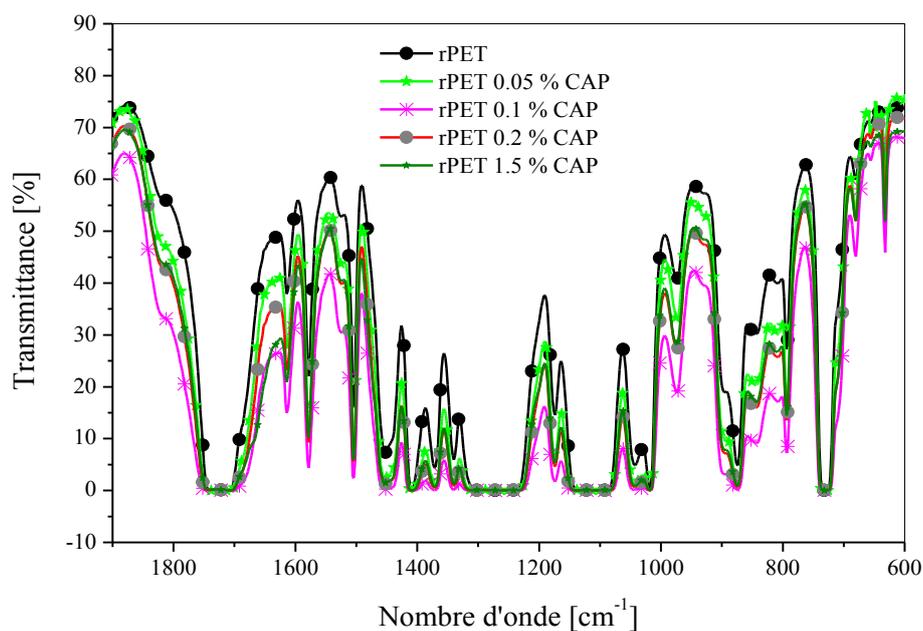


Figure 19: Spectres infrarouge du mélange rPET/CAP dans le domaine 1800-800 cm<sup>-1</sup>, région de déformation des liaisons C-H et de l'allongement des liaisons C-O-C.

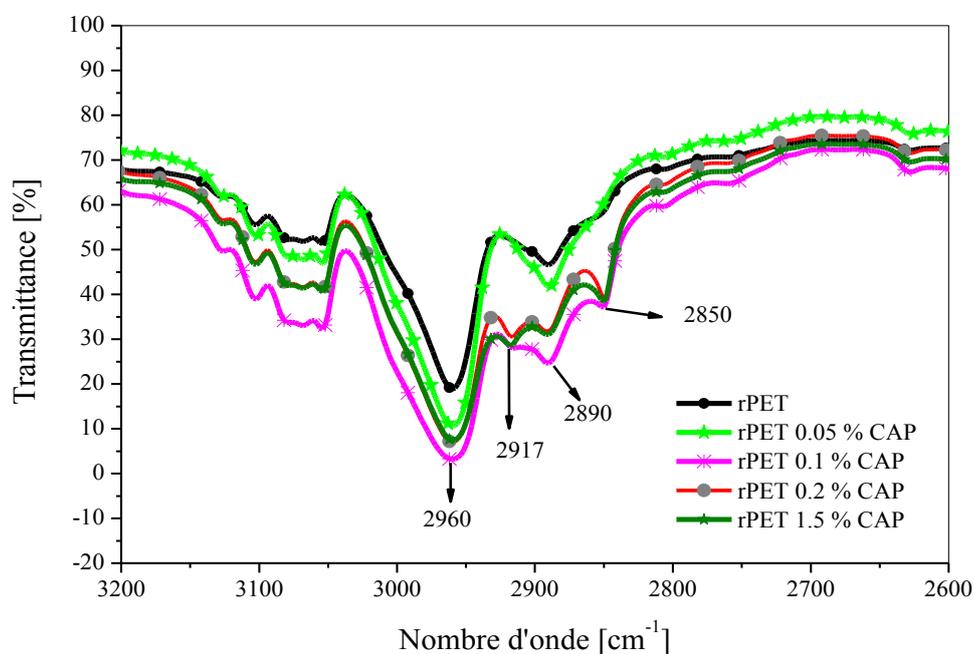


Figure 20 : Spectres infrarouge du mélange rPET/CAP dans le domaine 3200-2600 cm<sup>-1</sup>, région de l'allongement de la liaison C-H.

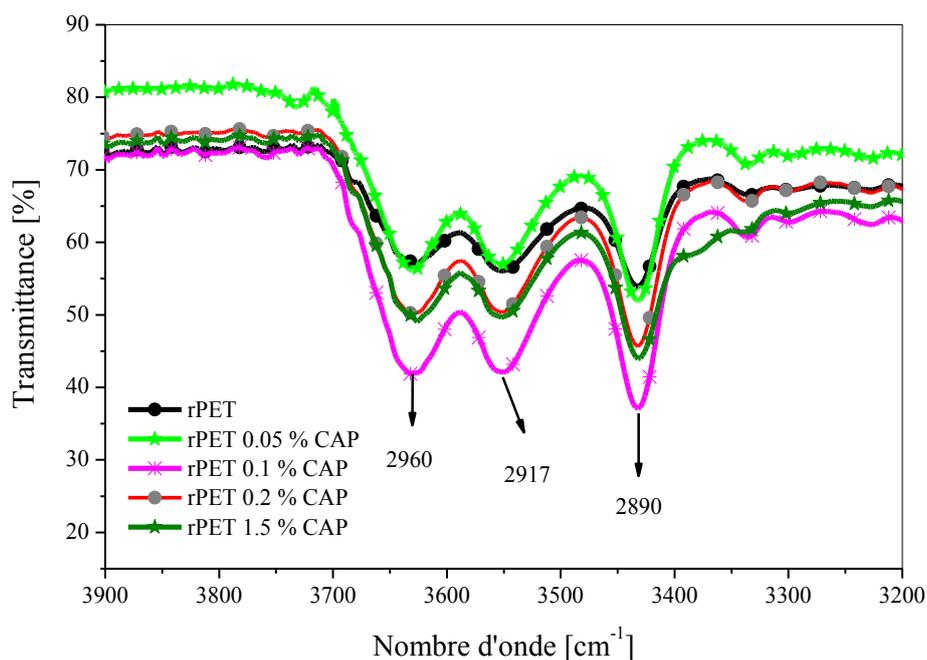


Figure 21 : Spectres infrarouge dans le domaine 3700-3200 cm<sup>-1</sup>, région d'allongement de la liaison O-H pour le mélange rPET/CAP.

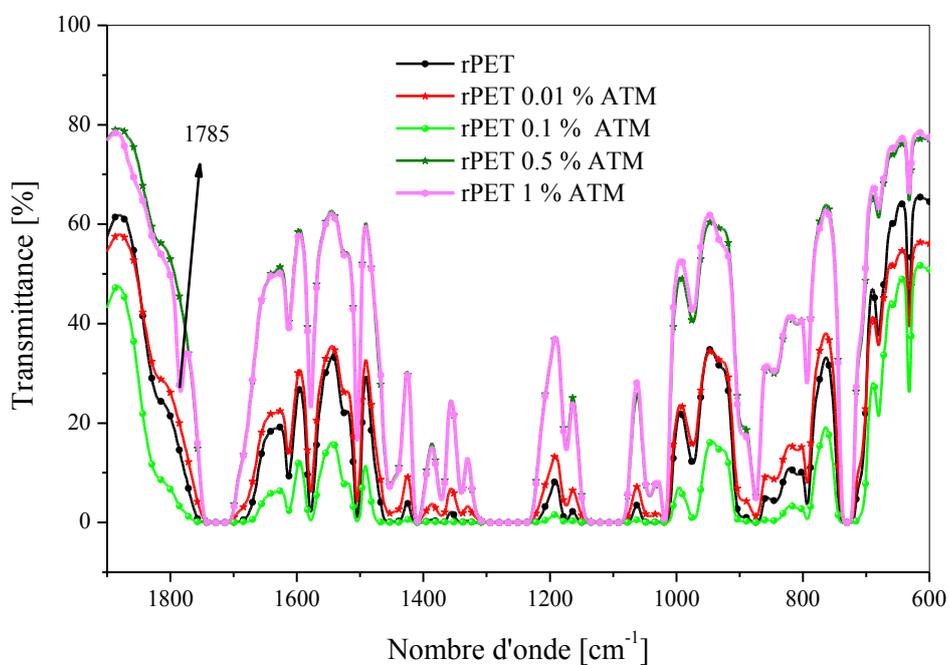


Figure 22 : Spectres infrarouge du mélange rPET/ATM dans le domaine 1900 - 600 cm<sup>-1</sup>, région de déformation des liaisons C-H et l'allongement des liaisons C-O-C.

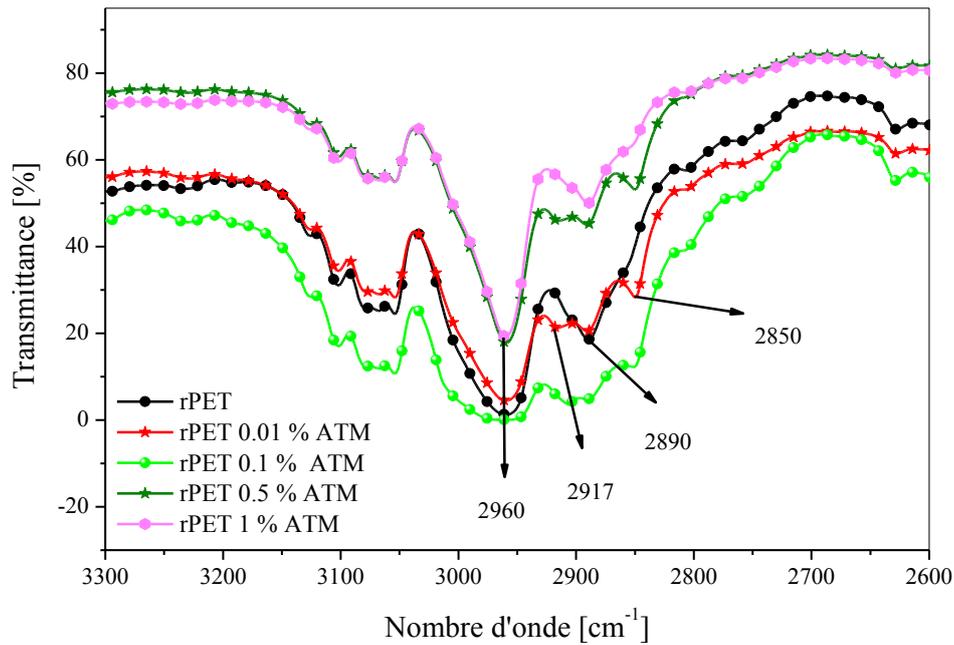


Figure 23 : Spectres infrarouge du mélange rPET/ATM dans le domaine 3200-2600  $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement des liaisons C-H.

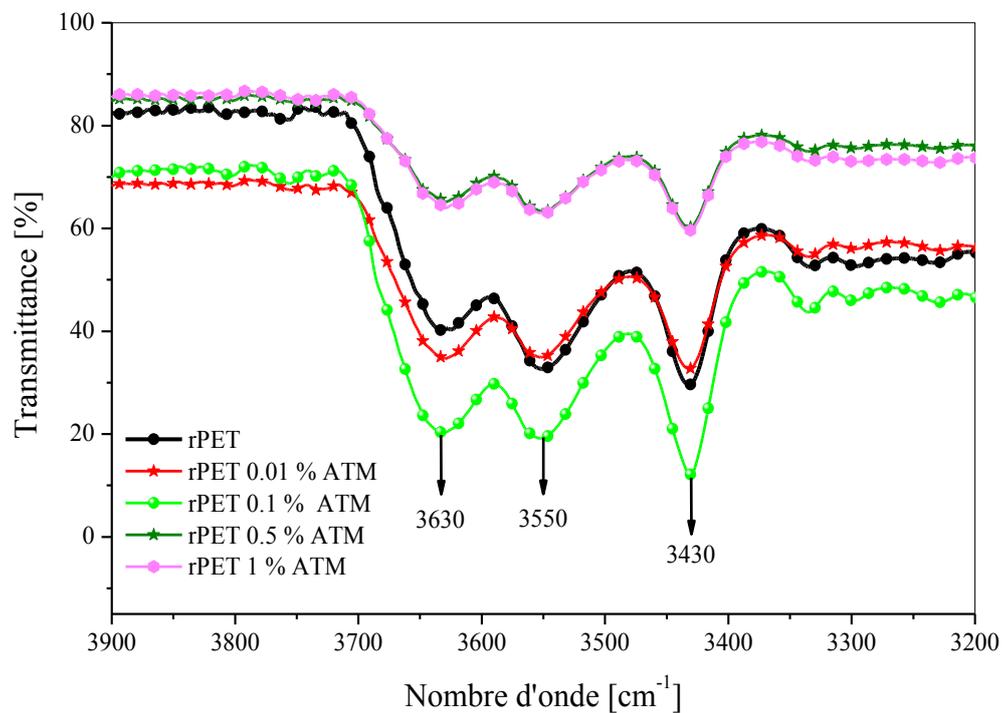


Figure 24 : Spectres infrarouge du mélange rPET/ATM dans le domaine 3800-3200  $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement de la liaison O-H.

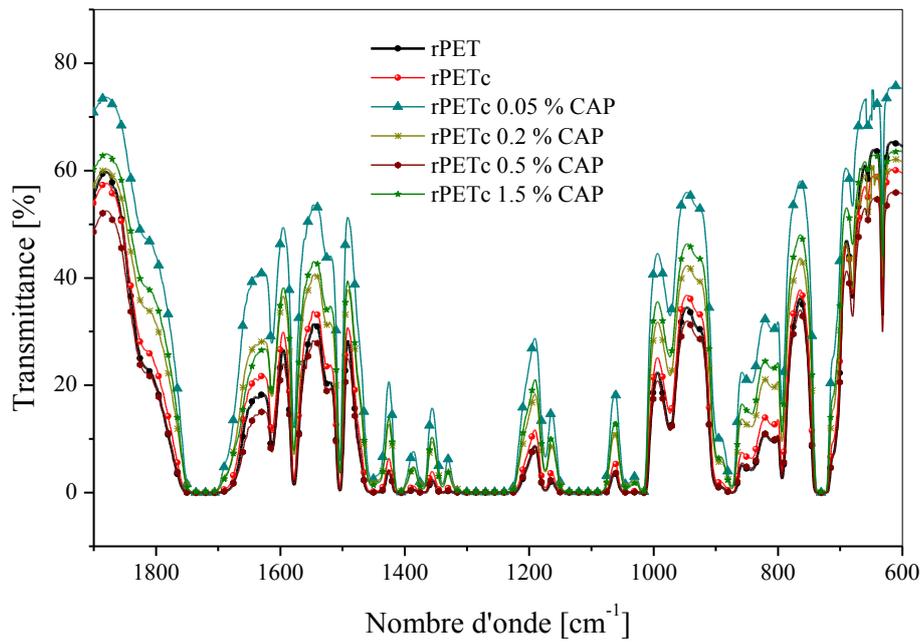


Figure 25 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/CAP dans le domaine 1900 -600  $\text{cm}^{-1}$  région de déformation des liaisons C-H et de l'allongement des liaisons C-O-C.

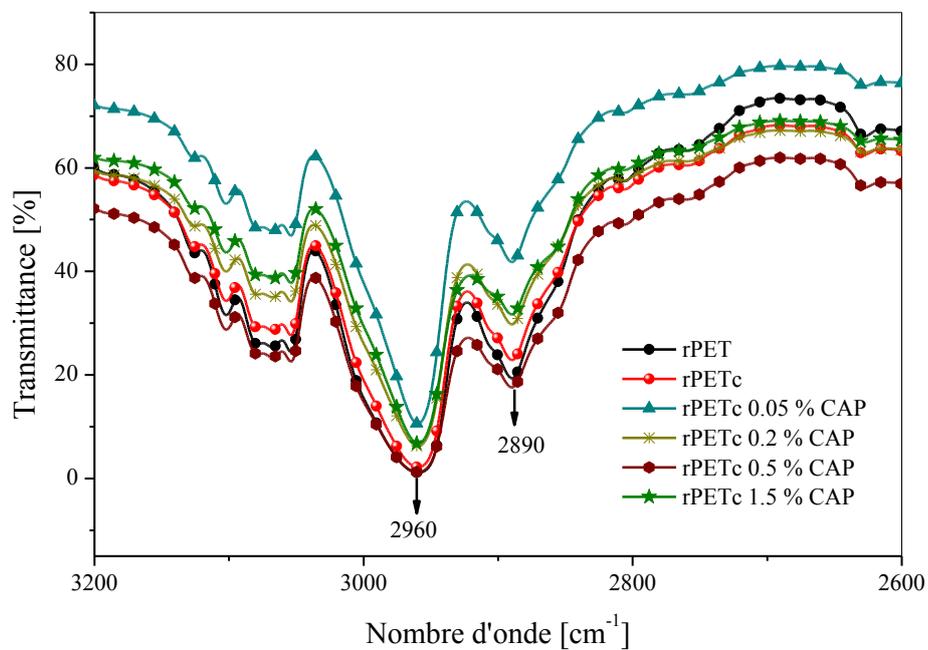


Figure 26 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/CAP dans le domaine 3200-2600  $\text{cm}^{-1}$ , région de l'allongement des liaisons CH.

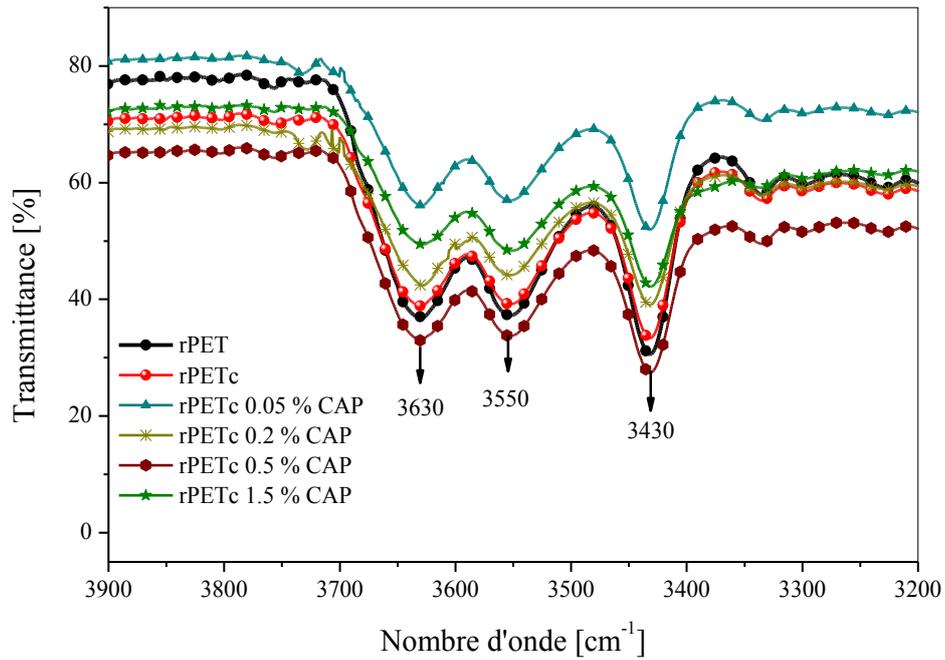


Figure 27 : Spectres infrarouge dans le domaine 3900 -3200 cm<sup>-1</sup>, région d'allongement de la liaison O-H pour le mélange rPETc/CAP.

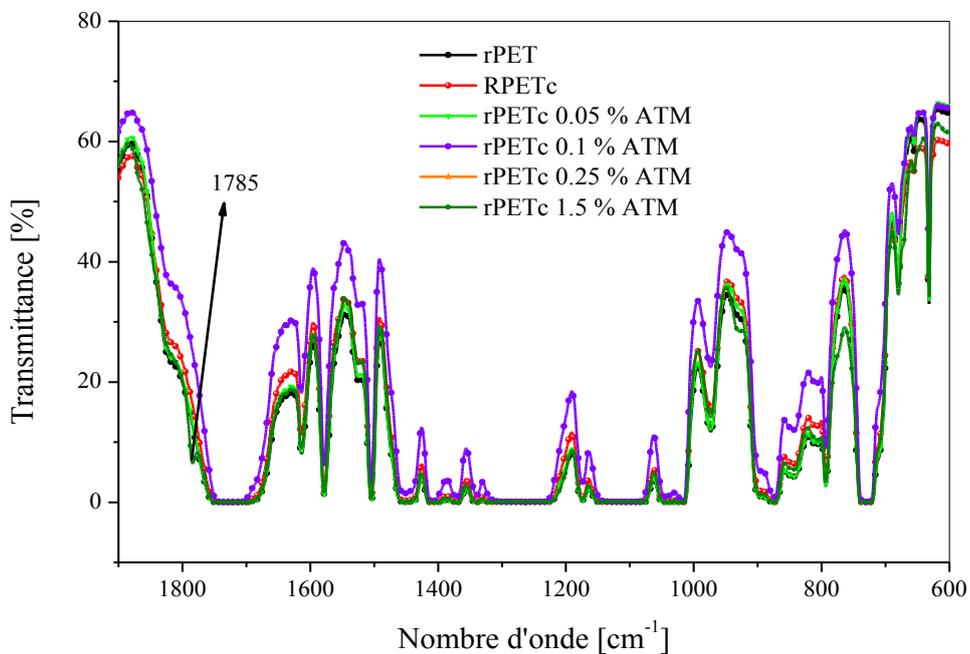


Figure 28 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/ATM dans le domaine 1900-600 cm<sup>-1</sup> région de déformation des liaisons C-H et l'allongement des liaisons C-O-C

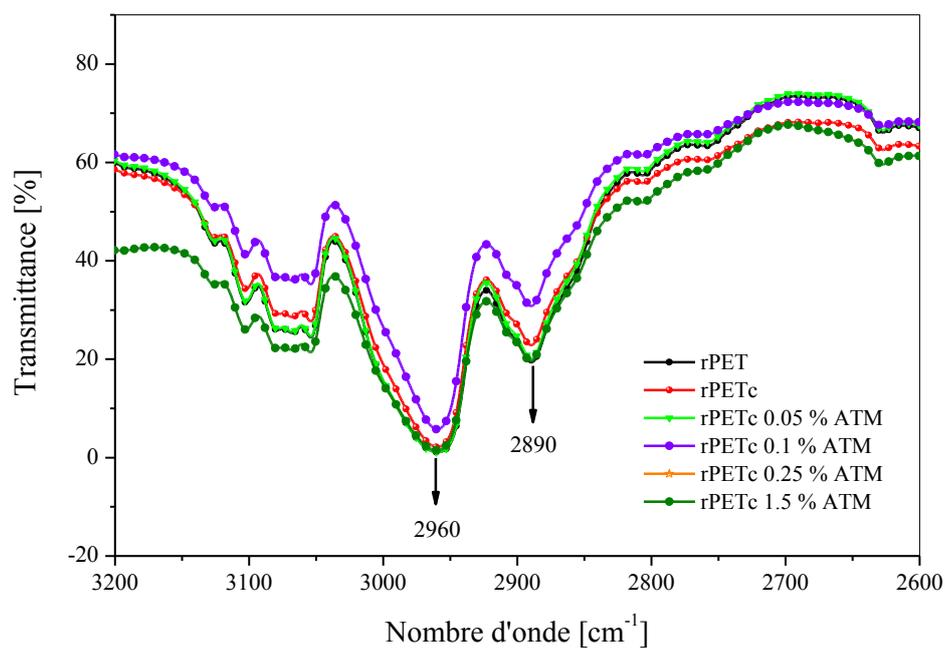


Figure 29 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/ATM dans le domaine 3200-2600 cm<sup>-1</sup> région de l'allongement des liaisons C-H.

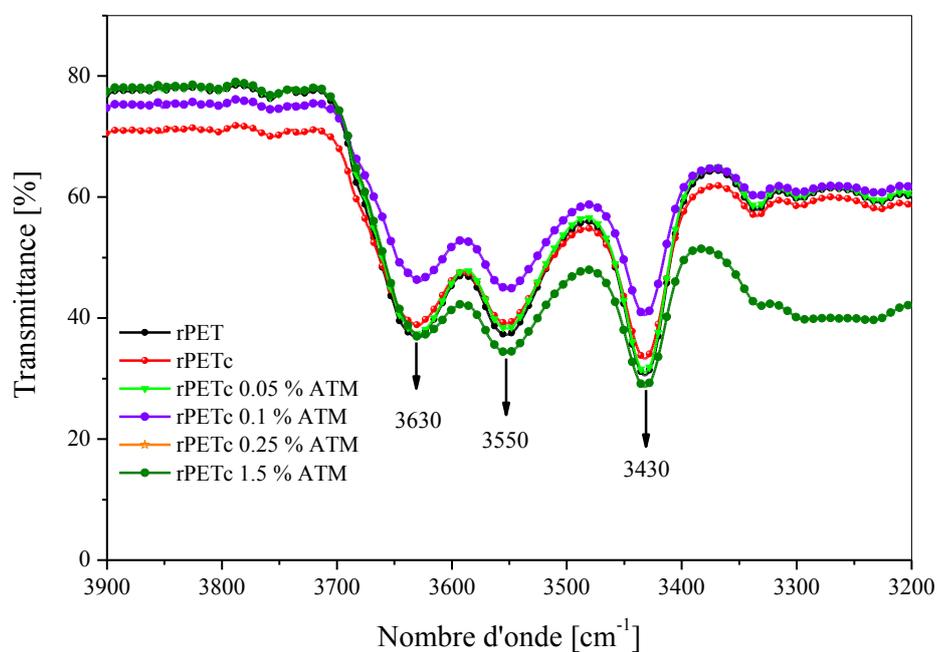


Figure 30 : Spectres infrarouge du mélange rPETc/ATM dans le domaine 3900-3200 cm<sup>-1</sup> région de l'allongement des liaisons O-H.

Tableau 1 : Variation de l'IF en fonction de la concentration des extenseurs pour le rPET et le rPETc.

Echantillon	IF	Echantillon	IF	Echantillon	IF	Echantillon	IF
rPET	19.54	rPETc	15.34	rPET	19.54	rPETc	15.34
rPET/0.01% CAP	14.21	rPETc/0.01% CAP	15.16	rPET/0.01% ATM	16.14	rPETc/0.01% ATM	11.67
rPET/0.05% CAP	16.23	rPETc/0.05% CAP	14.07	rPET/0.05% ATM	15.45	rPETc/0.05% ATM	12.36
rPET/0.10% CAP	15.67	rPETc/0.10% CAP	12.87	rPET/0.10% ATM	15.61	rPETc/0.10% ATM	14.11
rPET/0.20% CAP	14.92	rPETc/0.20% CAP	13.10	rPET/0.20% ATM	15.33	rPETc/0.20% ATM	14.17
rPET/0.25% CAP	15.02	rPETc/0.25% CAP	14.52	rPET/0.25% ATM	15.34	rPETc/0.25% ATM	14.87
rPET/0.50% CAP	16.01	rPETc/0.50% CAP	15.06	rPET/0.50% ATM	19.99	rPETc/0.50% ATM	17.51
rPET/1.00% CAP	16.33	rPETc/1.00% CAP	15.18	rPET/1.50% ATM	31.53	rPETc/1.00% ATM	30.48
rPET/1.50% CAP	17.48	rPETc/1.50% CAP	17.37	rPET/0.01% ATM	67.85	rPETc/1.50% ATM	63.07

# Bibliographie.

## Bibliographie.

- [01] : PLASTICS EUROPE. « Over 100 years of plastics » [en ligne]. Disponible sur : <[www.plasticseurope.org](http://www.plasticseurope.org)>. (Consulté le : 25 /11/2009).
- [02] : S. JEOL. « Stratégies de modifications physico-chimiques des polyesters semi-cristallins. Application à la fabrication de bouteilles en poly (éthylène téréphtalate) ». Thèse de Doctorat. Lyon : Ecole Doctorale Matériaux de Lyon.2006, 249 p.
- [03] : B. SWOBODA. «Amélioration du comportement au feu de poly (éthylène téréphtalate) et d'alliages poly (éthylène téréphtalate)/polycarbonate recyclés». Thèse de Doctorat. Lyon : Université Montpellier II Science et Technique du Languedoc. 2007, 279 p.
- [04] : V. CHAFFRAIX. « Etude de l'extrusion du poly (éthylène téréphtalate) et de ses mélanges non-comptabilisés avec le polyéthylène haute densité application au recyclage ». Thèse de Doctorat. Paris : Ecole des Mines de Paris. 2002, 195 p.
- [05] : V. JANKAUSKAITE, G. MACIJAUSKAS et R. LYGAITIS. « Poly (ethylene terephthalate) Waste Recycling and Application Possibilities ». Materials Science, 2008, Vol. 14, P. 119-127.
- [06] : K. L. NAIT-ALI. « Le PET recyclé en emballage Alimentaires : approche expérimentale et modélisation ». Thèse de Doctorat. Lyon : Université Montpellier II Science et Technique du Languedoc. 2008, 220 p.
- [07] : A. LAUNAY, F. THOMINETTE, et J. VERDU. « Hydrolysis of Poly (ethylene terephthalate): a kinetic study». Polymer Degradation and Stability, 1994, vol.46, p. 319-324.
- [08] : G. MONTAUDO, C. Puglisi et F. Samperi. « Primary thermal degradation mechanisms of PET and PBT ». Polymer Degradation and Stability, 1993, Vol. 42, P. 13-28.
- [09] : B. J. HOLLAND et J. N. HAY. « The thermal degradation of PET and analogous Polyesters measured by thermal analysis Fourier Transform Infrared Spectroscopy».

- Polymer, 2002, ».Vol. 43, P. 1835-1847.
- [10] : R. ASSADI, X. COLIN et J. VERDU. « Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion ». Polymer, 2004, Vol. 45, P. 4403-4412.
- [11] : S. P. RWEI. « Properties of poly (ethylene terephthalate) /poly (ethylene naphthalate) blends ». Polymer Engineering and Science, 1999, Vol. 39, P. 2475-2481.
- [12] : V. M. NADKARNI et A. K. RATH. « Handbook of thermoplastic polyesters: Blends of thermoplastic polyesters ». Edited by Fakirov, Ch. 19, Wiley VCH, Weinheim, 2002.
- [13] : M. BORDIVAL. « Modélisation et optimisation numérique de l'étape de chauffage infrarouge pour la fabrication de bouteilles en PET par injection- soufflage ». Thèse de doctorat. Paris: Ecole Doctorale 364: Sciences Fondamentales et Appliquées. 2009, 196 p.
- [14] : E. DELOYE. « Effet de l'architecture de chène sur le comportement en injection-soufflage de co-polyesters PET ». Thèse de Doctorat. Paris : Ecole des Mines de Paris.2006, 124 p.
- [15] : S. A. JABARIN. « Crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate) isothermal crystallization from the melt ». Journal of Applied Polymer Science, 1987, Vol. 34, P. 85-96.
- [16] : C. DUSTRIEZ. « Corrélations entre les propriétés diélectriques et mécanique des polymères; influence de la température ». Thèse de Doctorat. Lyon : Ecole Doctorale des Matériaux. 2004, 164 p.
- [17] : J. LIN, S. SHENOGIN et S. NAZARENKO. « Oxygen solubility and specific volume of rigid amorphous fraction in semi-crystalline poly (ethylene terephthalate)». Polymer, 2002, Vol. 43, P. 4733-4743.
- [18] : B. B. SAUER et al. « Tmdsc and atomic force microscopy studies of morphology and recrystallization in polyesters including oriented films ». Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2000, Vol. 59, P. 227-243.

- [19] : F. J. MEDELLIN-RODRIGUEZ, P. J. PHILIPS et J. S. LIN. « Application of secondary nucleation theory to semi-rigid macromolecules: PEEK, PET, and PEN ». *Macromolecules*, 1995, Vol. 28, P. 7744–7755.
- [20] : P. SUPAPHOL et N. APIWANTHANAKOM. « Non-isothermal cold-crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate) ». *Journal Polymer science*. 2004, Vol. 42, P. 4151-4163.
- [21] : P. J. PHILIPS et al. « Physical properties of polymers ». *Reports on Progress in Physics*, 1990, Vol. 53, P.549-560.
- [22] : A. KELLER et al. « The nucleation and growth of polymer physics in Bristol». *Polymer*, 2000, Vol. 41, P. 8755-8760.
- [23] : Z. AMALOU. « Contribution à l'étude de la structure semi-cristalline des polymères à chaînes semi-rigides ». Thèse de Doctorat. Bruxelles: Université Libre de Bruxelles, Laboratoire de Physique des Polymères, 2006, 152 p.
- [24] : D. R. NORTON et A. KELLER. « The spherulitic and lamellar morphology of melt crystallized isotactic polypropylene ». *Polymer*, 1985, Vol. 36, P. 704-716.
- [25] : L. LADOUCE et al. « Non-linear creep behavior of PET ». *Journal of Materials Science*, 1994, Vol. 29, P. 5399-5406.
- [26] : P. DUMAZET. « Cristallisation et comportement rhéologique d'un composite PET/fibres de verres ». Thèse de Doctorat. Lyon : Université Lyon I. 1991, 230 p.
- [27] : F. AURIEMMA et al. « On the mesomorphic form of poly (ethylene terephthalate)». *Macromolecules*, 1992, Vol. 25, P. 2490-2497.
- [28] : J. M. HUANG et F. C. CHANG. « Crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate) ». *Journal of polymer science*, Vol. 38, 2000, P. 934-941.
- [29] : R.S. MOORE, J.K. O'LOANE et J.C. SHEARER. « Fourier transform infrared characterization of conformational changes in amorphous poly (ethylene terephthalate) during volume recovery ». *Polymer Engineering and Science*, 1981, Vol. 21, p. 903-906.

- [30] : M. PICARD. « Evolution de la microstructure d'un PET lors du bi-étirage; soufflage; corrélation au durcissement structural ». Thèse de Doctorat. Paris: Ecole Doctorale 364 ; Sciences Fondamentales et Appliquées. 2008, 149 p.
- [31] : A. MAHENDRASINGAM et al. « Influence of temperature and chain orientation on the crystallization of poly (ethylene terephthalate) during fast drawing». Polymer, 2000, Vol. 41, P. 7803-7814.
- [32] : K. M. GUPTE, H. MOTZ et J. M. SCHLTZ. « Microstructure rearrangement during the heat-treatment of melt-drawn poly (ethylene terephthalate) fibers ». Journal of Polymer, 1983, Vol. 21, P. 1927-1953.
- [33] : U. GOSCHEL. «Two dimensional small-angle X-ray scattering studies on oriented poly (ethylene terephthalate) films ». Polymer, 1995, Vol. 36, P. 1157-1165.
- [34] : J. STOCKFLETH, L. SALAMON et G. HINRICHSEN. « On the deformations mechanisms of oriented PET and PP films under load ». Colloid and Polymer Science, 1993, Vol. 271, P. 423-435.
- [35] : R. G. MATTHEWS et al. « The effect of stress relaxation on the structure and orientation of tensile drawn poly (ethylene terephthalate) ». Polymer, 2000, Vol.41, 7139-7145.
- [36] : G. VIGIER et al. « Amorphous phase evolution during crystallization ». Colloid and Polymer Science, 1992, Vol. 270, P.1182-1187.
- [37] : L. LADOUCE. « Déformation non-élastique homogène et hétérogène du PET amorphe et semi-cristallin ». Thèse de Doctorat. Lyon : Institut national des Sciences Appliquées, 1995, 223 P.
- [38] : J. M .PASTOR, A. GONALEZ et J. A. DE SEJA. « Characterization of the isothermal crystallization of PET by microhardness measurements ». Journal of Applied Polymer Science, 1989, Vol. 38, P. 2283-2288.
- [39] : F. J. BALTA-CALLEJA, C. S. CRUZ et T. ASANO. « Physical transition and crystallization phenomena in PET studies by micro-hardness ». Journal of Polymer Science, 1993, Vol. 31, P. 557-565.

- [40] : F. FRAISSE. « Etude du recyclage de mélanges PET/PC en vue de définir un procédé respectueux de l'environnement pour l'utilisation de profilés dans le bâtiment ». Thèse de Doctorat. Paris : Université Blaise Pascal. 2005, 205 P.
- [41] : H. ZIMMERMAN et N.T. KIM. « Investigation on thermal and hydrolytic degradation of poly (ethylene terephthalate) ». Polymer Engineering Science, 1980, Vol. 20, P. 680-683.
- [42] : I. C. MC NEILL et M. BOUNEKHEL. « Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 1- poly (alkylene terephthalate) ». Polymer Degradation and Stability, 1991, Vol. 34, P. 187-204.
- [43] : Y. MARCO, L. CHEVALIER et M. CHAOUCHE. « WAXD study of induced crystallization and orientation in poly (ethylene terephthalate) during biaxial elongation ». Polymer, 2002, Vol. 43, P. 569–6574.
- [44] : A. LAUNAY, F. THOMINETTE et J. VERDU. « Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate) a steric exclusion chromatography study ». Polymer Degradation and Stability, 1999, Vol. 63, P. 385-389.
- [45] : A. E. LANGROUDI. « Etude de la déformation viscoélastique et plastique du PET amorphe et semi-cristallin autour de la transition vitreuse ». Thèse de Doctorat. Lyon : Ecole doctorale : Matériaux de Lyon. 1999, 201 p.
- [46] : A. PAWLAK et al. « Characterization of scrap poly (ethylene terephthalate) ». European Polymer Journal, 2000, Vol. 36, P. 1875-1884.
- [47] : ADEME. « Recyclage chimique des matières plastiques.» [en ligne]. Disponible sur : <<http://www.adem.fr>>. (Consulté le : 20/11/2010).
- [48] : AFSSA. « Evaluation sanitaire des matériaux en poly (éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson». [en ligne]. Disponible sur : <[www.contactalimentaire.com](http://www.contactalimentaire.com)>. (Consulté le : 20/10 /2012).
- [49] : ECOEMBALLAGES. « Etude des perspectives d'évolution du tri par couleur du verre d'emballage en France ». [en ligne]. Disponible sur:

- < [www.ecoemballages.fr](http://www.ecoemballages.fr) >. (Consulté le : 05 /09/2013).
- [50] : AMCORE PET Packaging. « Technologies dans le monde de l'environnement ». [en ligne]. Disponible sur: <<http://www.industrie.gouv.fr>> (Consulté le: 20/09/2010).
- [51] : A. J. MULLER et al. « The calorimetric and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) from beverage bottles ». Polymer Engineering and Science, 1987, Vol. 27, P. 796-803
- [52] : J. C. RIFFIN. « Evaluation of PET and recycled PET as replacements for a PETG packaging tray ». Journal of Plastic Film and Sheeting, 1996, Vol. 12, p.139-148.
- [53] : P. Y. PENNARUN. « Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et valorisation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles ». Thèse de Doctorat. Reims : université de Reims Champagne-Ardenne, 2001, 290 p.
- [54] : VALOROPLAST. « Le recyclage des emballages plastiques ». [en ligne]. Disponible sur : <<http://www.valorplast.com>> (Consulté le : 20/11/ 2012).
- [55] : P. Y. PENNARUN et P. DOLE, A. FEIGENBAUM. « Functional barriers in PET recycled bottles. Part I: determination of diffusion coefficients in bi-oriented PET with and without contact with liquids ». Journal of Applied Polymer Science, 2004, Vol. 92, P. 2845-2858.
- [56] : H. INATA et S. MATSUMURA. « Chain extenders for Polyesters I .addition type Chain extenders reactive with carboxyl end group of Polyester ». Journal of Applied Polymer and Science, 1985, vol. 30, P. 3325–3337.
- [57] : L. INCARNATO et al. « Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion ». Polymer, 2000, Vol. 41, P. 6825–6831.
- [58] : F. AWAJA, F. DAVER et E. KOSIOR. « Recycled Poly (ethylene terephthalate) chain extension by a Reactive extrusion process ». Polymer Engineering and Science, 2004, Vol. 44, P. 1579–1587.
- [59] : F. AWAJA et D. PAVEL. « Recycling of PET ». European Polymer Journal, 2005,

- Vol. 41, P. 1453-1477.
- [60]: F.N. CAVALCANTI et al. «Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the Presence of Triphenyl Phosphite ». *Polymer Engineering and Science*, 2007, Vol. 47, P. 2155–2163.
- [61]: L. GOUISSEM. « The evolution of properties of recycled poly (ethylene terephthalate) as function of chain extenders, the extrusion cycle and heat treatment». *Polymer Science*, 2014, Vol. 56, P. 844-855.
- [62]: A. AJJI et al. « Orientation and structure of drawn poly (ethylene terephthalate) ». *Polymer*, 1996, Vol. 37, p. 3707-3714.
- [63]: H. BACHER. « Process and apparatus for recycling of PET-material ». Patent US7, 108, 500 B2.19 September, 2006.
- [64]: D. H. KANG et al. « An exploratory model for predicting post-consumer recycled PET content in PET sheets ». *Polymer Testing*, 2011, Vol. 30, P. 60–68.
- [65]: H. INATA et S. MATSUMURA. « Chain extenders for polyesters IV. Properties of the polyesters chain extended by 2, 20-bis (2-oxazoline) ». *Journal of Applied Polymer and Science*, 1987, Vol. 33, p. 3069–3079.
- [66]: A. G. MONTIEL. « Using reactive block copolymers as chain extenders and Surface modifiers ». Brevet US 20100311849A1. 09/12/2010.
- [67]: P. RAFFA et al. « Chain extension and branching of poly (ethylene terephthalate) (PET) with di and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study». *Reactive and Functional Polymers*, 2012, Vol. 12, P. 50-60.
- [68]: L. C. MENDES, M. L. DIAS ET T. C. RODRIGUES. « Chemical recycling of PET waste with multifunctional Pentaerythrytol in the melt state ». *Journal of Polymers and the Environment*, 2011, Vol. 19, P. 254-262.
- [69]: B. H. BIMESTRE et C. SARONA. « Chain Extension of Poly (ethylene terephthalate) by Reactive extrusion with secondary stabilizer ». *Materials Research*, 2012, Vol. 15, P. 467-472.

- [70]: R. R. DHAVALIKAR. « Reactive melt modification of poly (ethylene terephthalate) ». Thèse de Doctorat. New Jersey: Otto H. York Department of Chemical Engineering. 2003, 160 p.
- [71]: S. BERKOWITZ et al. « Viscosity-molecular weight relationships for poly (ethylene terephthalate) in hexa fluoroisopropanol-penta fluorophenol using SEC-LALLS ». Journal of Applied Polymer Science, 1984, Vol. 29, P. 4353-4361.
- [72]: Y.M. BOIKO et al. « Healing of interfaces of amorphous and semi-crystalline poly (ethylene terephthalate) in the vicinity of the glass transition temperature». Polymer, 2001, Vol. 42, P. 8695-8702.
- [73]: Sadtler. « The infrared spectra atlas of monomers and polymers ». Pennsylvania: Copyright, 1980, P. 413–445.
- [74]: B. J. HOLLAND et J. N. HAY. « Analysis of comonomer content and cyclic oligomers of poly (ethylene terephthalate) ». Polymer, 2002, Vol. 43, P. 1797-1804.
- [75]: 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, 1999, Vol. 67, P.149-159.

## Résumé

Le recyclage du Polyéthylène Téréphtalate (rPET) est devenu une activité très importante tant sur le plan économique que sur le plan écologique. L'utilisation actuelle de l'emballage alimentaire entre autres est en constante augmentation causant la production d'une grande diversité de déchets. Le principal problème de recyclage du PET est lié à son caractère hygroscopique. Car lors de sa re-transformation (recyclage), la présence d'eau résiduelle peut entraîner une dégradation hydrolytique conduisant à la diminution de son poids moléculaire. Dans ce travail l'amélioration de la viscosité du rPET doit passer premièrement par l'élimination de l'eau résiduelle et deuxièmement par l'augmentation de la masse moléculaire en utilisant deux types d'extenseurs de chaîne à savoir le Caprolactame (CAP) et/ou l'Anhydride triméllitique (ATM). En effet l'étude menée sur le plastographe Brabender a montré qu'une nette augmentation du torque a été observé après cristallisation du rPET par un traitement thermique à 190°C pendant 4 heures suivi d'un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante ; Elle a montré également que l'addition de petites quantités d'extenseurs de chaîne améliore la viscosité d'une manière significative; Enfin un synergisme a été obtenu grâce à la combinaison de la cristallisation et l'addition des extenseurs de chaîne concernant la viscosité à l'état fondu. L'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que les mélanges rPET/extenseurs de chaîne obtenus, présentent de bonnes stabilités thermiques. Enfin la caractérisation rhéologique a montré elle aussi que la viscosité dynamique ( $\eta^*$ ) et la viscosité intrinsèque (IV) des mélanges préparés ont nettement augmentées, surtout pour les faibles quantités d'extenseurs de chaîne, prouvant ainsi une augmentation de la masse moléculaire.

**Mots-clés:** Recyclage du PET, Cristallisation, Extenseurs de chaîne, Dégradation, Séchage.

## **Abstract:**

Poly (ethylene terephthalate) (PET) recycling has become a very important activity, for economical as well as ecological reasons. The actual uses of food packaging are constantly increasing, thus inducing the production of a variety of wastes. The main problem of PET recycling is the presence of water since PET is hygroscopic. During the PET reprocessing (recycling), the presence of water will induce a hydrolytic degradation that leads to a decrease of PET molecular weight. An appropriate drying and a special thermal treatment combined with the addition of chain extenders appear to be the solution to this problem. An important viscosity improvement using a torque rheometer was obtained by the crystallization of recycled PET (rPET) through its heating at 190°C for 4 hours, followed by a slow cooling to room temperature (rPETc), and with the addition of a chain extender, caprolactam (CAP) or trimellitic anhydride (TMA). Finally synergism has been obtained through the combination of the crystallization and the addition of chain extenders for the melt viscosity. Thermogravimetric analysis (TGA) showed that mixtures rPET / chain extenders obtained, have good thermal stabilities. Finally the rheological characterization showed also that the dynamic viscosity ( $\eta^*$ ) and the intrinsic viscosity (IV) of the prepared blends were significantly increased, particularly for small amounts of chain extenders, thus proving an increase in molecular weight.

**Keywords:** PET recycling, Crystallization, Chain extenders, Degradation, drying.

## **ملخص:**

ان استرجاع مادة البولي ايثيلين تيريفطالات اصبح نشاطا هاما جدا، لأسباب اقتصادية، وكذلك، ببينة. الاستخدامات الفعلية لتغليف المواد الغذائية أصبحت تتزايد باستمرار، مما يحفز إنتاج مجموعة متنوعة من النفايات. المشكلة الرئيسية لاسترجاع ال PET هي وجود الرطوبة في هذه المادة. مما يؤدي إلى انخفاض الكتلة المولية للPET أثناء تحويله. فالتجفيف المناسب والمعالجة الحرارية الخاصة جنبا إلى جنب مع إضافة ممددات السلاسل قد تكون الحل المناسب لهذه المشكلة. تم الحصول على تحسين مهم في اللزوجة بعد استخدام جهاز ال Brabender ببلورة الPET المسترجع (rPET) من خلال التجفيف في درجة حرارة 190°C درجة مئوية لمدة 4 ساعات، يليها تبريد بطيء في درجة حرارة الغرفة (rPETc)، ومع إضافة ممددات السلاسل، الكابرولاكتام (CAP) أو الانهيدريد الترمليتيك (ATM). أخيرا تم الحصول على تضاعف من خلال الجمع بين البلورة وإضافة ممددات السلاسل في اللزوجة. وأظهر التحليل الحراري (TGA) أن مخاليط الrPET المتحصل عليها، لها استقرار حراري جيد.

وأخيرا أظهرت الدراسة الريولوجيا أيضا أن اللزوجة الديناميكية ( $\eta^*$ ) ودرجة اللزوجة (IV) للمخاليط المحضرة قد عرفت زيادة كبيرة، خاصة بالنسبة للكميات الصغيرة من ممددات السلاسل، مما يثبت فعلا زيادة في الوزن الكلي.

**كلمات البحث :** استرجاع الPET، البلورة، ممددات السلاسل، التحلل، التجفيف.