

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SETIF 1

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT

Domaine : Sciences et Technologie

Filière: Génie des procédés

Option: Matériaux Polymères

Par

Mr. RAHEM Zahir

THÈME

**Etude des propriétés du mélange
polyéthylènetéréphthalate/modificateur de choc**

Soutenu le 18 juillet 2019 devant le Jury:

BENANIBA Med. T.	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Président
DOUBI Abdelmalek	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
LALLAM Abdelaziz	Professeur	Univ. Haute Alsace - Mulhouse	Co-Directeur de thèse
HELLATI Abdelhak	M. C. A	Univ. Mohamed El Bachir El Ibrahimi - Bordj Bou Arréridj	Examineur
NEKKAA Sorya	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Examinatrice
GUESSOUM Melia	Professeur	Univ. Ferhat Abbas Sétif 1	Membre invité

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à remercier Dieu le tout puissant, pour m'avoir donné la force et la patience d'accomplir ce travail.

Mes remerciements les plus vifs et sincères vont à mes parents pour leur soutien permanent et surtout leur patience tout au long de ces années d'étude.

Je tiens à remercier mon Directeur de thèse, Pr. A. DOUBI pour ses conseils et ses encouragements. Je remercie également mon Co-directeur de thèse, Pr. A. LALLAM d'avoir bien voulu accepter de diriger ce travail ainsi que pour le soutien et la confiance qu'il m'a accordé durant mon séjour au laboratoire Physique et Mécaniques Textiles (LPMT).

Mes remerciements vont plus particulièrement au cher Pr M. GUESSOUM, pour *ses encouragements, sa disponibilité, son aide...*, qu'elle m'a apportée pour la réalisation de cette thèse.

Un grand merci à Pr. Marie-Ange Bueno directrice du laboratoire Physique et Mécaniques Textiles (LPMT) de Mulhouse de m'avoir accueillie dans son laboratoire pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier profondément Pr. Christelle DELAITE directrice du Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM), Institut Jean-Baptiste Donnet de Mulhouse de m'avoir accueillie dans son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition les équipements dont j'avais besoin.

Je remercie également Pr. Med. T. BENANIBA pour avoir accepté d'assurer la présidence du jury de ma thèse.

J'adresse mes remerciements aux Pr. S. NEKKAA et Dr. A. HELLATI de m'avoir honorés de leurs présences en acceptant d'évaluer ce travail.

Mes vifs remerciements vont aussi aux personnels de laboratoire Physique et Mécaniques Textiles (LPMT) Mr. P. BLONDEL et Mr. FRANCIS et de Laboratoire de Photochimie et d'Ingénierie Macromoléculaires (LPIM), Mr. G. GARREFA et C. H. DEGUINES pour leur aide durant de mon séjour en France.

Je ne peux oublier de remercier Pr. R. KRACHE, Professeur à l'Université Ferhat ABBAS de Sétif 1, Le directeur de l'entreprise RET-PLAST à mezloug ainsi que le directeur de TUBE-POLE à ain-arnat sétif pour m'avoir donné les matières premières dont j'avais besoin.

Je remercie également les Ingénieurs et Techniciens des laboratoires de Génie des procédés, qui ont contribué de près ou de loin à ce que mon travail de thèse, plus précisément Mr. Hakim, Moncef et Melle. Ibtissam.

Je tiens à exprimer mes remerciements au directeur de l'Unité de Développement des Couches Minces et Applications UDCMA-CRTI de Sétif ainsi que Mr. A. CHERIFI ingénieur à UDCMA-CRTI de Sétif pour m'avoir accueillie dans le centre de recherche pour réaliser des analyses.

SOMMAIRE

	Page
Remerciements	ii
Sommaire	iv
Liste des Figures	vii
Liste des Tableaux	xiii
Introduction Générale	1
Références bibliographique	3

Synthèse Bibliographique

Chapitre I : Le poly (éthylène téréphtalate) :
Structure, propriétés et recyclage

I.1. Polymères et Polymérisation.....	4
I.2. Le poly (éthylène téréphtalate)	4
I.2.1. Structure moléculaire	5
I.2.2. Procédés de synthèse du PET.....	5
I.2.2.1. Synthèse par estérification.....	5
I.2.2.2. Synthèse par transestérification.....	6
I.3. Propriétés du PET.....	7
I.3.1. Propriétés physiques et chimiques.....	7
I.3.2. Propriétés thermiques	7
I.3.3. Propriétés thermomécaniques	8
I.3.4. Propriétés rhéologiques	8
I.4. Morphologie et structure cristalline.....	10
I.4.1. Organisation physique du PET.....	11
I.4.2. Conformations et arrangement cristallin.....	11
I.5. Dégradation du PET.....	12
I.5.1. Décomposition thermique.....	12
I.5.2. Dégradation thermo-oxydative	13
I.5.3. Dégradation hydrolytique.....	14
I.6. Applications du PET	15
I.7. Mise en œuvre des bouteilles en PET.....	16
I.8. Recyclage du PET	18

I.8.1. Les différents modes de recyclage ou valorisation	19
I.8.2. Valorisation énergétique	20
I.8.3. Valorisation matière.....	21
I.8.3.1. Recyclage chimique.....	21
I.8.3.2. Recyclage mécanique.....	22
I.9. Résolution des problèmes liés au recyclage mécanique	23
I.9.1. Présence de certains contaminants.....	23
I.9.2. Effet de la cristallisation sur la viscosité	25
I.9.2.1. Le recuit.....	25
I.10. Applications du PET recyclé.....	26
Références bibliographique.....	28

Chapitre II : Stratégies d'amélioration des propriétés mécaniques du PET

II.1. Introduction.....	32
II.2. Mélanges de polymères	32
II.2.1. Intérêts des mélanges de polymères.....	32
II.2.2. Utilisations des mélanges dans l'industrie.....	32
II.2.3. Voies d'élaboration des mélanges polymériques.....	33
II.2.3.1. Mélange des solutions de polymères.....	33
II.2.3.2. Mélange à l'état fondu.....	33
II.2.3.3. Principe de la miscibilité.....	33
II.2.4. Compatibilité des mélanges de polymères.....	34
II.2.4.1. Objectifs de la compatibilisation.....	34
II.2.4.2. Méthodes de compatibilisation des mélanges.....	35
II.2.4.3. Morphologies des mélanges	35
II.2.5. Mélanges à base de PET.....	36
II.3. Agents modificateurs de choc du PET.....	37
II.3.1. Modification réactive de la résistance à l'impact du PET.....	37

II.3.1.1. Architecture des compatibilisant formés.....	38
II.3.1.2. Effet de la structure des chaînes macromoléculaires réactives.....	38
II.3.1.3. Les modificateurs de chocs réactifs du PET.....	38
II.3.2. Modification non réactive.....	40
II.4. Relation morphologie/propriétés mécaniques.....	41
Référence bibliographique.....	43

**Chapitre III : Renforcement du PET et de ses
mélanges par les modificateurs de choc**

III. Travaux de Recherches.....	46
Références bibliographique.....	52

Partie Expérimentale

**Chapitre IV : Méthodologie et techniques
expérimentales**

IV.1. Objectifs de l'étude.....	54
IV.2. Matériaux	55
IV.3. Méthodologie expérimentale.....	55
IV.3.1. Préparation des échantillons en PETr.....	55
IV.3.2. Cristallisation des paillettes en PETr	55
IV.3.3. Détermination de la perte et la reprise d'humidité.....	55
IV.4. Préparation des mélanges et enregistrement du couple de malaxage.....	56
IV.5. Mesure de l'indice de Fluidité.....	57
IV.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	57
IV.7. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	57
IV.8. Analyse thermogravimétrique (ATG)	58

IV.9. Préparation des éprouvettes des essais mécaniques par compression.....	58
IV.10. Analyse dynamique mécanique (DMA).....	58
IV.11. Essai de traction.....	58
IV.12. Essai de choc charpy.....	59
IV.13. Microscopie électronique (MEB)	59
IV.14. Mesure de la température Fléchissement sous charge (TFC).....	59
IV. 15. Plan expérimentale.....	60
Références bibliographique.....	61

Chapitre V : Résultats et Discussions

V.1. Etude de l'effet de l'humidité sur l'étape de transformation du PET.....	62
V.1.1. Perte et reprise d'humidité par le PET.....	62
V.1.2. Evaluation de la viscosité par la mesure du couple de malaxage.....	63
V.2. Etude de l'effet de la cristallisation du PETr.....	65
V.2.1. Evaluation de la viscosité par le plastographe.....	65
IV.2.2. Evaluation de la viscosité par l'indice de fluidité (IF).....	66
V.2.3. Comportement thermique des PETr et PETrC.....	68
V.3. Effet de l'étirage des paillettes de PETr sur le pic de recristallisation.....	70
V.4. Etude des mélanges PET/SEBS-g-AM.....	71
V.4.1. Evaluation de la viscosité à travers les couples de malaxage.....	71
V.4.2. Mesure de l'indice de fluidité des mélanges PET/SEBS-g-AM.....	74
V.6. Propriétés thermiques des mélanges PET/SEBS-g-AM.....	76
V.7. Propriétés mécaniques du PETv, PETrC, PETr et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM.....	83
V.7.1. Comportement au choc	83
V.7.1. Comportement en traction	85
V.8. Microstructure du PETrC et des mélanges PETrC/SEBS-g-AM.....	89
V.9. Caractérisations thermo-mécaniques du PETv, PETrC et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM	91
V.9.1. Propriétés viscoélastiques.....	91
V.9.2. Evaluation de la température de déflexion sous charge.....	94

V.10. Stabilité thermique du PET _v , du PET _r C et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM.....	95
Références bibliographique.....	98
Conclusion générale.....	100
Annexe.....	102

Liste des figures

Chapitre I	Page
Figure I.1 : Motif répétitif du polyéthylène téréphtalate.....	5
Figure I.2 : Réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol...	5
Figure I.3 : Réaction de transestérification entre le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol.....	6
Figure I.4 : Principales transitions thermiques du PET.....	8
Figure I.5 : Variations de la viscosité newtonienne du PET provenant de bouteilles en fonction du nombre de cycles pour des paillettes séchées (1) et non séchées (2).....	9
Figure I.6 : Perte d'humidité en fonction temps.....	10
Figure I.7 : Structure d'un polymère semi-cristallin.....	10
Figure I.8 : Modèle des micelles frangées.....	11
Figure I.9 : Conformations trans et gauche du groupement glycolique.....	12
Figure I.10 : Dégradation thermique du PET.....	13
Figure I.11 : Dégradation thermo-oxydative du PET.....	14
Figure I.12 : Dégradation du PET par hydrolyse.....	15
Figure I.13 : Evolution de la résistance aux chocs du PET en fonction de la teneur en humidité résiduelle.....	15
Figure I.14 : Procédé d'injection des préformes (a) fermeture du moule ; (b) Injection du polymère fondu; (c) Ouverture du moule et éjection de la préforme.....	17
Figure I.15 : Mise en œuvre des bouteilles en PET par soufflage à chaud des préformes.....	17
Figure I.16 : Courbes DSC d'un PET semi-cristallin non étiré (a) et étiré (b).....	18
Figure I.17 : Codes d'identification des produits plastiques recyclables.....	19
Figure I.18 : Schéma du principe de la valorisation des matières plastiques.....	20
Figure I.19 : Etape de recyclage des bouteilles en PET.....	22
Figure I.20 : Variations de la viscosité intrinsèque du PET en fonction de teneur en PVC et du temps de résidence dans l'extrudeuse.....	24
Figure I.21 : Variations de la concentration des groupements carboxyles en fonction de teneur en PVC et du temps de résidence dans l'extrudeuse.....	24

Figure I.22 : Evolution du couple de malaxage en fonction du temps de PET recyclé sous atmosphère oxydante et neutre à 280°C.....	25
Figure I.23 : Effet de la cristallisation sur la viscosité des PET vierge, recyclé et recyclé- cristallisé.....	26
Figure I.24 : Domaines d'application du PET.....	27

Chapitre II

Figure II.1 : Illustration schématique de la compatibilisation réactive du mélange A/B par l'agent compatibilisant X.....	35
Figure II.2 : Types des morphologies possibles dans les mélanges polymériques.....	36
Figure II.3 : Structure chimique du PET greffé par Lotader AX8900.....	39
Figure II.4 : réaction de greffage de l'élastomère réactif sur la chaîne de PET par la réaction entre l'hydroxyle et le groupement glycidyl méthacrylate.....	40
Figure II.5 : Représentation schématique de copolymères à l'interface d'un mélange polymérique hétérogène.....	41

Chapitre III

Figure III.1 : Variations de la résistance au choc du système PEHD/PET en fonction du type de modificateurs de choc incorporé avec un taux de 5 %.....	46
Figure II.2 : Variations du module d'Young du système PEHD/PET en fonction du type de modificateurs de choc incorporé avec un taux de 5 %.....	47
Figure III.3 : Réaction entre les groupements fonctionnels du NBR-g-GMA et du PETr.....	48
Figure III.4 : Réaction du groupement hydroxyle du PET avec le groupement anhydride du SEBS-g-AM.....	49
Figure III.5 : Variations des propriétés mécaniques du mélange PET/EPDM en fonction de la concentration de l'EPDM-g-GMA dans le mélange.....	50
Figure III.6 : Représentation schématique de la réaction entre le PP-g-MA et le PET.....	51

Chapitre IV

Figure IV.1 : Variations du couple de malaxage en fonction du temps.....	56
Figure IV.2 : Protocole expérimentale.....	60

Chapitre V

Figure V.1 : Perte d'humidité en fonction du temps pour le PET.....	62
Figure V.2 : Reprise d'humidité en fonction du temps d'exposition à l'air libre pour le PET séché pendant 8 heures.....	63
Figure V.3 : Effet de l'humidité résiduelle sur le couple de malaxage du PET.....	64
Figure V.4 : Schéma réactionnel décrivant les processus d'hydrolyse et de scission d'une chaîne de PET.....	64
Figure V.5 : Effet de la cristallisation sur le couple de malaxage du PETr.....	65
Figure V.6 : Variations de l'IF du PETv, du PETr et du PETrC.....	67
Figure V.7 : Thermogrammes TG à l'isotherme de 260°C des PETv, PETrC et PETr.....	68
Figure V.8 : Thermogrammes DSC du premier cycle de chauffage des paillettes de PETr et PETrC.....	69
Figure V. 9 : Thermogramme DSC des paillettes de PETr étiré et non étiré.....	71
Figure V.10 : Effet du SEBS-g-AM sur la viscosité du PETrC/SEBS-g-AM.....	72
Figure V.11 : Effet du SEBS-g-AM sur la viscosité du mélange PETv/SEBS-g-AM...	73
Figure V.12 : Effet du SEBS-g-AM sur la viscosité du PETr/SEBS-g-AM.....	74
Figure V.13 : Variations de l'IF du PETv, PETrC, PETr et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM.....	75
Figure V.14 : Spectre infrarouge du PETrC, du SEBS-g-AM et du mélange PETrC/SEBS-g-AM à 20% de SEBS-g-AM.....	76
Figure V.15 : Thermogrammes DSC représentant les cycles de refroidissement du PETv et des mélanges PETv/SEBS-g-AM.....	77
Figure V.16 : Thermogrammes DSC représentant les seconds cycles de chauffage du PETv et des mélanges PETv/SEBS-g-AM.....	78
Figure V.17 : Thermogrammes DSC représentant les cycles de refroidissement du PETrC et des mélanges PETrC/SEBS-g-AM.....	79
Figure V. 18 : Thermogrammes DSC représentant les seconds cycles de chauffage du PETrC et des mélanges PETrC/SEBS-g-AM.....	80

Figure V. 19 : Thermogrammes DSC représentant les cycles de refroidissement du PETr et des mélanges PETr/SEBS-g-AM.....	81
Figure V.20 : Thermogrammes DSC représentant les seconds cycles de chauffage du PETr et des mélanges PETr/SEBS-g-AM.....	82
Figure V. 21 : Variation de la résistance au choc du PETv, PETrC et PETr en fonction de la concentration de SEBS-g-AM dans le mélange.....	85
Figure V. 22 : Courbes contrainte/déformation du PETrC, du PETv et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM.....	86
Figure V. 23 : Courbes contrainte/déformation du PETrC, PETr et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM.....	87
Figure V.24 : Variations de la déformation à la rupture du PETrC, PETv et PETr en fonction de la concentration de SEBS-g-AM.....	88
Figure V.25 : Variations du module d'élasticité du PETrC, PETv et PETr en fonction de la concentration de SEBS-g-AM.....	89
Figure V.26 : Micrographies électroniques du PETrC et des mélanges PETrC/SEBS-g-AM à 10 et 20% de SEBS-g-AM.....	91
Figure V.27 : Variations du module de conservation du PETv, du PETrC et de leurs mélanges à 20% de SEBS-g-AM en fonction de la température.....	93
Figure V.28 : Variations de Tan δ du PETv, du PETrC et de leurs mélanges à 20% de SEBS-g-AM en fonction de la température.....	94
Figure V. 29 : Variations de la température de déflexion sous charge des mélanges de PETv, PETrC et de PETr en fonction de la teneur en SEBS-g-AM.....	95
Figure V.30 : Thermogrammes TG à l'isotherme de 260°C des PETv et PETrC et de leurs mélanges à 20% de SEBS-g-AM.....	96

Liste des Tableaux

Chapitre I	Page
Tableau I.1 : Viscosité intrinsèque du PET en fonction de son application.....	16
Tableau I.2 : Propriétés mécaniques d'échantillons de PET vierge et recyclé obtenues par injection.....	23
 Chapitre II	
Tableau II.1 : Types de réactions et structures des copolymères formés.....	38
Tableau II.2 : Modificateurs d'impact réactifs pour le PET.....	39
Tableau II.3: Effets du type du modificateur, de la taille des particules et la distance inter-particulaire sur les propriétés en traction et au choc du PET.....	42
 Chapitre III	
Tableau III.1 : Propriétés mécaniques des mélanges (PETr/SEBS-MA) et (PETr/SEBS).....	49
Tableau III.2 : Propriétés mécaniques des mélanges PETr/ABS-MA et PETr/ABS...	51
 Chapitre V	
Tableau V.1 : Propriétés thermiques du PETv, PETr et PETrC et de leurs mélanges déterminées à partir des thermogrammes DSC.....	83
Tableau V. 2 : Propriétés mécaniques en traction des PETv, PETrC et PETr et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM.....	88
Tableau V. 3 : Valeurs de T_g déterminées par DMA pour les PETv et PETrC et leurs mélanges à 20% de SEBS-g-AM	93
Tableau V.4 : Variations de la masse des PETrC et PETv et de leurs mélanges à 20% de SEBS-g-AM en fonction du temps à l'isotherme de 260°C.....	97

Introduction générale

A nos jours les pièces en matières plastiques peuplent notre vie quotidienne dans tous les domaines d'utilisation. La matière plastique remplace les autres matériaux à savoir, le métal, le carton, le bois, les verres, la céramique et autres matériaux. Qu'il s'agisse des châssis des fenêtres dans le bâtiment, des éléments de carrosserie et autres composants dans les domaines de l'automobile, de l'aéronautique et navale aussi les meubles, les appareils électroménagers, le matériel électrique, le matériel médical et les moyens de transport et dans le secteur d'emballage. Partout l'utilisation des matériaux plastiques apportent des solutions de fabrications simples, de réalisations fiables et esthétiques suite à la diversité des procédés de mise en forme comme l'injection, l'extrusion et le thermoformage....etc., avec un prix de revient compétitifs, autant d'atouts qui concurrencent les autres matériaux tels que les métaux et le bois [1].

La matière plastique utilisée par les industrielles sous plusieurs nuances et noms elle est constituée principalement d'un polymère, un adjuvant et un additif. Ces différents composés sont introduits dans le polymère de base pour améliorer les propriétés mécanique, physiques, chimiques et thermique (résistance aux chocs, résistance au courant électrique, résistance au vieillissement, résistance aux hydrocarbures). Produites essentiellement à partir du pétrole, les matières plastiques sont l'un des symboles du XXe siècle [1].

Le recyclage est devenu au fil des années une nécessité écologique et un enjeu économique important, parce que l'utilisation actuelle d'emballage alimentaire (entre autres) est en constante augmentation et qu'elle engendre la production d'une grande diversité de déchets. L'intérêt de développer les procédés de transformation de matériaux de grande consommation comme les bouteilles alimentaires est grand, puisque cela permettra de pallier aux problèmes environnementaux de stockage des déchets et contribuera à augmenter de façon sensible la durée de vie du matériau.

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère semi-cristallin connu pour son utilisation dans la fabrication de fibres mais surtout de bouteilles de grande consommation. Néanmoins, la faible vitesse de cristallisation et le comportement mécanique du polymère limitant alors son développement dans les différents secteurs.

Le recyclage de ce matériau par transformation à l'état fondu a fait l'objet de nombreuses recherches, afin de limiter les processus de dégradation (dégradation hydrolytique) qui conduisent à une perte des propriétés macroscopiques du polymère [2-7].

L'objectif de ce travail consiste à étudier les propriétés du polyéthylène téréphtalate vierge (PETv), recyclé (PETr) et recyclé cristallisé (PETrC), issue du recyclage matière des bouteilles post-consommation et de ses mélanges avec un agent adéquat, un modificateur de choc réactif à savoir le SEBS-g-AM. Cela dans le but d'améliorer ses performances pour élargir la réutilisation des matériaux recyclés provenant des déchets de PET et / ou d'obtenir une résine concurrente substituant à la résine vierge (PETv) dans différentes applications.

Afin d'améliorer la stabilité hydrolytique et les propriétés mécaniques du PETr par rapport au PETv, l'étude a été principalement axée sur le traitement de recuit permettant de convertir le PETr en un matériau cristallisé (PETrC), puis ce dernier est combiné à un agent de renforcement (SEBS-g-AM). À notre connaissance, aucune étude n'a tenté d'associer du PETrC à un agent de renforcement. En outre, il a été prouvé que la réduction de la teneur en humidité est l'outil essentiel pour réduire les scissions de la chaîne et améliorer la résistance mécanique du PETr. Cela pourrait être réalisé si les déchets de PETr étaient d'abord cristallisés pour chasser l'humidité interne confinée dans sa phase amorphe avant l'incorporation de l'agent de renforcement.

La thèse est répartie en cinq chapitres distincts. Le premier chapitre traite, d'une manière assez détaillée, d'une synthèse bibliographique sur le polyéthylène téréphtalate et son recyclage. Le deuxième chapitre est consacré à des généralités sur les stratégies d'amélioration des propriétés thermomécaniques du PET. Le troisième chapitre consiste en l'exposé de quelques travaux de recherche ayant eu comme objectif de mettre en évidence le choix du sujet. Dans le quatrième chapitre, la méthodologie expérimentale développée et détaillée par la présentation des matériaux utilisés et la description des essais de caractérisation. Le dernier chapitre de la thèse résume les résultats trouvés ainsi que les discussions proposées pour leur interprétation.

Références bibliographiques

- [1] B. Saidi et col. Cours de PMF des Matières plastiques disponible sur : <https://www.technologuepro.com/cours-procedes-mise-en-forme-matieres-plastiques/chapitre-1-introduction-generalites-sur-matieres-plastiques.pdf> consulté le 02/04/2019.
- [2] R. M. Rasal et col. Poly(lactic acid) modifications, Progress in Polymer Science, Vol. 35, 356 (2010).
- [3] P. A. Pawar et A. H. Purwar, Bioderadable Polymers in Food Packaging, American Journal of Engineering Research, Vol. 02, 164 (2013).
- [4] R. Siakeng et col. Natural Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites: A Review, Journal of Polymer Composites, Vol. 42, 446 (2018).
- [5] Y. Zong et col. The relationship between rheological behavior and toughening mechanism of toughened Poly(Ethylene Terephthalate), Journal of Composite Materials, vol. 42, 1585 (2008).
- [6] S. Deng et col. Toughening and compatibilization of acrylonitrile- butadiene-styrene / Poly (ethylene terephthalate) blends using an oxazoline-functionalized impact modifier, Journal of Polymer-Plastics Technology and Engineering, Vvol. 54, 1184 (2015).
- [7] X. L. Jiang et col. Effect of nucleating agents on crystallization kinetics of PET, Journal of Express Polymer Letters, Vol.1, 251 (2007).

Chapitre I

Le poly (éthylène téréphtalate) : Structure, propriétés et recyclage

I.1. Polymères et Polymérisation

Le terme polymère est utilisé pour désigner des macromolécules constituées par l'assemblage d'un grand nombre de motifs unitaires. Ces motifs peuvent être arrangés suivant un enchaînement unidimensionnel constituant des chaînes linéaires (polymères linéaires) ou reliés entre eux pour former un réseau tridimensionnel (polymère réticulé).

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure.

Les macromolécules peuvent être constituées d'un seul type de motif, c'est le cas des homopolymères, ou constituées de motifs différents A, B etc. qui s'arrangent au hasard en bloc AA...BB... ou en séquence alternée ABAB, etc. Dans le cas où il y a deux motifs différents dans la chaîne, on obtient un copolymère ; avec trois motifs, il s'agit d'un terpolymère ; beaucoup plus rarement on trouve les tétrapolymères.

Le nombre de polymère que l'on peut fabriquer est très important. Il est habituel de les classer en élastomères, thermodurcissables et thermoplastiques. Cette distinction des matières plastiques se base sur la structure moléculaire des composés et sur leur comportement vis-à-vis de la chaleur lors de leur utilisation [1,2].

Les élastomères, ou caoutchoucs, sont des polymères quasiment linéaires, avec des ponts occasionnels, dans lesquels les liaisons secondaires ont déjà fondu à température ambiante. Les ponts fournissent au matériau une mémoire de sa forme initiale, qu'il retrouve lorsqu'on le décharge.

Dans le cas des thermodurcissables, sous l'action combinée ou non de la température, de la pression, de catalyseurs et de réactifs, la réaction conduit à un réseau tridimensionnel résultant du pontage des chaînes (opération appelée réticulation). Cette opération consiste à lier les chaînes de molécules par des liaisons radiales (pontage des chaînes moléculaires) et à les transformer en un réseau tridimensionnel qui permet d'éviter le glissement de toutes les chaînes moléculaires les unes par rapport aux autres [1,2].

Les thermoplastiques sont pour la plupart constitués d'enchaînement unidimensionnel résultant de l'association de motifs simples. A chaud, les matières thermoplastiques peuvent être moulées et en refroidissement elles conservent la forme donnée. Elles gardent toujours et

d'une façon réversible leur thermoplasticité initiale. Nous pouvons citer comme exemple : le polyéthylène (PE), le polypropylène (PP) et le poly (éthylène téréphtalate) (PET) [1, 2].

I.2. Le poly (éthylène téréphtalate)

I.2.1. Structure moléculaire

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester aromatique thermoplastique obtenu par réaction de l'éthylène glycol et de l'acide téréphtalique et son unité de répétition est représentée sur la figure I.1.

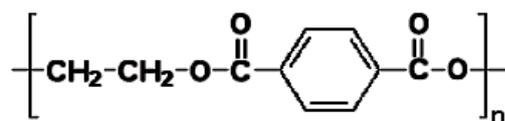


Figure I.1 : Motif répétitif du polyéthylène téréphtalate [1]

I.2.2. Procédés de synthèse du PET

Les deux principaux procédés de synthèse du PET utilisés dans l'industrie sont :

- l'estérification de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol ;
- la transestérification du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol.

I.2.2.1. Synthèse par estérification

Le procédé d'estérification directe s'agit, dans un premier temps, de la réaction de l'acide téréphtalique (TA) et de l'éthylène glycol (EG) avec élimination d'eau (figure I.2) jusqu'à l'obtention d'un degré de polymérisation moyen en nombre (DPn) de l'ordre de 5 à 10 monomères/chaîne. Cette estérification a lieu à chaud entre 260 et 280°C et sous pression de 2 à 6 bars. La réaction de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol ne nécessite pas la présence d'un catalyseur puisque les groupements acides carboxyliques du TA sont réactifs et catalytiques [1, 3].

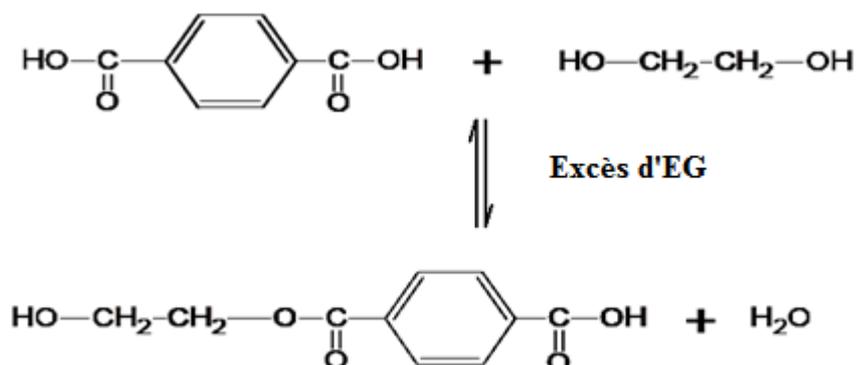


Figure I.2 : Réaction d'estérification entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol [1]

cinétiques de cristallisation. La colorimétrie, soit la luminance et la couleur du polymère, fait aussi partie des contrôles effectués couramment [3, 4].

I.3. Propriétés du PET

I.3.1. Propriétés physiques et chimiques

Le PET est un matériau dur présentant une bonne stabilité dimensionnelle. Il présente de bonnes propriétés barrières aux gaz (O_2 et CO_2), dont les diffusivités sont très faibles. Le PET possède une excellente résistance chimique aux acides concentrés et dilués, aux alcools, aux cétones, aux graisses et aux huiles, mais s'hydrolyse en présence de produits alcalins. Il présente une bonne résistance aux ultraviolets et une exceptionnelle transmission; son indice de réfraction se trouve dans l'intervalle 1,58-1,64 [5-7].

I.3.2. Propriétés thermiques

Le PET peut se trouver sous la forme amorphe ou semi-cristalline. Sa densité varie de 1,30 à 1,40. L'analyse thermique du PET permet de montrer la présence de trois transitions principales, comme l'indique la figure I.4. La première est la transition vitreuse. Elle est réversible et correspond à une variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe. En dessous de la température de transition vitreuse (T_g), située généralement vers 80°C, le polymère est figé par des interactions physiques fortes. Au-dessus, la mobilité moléculaire augmente (phénomène endothermique) et il devient caoutchoutique; ses propriétés élastiques augmentent et il devient moins rigide. Cette seconde transition apparaît vers 145°C et correspond à une recristallisation du PET amorphe dont le maximum du pic de cristallisation correspond à la température de cristallisation (T_c). Cette transition exothermique apparaît pour des matrices dont le taux de cristallinité initial est relativement faible et disparaît progressivement lorsqu'il augmente. Enfin, la troisième transition est endothermique et se situe vers 260-270°C. Elle correspond à la fusion des cristallites à la température de fusion (T_f) du PET [5-7].

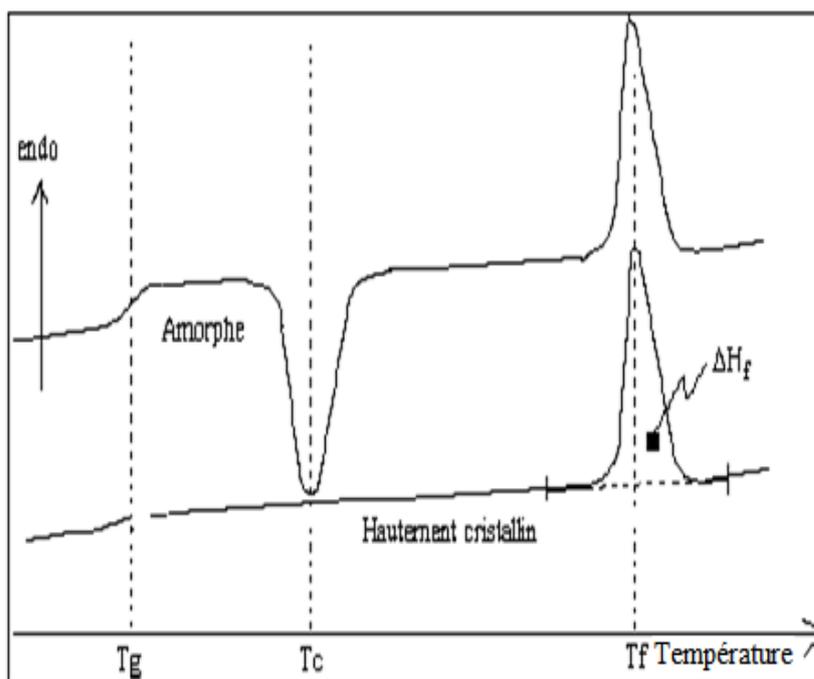


Figure I.4 : Principales transitions thermiques du PET [7]

I.3.3. Propriétés thermomécaniques

Le PET est principalement utilisé à la température ambiante. Il se présente dans un état vitreux et apparaît comme un matériau rigide. A la température de transition vitreuse, ses propriétés mécaniques chutent de façon importante. Au-dessus de T_g , la mobilité plus importante des chaînes permet, par exemple, l'étirage et l'orientation du polymère par soufflage lorsqu'il est amorphe. La cristallisation et l'orientation du PET au-dessus et au-dessous de T_g augmentent ses propriétés mécaniques. Lorsque le PET est amorphe, son module mécanique augmente vers 145°C , conséquence de la recristallisation pendant le chauffage [7, 8].

I.3.4. Propriétés rhéologiques

Le PET subit une diminution de masse moléculaire quand il est recyclé dans un système ordinaire d'extrusion. Au cours de sa transformation, les dégradations thermique et hydrolytique produisent de courtes chaînes ayant des groupements carboxyle et hydroxyle terminaux, des oligomères et des composés volatils qui catalysent la chute de la viscosité. La viscosité du PET dépend également du nombre de cycles d'injection successifs. Des études ont montré que la proportion de fin de chaînes carboxyliques augmente avec le nombre des cycles d'injection et qu'en même temps, l'indice de viscosité augmente également, traduisant une baisse de la viscosité. Ce phénomène est d'autant plus important que le PET ré-extrudé n'est pas séché avant l'extrusion, comme le montre la figure I.5 [5, 9].

La mise en œuvre du PET se fait généralement à des températures supérieures à 250°C. A ces températures, les dégradations thermique et hydrolytique du PET peuvent affecter de façon très importante et irréversible ses propriétés rhéologiques. Ce phénomène est fortement dépendant des conditions de mise en œuvre dans lesquelles la fusion a lieu. Durant la mise en œuvre, des précautions peuvent être prises pour limiter cette dégradation comme la réduction des temps de séjour à l'état fondu et l'utilisation d'une atmosphère modifiée pour éviter toute oxydation [7].

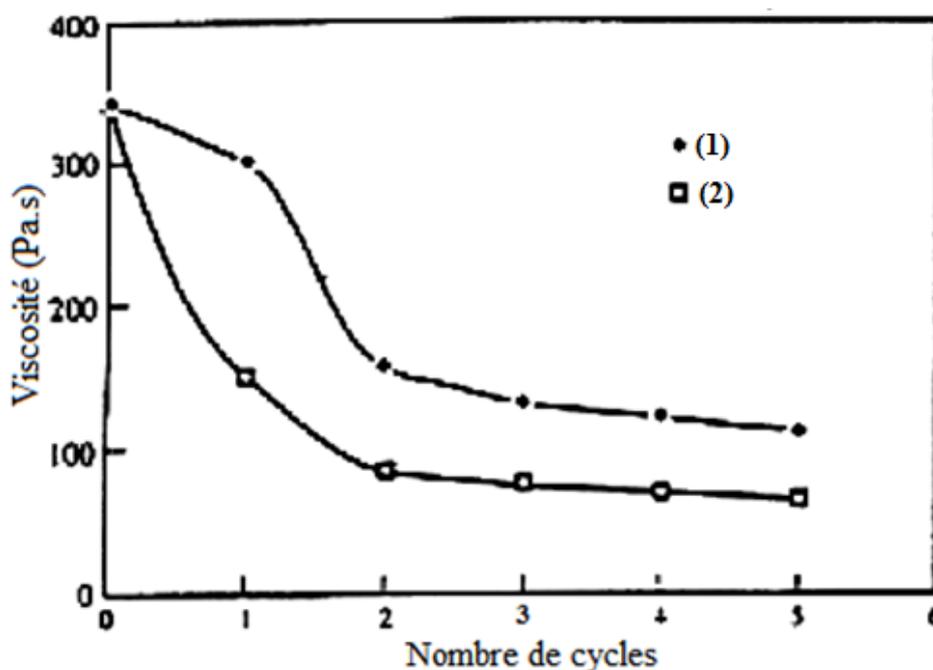


Figure I.5 : Variations de la viscosité newtonienne du PET provenant de bouteilles en fonction du nombre de cycles pour des paillettes séchées (1) et non séchées (2) [7]

Ainsi, il est important, avant la mise en œuvre du polymère, de le sécher fortement. Dans ce contexte, Gouisse et col. [10] ont montré dans leur étude que le taux d'humidité perdue augmente avec le temps et la température de séchage (figure I.6).

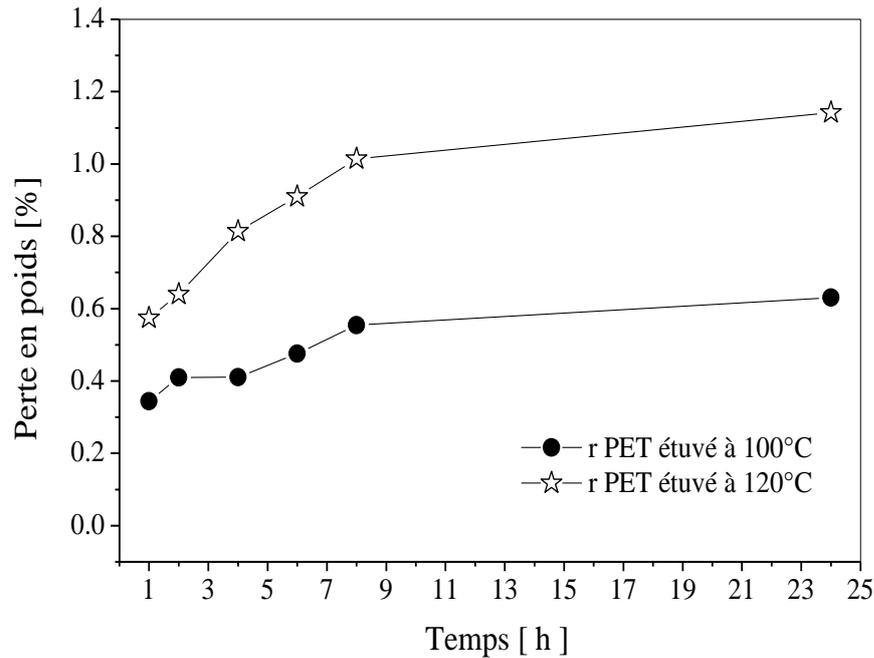


Figure I.6 : Perte d'humidité en fonction temps [10]

I.4. Morphologie et structure cristalline

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. A l'échelle macromoléculaire, les polymères ont essentiellement deux structures différentes : l'état amorphe qui est caractérisé par l'absence d'ordre à longue portée. Par contre, l'état 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 (figure I.7) [8, 11].

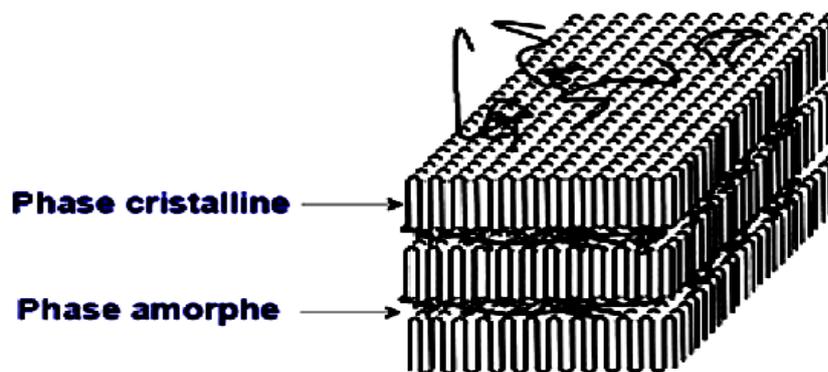


Figure I.7 : Structure d'un polymère semi-cristallin [8]

La cristallisation d'un polymère semi-cristallin est obtenue par le refroidissement du matériau à partir de l'état fondu jusqu'à son état vitreux ou bien par recuit à une température légèrement supérieure à sa T_g . Cette structure a d'abord été interprétée par le modèle des micelles à franges (fringed micelles), dans lequel les zones cristallines sont représentées par des séquences ordonnées où les chaînes sont alignées parallèlement les unes aux autres (figure I.8). 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 [3, 5, 12].

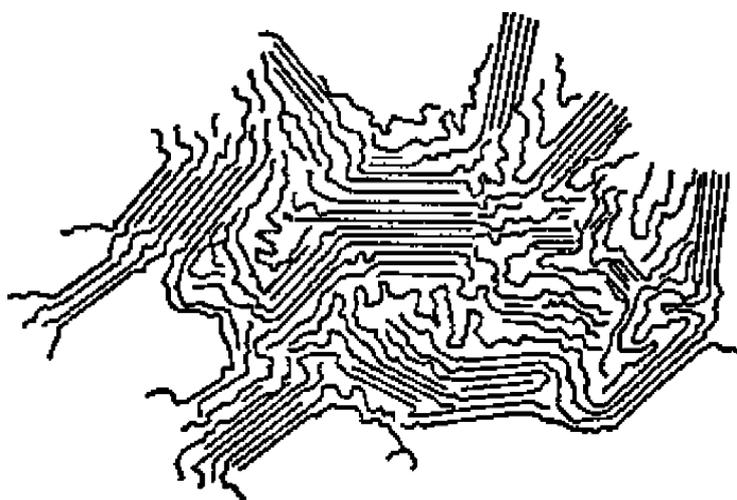


Figure I.8 : Modèle des micelles frangées [12]

I.4.1. Organisation physique 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 l'a mentionnée 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) [5, 13, 14].

I.4.2. 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.9) [15] :

- **la conformation trans** (ou forme étendue) représentée par un zigzag planaire, et seule forme permettant la cristallisation du PET ;
- **la conformation gauche** qui est une forme relaxée.

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* [3, 5].

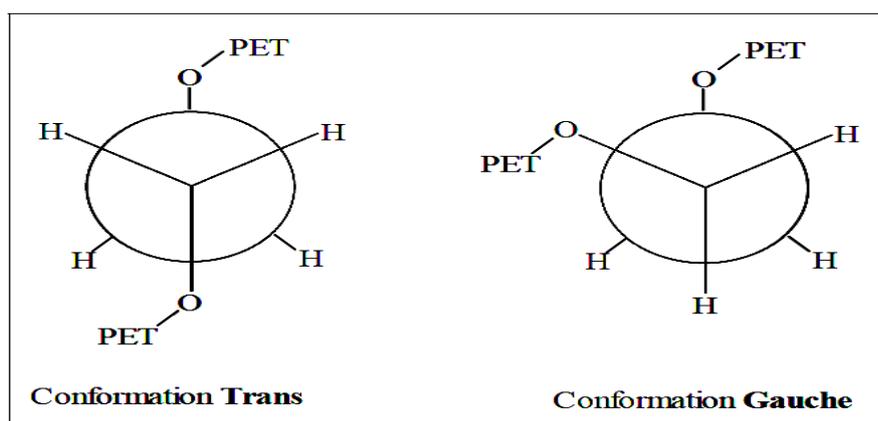


Figure I.9 : Conformations trans et gauche du groupement glycolique [6]

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. 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 : 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 [5, 6, 16].

I.5. Dégradation du PET

Le PET possède, par rapport à nombre de polymères, une bonne tenue thermique (< 150°C) permettant son utilisation à chaud (plats pour fours micro-ondes. Cependant, la mise en œuvre à l'état fondu du PET a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation et de condensation, responsables respectivement de la rupture des chaînes macromoléculaires ainsi que du réarrangement structural. A ces réactions de dégradation viennent s'ajouter des

décompositions par hydrolyse en présence d'eau dans le matériau ou par oxydation en présence d'oxygène dans l'extrudeuse [5, 17].

I.5.1. Décomposition thermique

La dégradation thermique du PET est supposée se produire à travers la rupture des chaînes macromoléculaires. Il s'agit d'une scission de la chaîne macromoléculaire au niveau des fonctions esters et formation de fin de chaînes vinyliques qui peuvent réagir avec une fin de chaîne alcoolique pour former de l'acétaldéhyde et une fonction ester entre les deux chaînes de PET (figure I.10). Il y a également formation de fins de chaînes carboxyliques dont l'hydrogène, fortement labile, favorise les réactions d'hydrolyse [3, 18, 19].

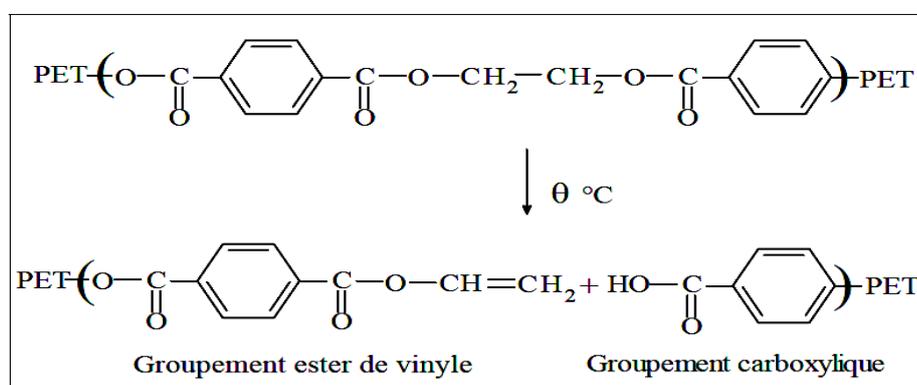


Figure I.10 : Dégradation thermique du PET [3]

Cette dégradation est accentuée par la présence de catalyseurs métalliques utilisés lors de la transestérification ou de la polycondensation. En ce qui concerne la nature de cette rupture de chaînes, certains auteurs pensent qu'il s'agit d'une rupture homolytique, tandis que d'autres pensent qu'il s'agit d'une rupture ionique [3].

I.5.2. Dégradation thermo-oxydative

Dans le processus de dégradation thermo-oxydative du PET, les principaux points vulnérables de la chaîne se trouvent au niveau des groupements méthylène des unités de l'éthylène glycol. Cette dégradation est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorceurs (les hydroperoxydes). Ces 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.

Les premiers intermédiaires réactifs formés à partir des deux types de groupements méthylène sont montrés par les réactions indiquées dans la figure I.11. Les produits de

l'oxydation résultent enfin des réactions de ces intermédiaires avec les hydroperoxydes ou des interactions des radicaux libres [4, 5, 20].

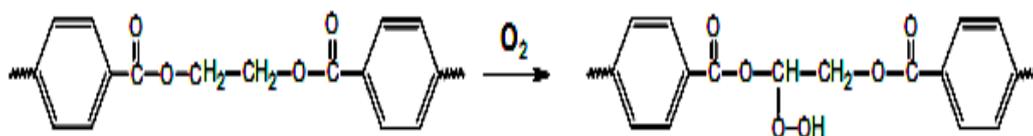


Figure I.11 : Dégradation thermo-oxydative du PET [5]

I.5.3. Dégradation hydrolytique

Lors de la mise en œuvre à l'état fondu du PET, la présence d'eau dans la matrice PET peut causer des dégradations hydrolytiques très importantes, se caractérisant par un processus réversible (hydrolyse/polycondensation) de coupures de chaînes et par la formation de groupements terminaux acides carboxyliques et alcools, comme c'est représenté sur la figure I.12 [21, 22]. Cette réaction est auto-catalysée par les groupements acides carboxyliques se trouvant aux extrémités des chaînes du PET. La vitesse de la réaction de l'hydrolyse du PET augmente avec l'augmentation de la température au-dessus de 160°C. Mais du moment que le PET est transformé à des températures supérieures à 250°C, à cet intervalle de température la vitesse de l'hydrolyse est 10000 fois plus importante que celle à 115°C. L'élimination de l'humidité est un paramètre important pour la transformation du PET recyclé, en particulier [4]. L'étude de Launay et col. [23] a montré que, l'hydrolyse du PET 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'effectue exclusivement dans les zones amorphes du PET et par conséquent, les zones cristallines sont insensibles à l'hydrolyse jusqu'à un certain degré d'avancement de la dégradation. La dégradation hydrolytique du PET entraîne une chute plus ou moins importante de sa viscosité et donc de ses propriétés. La figure I.13 montre l'effet de présence de l'humidité sur la résistance aux chocs du PET [4, 5].

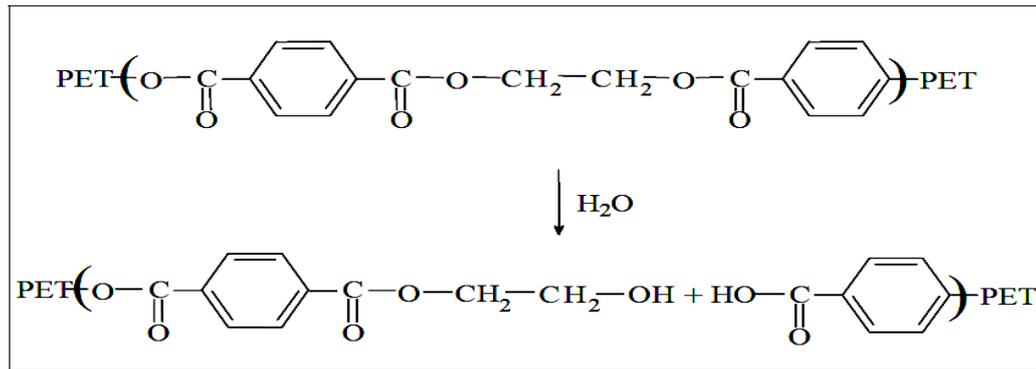


Figure I.12 : Dégradation du PET par hydrolyse [3]

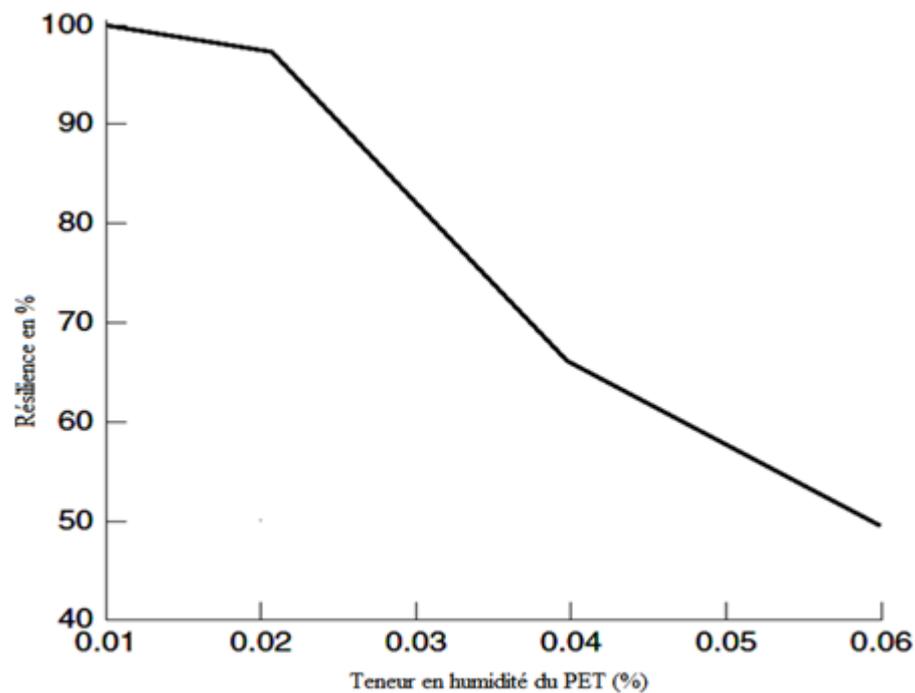


Figure I.13 : Evolution de la résistance aux chocs du PET en fonction de la teneur en humidité résiduelle [5]

I.6. Applications du PET

Grâce à des propriétés exceptionnelles du PET telles que la transparence cristalline, légèreté, solidité et longue durée de vie ainsi qu'à sa capacité de recyclage, le PET trouve toujours plus de débouchés et les possibilités de son utilisation sont pratiquement très larges. Sur le marché, le PET se retrouve dans trois domaines d'application principaux : les fibres, les films et les bouteilles. Les propriétés et caractéristiques moléculaires du PET dépendent énormément de son application. 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 I.1) [5]

Tableau I.1 : Viscosité intrinsèque du PET en fonction de son application [13]

Utilisations	Viscosité intrinsèque (dl/g)
Fibres	0,55-0,65
Bouteilles	0,65-0,75
Films et Bandes	0,7-1

I.7. Mise en œuvre des bouteilles en PET

La première étape de la transformation à l'état fondu du polymère est l'injection. Le polymère est injecté à haute température (environ 280°C) dans un moule froid constituant une forme de base pour l'élaboration de bouteilles (figure I.14). Au cours de la deuxième étape, la préforme est bi-étirée par soufflage à chaud et sous pression afin d'obtenir la bouteille définitive (figure I.15).

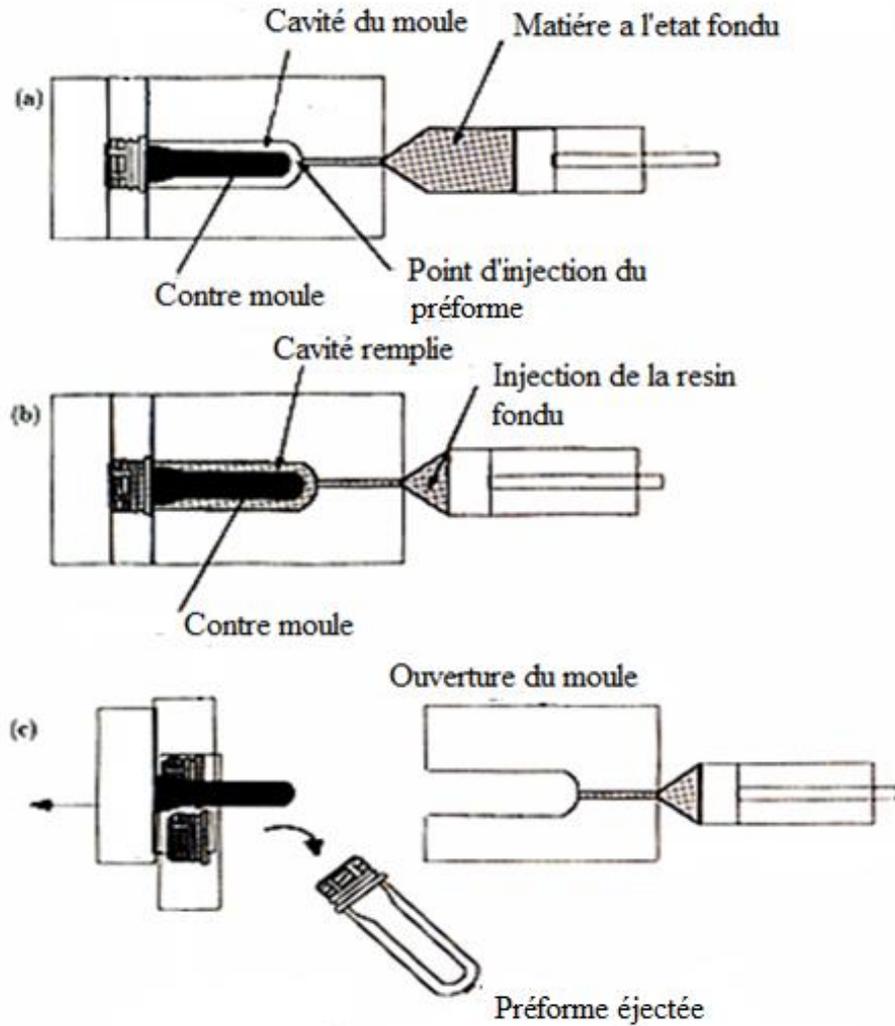


Figure I.14 : Procédé d'injection des préformes (a) fermeture du moule ; (b) Injection du polymère fondu; (c) Ouverture du moule et éjection de la préforme [3]

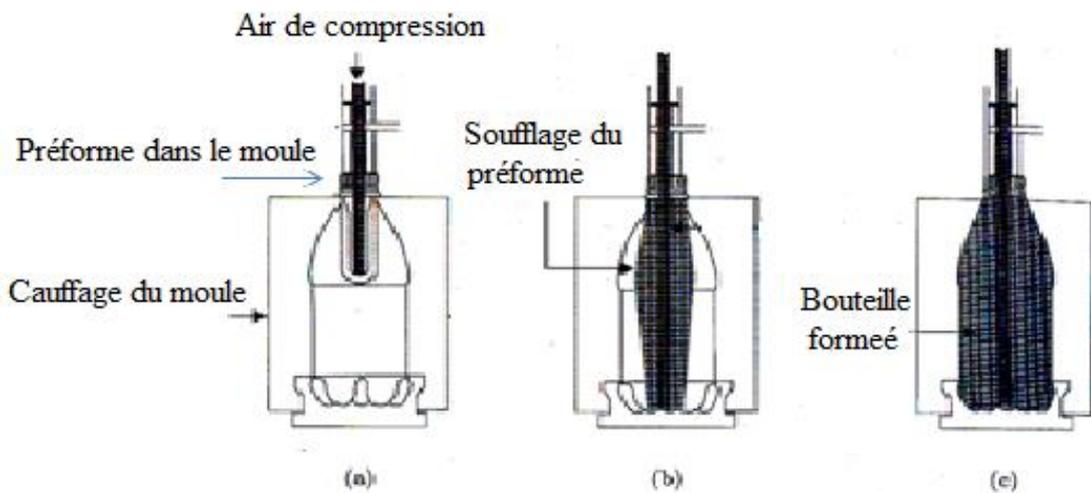


Figure I.15 : Mise en œuvre des bouteilles en PET par soufflage à chaud des préformes [3]

Ainsi, il est possible d'obtenir un matériau transparent car peu cristallin mais résistant chimiquement puisque les chaînes orientées ont un comportement barrière équivalent à celui d'un matériau très cristallin. Le schéma donné dans la figure I.16 présente le thermogramme obtenu par DSC effectuée sur un PET non étiré et étiré.

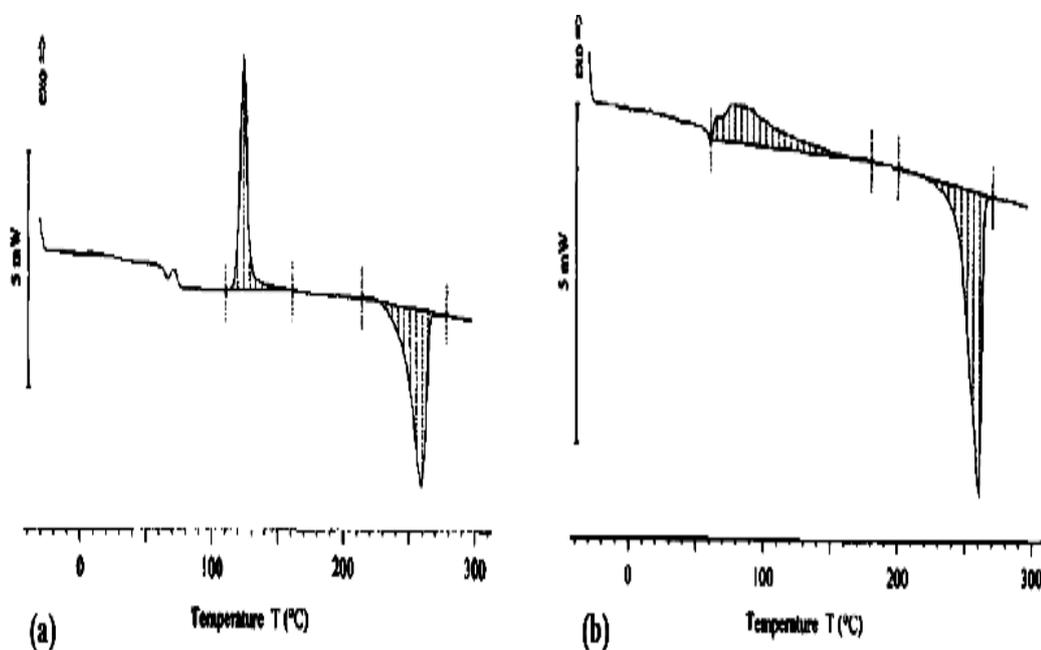


Figure I.16 : Courbes DSC d'un PET semi-cristallin non étiré (a) et étiré (b) [24]

D'après la figure I.16, le pic de recristallisation du PET orienté est très large comparé à celui du PET non-étiré. La cristallisation du PET étiré est ainsi facilitée par l'orientation et l'organisation des chaînes au sein du matériau. Cela confirme bien une organisation des chaînes au cours de l'étirage proche de l'état cristallin, permettant d'allier transparence et bonnes propriétés barrières [24].

I.8. Recyclage du PET

La valorisation des matières plastiques est devenue un enjeu à la fois écologique et économique. En effet, 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. Aussi, du point de vue industriel, le gisement des emballages ménagers mondial représente des millions de tonnes dont la partie majeure sont des bouteilles de plastiques à recycler [5].

Ainsi, aujourd'hui, 90% des eaux minérales, eaux de source et boissons carbonatées sont conditionnées dans ce matériau [25]. Selon une étude du journal *The Guardian*, plus de 480 milliards de bouteilles en plastique ont été vendues en 2016 à travers le monde, un chiffre en hausse par rapport à 10 ans plus tôt, quand environ 300 milliards ont été écoulés. Ce nombre

va aller en augmentant encore de 20 % d'ici à 2021 pour s'élever à près de 600 milliards, selon les estimations les plus récentes du rapport sur les tendances mondiales de l'emballage d'*Euromonitor International*. Un phénomène hors de contrôle qui, pour certains, pourrait être aussi grave que le réchauffement climatique. En effet, à ce rythme, la consommation annuelle de bouteilles en plastique risque de dépasser largement les efforts de recyclage et de compromettre les océans, les côtes et d'autres milieux [26].

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 [3].

Le PET, grâce à son comportement technologique et à son importance quantitative sur le marché, est un bon candidat au recyclage. Le PET est classé dans le numéro 1 dans le guide de recyclage des plastiques comme le montre la figure I.17.



Figure I.17 : Codes d'identification des produits plastiques recyclables [27]

Actuellement le débouché principal du PET recyclé (PETr) 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) [5].

I.8.1. Les différents modes de recyclage ou valorisation

La valorisation des plastiques est accessible par trois méthodes bien distinctes. La valorisation énergétique conduit à la destruction totale du matériau, alors que la valorisation matière est caractérisée par deux méthodes, notamment le recyclage chimique qui conduit à la

production de monomères par dégradation du polymère recyclé et le recyclage mécanique qui consiste à produire de nouveaux matériaux à base de PET recyclé (figure I.18).

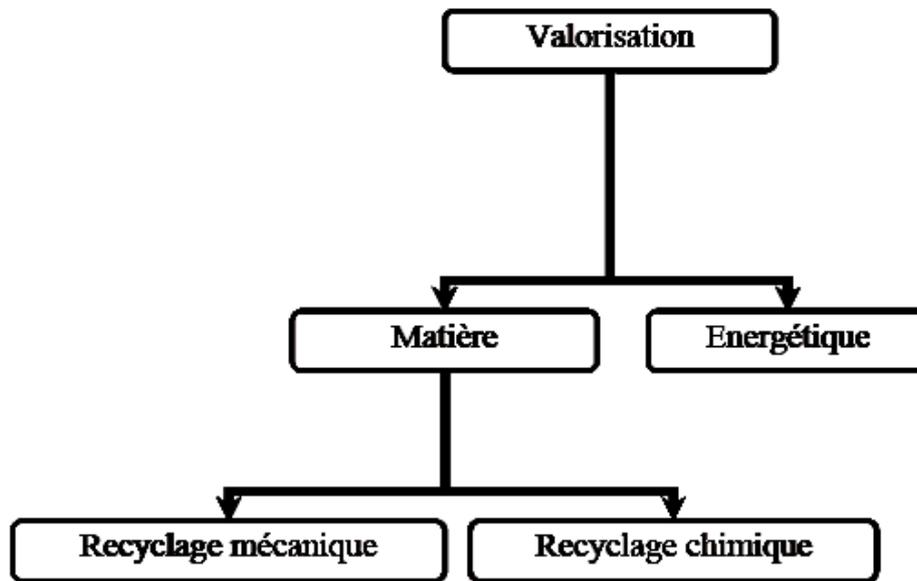


Figure I.18 : Schéma du principe de la valorisation des matières plastiques [3]

I.8.2. Valorisation énergétique

La valorisation énergétique, qui se déroule dans une unité d'incinération, consiste à utiliser les déchets des matières plastiques souillés ou non triés et qui ne sont donc pas réutilisables comme combustibles et à récupérer ainsi l'énergie dégagée. La combustion complète du PET (800-1000°C) a pour effet de produire de l'oxygène, de l'eau et du dioxyde de carbone. Compte tenu du pouvoir calorifique élevé des polymères, le recyclage énergétique est très efficace. A titre d'exemple, le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du PET est de 33 MJ/kg alors que celui du charbon est de 29 MJ/kg. Le dispositif classique d'un incinérateur se compose :

- d'une fosse de stockage,
- d'un four,
- d'un système de refroidissement des gaz de combustion,
- d'équipement de traitement des fumées et des mâchefers,
- d'une cheminée.

Mais ce procédé est vivement critiqué car il contribue à l'effet de serre par émission de dioxyde de carbone. De plus, les résidus solides (mâchefers) et les cendres formées lors de la

combustion doivent être traités et soigneusement stockés, les autorités européennes préférant investir dans les valorisations chimiques et mécaniques [5, 25].

I.8.3. Valorisation matière

I.8.3.1. Recyclage chimique

Cette méthode consiste à dépolymériser le PET afin de récupérer ses monomères qui sont principalement l'acide téréphtalique, le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol. La méthode permet aussi d'obtenir des oligomères par une dépolymérisation partielle ou complète du polymère. En effet, la dépolymérisation du PET est possible grâce à la réversibilité de la transestérification dont l'équilibre est déplacé dans le sens de la dépolymérisation en excès de produit de la réaction. Le recyclage chimique du PET peut se faire suivant plusieurs procédés, notamment l'hydrolyse, la méthanolyse et la glycolyse.

a/ Hydrolyse

L'hydrolyse est un procédé de valorisation qui permet d'obtenir principalement de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol. Ces hydrolyses s'effectuent en présence de vapeur d'eau et de catalyseurs mais également en milieux basiques ou acides forts, nécessitant des températures et pressions élevées, suivies de purifications successives pour obtenir un produit final satisfaisant.

b/ Méthanolyse

Ce procédé provoque la dépolymérisation du PET par réaction de méthanol gazeux sur les chaînes macromoléculaires en présence d'un catalyseur à 185°C. Une fois les purifications effectuées, il est possible de récupérer le DMT et l'EG. Cette méthode possède l'avantage de ne pas être sensible à la présence d'impuretés.

c/ Glycolyse

La glycolyse consiste à alcooliser le PET par un polyol de faible masse molaire (comme l'éthylène ou propylène glycol). Cette réaction s'effectue à des températures comprises entre 180 et 280°C en présence de catalyseur de transestérification et d'un excès de polyol. Cette réaction permet d'obtenir des oligomères de l'acide téréphtalique [4, 28-34].

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.

L'inconvénient majeur de ce mode de valorisation est son coût élevé qui en fait une méthode peu utilisée [3, 5].

I.8.3.2. Recyclage mécanique

Le recyclage des plastiques par voie fondue, a pour but d'utiliser les matières plastiques usagées dans la production d'un nouvel objet est une méthode simple, peu dommageable pour l'environnement et demandant peu d'investissements par rapport au recyclage chimique. Le processus consiste à identifier les différentes sources de déchets du plastique à recycler, à les collecter, les trier, les broyer, puis à les régénérer. La séparation est nécessaire à l'obtention de lots de matière purifiés. Le plastique peut être ensuite transformé en produits finis [5, 35]. Dans le cas des bouteilles en PET, les différentes étapes sont schématisées sur la figure I.19.



Figure I.19 : Etapes de recyclage des bouteilles en PET [36]

La présence d'eau et de contaminants dans le matériau pendant la mise en œuvre est le problème majeur du recyclage mécanique du PET, qui comme nous l'avant décrit auparavant, conduit ou catalyse les réactions de dégradation (dégradation hydrolytique) responsables de la diminution de la masse molaire de la matière 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.2) [3, 5, 37].

Tableau I.2: Propriétés mécaniques d'échantillons de PET vierge et recyclé obtenues par injection [38, 39]

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	27 - 17
Résistance à l'impact (J/m, ASTM D256)	90-12	20 - 15

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 il perd ainsi progressivement ses propriétés [3].

I.9. Résolution des problèmes liés au recyclage mécanique

I.9.1. Présence de certains contaminants

La mise en œuvre du PET recyclé se fait essentiellement par extrusion, et nécessite la prise en compte de nombreux paramètres dont la qualité du recyclage liée à la présence de certains contaminants (PVC, PE, eau, etc.). L'influence de la présence de PVC dans le PET recyclé au cours de sa mise en œuvre a été très largement étudiée, notamment par Giannatto et col. [40] qui ont observé une diminution de la viscosité du PET recyclé en présence de PVC avec l'augmentation du temps de résidence dans l'extrudeuse bi-vis (figure I.20).

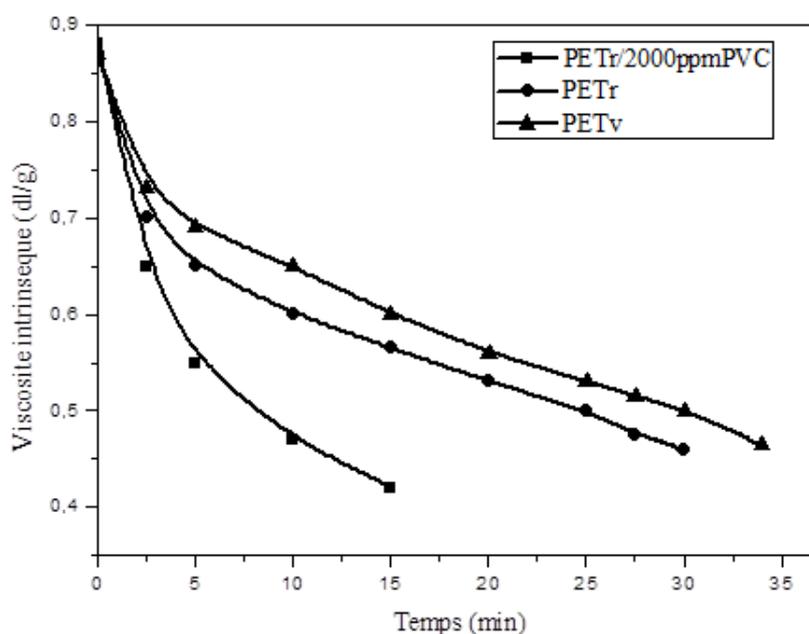


Figure I.20 : Variations de la viscosité intrinsèque du PET en fonction de teneur en PVC et du temps de résidence dans l'extrudeuse [40]

La présence de PVC dans le PET recyclé a pour effet d'accélérer sa dégradation thermique comme le montre la (figure I.21). Ainsi, avec l'augmentation de la concentration en acide carboxylique et le temps d'extrusion, le PVC forme de l'acide chlorhydrique (HCl) qui va catalyser l'hydrolyse des fonctions esters du polymère.

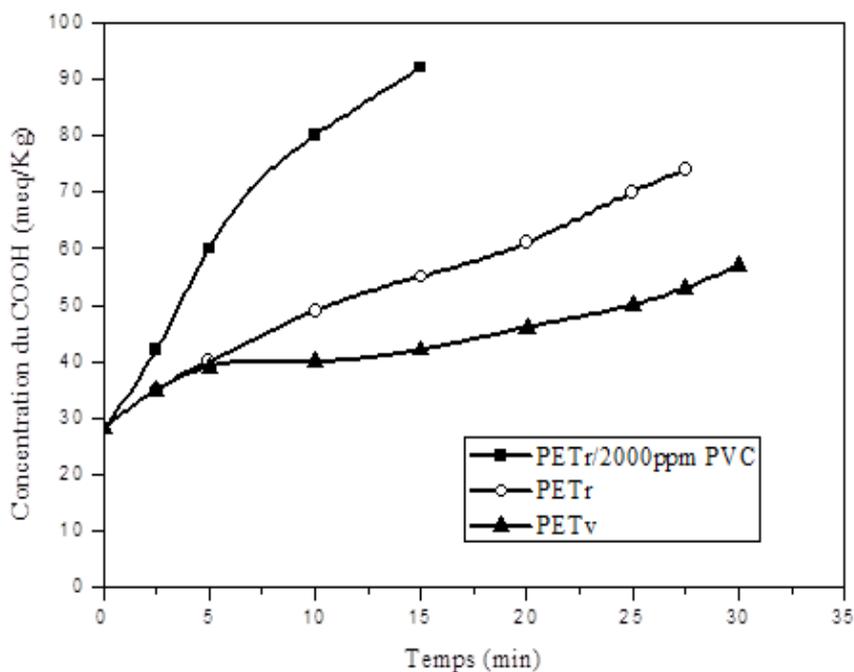


Figure I.21 : Variations de la concentration des groupements carboxyles en fonction de teneur en PVC et du temps de résidence dans l'extrudeuse [3]

La géométrie de l'extrudeuse est également un élément important dans la limitation et la compréhension des phénomènes de dégradation du PET ; la mise en œuvre du PET en milieu faiblement oxydant a pour effet d'augmenter sa viscosité, alors qu'un milieu fortement oxygéné favorise sa dégradation par scission de chaînes (figure I.22). Paci et col. [41] supposent que l'augmentation de la viscosité en milieu neutre est simplement due à la polycondensation des fins de chaînes acide et alcool, parce qu'ils n'ont observé aucune fraction insoluble dans le polymère. Or, Assadi et col. [42] défendent un point de vue tout à fait différent qui se résume au fait que l'augmentation de viscosité est due à la présence d'une infime quantité d'oxygène dans l'extrudeuse qui va permettre la formation d'hydroperoxydes contribuant au pontage des chaînes, et ce jusqu'au blocage de l'extrudeuse si le matériau est fortement dégradé. Mais, ces auteurs ne négligent pas pour autant la polycondensation du PET recyclé au cours de sa mise en œuvre.

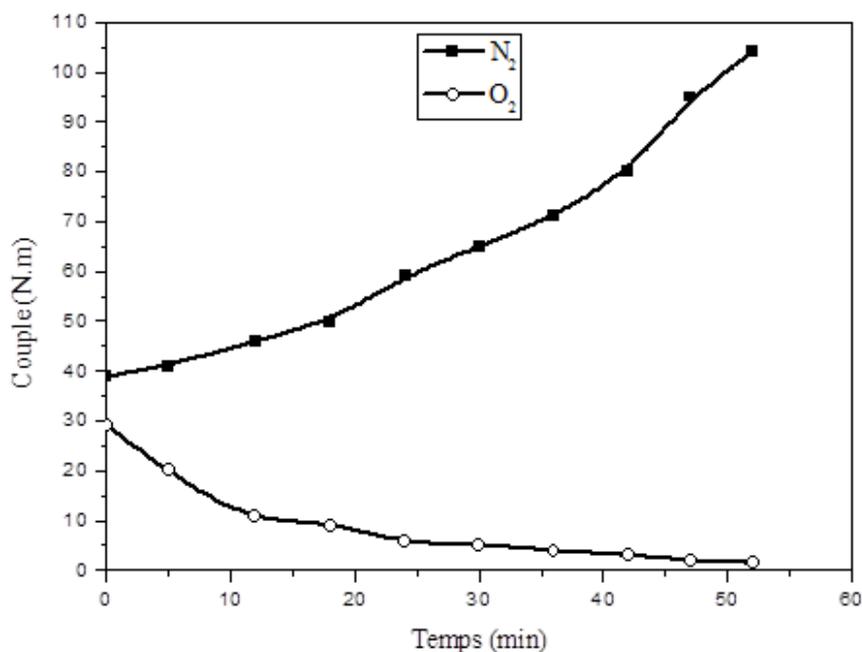


Figure I.22 : Evolution du couple de malaxage en fonction du temps de PET recyclé sous atmosphère oxydante et neutre à 280°C [42]

I.9.2. Effet de la cristallisation sur la viscosité

I.9.2.1. Le recuit

Allen et col. [43] ont étudié l'influence du recuit, c'est-à-dire une montée en température de l'échantillon au-dessus de sa température de transition vitreuse et sans fusion, sur la dégradation de films de PET amorphes. La présence d'eau a produit un effet de plastification permettant une plus grande mobilité moléculaire. Aussi, une augmentation importante de la cristallinité a pu être observée dès les premières coupures de chaînes, au début du processus de dégradation. Aussi, l'effet de la cristallisation sur la viscosité a été étudié par Gouisse et col. [9] qui ont constaté que la cristallisation des paillettes de PET recyclé améliorait, d'une manière significative, la viscosité qui a révélé une augmentation de 55% (figure I.23). Ce résultat a été expliqué par le fait que comparé au PET recyclé-cristallisé (rPETc), l'humidité résiduelle induit une dégradation hydrolytique plus importante dans le cas du polymère non cristallisé. En effet, le polymère cristallisé est plus compact et pour cette raison il contient moins d'humidité qui a été chassée du cœur des paillettes lors de la formation des cristaux. En conséquence, il a été conclu qu'un simple séchage est suffisant pour exclure une grande partie d'humidité de la surface et de l'intérieur de l'échantillon ce qui est favorable d'une nette amélioration de sa résistance à l'hydrolyse.

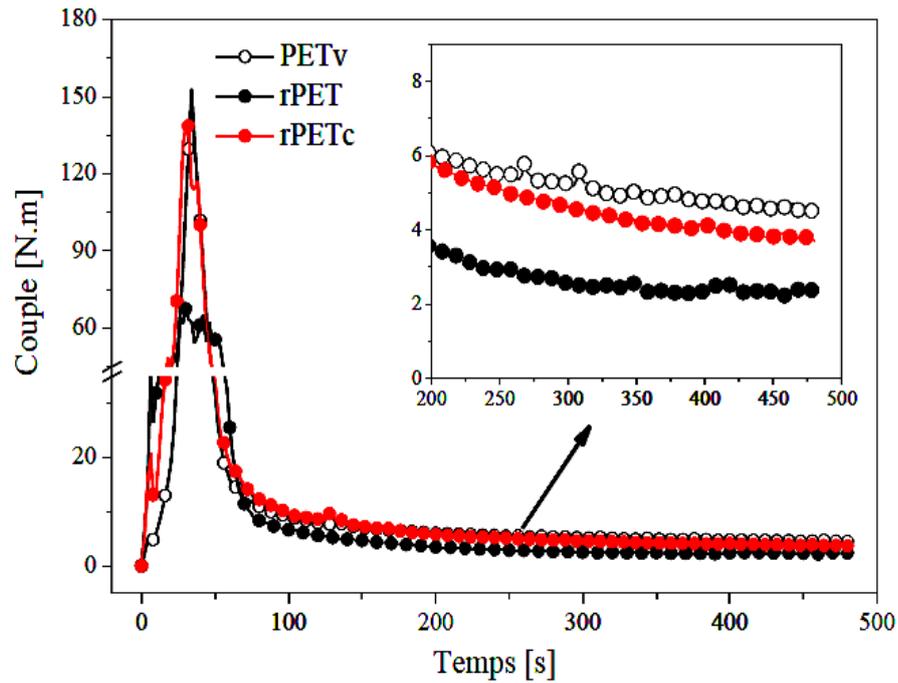


Figure I.23 : Effet de la cristallisation sur la viscosité des PET vierge, recyclé et recyclé-cristallisé [4]

I.10. Applications 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.24.

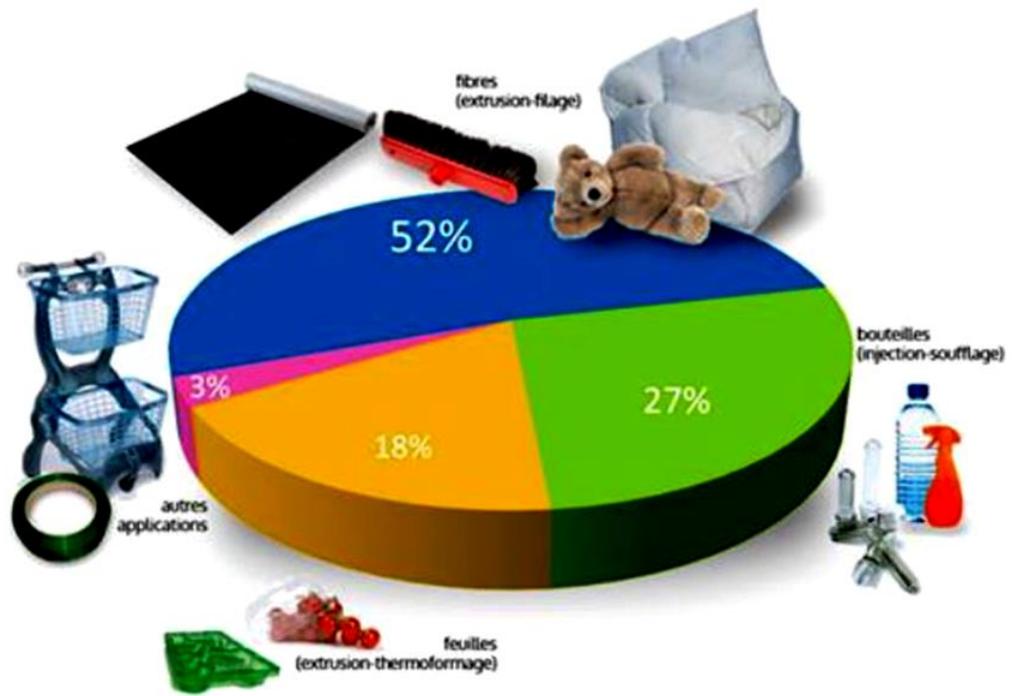


Figure I.24 : Domaines d'application du PET [44]

Références bibliographiques

- [1] D. Bouguedad, influence du vieillissement thermique sur les propriétés de l'éthylène propylène diène monomère (EPDM), thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri, Tizi-ouzou, Algérie, 132p (2010).
- [2] C. Dutriez, Corrélations entre les propriétés diélectriques et mécaniques des Polymères; influence de la température .thèse de doctorat, Ecole doctorale des Matériaux de Lyon-France, 166p (2004).
- [3] K. L. Nait-Ali, Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation, thèse de doctorat, université Montpellier II, France, 221p (2008).
- [4] J. Scheirs et T. E. Long, Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters , John Wiley & Sons Ltd, England, 763p (2003).
- [5] L. Gouissem, Etude de l'effet des paramètres de transformation et des extenseurs de chaînes sur les propriétés du poly (éthylène téréphtalate) (PET) recyclé, thèse de doctorat université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, 145p (2015).
- [6] E Déloye, Effet de l'architecture de chaine sur le comportement en injection soufflage de copolyesters PET- etude experimentale-, thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, France, 148p (2006).
- [7] P.Y. Pennarun, Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et valorisation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles, thèse de doctorat, Université de Reims Champagne-Ardenne-France, 281p (2001),
- [8] O. Zaki, Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène, thèse de doctorat, université Paris-Est, France, 192p (2008).
- [9] F. Awaja et D. Pavel, Statistical models for optimization of properties of bottles produced using blends of reactive extruded recycled PET and virgin PET, European Polymer Journal, Vol. 41, 2097 (2005).
- [10] L. Gouissem et col. The evolution of properties of recycled poly(ethylene terephthalate) as function of chain extenders, the extrusion cycle and heat treatment, Journal of Polymer Science, Series A, Vol. 56, 855 (2014).

- [11] F. J. Medellin-Rodriguez et col. Application of secondary nucleation theory to semi-rigid macromolecules: PEEK, PET, and PEN. *Journal of Macromolecules*, Vol. 28, 7755 (1995).
- [12] P. supaphol et N. Apiwanthakom, Non-isothermal cold-crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate), *Journal of Polymer science*, Vol. 42, 4163 (2004).
- [13] F. Zouai, Préparation et fabrication de nouveaux types de fibres et filaments polymères/Argile non traitée par la méthode RXR réversible crosslinking réaction et la technique extrusion réactive, thèse de doctorat, université Ferhat Abbas Setif 1, Algérie , 167p (2015).
- [14] L. Ladouce et col. Non-linear creep behavior of PET, *Journal of Materials Science*, Vol. 29, 5406 (1994).
- [15] P. Dumazet, Cristallisation et comportement rhéologique d'un composite PET/fibres de verres, Thèse de Doctorat, université Lyon I, France, 230p (1991).
- [16] R.S. Moore et col. Fourier transform infrared characterization of conformational changes in amorphous poly (ethylene terephthalate) during volume recovery, *journal of Polymer Engineering and Science*, Vol. 21, 906 (1981).
- [17] I. C. Mcneill et M. Bounekhel, polymer degradation and stability thermal Degradation studies of terephthalate polyesters: 1 poly (alkylene terephthalates), *Journal of Polymer Degradation and Stability*, Vol. 34, 204 (1991).
- [18] B. Saha et A.K. Ghoshal, Thermal degradation kinetics of poly(ethylene terephthalate) from waste soft drinks bottles, *Chemical Engineering Journal*, Vol.111, 43 (2005).
- [19] J. D. Cooney et col. Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate): A kinetic analysis of thermogravimetric data, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 28, 2902 (1983).
- [20] S. A. Jabarin et E. A. Lofgren, Thermal stability of polyethylene terephthalate, *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol. 24, 13 (1984).
- [21] A. Launay et col. Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate).A steric exclusion chromatography study, *Journal of Polymer Degradation and Stability*, Vol. 63, 389 (1999).

- [22] E. Pirzadeh et col. Hydrolytic and thermal degradation of PET Fibers and PET granule: the effects of crystallization, temperature, and humidity, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 106, 1549 (2007).
- [23] A. Launay et col. Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate): a kinetic study, *Journal of Polymer Degradation and Stability*, Vol. 46, 319 (1994).
- [24] U. Goschel, Thermally stimulated structural changes in highly oriented glassy poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer*, Vol. 38, 4049 (1996).
- [25] V. Chaffraix, Etude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ses mélanges non-compatibilisés avec le polyéthylène haute densité application au recyclage, thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, France, 217p (2002).
- [26] <https://www.consoglobe.com/un-million-de-bouteilles-en-plastique-chaque-minute-cg>, consulté le 18/10/2018.
- [27] <http://slimpower.info/recycling-symbols-australia>, consulté le 20/10/2018.
- [28] A. Hellati, Etude des propriétés rhéologiques, mécaniques, thermiques et spectrales des mélanges PET/iPP/ SEBS-g-AM renforcés par la montmorillonite, thèse de doctorat, Université Fehat Abbas Sétif, 154p (2011).
- [29] M.S. Farahat et col. Modified unsaturated Polyester resins synthesized from poly(ethylene terephthalate) waste, 1. Synthesis and Curing characteristics, *Journal of Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 283, 1 (2000).
- [30] A. S. Goje et S. Mishra, chemical kinetics, simulation, and thermodynamics of glycolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste with catalyst optimization for recycling of value added monomeric products», *Journal of Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 288, 326 (2003).
- [31] M. Shibata et col. Depolymerization of poly(butylene terephthalate) using high temperature and high-pressure methanol, *Journal of Applied, Polymer Science*, Vol. 77, 3228 (2000).
- [32] F. Hubert, Valorisation chimique de déchets polyéthylène téréphtalate en matériaux polyuréthane pour l'isolation thermique», thèse de doctorat, Ecole Centrale de Paris, France, 193p (1996).

- [33] A. Sideris et Y. Pietrasanta, Recyclage du poly (ethylene terephthalate) par glycolyse École nationale supérieure de chimie, Montpellier, France, 3p (1996). Disponible sur : http://odel.irevues.inist.fr/dechets-sciencestechniques/docannexe/file/595/dst_1996_2_14.pdf.
- [34] J. Das et col. Alkaline hydrolysis of (Poly(ethylene terephthalate) in presence of a phase transfer catalyst, *Indian Journal of chemical technology*, Vol. 14, 177 (2007).
- [35] M. A. Silva Spinace et M. A. De Paoli, Characterization of poly(ethylene terephthalate) after multiple processing cycles, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 80, 25 (2001).
- [36] <http://www.in-terre-actif.com/trousse3/php/showtext.php?page=ref3-5-3>, consulté le 21/10/2018.
- [37] W. Guo, et col. Low Temperature solid-state extrusion of recycled poly(ethylene terephthalate) bottle scraps, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 2699 (2006).
- [38] A. J. Muller et col. The calorimetric and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) from beverage bottles, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 27, 803 (1987).
- [39] J. C. Riffin, Evaluation of PET and recycled PET as replacements for a PETG packaging tray, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, Vol. 12, 148 (1996).
- [40] G. Giannotta et col. Processing effects on poly(ethylene terephthalate) from bottle scraps, *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol. 34, 1223 (1994).
- [41] M. Paci et F.P. La Mantia, Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate), *Journal of Polymer Degradation and Stability*, Vol. 61, 420 (1998).
- [42] R. Assadi et col. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion, *Journal of Polymer*, Vol. 45, 4412 (2004).
- [43] N.S. Allen et col. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): importance of chain scission versus cristallinity, *European Polymer Journal*, Vol. 27, 1378 (1991).
- [44] Valoroplast, Le recyclage des emballages plastiques, Disponible sur : <http://www.valorplast.com>, Consulté le : 05/05/2019.

Chapitre II

Stratégies d'amélioration des propriétés mécaniques du PET

II.1. Introduction

Grace à son faible coût et sa disponibilité même à partir de produits recyclés, tels que les bouteilles, le PET recyclé est considéré comme un excellent choix pour la fabrication de pièces techniques. Cependant, sa faible vitesse de cristallisation et ces étapes de mise en œuvre à l'état fondu engendrent des dégradations inévitables qui font chuter la masse molaire de la résine et limitent alors ses applications. L'amélioration des propriétés de ce matériau par la technique de mélanges et /ou l'incorporation d'un agent modifiant sont des stratégies très adéquates qui peuvent rendre le PET compétitif avec d'autres matériaux en termes de propriétés et de prix [3].

II.2. Mélanges de polymères

II.2.1. Intérêts des mélanges de polymères

D'un point de vue industriel, le fait de réaliser un mélange a pour but d'avoir un «polymères modifiés» pour des applications spécifiques et nouvelles. L'intérêt porté depuis ces dernières années aux mélanges de polymères provient du fait qu'ils constituent un moyen peu onéreux pour réaliser de nouveaux matériaux offrant de vastes spectres de propriétés intermédiaires et parfois même supérieures à celles de leurs constituants. Aussi, mélanger des résines de commodité avec d'autres plus coûteuses va augmenter le taux d'utilisation de ces dernières. Une autre justification réside dans la nécessité de recycler les déchets industriels et ménagers pour diminuer la pollution en utilisant le recyclage et la réutilisation des matériaux plastiques [2,3].

II.2.2. Utilisations des mélanges dans l'industrie

A l'origine, l'objectif des mélanges était d'améliorer une propriété de base de la matrice, le plus souvent sa résistance aux chocs. Actuellement, de nouveaux enjeux se développent, tels que la réduction des coûts, la réponse à un cahier de charge donné avec le meilleur rapport qualité/coût, la diminution du nombre de grades à produire et des stocks ou encore l'amélioration d'une propriété (processabilité, tenue thermique, tenue mécanique ou chimique). Pour l'obtention d'une large gamme de caractéristiques et de propriétés, on agit seulement sur la composition des polymères combinés. Les mélanges de polymères peuvent

également constituer une voie intéressante pour le recyclage des polymères, en particulier les polyoléfines et le PET [1-3].

II.2.3. Voies d'élaboration des mélanges polymériques

La structure des mélanges de polymères est très étroitement dépendante de la technique utilisée. Les deux procédés les plus utilisés sont le mélange par solvatation et à l'état fondu.

II.2.3.1. Mélange des solutions de polymères

La réalisation des mélanges de polymères en solution sert à mélanger les deux polymères dans un même solvant, après, le mélange obtenu doit être récupéré à partir de la solution par précipitation ou par évaporation du solvant. Cette méthode est plus utilisable à l'échelle du laboratoire que l'échelle industrielle à cause du coût élevé des solvants organiques, et de la difficulté de les enlever complètement.

II.2.3.2. Mélange à l'état fondu

Dans cette méthode, les constituants sont mélangés à l'aide d'une extrudeuse ou d'un mélangeur, la température de transformation étant supérieure à la température de fusion des constituants pour que la dispersion soit efficace. Les forces de cisaillement engendrées par le malaxage peuvent provoquer une dégradation partielle des mélanges. Contrairement à la précédente technique, cette méthode est la plus répandue à l'échelle industrielle. Cependant, en pratique, il est très difficile d'avoir de nouveaux matériaux ayant des propriétés améliorées par un simple malaxage, du fait de certains problèmes fondamentaux et inhérents et certaines situations à l'interface qui rendent la réalisation des mélanges une opération moins favorable. Du point de vue thermodynamique, la majorité des paires de polymères sont immiscibles, ce qui exclut la génération de véritables produits homogènes [4-6].

II.2.3.3. Principe de la miscibilité

Il existe essentiellement deux catégories de mélanges : les systèmes miscibles et les systèmes immiscibles. Pour que deux polymères se dispersent l'un dans l'autre de manière homogène à une température T et une pression P constantes, il est nécessaire que la différence des enthalpies libres de Gibbs des constituants, notée ΔG_m , soit négative. Elle est définie selon la relation :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad \text{Eq. (1)}$$

ΔH_m : Enthalpie du mélange

T : Température absolue

ΔS_m : Entropie du mélange

ΔG_m doit également satisfaire une deuxième condition qui assure la miscibilité et prévient la séparation de phase après coalescence :

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right)_{T,P} > 0$$

Eq. (2)

Φ_i étant la fraction volumique du composant i dans le mélange.

Quand deux polymères de hauts poids moléculaires sont mélangés, le gain en entropie ΔS_m est négligeable et de ce fait l'énergie libre du mélange ne peut être négative que si l'enthalpie ΔH_m du mélange est négative. En d'autres termes, l'opération de malaxage doit être exothermique ce qui exige des interactions spécifiques entre les composants du mélange. Ces interactions peuvent varier des forces ioniques très fortes aux faibles interactions telles que les liaisons hydrogène, et les interactions du type ion-dipôle, dipôle-dipôle ou encore donneur-accepteur. Tous ces effets contribuent à l'obtention d'une énergie libre de mélange négative et la miscibilité du système [7, 8].

II.2.4. Compatibilité des mélanges de polymères

Le terme compatibilité est utilisé pour les mélanges homogènes ayant une ou plusieurs propriétés d'usages supérieures ou peu modifiées par rapport aux polymères de départ. Le mélange compatible peut être hétérogène à l'échelle microscopique.

II.2.4.1. Objectifs de la compatibilisation

La compatibilisation des mélanges polymériques présente les trois objectifs principaux explicités comme suit et dont le rôle est décrit par la figure II.1:

- la diminution de la tension interfaciale entre les polymères mélangés pour faciliter la dispersion,
- la stabilisation de la morphologie afin d'éviter l'évolution de celle-ci lors des étapes de mise en œuvre,
- l'augmentation de l'adhésion entre les phases à l'état solide afin de favoriser un transfert de contraintes optimal entre elles et donc améliorer les propriétés mécaniques du mélange. En fonction de la méthode de compatibilisation choisie et du type de compatibilisant utilisé, chacun des trois objectifs précédents peut être plus ou moins bien atteint [9-11].

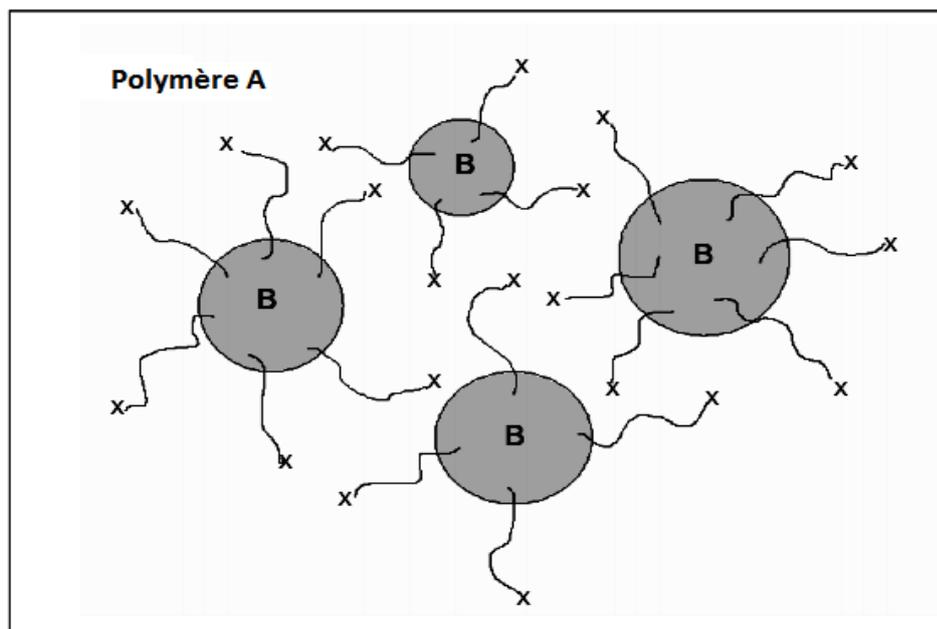


Figure II.1 : Illustration schématique de la compatibilisation réactive du mélange A/B par l'agent compatibilisant X

II.2.4.2. Méthodes de compatibilisation des mélanges

Les méthodes de compatibilisation des mélanges de polymères sont différentes et leur choix est intimement lié à la structure des matériaux combinés et à l'existence de l'équipement adéquat pour la réalisation du système désiré. La compatibilisation d'un mélange peut être entretenue par différents moyens qui peuvent être réalisés :

- en modifiant l'un ou les deux composants par des procédés tels que le greffage ou la copolymérisation pour les rendre plus compatibles,
- en effectuant une réaction chimique pour créer des liaisons entre les deux composants aux interfaces. Ces liaisons peuvent être de type greffage ou des interactions secondaires comme des liaisons hydrogènes ou des transferts de charge,
- en ajoutant un agent qui va se positionner à l'interface en créant des liaisons entre les deux phases. L'agent type est un copolymère dont une partie de la macromolécule est miscible avec une phase et l'autre avec la seconde phase du mélange. De tels agents agissent comme les agents émulsifiants qui stabilisent la dispersion de molécules immiscibles [10-13].

II.2.4.3. Morphologies des mélanges

La morphologie est la forme prise par les phases d'un mélange et/ou leur arrangement l'une par rapport à l'autre. Lorsque deux polymères immiscibles sont mélangés à l'état fondu à l'aide d'un mélangeur interne ou une extrudeuse bi-vis, la morphologie du mélange obtenu (taille, forme, distribution d'une phase dans l'autre) dépendra fortement de l'histoire

mécanique qu'il a subi pendant la mise en œuvre (température, pression, nature d'écoulement, ...), et aussi les paramètres du mélange lui-même (viscosité et la tension interfaciale). Les morphologies prises par un système de deux polymères peuvent être divisées en trois classes, comme le montre la figure II.2 :

- **La morphologie à phase dispersée** : la phase dispersée peut adopter une forme quelconque (nodule, fibrille, ... etc.). Ainsi, dans le mélange binaire polystyrène (PS)/polybutadiène (PB), la phase PB se met sous forme de petits nodules qui forment la phase dispersée, alors que la phase PS constitue la phase continue ou la matrice.

- **La morphologie à phases stratifiée ou lamellaire** : les deux constituants s'interpénètrent dans deux dimensions. Dans le système réalisé à partir de PET et de poly(alcool vinylique) (PVA), le mélange obtenu se sépare sous forme de couches.

- **La morphologie co-continue** : les phases sont simultanément continues et forment un réseau de type éponge.

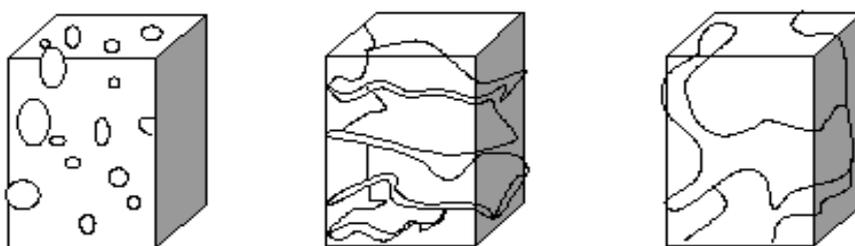


Figure II.2 : Types des morphologies possibles dans les mélanges polymériques [4]

II.2.5. Mélanges à base de PET

Le PET possède au bout de chaîne des groupements hydroxyles et carboxyles; La compatibilisation in-situ ou réactive est une approche efficace pour développer des mélanges thermoplastiques à partir de ces matériaux. Parfois, les agents réactif, tels que l'époxyde, l'anhydride maléique, le glycidyle méthacrylate, etc. sont utilisés pour compatibiliser les mélanges thermoplastiques à base de PET [14]. Plusieurs travaux ont été effectués sur les mélanges à base de PET. Guessoum [9] a étudié l'effet de la réaction de transesterification sur les propriétés du mélange polyéthylène téréphtalate/Polycarbonate (PET/PC). Parallèlement, Hellati [15], Bruggen [16] ont effectué des études sur le mélange polyéthylène téréphtalate/Polypropylène (PET/PP) non compatibilisé et compatibilisé avec le SEBS-g-AM. D'autres travaux ont été également effectués par Mbarek [17], Pluta [18],

Navarro [19], Cazan [20] sur les mélanges à base de PET et de PEHD avec et sans agent de compatibilisant

II.3. Agents modificateurs de choc du PET

Les modificateurs des propriétés mécaniques du PET sont généralement des composés élastomères qui augmentent la résistance aux chocs et la déformation à la rupture tout en diminuant le module. Une manière efficace pour augmenter la résistance aux chocs et d'induire la transition fragile/ductile du mode de fracture consiste en la dispersion d'une phase en caoutchouc dans la matrice en PET. Le rôle principal des particules en caoutchouc est d'induire un mécanisme global de déformation plutôt qu'un phénomène localisé, en augmentant de ce fait fortement la quantité d'énergie dispersée lors de la fracture. L'efficacité de la modification en caoutchouc est fortement dépendante des paramètres qui suivent :

- Le type de caoutchouc et de compatibilisant ;
- La concentration en caoutchouc ;
- La dimension des particules en caoutchouc ;
- La distance inter-particules [14, 21].

II.3.1. Modification réactive de la résistance à l'impact du PET

Afin d'obtenir une phase dispersée de taille fine dans la matrice PET, la compatibilisation réactive s'est avérée être une alternative très convenable. Elle consiste à générer in-situ un copolymère à bloc, ou greffé des composés fonctionnalisés à l'interface entre les phases par réaction chimique. La compatibilisation réactive constitue ainsi une intégration de la chimie fine des polymères et des principes de la transformation de ces matériaux. De manière générale, les conditions du mélange réactif exigent que:

- Le malaxage soit suffisamment dispersif et distributif afin d'assurer le renouvellement continu de l'interface,
- Les fonctions réactives soient présentes afin de réagir le long de l'interphase,
- Le taux d'avancement de la réaction soit satisfaisant pour produire la quantité suffisante de copolymère pendant la durée de la transformation du mélange qui est relativement courte.

La compatibilisation réactive conduit à la formation de copolymères greffé ou à bloc. Les réactions chimiques produisent des liaisons covalentes et moins fréquemment des liaisons ioniques. Cette technologie très puissante permet non seulement de développer de nouveaux mélanges mais, aussi de gérer des mélanges déjà connus avec de nouvelles gammes de propriétés et ce par des méthodes différentes [9, 22-26].

II.3.1.1. Architecture des compatibilisants formés

Il est possible de former des compatibilisants d'architecture très variée. La structure du copolymère compatibilisant qui se forme dépend du type de réaction mise en jeu et de la position des fonctions réactives sur les macromolécules impliquées dans la compatibilisation. Les différents types de réactions et de structures obtenues sont résumés sur le tableau II.1.

Tableau II.1 : Types de réactions et structures des copolymères formés [24]

Type de réaction	Structure du copolymère obtenu
Coupure et recombinaison de chaînes	Copolymère à bloc, séquencés ou greffés
Réaction d'un groupement terminal du polymère A sur un groupement terminal du polymère B	Copolymère à bloc
Réaction d'un groupement terminal du polymère A sur un groupement pendant du polymère B	Copolymère greffé
Réticulation covalente	Copolymère greffé ou réseau
Liaison ionique	Structure greffée ou réticulée

II.3.1.2. Effet de la structure des chaînes macromoléculaires réactives

La structure des chaînes macromoléculaires réactives est importante. En effet, après réaction à l'interface, il faut que les interactions entre ces chaînes et celles qui constituent chacune des phases soient suffisantes pour qu'une interphase forte puisse se former. Les branches du copolymère doivent pouvoir s'enchevêtrer dans chacune des phases pour que la compatibilisation soit efficace. De plus, il ne faut pas qu'elles puissent être arrachées de l'interface [2, 24].

II.3.1.3. Les modificateurs de chocs réactifs du PET

Les modificateurs de chocs réactifs les plus utilisés pour le PET sont généralement des composés élastomères greffés par des fonctions réactives capables à réagir avec les groupements hydroxyles du PET. Le tableau II.2 qui suit représente quelques types de ces modificateurs [21].

Tableau II.2 : Modificateurs d'impact réactifs pour le PET [21]

Nom	Nom commercial	Fabricant
Terpolymère éthylène-éthyl acrylate-glycidyl méthacrylate (E-EA-GMA) (67:25:8)	Lotader AX8900	Atofina
Terpolymère éthylène-éthyl acrylate-glycidyl méthacrylate (E-EA-GMA) (68:24:8)	Lotader 8860	Atofina
Terpolymère éthylène-butyl acrylate-glycidyl méthacrylate (E-BA-GMA) (63:31:6)	Lotader 8840 Elvaloy PTW	DuPont
copolymère éthylène-vinyl acétate fonctionnalisé par l'anhydride maléique (EVA-MA)	Exxelor VA1803	Exxon
Terpolymère styrène-éthylène/butylène-styrène, fonctionnalisé par l'anhydride maléique (SEBS-MA)	Tuftec M1943 Kraton G1652 Kraton FG1921X	Asahi Kasei Kraton

Le terpolymère éthylène-éthyl acrylate-glycidyl méthacrylate (E-EA-GMA) appelé aussi Lotader AX8900, est considéré comme étant le meilleur modificateur réactif des propriétés mécaniques du PET. La réaction de renforcement permettant la synthèse in-situ du copolymère à l'interface est simplifiée par le schéma donné en figure II.3 suivant :

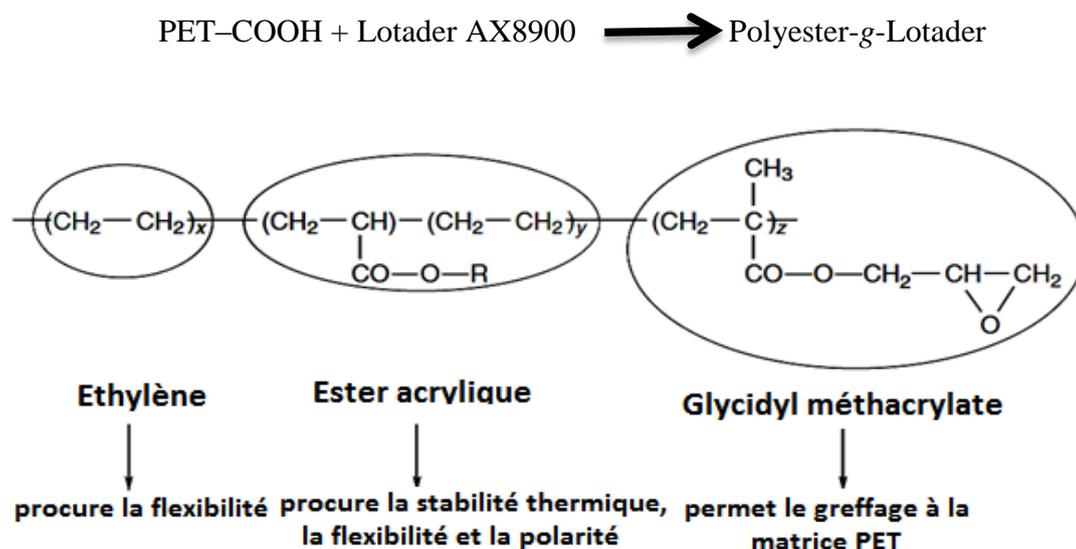


Figure II.3 : Structure chimique du PET greffé par Lotader AX8900 [21]

La réaction entre le groupement fonctionnel du Lotader AX8900 (glycidyl méthacrylate (GMA)) et le groupement hydroxyle du PET conduit à la formation d'un copolymère greffé ou à bloc comme il est représenté par la figure II.4.

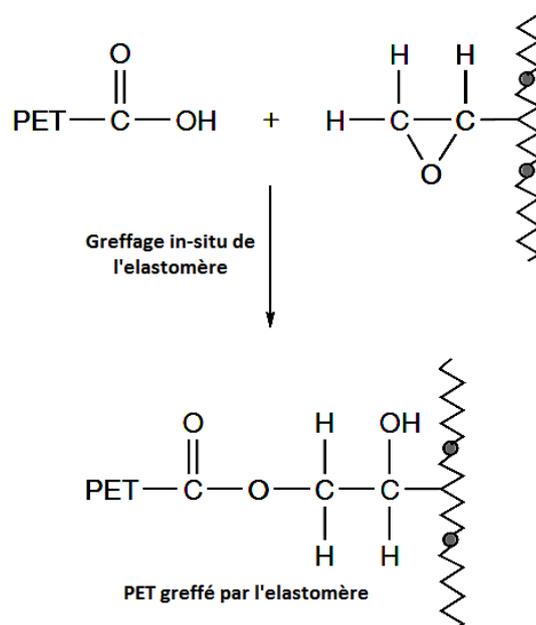


Figure II.4 : Réaction de greffage de l'élastomère réactif sur la chaîne de PET par la réaction entre l'hydroxyle et le groupement glycidyl méthacrylate [21]

II.3.2. Modification non réactive

Cette voie de compatibilisation consiste à l'incorporation d'un copolymère à blocs ou greffé, pendant le malaxage de deux polymères à l'état fondu. Ce copolymère doit comporter des segments capables d'entretenir des interactions avec les chaînes des polymères du mélange telles que les liaisons hydrogène ou encore les interactions du type dipôle-dipôle, ion-dipôle. Cependant, pour des chaînes de copolymères très longues, l'efficacité de cette compatibilisation peut être limitée par la diffusion difficile et lente du copolymère vers l'interface [10, 11, 13, 27].

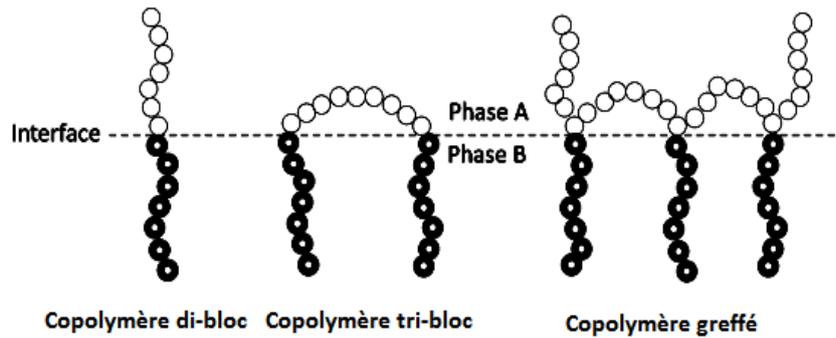


Figure II.5 : Représentation schématique de copolymères à l'interface d'un mélange polymérique hétérogène [11]

Le copolymère doit être synthétisé de façon à :

- Maximiser la miscibilité de ses segments avec les constituants du mélange,
- Minimiser son poids moléculaire de façon à avoir une valeur juste suffisante pour permettre de créer des interactions,
- Incorporer une quantité suffisante pour compatibiliser le système et réduire au maximum la possibilité de formation de micelles.

En effet, ce type de compatibilisation est susceptible de changer les propriétés interfaciales et rhéologiques mais, peut présenter un inconvénient majeur, notamment la formation de micelles. La génération de micelles de l'agent compatibilisant dans une matrice réduit son efficacité comme modificateur interfaciale et augmente la viscosité du système, rendant ainsi difficile sa transformation. Le taux de compatibilisant exigé pour la saturation de l'interface est fonction d'un nombre important de variables telles que :

- le temps et l'équipement de malaxage,
- l'affinité de l'agent compatibilisant pour la phase dispersée,
- la dimension de ses particules et leur orientation le long de l'interface,
- sa capacité à pouvoir stabiliser la phase dispersée contre la floculation et la coalescence.

Il en ressort donc que lors de la synthèse d'un copolymère, les différentes conditions citées ci-dessus doivent être rigoureusement prises en ligne de considération [10, 11].

II.4. Relation morphologie/propriétés mécaniques

La microstructure reflète directement les propriétés mécaniques du produit final. L'espacement et la taille des particules influent de manière significative sur la fracture et le mécanisme de résistance des mélanges de polymères en traction et sous l'impact. Une étude antérieure entreprise par Wu et col. [28] a permis de définir une distance inter-particulaire

critique (IPD) pour un système formé de nylon-6 et d'un élastomère en utilisant la relation suivante:

$$IPD = d \left[\left(\frac{\pi}{6\phi_r} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad \text{Eq. (3)}$$

Où d et ϕ_r sont le diamètre moyen des particules et la fraction volumique de l'élastomère, respectivement. Les résultats trouvés ont mis l'accent sur le fait qu'au-delà d'une distance inter-particulaire critique IPD, les propriétés d'impact s'effondrent. Pour une distance inférieure à IPD, la résistance à l'impact de la matrice devient excellente grâce aux chevauchements des champs de contraintes de seuil. En ce qui concerne le diamètre des particules de l'élastomère, les propriétés mécaniques augmentent lorsque ce dernier diminue [29].

Tableau II.3 : Effets du type du modificateur, de la taille des particules et la distance inter-particulaire sur les propriétés en traction et au choc du PET [21]

Propriétés	Modificateur non réactif ^(a)	Modificateur non réactif ^(a)	Modificateur réactif ^(b)	Modificateur réactif ^(b)
Concentration (% masse)	10	20	10	20
Taille des particules (µm)	0,45	0,53	0,16	0,13
IPD (µm)	0,25	0,14	0,09	0,03
Résistance aux chocs izod (J/m ²)	35	45	118	659
Déformation à la rupture (%)	8	7	16	65

a/ modificateur non réactif (copolymère éthylène-méthacrylate).

b/ modificateur réactive (terpolymère éthylène-méthylène acrylate glycidyle méthacrylate).

Références bibliographiques

- [1] U. Sundararajs et C. W. Macosko, Drop breakup and coalescence in polymer blends: the effects of concentration and compatibilization, *Journal of Macromolecules*, Vol. 28, 2657 (1996).
- [2] A. Colbeaux, Compatibilisation de mélanges polypropylène/polyéthylène par extrusion réactive, thèse de doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 351p (2001).
- [3] F. S. Bates, Polymer-Polymer phase behavior, *Journal of Science*, Vol. 251, 905 (1991).
- [4] S. Boufassa, Nanocomposites à base de système polymères / Renfort de structure lamellaire : Conséquences des interactions sur la morphologie et les propriétés physico-chimiques des matériaux, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif-1, Algérie, 194p (2015).
- [5] J. S. Higgins et D. J. Walsh, Interactions in polymer blends-relationship between thermodynamic and scattering measurements, *Journal of polymer engineering and science*, Vol. 24, 520 (1984).
- [6] N. Mnif, Elaboration et caractérisation de mélanges complexes à base de polypropylène en vue de son éco-conception et de son recyclage dans les véhicules hors d'usage, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, 193p (2008).
- [7] L. A. Utracki, History of Commercial polymer alloys and blends (from a perspective of the patent literature), *Journal of Polymer Engineering and Science*, Vol. 35, 8 (1995).
- [8] J. E. Mark, *Physical properties of polymers Handbook*, 2^{ème} Edition, Springer Science Business Media, LLC (2007).
- [9] M. Guessoum, Contribution à l'étude des effets des réactions de transesterification en présence d'un titanate sur les propriétés du système PC/PET, thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif, 202p (2007).
- [10] L. A. Utracki et C. A. Wilkie, *Polymer Blends Handbook*, 2^{ème} edition, Dordrecht 2014.

- [11] J. B. Zeng et col. Compatibilization strategies in poly(lactic acid)-based blends, *Journal of Royal Society of Chemistry*, Vol. 53, 2565 (2015).
- [12] V. Chaffraix, Etude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ses mélanges non-compatibilisés avec le polyéthylène haute densité application au recyclage, thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, France, 217p (2002).
- [13] C. Koning, Strategies for compatibilization of polymer blends, *Progress in Polymer Science*, Vol. 23, 757 (1998),
- [14] A. Khamwicht, Toughening of polyester-based polymers via reactive compatibilization, thèse de doctorat, Université de Texax, Austin, 220p (2006).
- [15] A. Hellati, Etude des propriétés rhéologiques, mécaniques, thermiques et spectrales des mélanges PET/iPP/ SEBS-g-AM renforcés par la montmorillonite, thèse de doctorat, Université Fehat Abbas Sétif, 154p (2011).
- [16] E. P. A. van Bruggen et col. Influence of processing parameters and composition on the effective compatibilization of polypropylene–poly(ethylene terephthalate) blends, *International Polymer Processing*, Vol. 2, 187 (2016).
- [17] S. Mbarek, et col. Effect of the viscosity ratio on the morphology and properties of PET/HDPE blends with and without compatibilization, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 117, 1694 (2010).
- [18] M. Pluta et col. Phase structure and viscoelastic properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, 1436 (2001).
- [19] R. Navarro et col. The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate *journal of materials processing technology* 195, 116 (2008).
- [20] C. Cazan et col. Effect of PET functionalization in composites of rubber–PET–HDPE type, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 10, 300 (2015).
- [21] J. Scheirs et T. E. Long, *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*, John Wiley & Sons Ltd, England, 763p (2003).
- [22] Y.T. Shieh, Reactive compatibilization of PP/PBT blends by a mixture of PP-g-MA and epoxy resin, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 79, 2285 (2001).

- [23] G. H. Hu, Devolatilization: A Critical Sequential Operation for in-Situ compatibilization of immiscible polymer blends by one-step reactive extrusion, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 36, 684 (1996).
- [24] P. Charoensirisomboona et Col. Interfacial behavior of block copolymers in situ formed in reactive blending of dissimilar polymers, *Journal of Polymer*, Vol. 41, 4490 (2000).
- [25] A. Tager, Compatibility of polymers, *Journal of Physical and Chemistry of Polymer*, Vol. 19, 570 (1978).
- [26] P. M. Visakh et L. Mong, Poly(ethylene terephthalate) based blends, composites and nanocomposites, *Handbook*, Elsevier, (2015).
- [27] B. Lin et col. Effect of mixing protocol on compatibilized polymer blend morphology, *Journal of Polymer Engineering and Science* Vol. 702 (2006).
- [28] S. Wu, Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening, *Journal of Polymer*, Vol. 26, 1863 (1985).
- [29] P. Le Corroller, Mélanges de polymères à gouttes composites : application recyclage, Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de maîtriseès, Université de Montréal, France, 190p (2010).

Chapitre III

Renforcement du PET et de ses mélanges par les modificateurs de choc

Pietrasanta et col. [1] ont étudié le système polyéthylène haute densité (PEHD)/PET compatibilisé par les copolymères polyéthylène fonctionnalisés par le glycidyle méthacrylate (éthylène/glycidyl méthacrylate (Lotader AX8920), l'éthylène/éthyle acrylate/glycidyl méthacrylate (Lotader AX8900), l'éthylène/éthyle acrylate/glycidyle méthacrylate (Lotader AX8860) et éthylène/glycidyle méthacrylate (Lotader AX8840). Ils ont conclu que les propriétés mécaniques, notamment la résistance à l'impact, des systèmes compatibilisés sont nettement meilleures que celles des mélanges non compatibilisés comme le montre la figure III.1. Or, dû à la nature caoutchoutique des modificateurs, une diminution significative du module d'élasticité a aussi été enregistrée, particulièrement dans le cas des Lotaders AX8900 et AX8920, tel qu'il est représenté par la figure III.2.

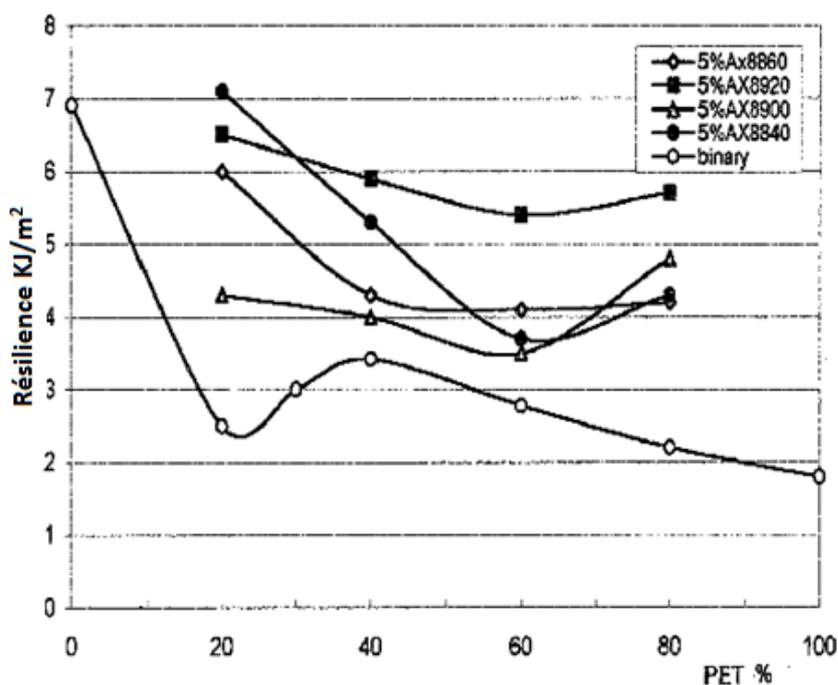


Figure III.1 : Variations de la résistance au choc du système PEHD/PET en fonction du type de modificateurs de choc incorporé avec un taux de 5 % [1]

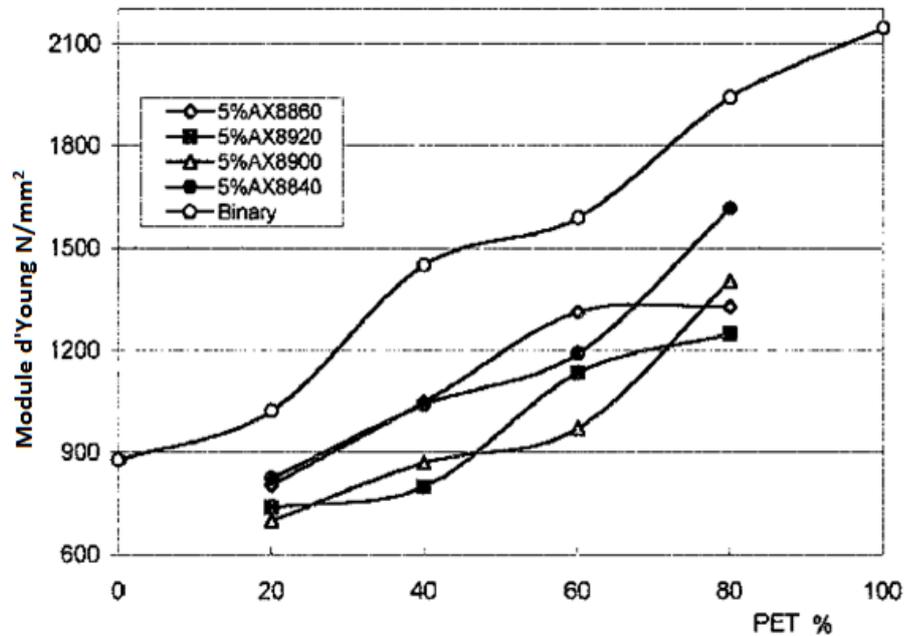


Figure III.2 : Variations du module d'Young du système PEHD/PET en fonction du type de modificateurs de choc incorporé avec un taux de 5 % [1]

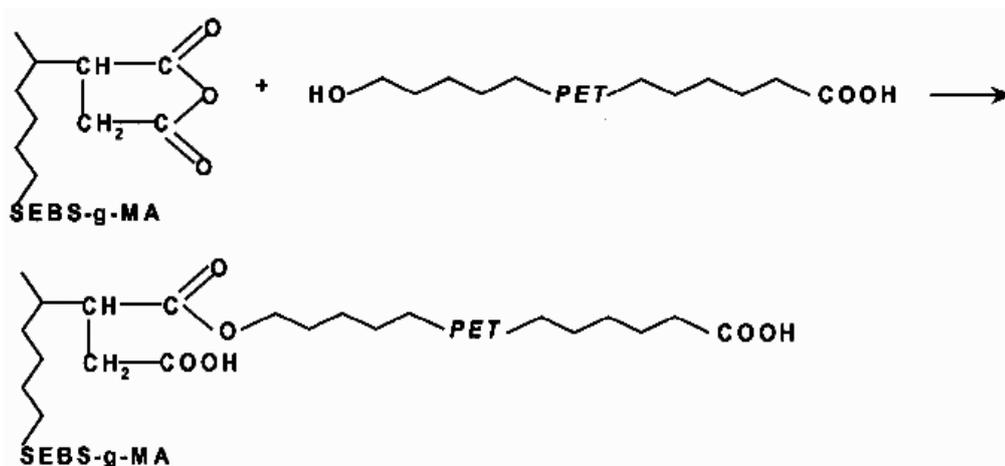
Tan et col. [2] ont évalué l'effet compatibilisant du poly (méthyl méthacrylate-co-glycidyl méthacrylate) (PMMA-co-GMA) par l'étude des propriétés du mélange PET/éthylène-propylène-diène monomère greffé par glycidyl méthacrylate (EPDM-g-GMA). Ils ont constaté une augmentation du couple de malaxage du mélange due à la réaction du groupement époxy avec les groupements hydroxyles du PET.

Dans le même contexte, Raiisi-Nia et col. [3] ont étudié l'effet du caoutchouc nitrile greffé par le glycidyl méthacrylate (NBR-g-GMA) sur le PET recyclé. Ils ont remarqué une augmentation significative de la résistance mécanique du mélange PETr/NBR-g-GMA suite à la réaction entre les groupements fonctionnels du NBR-g-GMA et du PET qui est représentée dans la figure III.3.

Tableau III.1 : Propriétés mécaniques des mélanges (PETr/SEBS-MA) et (PETr/SEBS) [5]

Formulations	Résistance au Choc (KJ/m ²)	Energie à la Rupture (MPa)	Elongation à la Rupture (%)	Module de Flexion (MPa)
PETr	4.7 ± 0.5	47.6 ± 2.7	126.4 ± 15.7	2156.8 ± 19.4
PETr/SEBS 85/15	11.4 ± 1.0	34.6 ± 1.8	227.6 ± 18.1	1677.1 ± 24.5
PETr/SEBS 80/20	12.7 ± 0.9	29.9 ± 1.9	231.0 ± 16.3	1610.2 ± 22.9
PETr/SEBS 75/25	14.2 ± 1.6	24.4 ± 0.8	251.5 ± 10.0	1338.7 ± 31.7
PETr/SEBS 70/30	17.9 ± 1.2	25.4 ± 0.5	358.3 ± 22.1	1206.8 ± 26.4
PETr/SEBS-g-AM 85/15	11.5 ± 1.2	38.6 ± 0.7	288.5 ± 21.3	1739.0 ± 30.6
PETr/SEBS-g-AM 80/20	15.9 ± 0.7	38.3 ± 1.2	334.3 ± 18.9	1644.3 ± 40.5
PETr/SEBS-g-AM 75/15	17.3 ± 1.4	33.6 ± 0.6	365.1 ± 13.7	1562.1 ± 28.9
PETr/SEBS-g-AM 70/30	33.9 ± 2.2	30.05 ± 1.1	375.8 ± 26.2	1484.5 ± 27.2

Par ailleurs et dans une autre étude, Yu et col. [6] se sont également intéressés à l'effet de SEBS-g-AM sur les propriétés du PETr. Ils ont constaté que la résistance au choc du polymère recyclé augmente 10 fois après l'incorporation de 30% en masse de SEBS-g-AM. Ils ont suggéré que cette augmentation est due à la réaction de l'anhydride maléique du SEBS-g-AM avec les hydroxyles du PETr. Cette réaction a été confirmée par Tanrattanakul et col. [7] dans leur étude du mélange PET/SEBS-g-AM. Elle est schématisée dans la figure III.4

**Figure III.4** : Réaction du groupement hydroxyle du PET avec le groupement anhydride du SEBS-g-AM [6]

Parallèlement, Phinyocheep et col. [8] ont utilisé le caoutchouc naturel (NR) dans le but de renforcer les propriétés du PET. Ils ont observé que la résistance au choc du PET a augmenté de 7 à 65 J/m pour une contribution de 30% de NR alors que le module d'élasticité a diminué de 2200 MPa à 1300 MPa.

Par ailleurs, Tan et col. [9] ont étudié l'effet de l'agent compatibilisant (glycidyl méthacrylate) sur les propriétés du mélange PET/EPDM. Ils ont constaté que la résistance mécanique du système s'améliore avec l'augmentation de la concentration de l'EPDM-g-GMA dans le mélange. Ceci a été attribué à la réaction des groupements époxy de l'EPDM-g-GMA avec les hydroxyles du PET.

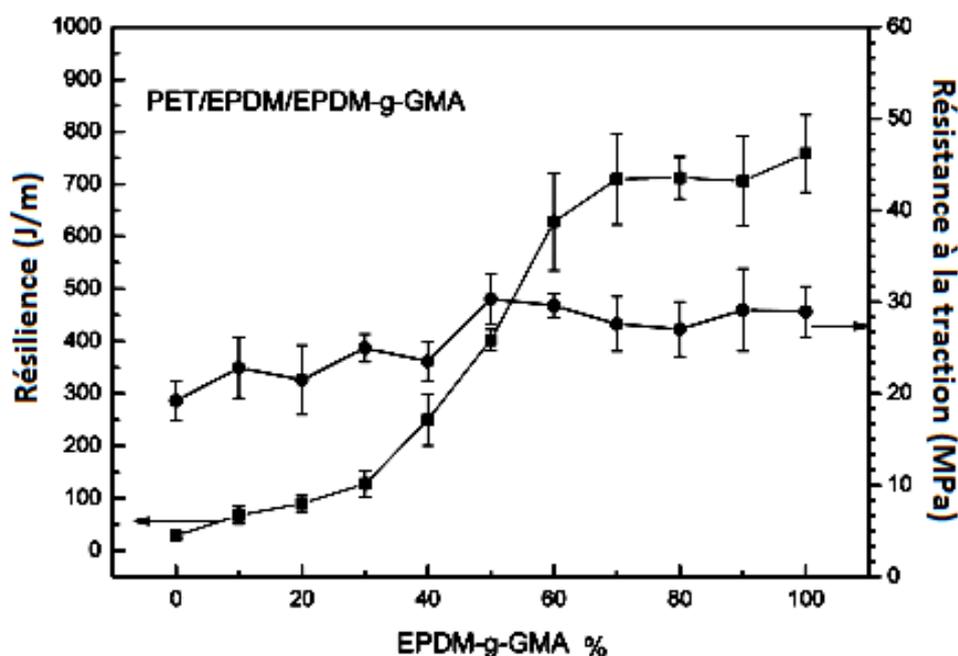


Figure III.5 : Variations des propriétés mécaniques du mélange PET/EPDM en fonction de la concentration de l'EPDM-g-GMA dans le mélange [9]

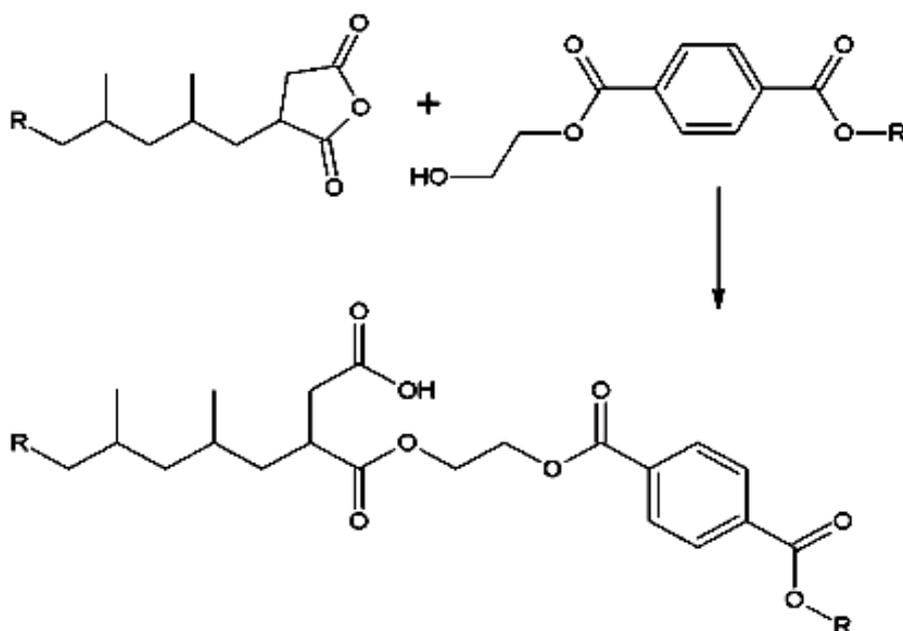
Aussi, Wang et col. [10] ont étudié les propriétés du mélange binaire PETr/ABS. Afin d'assurer un renforcement optimal, l'adhésion à l'interface entre les phases ABS et PETr a été augmentée par l'incorporation de l'ABS-g-MA obtenue par greffage de l'anhydride maléique sur les chaînes de l'ABS. Au bout de leur étude, ils ont observé que la présence des groupements anhydride et leur réaction avec les bouts de chaînes du PET a été à l'origine d'amélioration significative de la tenue mécanique du mélange PET/ABS. Les principaux résultats de cette étude sont illustrés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Propriétés mécaniques des mélanges PETr/ABS-MA et PETr/ABS [10]

PETr/ABS-g-MA/ABS	Résistance au choc (KJ/m ²)	Module en Flexion (MPa)
85/15/0	3,9	2374
85/14/1	5,1	2587
85/12/3	4,9	2496
85/10/5	4,8	2395

Dans l'étude de Heino et col. [11] le SEBS a été greffé par deux types de groupements fonctionnels, notamment l'anhydride maléique et le glycidyle méthacrylate et ce pour pouvoir compatibiliser le mélange PET/PP. Ils ont conclu que l'incorporation de seulement 5% de SEBS a produit une influence notable sur la morphologie et la résistance mécanique du mélange. D'autre part, l'effet de la fonctionnalisation du SEBS a été clairement observé.

Dans le même contexte, Gartner et col. [12] ont utilisé l'anhydride maléique pour compatibiliser le mélange PET/PP. Ils ont préparé plusieurs polypropylènes greffés par différentes concentrations d'anhydride maléique (PP-g-MA) pour examiner l'effet de taux variables de la réaction à l'interface sur les performances du mélange. La réaction de l'anhydride maléique du PP-g-MA avec les groupements hydroxyles du PET a été schématisée comme dans la figure III.6.

**Figure III.6** : Représentation schématique de la réaction entre le PP-g-MA et le PET [12]

Références bibliographiques

- [1] Y. Pietrasanta et col. Reactive compatibilization of HDPE/PET blends by glycidyl methacrylate functionalized polyolefins, *Journal of Macromolecule Chemical Physics* Vol. 200, 149 (1999).
- [2] Z. Tan et col. Application of macromolecular chain extender and contribution to the toughening of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 29, 833 (2014).
- [3] M. R. Raiisi-Nia et col. Acrylonitrile–butadiene rubber functionalization for the toughening modification of recycled Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131, 40483 (2014).
- [4] J.J. Su et col. Brittle–ductile transition behavior of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene-octene) blend: the roles of compatibility and test temperature, *Journal of Materials Science*, Vol. 49, 1804 (2014).
- [5] Y.Zhang et col. Crystallization and mechanical properties of recycled Poly(ethylene terephthalate) toughened by styrene–ethylene/butylenes–styrene elastomer, *Journal of Polymer Environment*, Vol. 18, 653 (2010).
- [6] Z.Z. Yu et col. Toughening of recycled Poly(ethylene terephthalate) with a maleic Anhydride grafted SEBS triblock copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 1472 (2004).
- [7] V. Tanrattanakul et col. Toughening PET by blending with a functionalized SEBS block copolymer, *Journal of Polymer*, Vol. 38 , 2200 (1997).
- [8] P. Phinyocheep et col. Mechanical properties, morphology and molecular characteristics of poly(ethylene terephthalate) toughened by natural rubber, *Journal of Polymer*, Vol. 48, 5712 (2007).
- [9] Z. Tan et col. Toughening of Poly(ethylene terephthalate) and optimizing of the compatibilization between PET and EPDM by functionalized EPDM, *Journal of Polymer-Plastics Technology and Engineering*, Vol. 53, 149 (2014).

- [10] H. Wang et col. Melt rheological and compatibility properties of recycled Poly(ethylene terephthalate)/Poly(acrylonitrile-butadiene-styrene) blends Journal of Applied Polymer Science, Vol. 126, 266 (2012).
- [11] M. Heino et col. Compatibilization of Polyethylene Terephthalate/Polypropylene blends with Styrene–Ethylene/Butylene–Styrene (SEBS) block copolymers, Journal of Applied Polymer Science 65, 24 (1997).
- [12] C. Gartner et col. Grafting of maleic anhydride on Polypropylene and its effect on blending with Poly(ethylene terephthalate), Journal of Polymer Engineering and Science, Vol. 48, 1916 (2008).

Chapitre IV

Méthodologie et techniques expérimentales

IV.1. Objectifs de l'étude

La valorisation matière du PET par un procédé de mise en forme passe par la compréhension de son comportement lors de sa transformation. Ainsi, la faible viscosité à l'état fondu du PET vierge, et en particulier, celle du PET recyclé ne permet pas de l'extruder sous forme de pièces massives. La matière à l'état fondu ne présente aucune tenue et coule à l'extrémité de la filière. Pourtant, la fabrication de produits, tels que les profilés et les pièces techniques, permettrait l'ouverture de nouveaux marchés au PET recyclé.

Le sujet de cette étude repose sur cette problématique et aspire à apporter une contribution pour résoudre le problème de la chute drastique de la viscosité du polymère. Ainsi, la démarche retenue dans le cadre de cette étude consiste à :

- cristalliser les déchets de PET dans un cristalliseur par un traitement thermique de recuit pour favoriser l'élimination de l'humidité résiduelle qui persiste dans les paillettes même après le processus d'étuvage.
- ajouter un composé élastomérique, notamment le Styrene-Ethylene-Butylène Styrene greffé par l'Anhydride Maléique (SEBS-g-AM) comme modificateur des propriétés mécaniques du PET. L'amélioration de la tenue mécanique est rendue possible en raison de l'éventuelle synthèse in-situ d'un copolymère greffé PET-co-SEBS, suite à la réaction entre le groupement anhydride maléique porté par le modificateur de choc et les groupements hydroxyles du PET.

Des travaux précédents [1-4] ont étudié les mélanges PET/SEBS dans une tentative de contrecarrer les effets néfastes engendrés par la chute de viscosité engendrée par la transformation via la dispersion de nodules d'élastomère et la promotion des processus de dissipation de l'énergie au sein du polymère. Or, les effets de l'hydrolyse du PET étant toujours présentes, les améliorations atteintes n'ont pas été notoires. Ainsi, l'originalité dans cette étude réside dans la prise en considération de cette fraction d'humidité logeant au cœur des paillettes du PET et de tenter de l'éliminer avant d'incorporer le modificateur de choc. Ceci permettra d'une part d'atténuer et voire même éviter la chute de viscosité lors de la transformation et d'autre part de mieux mettre en valeur l'effet de l'antichoc.

IV.1. Matériaux

Le PET recyclé (PETr) utilisé dans ce travail a été fourni par l'entreprise Ret-Plast, située dans la région de Mezloug-Sétif- et qui est spécialisée dans le recyclage de bouteilles en PET. Le PET vierge (PETv) est un grade injection conçu pour la fabrication de bouteilles. Il est commercialisé sous le nom CRC-8828 par China Resources Packaging Materials Co., LTD. Ce polymère nous a été fourni par l'entreprise TubPole, située à Ain Arnat-Sétif et qui est impliquée dans la production des préformes en PET. Le PETv présente une viscosité intrinsèque de 0.86 dl/g.

Le modificateur de choc utilisé dans cette étude est le SEBS-g-AM Kraton, FGX 1901X, fourni par Shell. Ce caoutchouc thermoplastique est un copolymère à trois blocs de type styrène/éthylène-butadiène/styrène, greffé par environ 2% en poids d'anhydride maléique. Le pourcentage de la phase de polystyrène dans le polymère est d'environ 29% en poids. Le SEBS-g-AM possède une densité de 0,919 et un indice de fluidité (IF) de 3,2 g/10 min à 230°C.

IV.2. Méthodologie expérimentale

IV.2.1. Préparation des échantillons en PETr

Après la collecte, le tri et le broyage des bouteilles en PET, les paillettes de PETr sont lavées dans une solution à 20% d'hydroxyde de sodium (NaOH).

IV.2.2. Cristallisation des paillettes en PETr

L'étape de cristallisation des paillettes de PETr a été effectuée dans un cristalliseur rotatif maintenu à 150°C et ce pendant une durée de 5 h et sous vide. Cette étape a été réalisée dans l'entreprise Ret-Plast. La cristallisation du PETr est une étape décisive dans notre travail et a pour but d'éliminer l'humidité résiduelle des paillettes de PETr. Après cette opération, les paillettes en PETr cristallisé sont notées PETrC.

IV.2.3. Détermination de la perte et la reprise d'humidité

Un dessiccateur ma35 (thermobalance) a été utilisé pour déterminer le taux d'humidité perdu et absorbé par l'échantillon. Pour la perte d'humidité, on met l'échantillon dans la thermobalance réglée à la température de 100°C puis on suit la variation de la masse en fonction du temps jusqu'à l'observation d'une masse presque constante. Puis on arrête le chauffage et on note la variation de la masse durant la reprise de l'humidité.

IV.3. Préparation des mélanges et enregistrement du couple de malaxage

Un plastographe est un mélangeur interne qui grâce à l'enregistrement du couple de rotation en fonction du temps, permet le suivi en direct de l'évolution de la viscosité au cours de l'opération de malaxage. La courbe typique donnée par le plastographe telle qu'elle est représentée par la figure IV.1, traduit les différentes étapes par lesquelles passe un polymère lors de sa mise en œuvre. Ainsi, le couple maximal est enregistré lors de l'introduction de la matière encore solide dans le plastographe. En fonction du temps, le polymère évolue vers la fusion et le couple continue à diminuer jusqu'à atteindre le palier de stabilité à la fusion totale. Ce dernier constitue une indication réelle de la viscosité de la matière fondue.

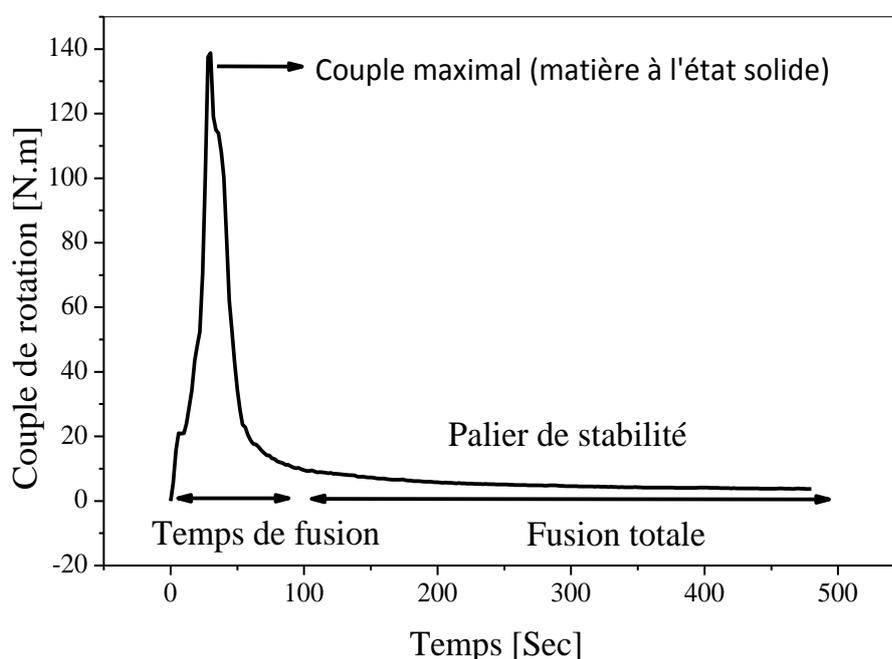


Figure IV.1 : Variations du couple de rotation en fonction du temps

Dans notre travail, un plastographe Brabender (type EC) ayant un volume de chambre de 55cm^3 et une déviation en torque de 0.15% a été utilisé. Avant la mise en œuvre, les granulés de PETv ainsi que les paillettes des PETr et PETrC ont été soigneusement séchés à 100°C pendant 24h alors que le SEBS-g-AM a été étuvé à 60°C pendant 24h. Les mélanges PETv/SEBS-g-AM, PETr/SEBS-g-AM et PETrC/SEBS-g-AM ont été réalisés par l'incorporation du modificateur avec des pourcentages de 10 et 20% en volume. Les formulations ont été malaxées à une température de 260°C , une vitesse des rotors de 45tr/min pendant une durée de malaxage de 8 min. Au bout de cette période, les mélanges ont été

extraits de la chambre du malaxeur, refroidis à l'air libre puis broyés dans un broyeur Brabender pour réaliser les essais de caractérisation.

IV.4. Mesure de l'indice de Fluidité

Un fluidimètre Controlab, Model 5, a été utilisé pour étudier l'effet du traitement thermique sur la viscosité des paillètes de PETr et PETrC, et de l'addition du SEBS-g-AM aux mélanges à matrice PETv, PETr et PETrC. L'essai a été réalisé selon la norme ASTM D 1238. Tous les échantillons ont été séchés avant l'essai à 100°C pendant 24h.

IV.5. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été effectuée pour confirmer la réaction des groupements hydroxyles du PET avec les anhydrides du SEBS-g-AM. L'étude par IRTF a été réalisée sur des films au moyen d'un appareil de type Perkin Elmer 1000. Les spectres enregistrés sont la moyenne de 40 scans obtenus avec une résolution de 4 cm⁻¹. Une machine de compression manuelle universelle a été utilisée pour la préparation de films dans les conditions suivantes: température des plateaux: 255°C ± 5°C, une pression de 100 kg/cm².

IV.6. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses thermiques par DSC ont été réalisées dans un calorimètre de type TA Instrument Q200 V24. Les échantillons, ayant des masses comprises entre 10 et 11 mg, ont été chauffés de 25°C à 280°C (1^{er} balayage) à une vitesse de chauffage de 10°C/min sous atmosphère d'azote, conservés pendant 3 min, puis refroidi jusqu'à 25°C (2^{ème} balayage) avec la même vitesse. Un deuxième chauffage (3^{ème} balayage) a été effectué selon le même protocole du 1^{er} balayage.

Les températures de transition vitreuse (T_g), de cristallisation (T_c) et de fusion (T_f) ont été déterminées à partir des thermogrammes donnant les variations du flux de chaleur en fonction de la température. La détermination des enthalpies de fusion et de cristallisation a été faite par intégration des pics correspondants. A partir des mesures des enthalpies, il nous a été possible d'estimer le taux de cristallinité du polymère par la relation qui suit : [5]

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f^\circ \times \varpi_{PET}} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

ΔH_f : enthalpie de fusion mesurée pour le polymère,

ΔH_{cc} : enthalpie de cristallisation,

ΔH_f° : enthalpie de fusion d'un PET 100% cristallin (140 J.g^{-1}) [6],

ϕ_{PET} : fraction volumique du PET dans le mélange.

Concernant l'essai de détermination de l'effet du traitement thermique de cristallisation sur les paillettes en PETr, et en raison de l'histoire thermique imposée aux échantillons, seul le premier chauffage a été pris en considération.

IV.7. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur un appareil de marque TGA Q500 V20. Les masses des échantillons analysés sont comprises entre 7-20 mg. L'essai a été réalisé selon le mode isotherme à une température de 260°C pendant 30 min sous oxygène. Les granulés sont séchés avant l'essai à 100°C pendant 24h.

IV.8. Préparation des éprouvettes des essais mécaniques par compression

Après l'étuvage des différentes formulations à 100°C pendant 24 heures, les éprouvettes destinées aux essais dynamique mécanique, de choc et de traction ont été réalisées par moulage par compression selon la norme ASTM D 638-72 dans une presse hydraulique du type Carver. Le processus de moulage des échantillons a été effectué à une température de 260°C et sous une pression égale à 16 tonnes. La durée de moulage a été de 8 minutes. A leur sortie de la presse, les échantillons ont été refroidis à l'air libre puis extraits délicatement du moule.

IV.9. Analyse dynamique mécanique (DMA)

L'analyse dynamique mécanique a été réalisée sur un appareil de marque MCR 302, à une fréquence fixée à 1 Hz et avec une amplitude de 0,1%. L'intervalle de mesure s'étend de 25 à 150°C balayé avec une vitesse de chauffe de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Les dimensions des éprouvettes sont $(40 \times 10 \times 2) \text{ mm}^3$.

IV.10. Essai de traction

L'essai de traction a été effectué au moyen d'une machine de traction de type MTS20/M sur des éprouvettes sous forme d'haltères ayant les dimensions $(135 \times 13 \times 2) \text{ mm}^3$. La vitesse d'étirage est de l'ordre de $5 \text{ mm}/\text{min}$. À partir des courbes donnant les variations de la force en fonction de l'allongement, nous avons pu déterminer le module d'élasticité (E) ainsi que la contrainte et la déformation à la rupture, respectivement, σ_r et ε_r .

IV.11. Essai de choc charpy

L'essai de choc charpy a été réalisé sur un appareil de type Ceast, consistant en un pendule portant à son extrémité libre un marteau et en un support pour éprouvette. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau qui peut délivrer une énergie de 7,5 J. Les éprouvettes ont les dimensions (2x12x63) mm³. L'énergie de fracture ou résilience a_n est calculée selon l'équation suivante:

$$a_n = \frac{A_n}{l.e} \quad (\text{Eq. 2})$$

A_n étant l'énergie cinétique en Joule absorbée par l'éprouvette au moment de l'impact alors que l et e sont, respectivement, la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette.

IV.12. Microscopie électronique (MEB)

La microscopie électronique à balayage a été utilisée afin de caractériser la surface de fracture des échantillons après l'essai de choc et ce dans le but de mettre en évidence les effets de la présence du SEBS-g-AM sur le mécanisme de rupture du PET ainsi que la taille des nodules du modificateur de choc au sein de la matrice. Les observations microscopiques ont été réalisées grâce à un microscope électronique à balayage du type S-2360N. Les surfaces de fracture ont été métallisées par une couche conductrice d'or avant l'observation.

IV.13. Mesure de la température Fléchissement sous charge (TFC)

Les variations de la température de fléchissement sous charge (TFC) ont été mesurées sur une machine de type Ceast HV6 Instron. Les éprouvettes de dimensions (120x4x10) mm³ sont placées sur deux appuis distants de 100 mm dans un four dont la montée en température est programmée à 2°C/min. La charge est appliquée sur la partie supérieure de l'échantillon à l'aide d'un poinçon. La norme internationale ISO 75-2 a été utilisée durant les mesures.

IV.15 Plan Expérimentale

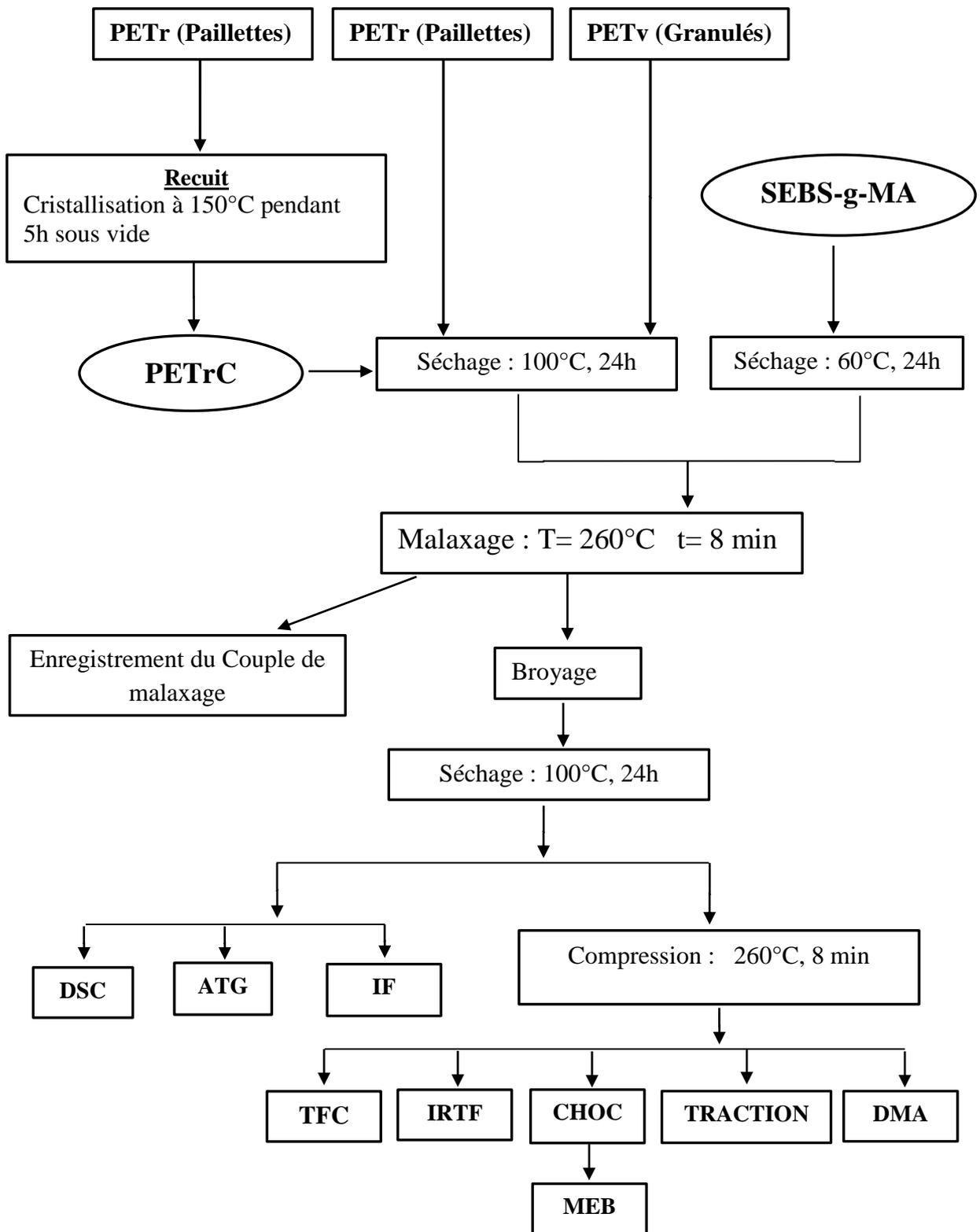


Figure IV.2 : Protocole expérimentale

Références bibliographiques

- [1] Y. Zhang et col. Crystallization and mechanical properties of recycled Poly(ethylene terephthalate) toughened by styrene–ethylene/butylenes–styrene elastomer, *Journal of Polymer Environment*, Vol. 18, 653 (2010).
- [2] V. Tanrattanakul et col. Toughening PET by blending with a functionalized SEBS block copolymer, *Journal of Polymer*, Vol. 38 , 2200 (1997).
- [3] K.L. Fung et R. K.Y. Li, A study on the fracture characteristics of rubber toughened poly(ethylene terephthalate) blends, *Polymer Testing* Vol. 24, 872 (2005).
- [4] Z.Z. Yu et col. Toughening of recycled Poly(ethylene terephthalate) with a maleic Anhydride grafted SEBS triblock copolymer, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 93, 1472 (2004).
- [5] M. Maiza et col. Plasticizing effects of citrate esters on properties of poly(lactic acid), *Journal of Polymer Engineering*, Vol. 36, 371 (2015).
- [6] Y.H. Boiko et col. Healing of interfaces of amorphous and semi-crystalline poly(ethylene terephthalate) in the vicinity of the glass transition temperature, *Journal of Polymer*, Vol. 42, 8702 (2001).

Chapitre V

Résultats et Discussions

V.1. Etude de l'effet de l'humidité sur l'étape de transformation du PET

V.1.1. Perte et reprise d'humidité par le PET

Les variations de la perte d'humidité en fonction du temps de séchage sont représentées dans la figure V.1. Il est remarqué que la concentration l'humidité perdue augmente avec le temps de séchage. Aussi, la perte d'humidité est rapide durant les 2 premières heures, puis ralenti.

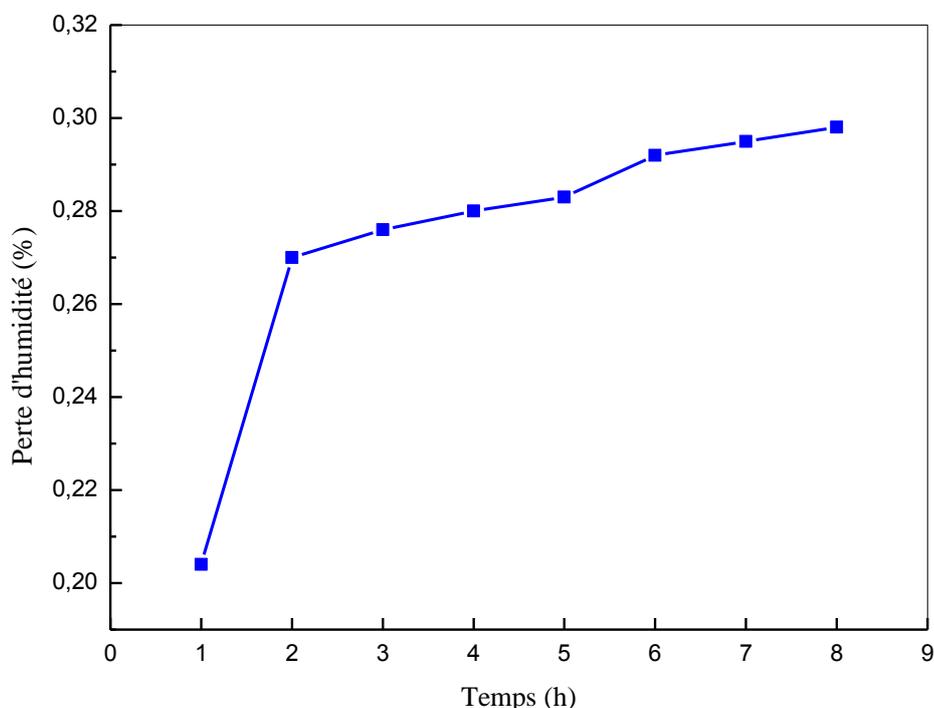


Figure V.1 : Perte d'humidité en fonction du temps pour le PET

Après séchage, les échantillons de PET ont été exposés à l'air libre pour mesurer leur reprise en poids qui équivaut en même temps à leur reprise d'humidité en fonction du temps. D'après la figure V.2, il a été remarqué que la reprise d'humidité est très rapide par rapport à la perte d'humidité. Il a été noté aussi que les échantillons séchés reprennent presque toute leur humidité dans les 2 premières minutes d'exposition à l'air libre, ce qui traduit le caractère hautement hygroscopique de ce polymère.

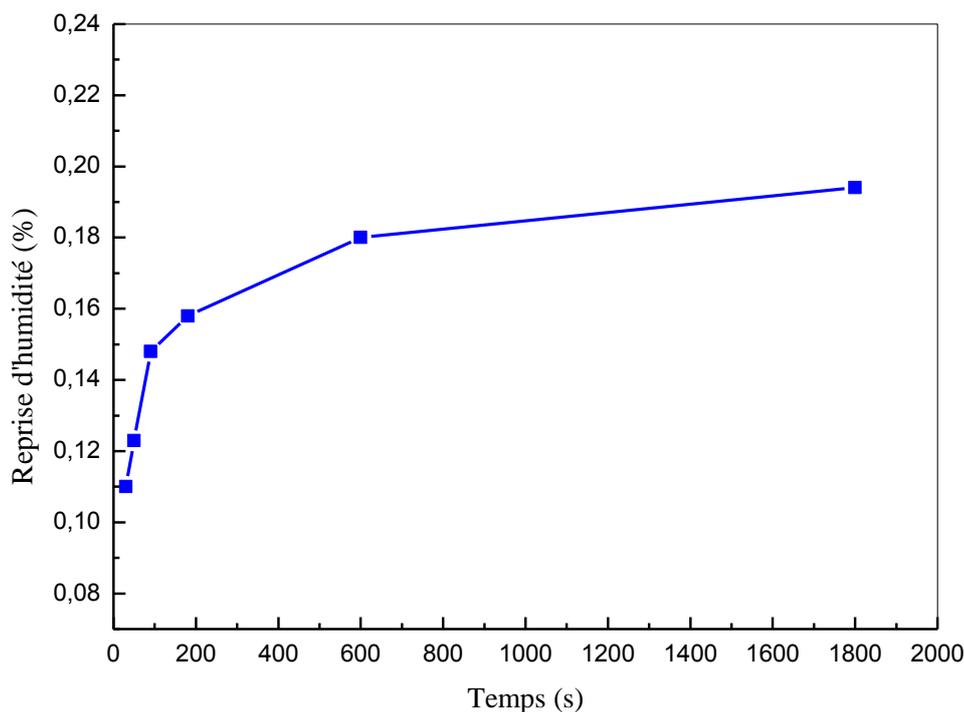


Figure V.2 : Reprise d'humidité en fonction du temps d'exposition à l'air libre pour le PET séché pendant 24 heures

V.1.2. Evaluation de la viscosité par la mesure du couple de malaxage

Afin d'étudier l'importance de l'évolution de l'humidité sur le comportement rhéologique, en particulier la viscosité, nous avons suivi les variations du couple de malaxage du PET séché à 100°C pendant 24 h et celles du PET non séché dans le plastographe Brabender pendant 8 minutes. La figure V.3 montre que l'humidité résiduelle dans les échantillons du PET non séché provoque une dégradation importante par hydrolyse conduisant à une chute significative de la masse moléculaire, comme en témoigne le schéma réactionnel décrit par la figure V. 4. Ceci est mis en évidence par la diminution du couple de malaxage qui varie d'une valeur de 9,7 N.m pour le PET séché à 3,3 N.m pour le PET non séché, soit une diminution de 65,9 %. Ce résultat témoigne de l'importance cruciale de l'étape de séchage pour le processus de transformation à l'état fondu du PET.

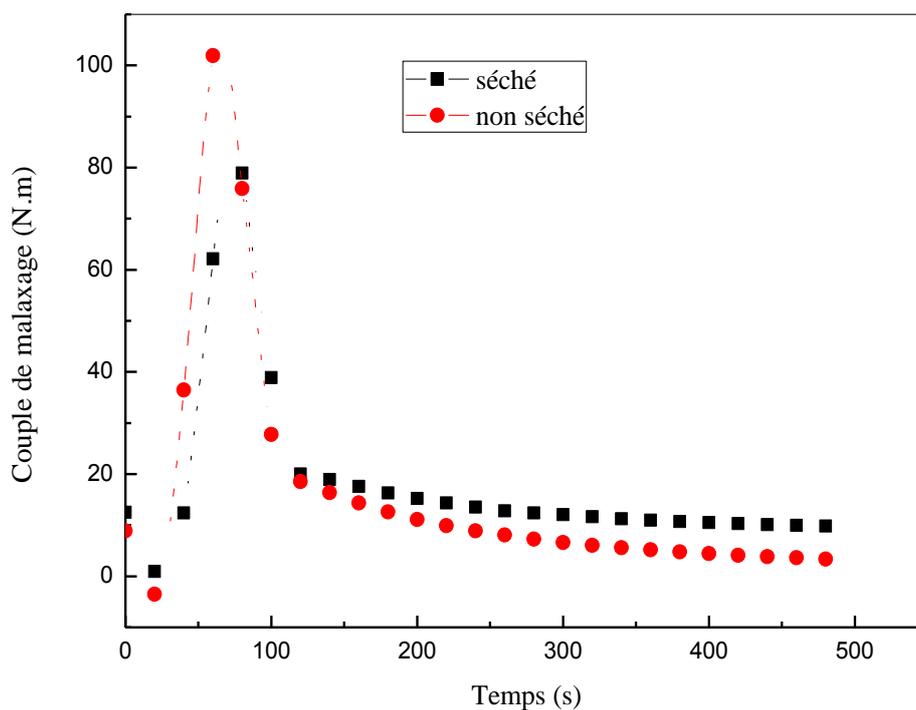


Figure V.3 : Effet de l'humidité résiduelle sur le couple de malaxage du PET

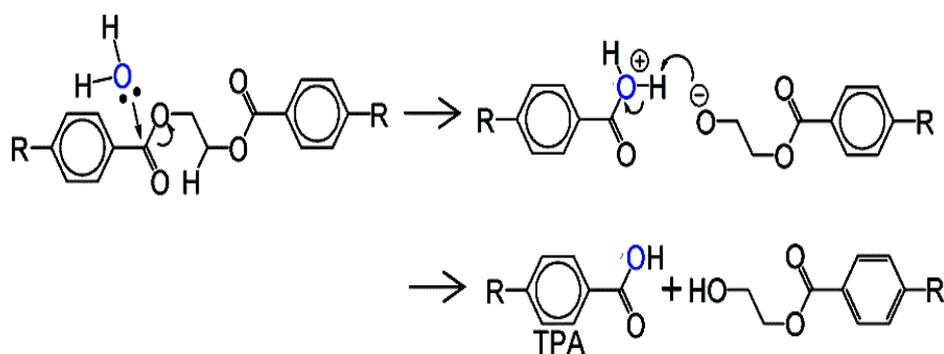


Figure V.4 : Schéma réactionnel décrivant les processus d'hydrolyse et de scission d'une chaîne de PET [1]

Pour éviter la réduction de la masse moléculaire des échantillons, l'étape d'étuvage est donc critique avant toute opération de mise en œuvre. Pour le reste de notre travail, nous avons choisi la température de 100°C et le temps de 24 heures comme conditions de séchage.

V.2. Etude de l'effet de la cristallisation du PETr

V.2.1. Evaluation de la viscosité par le plastographe

La figure V.5 représente les variations du couple de malaxage en fonction du temps pour les PET vierge, recyclé et recyclé-cristallisé. Au début lors du remplissage de la chambre du plastographe, il a été constaté que le couple maximal du PETv, encore à l'état solide, est nettement supérieur à ceux des PETrC et PETr. Ceci est attribué à la différence entre les épaisseurs des échantillons ; Le PETv est sous forme de granulés ce qui nécessite un couple élevé pour sa fusion relativement aux PETrC et PETr qui sont sous forme de paillettes. Lors de l'opération de malaxage, le couple exhibe une diminution continue en fonction du temps ce qui met en évidence la persistance de la chute de la masse moléculaire avec le prolongement du mélange. En conséquence et pour la durée de malaxage considérée, il a été observé que le couple est d'environ 9,7 N.m pour le PETv et 4,4 N.m pour le PETr. Par conséquent, la cristallisation de ce dernier a amélioré sa viscosité d'une manière significative vu que son couple est de 5,6 N.m, ce qui équivaut à une augmentation de 21% relativement au PETr.

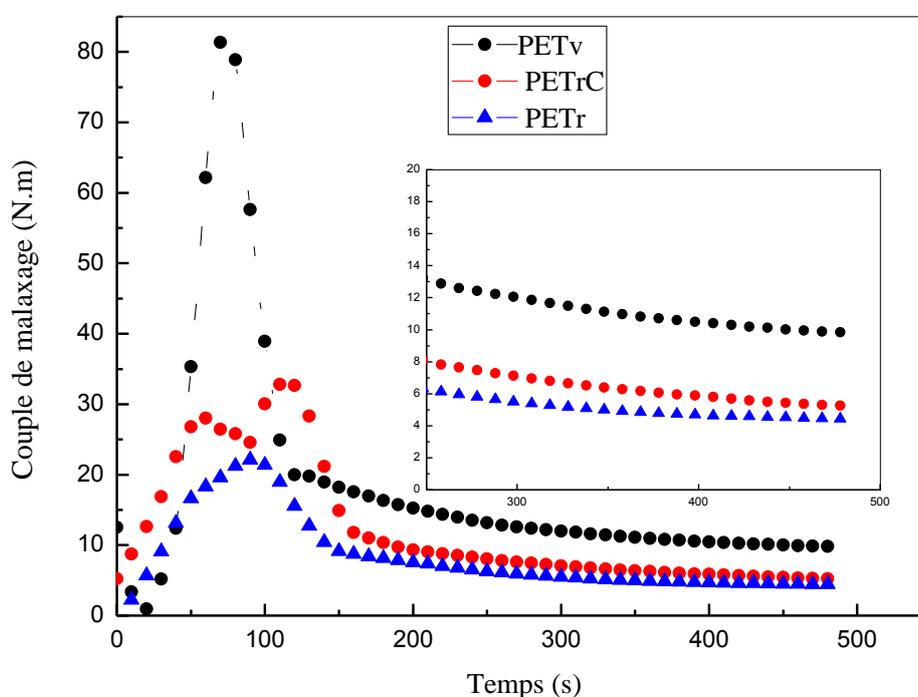


Figure V.5 : Effet de la cristallisation sur le couple de malaxage du PETr

Ceci s'explique par le fait que malgré l'étuvage, l'humidité résiduelle encore présente au cœur du PETr, a été à l'origine d'une dégradation hydrolytique importante et inévitable. Or, le PETrC, étant plus cristallin, manifeste d'une part une plus faible aptitude à l'absorption de l'humidité présente dans l'environnement et une fraction plus réduite d'humidité résiduelle, d'autre part. Ceci explique sa plus grande résistance à l'hydrolyse comparé au PETr. La dégradation hydrolytique du PET est une réaction autocatalytique du fait qu'elle est catalysée par les groupements carboxyles [1]. Ceci met en évidence l'importance de la concentration des groupements carboxyles initialement présents dans le PET et explique la viscosité plus élevée du PETv relativement aux PETr et PETrC.

IV.2.2. Evaluation de la viscosité par l'indice de fluidité (IF)

L'évaluation de l'IF a été utilisée comme une seconde technique pour quantifier l'effet de la cristallisation sur les variations de la viscosité du PETr et comme indication de la masse moléculaire du PET. D'après les résultats illustrés par la figure V.6, il a été constaté que, l'indice de fluidité augmente, lors du premier cycle de transformation, de 10,2 g/10 min pour le PETv à 28,3 g/10min pour le PETr. Ceci est dû à la dégradation hydrolytique du PETr qui a eu lieu lors de l'étape de recyclage thermomécanique. Cependant, le PETrC montre une légère diminution de l'IF qui prend la valeur de 23,1g/10min. Ceci constitue la preuve irréfutable de la contribution de la cristallisation des paillettes du PETr à réduire le taux de dégradation par hydrolyse et à atténuer ses effets sur la masse moléculaire du polymère.

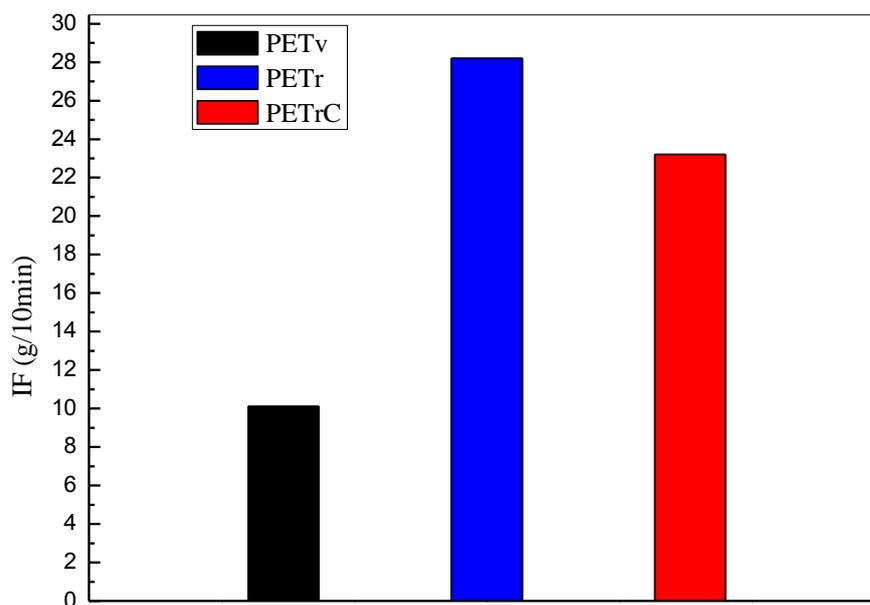


Figure V.6 : Variations de l'IF du PETv, du PETr et du PETrC

L'analyse thermogravimétrique à l'isotherme de 260°C, dont les résultats sont reportés dans la figure V.7, a été effectuée dans le but de comparer entre les comportements thermiques des PETv, PETr et PETrC et ainsi de rendre compte de l'effet de la présence de l'humidité résiduelle sur la stabilité des polymères lors de la mise en œuvre. Il a été observé que le PETv présente une meilleure stabilité thermique comparé aux PETrC et PETr ; Il ne commence à se décomposer qu'après la 6^{ème} minute. La masse de l'échantillon continue ensuite à diminuer de façon monotone pour atteindre une perte de poids de 0,46% après 30 minutes. Selon le thermogramme de dégradation du PETr, il a été remarqué que sa vitesse de perte de masse est plus élevée que celle des deux autres échantillons. Ceci est dû au taux relativement élevé de réactions de dégradation hydrolytique, autocatalysée par la présence d'humidité et par une concentration plus importante en groupements carboxyles résultant du processus de recyclage mécanique du PETr. En conséquence, ce dernier présente une perte de 1,52% de sa masse après 30 minutes. Par ailleurs, le PETrC, contenant à son tour une concentration élevée en groupements carboxyles et hydroxyles terminaux, devrait lui aussi montrer une dégradation thermique autant accélérée que celle du PETr, ce qui n'est pas le cas. En effet, malgré que sa décomposition débute aussi après la 2^{ème} minute comme pour le PETr, avec une perte de poids d'environ 0,03%, néanmoins, son taux de perte de masse est moins sévère

et abouti à environ 0,71% après 30 minutes. Ceci signifie que cet échantillon a été soumis à moins de réactions de scissions de chaînes par hydrolyse et par oxydation en raison de la présence d'une plus faible fraction d'humidité résiduelle due à sa cristallisation.

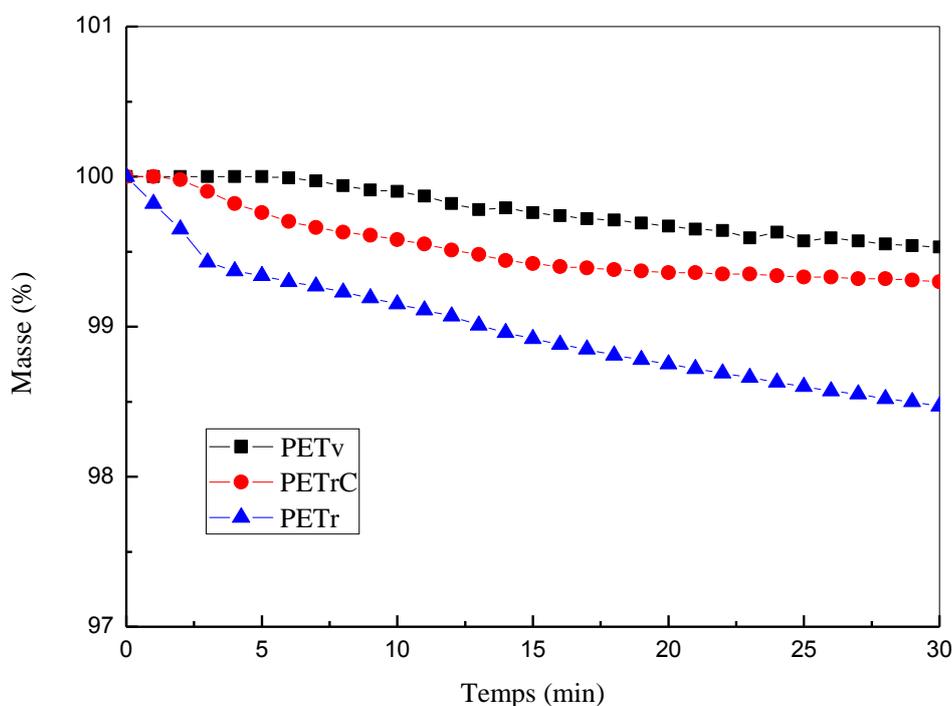


Figure V.7 : Thermogrammes TG à l'isotherme de 260°C des PETv, PETrC et PETr

V.2.3. Comportement thermique des PETr et PETrC

La figure V.8 donne les thermogrammes du premier cycle de chauffage des paillettes de PETr et de PETrC. Ainsi, le thermogramme du PETr montre l'apparition d'un pic exothermique, situé entre 115 et 145°C, correspondant à la cristallisation de la phase amorphe du PETr dont les chaînes se sont réorganisées lors du chauffage. Un tel pic est totalement inexistant dans le thermogramme du PETrC. Ceci s'explique par le fait que les chaînes de PETr, susceptibles de cristalliser mais qui étaient figées dans des configurations instables à haute énergie, ont eu l'opportunité de mieux s'organiser dans des structures cristallines plus ordonnées. En conséquence, le degré de cristallinité du PETr a augmenté de 7,1 % à 34,5% pour le PETrC, valeur mettant en évidence la formation d'une fraction importante de cristaux lors du recuit des paillettes de PETr.

D'autre part, le comportement de fusion du PETr est montré par l'endotherme observé autour de 250°C, tandis que le thermogramme du PETrC présente un pic de fusion principal

similaire à celui noté pour le PETr et un autre petit pic détecté à environ 168°C. Plusieurs auteurs ont déjà expliqué le phénomène de fusion multiple dans le PETrC. Ils ont suggéré que, lorsque le PET est soumis à un traitement thermique, plusieurs tailles de lamelles sont présentes simultanément dans le polymère [2-4]. Aussi, Sawatari et Matsuo [5] ont proposé que le traitement thermique du PET permettait la séparation des cristallites en deux phases et a montré que la surface et la position de ces multiples pics dépendaient des conditions de traitement thermique telles que la température et la durée. Ils ont également suggéré que les modifications qui pourraient être remarquées sur le profil des pics pourraient être induites par des défauts cristallins et des différences de tailles des cristallites. Ainsi, l'existence de multiples pics de fusion s'explique par la distribution morphologique cristalline en termes de taille et de perfection. De plus, Avila-Orta et col. [6] ont rapporté que de multiples pics étaient observés du fait des processus de fusion-recristallisation-fusion. Ceci suggère que, lors du balayage thermique, une fraction des cristaux formés lors de la cristallisation isotherme fond à basse température, tandis que la fraction restante recristallise ou se réorganise, ce qui produit des cristaux plus parfaits qui fondent à des températures plus élevées.

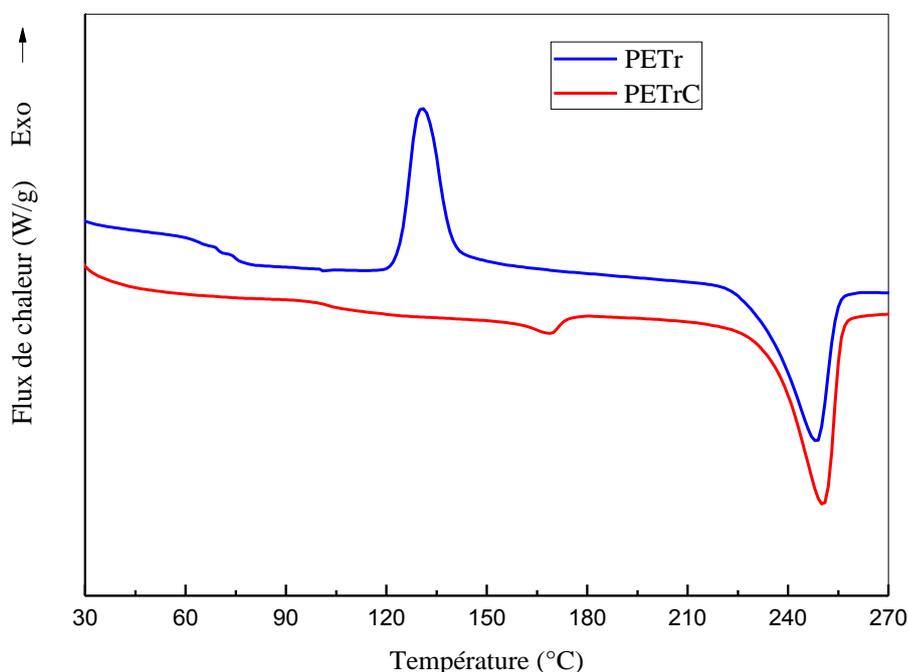


Figure V.8 : Thermogrammes DSC du premier cycle de chauffage des paillettes de PETr et PETrC

V.3. Effet de l'étirage des paillettes de PETr sur le pic de recristallisation

Nous rappelons que les échantillons de PETr utilisés dans cette étude sont sous forme de paillettes de bouteilles. La mise en forme de bouteilles est réalisée en deux étapes, notamment l'étape d'injection des préformes et l'étape de mise en bouteille ou de soufflage de ces dernières. Donc à travers ces deux étapes, on pourrait penser que les paillettes de PETr provenant des bouteilles présentent au fait deux types différents d'échantillons:

1- Les échantillons non orientés (PETr non étiré) comme c'est le cas du fond plus épais de la bouteille et du point d'injection ;

2- Les échantillons orientés (PETr étiré) représentés par le reste de la bouteille.

Ainsi, pour mettre en évidence l'effet de l'orientation sur la cristallisation du PETr, les deux types d'échantillons ont été analysés par DSC. D'après la figure V.9, le PETr étiré présente seulement un petit pic de recristallisation assez étendu situé après la transition vitreuse comparé à celui du PETr non étiré relativement plus prononcé ; le pic de recristallisation étroit du PETr non étiré est situé autour de 130°C et est dû à la recristallisation de la phase amorphe de l'échantillon.

Ces résultats prouvent que la partie de l'échantillon analysé de PETrC est exclusivement formée de chaînes presque complètement orientées. La recristallisation du PETr étiré est ainsi favorisée par l'étirage et l'orientation qui permettent l'organisation des chaînes au sein du matériau. Ces opérations sont critiques dans les processus de fabrication des bouteilles car elles permettant d'allier transparence et bonnes propriétés barrières, deux aspects fondamentaux dans le domaine de l'emballage.

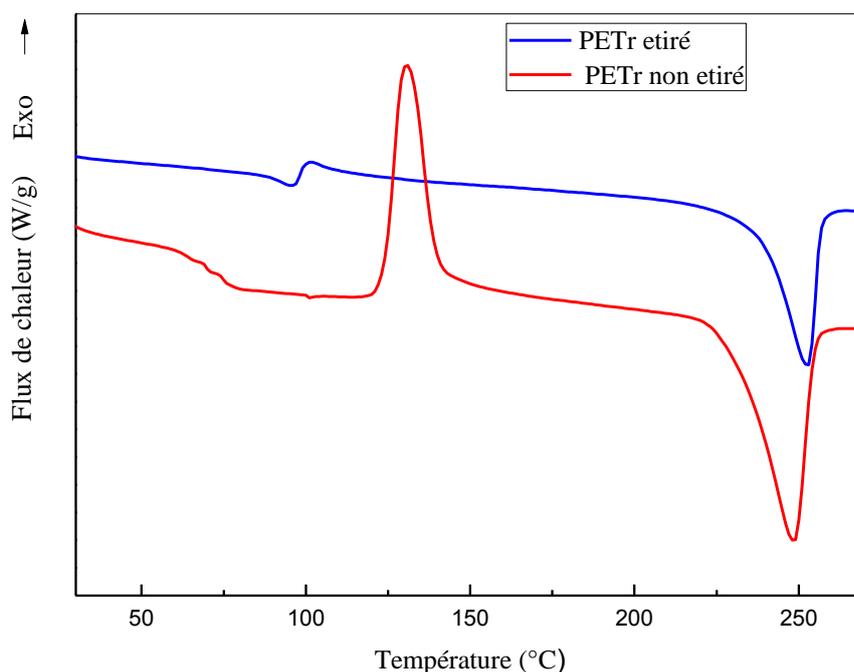


Figure V. 9 : Thermogrammes DSC des paillettes de PETr étiré et non étiré

V.4. Etude des mélanges PET/SEBS-g-AM

V.4.1. Evaluation de la viscosité à travers les couples de malaxage

Selon la figure V.10, l'addition de SEBS-g-AM au PETrC conduit à une augmentation du couple de malaxage du mélange de et ce pour les deux concentrations 10 et 20% du modificateur. Cette augmentation pourrait probablement être due à la fois à la viscosité plus élevée du SEBS-g-AM et aussi à la réaction des groupements hydroxyles des chaînes de PETrC et les groupements anhydrides maléiques de l'antichoc.

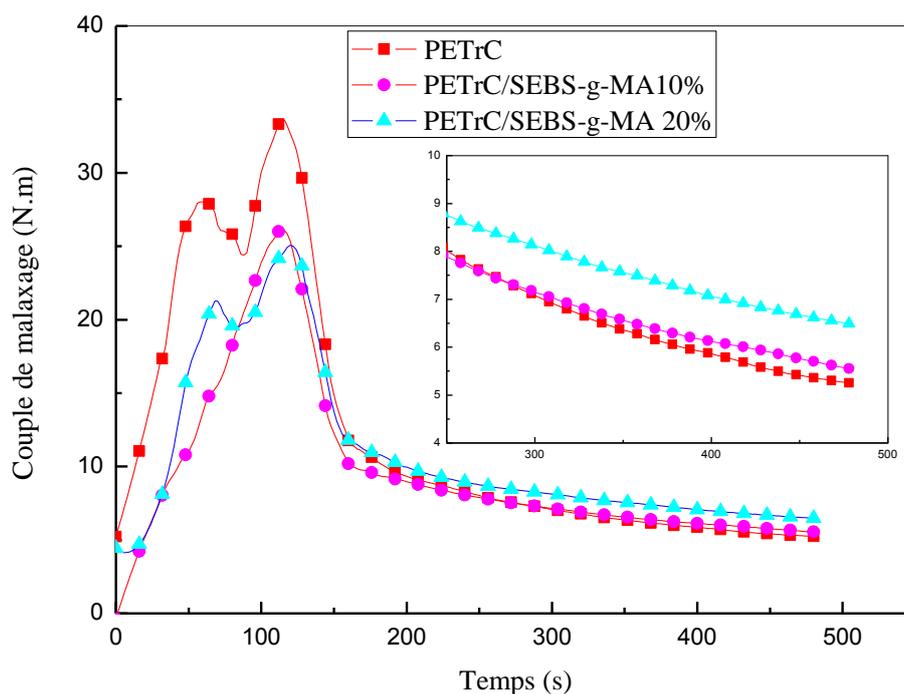


Figure V.10 : Effet du SEBS-g-AM sur la viscosité du PETrC/SEBS-g-AM

A l'opposé, la figure V.11 donnant les variations du couple de malaxage des mélanges PETv/SEBS-g-AM a révélé une diminution de la viscosité en fonction de la concentration du SEBS-g-AM. Ceci semble indiquer que dans ce cas, le taux de la réaction des groupements hydroxyles du PETv et les groupements anhydrides maléiques de SEBS-g-AM est faible a cause de la faible concentration des groupements hydroxyles par rapport au PETr. De plus, l'excès de la teneur en SEBS-g-AM a probablement joué le rôle d'un agent plastifiant facilitant la mobilité des chaînes et leurs glissements les unes par rapport aux autres.

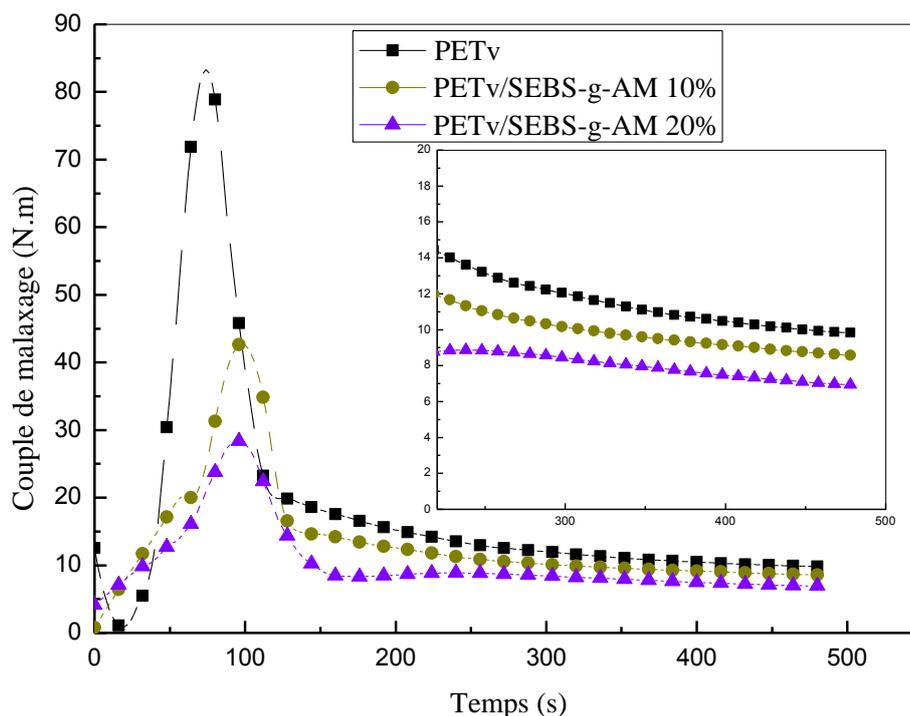


Figure V.11 : Effet du SEBS-g-AM sur la viscosité du mélange PETv/SEBS-g-AM

De même que pour le PETrC, la figure V.12 présentant les variations du couple de malaxage des mélanges PETr/SEBS-g-AM a montré une augmentation de ce dernier comparé à celui du PETr seul, mais d'une valeur moins significative que celle observée pour le PETrC.

Ces résultats mettent en évidence la contribution de la concentration des groupements hydroxyles terminaux présents dans les échantillons recyclés sur le taux de la réaction à l'interface entre le PETr et le PETrC, d'une part et le SEBS-g-AM, d'autre part. En effet, le recyclage mécanique du PETr a été à l'origine de processus de coupures de chaînes ayant engendré une concentration plus importante de groupes hydroxyles que celle contenue dans polymère vierge. Ceci est en faveur d'un taux plus élevé de réactions avec les groupes anhydrides portés par le SEBS, pouvant aboutir à une rigidification de l'interface et ainsi à une augmentation de la viscosité. Or, le PETv comporte moins de groupements hydroxyles et en conséquence, son taux de réaction avec le SEBS-g-AM ne peut rigidifier l'interface avec la même intensité observée pour le PETr et le PETrC et ainsi l'effet plastifiant du SEBS-g-AM l'emporte sur son effet à l'interface.

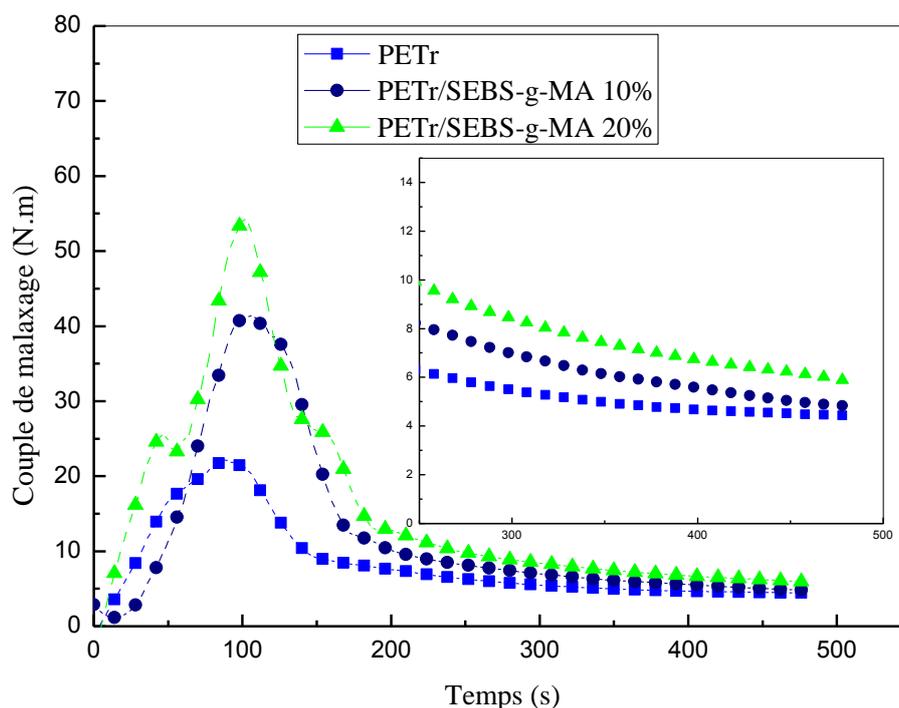


Figure V.12 : Effet du SEBS-g-AM sur la viscosité du PETr/SEBS-g-AM

V.4.2. Mesure de l'indice de fluidité des mélanges PET/SEBS-g-AM

Pour corroborer les résultats obtenus à partir de l'évaluation des couples de malaxage, nous avons aussi suivi les variations de l'indice de fluidité des mélanges en fonction de la nature du PET et du taux de SEBS-g-MA, comme en témoigne la figure V.13. Nous avons, en effet, observé que l'indice de fluidité du mélange PETv/SEBS-g-AM augmente avec la concentration du SEBS-g-AM dans le mélange. Ceci confirme l'hypothèse de l'amélioration de la mobilité des chaînes du PETv en raison de l'action de plastifiante induite par la présence du SEBS-g-AM dans le mélange.

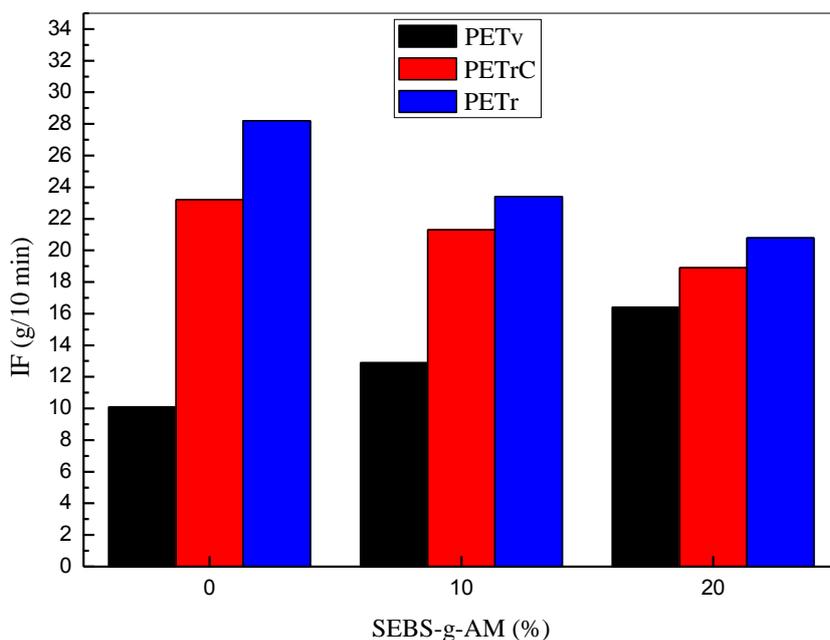


Figure V.13 : Variations de l'IF du PETv, PETrC, PETr et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM

Cependant, nous avons noté que l'indice de fluidité des mélanges de PETrC et de PETr avec le SEBS-g-AM diminue avec l'augmentation de la teneur de ce dernier. Ceci s'explique par une réaction plus importante entre les groupements fonctionnels de l'anhydride maléique et les hydroxyles du PETrC du PETr, telle qu'elle est représentée par la figure III.4 (voir la page 49).

Afin de confirmer les interactions chimiques entre les groupements hydroxyles du PET et anhydrides du SEBS-g-AM, le mélange PETrC/SEBS-g-AM 20% a été analysé par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier et son spectre est représenté dans la figure V.14. L'interaction entre le PETrC et le SEBS-g-AM est confirmée par la disparition de la bande d'absorption observée vers 1780 cm^{-1} et qui est caractéristique du groupement carbonyle de l'anhydride maléique du SEBS-g-AM. Ce résultat confirme le fait que ces groupes ont réagi avec les groupements hydroxyles de PETrC, comme il a été proposé par Kalfoglou et col. [7].

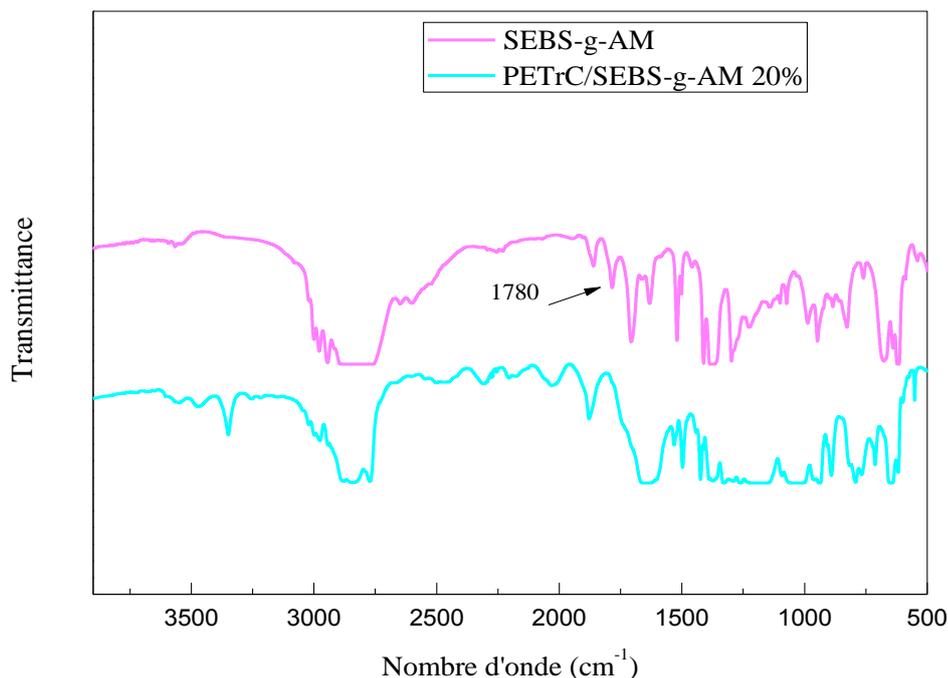


Figure V.14 : Spectre infrarouge du PETrC, du SEBS-g-AM et du mélange PETrC/SEBS-g-AM à 20% de SEBS-g-AM

V.6. Propriétés thermiques des mélanges PET/SEBS-g-AM

La figure V.15 donne les thermogrammes DSC des cycles de refroidissement du PETv et des mélanges PETv/SEBS-g-AM. Le thermogramme du PETv exhibe un pic de cristallisation centré à 206°C. Après l'addition du SEBS-g-AM, ce dernier est déplacé à une température supérieure de l'ordre de 215°C à la fois pour les mélanges avec 10 et 20% de modificateur. Cela indique que pendant le cycle de refroidissement des mélanges, le SEBS-g-AM a agi en tant que plastifiant et favorisé le réarrangement des chaînes de PET pour leur permettre de cristalliser à des températures plus élevées. En conséquence, le taux de cristallinité de la phase PET dans les mélanges a augmenté. Aussi, la forme des pics de cristallisation des mélanges sont moins larges, ce qui signifie que la distribution de tailles des cristaux formés à partir de PETv en présence de SEBS-g-AM est notablement plus étroite que celle obtenue pour le PETv seul.

D'autre part, la figure V.16, décrivant les thermogrammes DSC des cycles de chauffage du PETv et des mélanges PETv/SEBS-g-AM, ne révèlent que le pic de fusion du PETv. Ainsi, dans le cas du PETv pur, ce dernier est noté à 251°C. Or, il est légèrement déplacé vers des températures plus faibles dans le cas des mélanges qui montrent une température de fusion

(T_f) vers 248°C. Aussi, les pics de fusion du PETv dans les mélanges sont relativement plus larges dus à une augmentation importante du taux de cristallinité par suite à l'effet plastifiant du modificateur de choc et à la différence de taille et de degré de perfection des cristaux formés en présence de ce dernier.

En effet, grâce à son action plastifiante, le SEBS-g-AM favorise les mouvements de réarrangements des chaînes de PETv et le développement de cristallites. Cependant, en présence de domaines de modificateur de choc, la croissance des cristaux est perturbée et pourrait être interrompue pour donner naissance à des cristallites moins ordonnés et de plus petites tailles qui pourraient ainsi atteindre la fusion à une température plus faible. Ainsi, il semblerait que l'augmentation de la cristallinité du PETv dans les mélanges soit attribué à un plus grand nombre de cristallites, présentant toutefois, des tailles et des degrés de perfectionnement plus réduits que ceux du PETv seul.

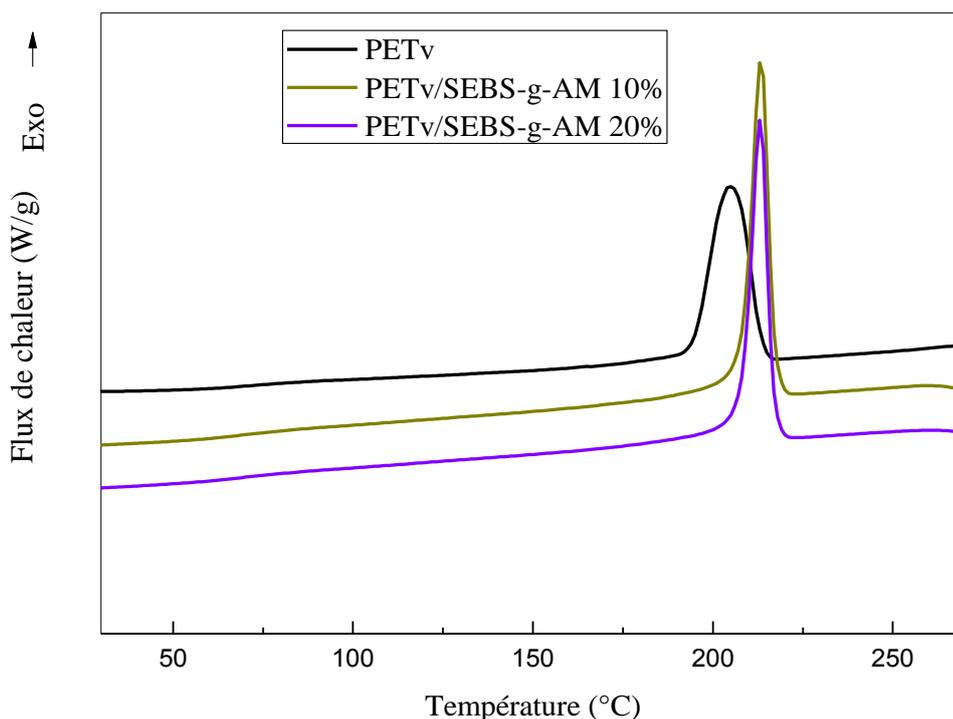


Figure V.15 : Thermogrammes DSC représentant les cycles de refroidissement du PETv et des mélanges PETv/SEBS-g-AM

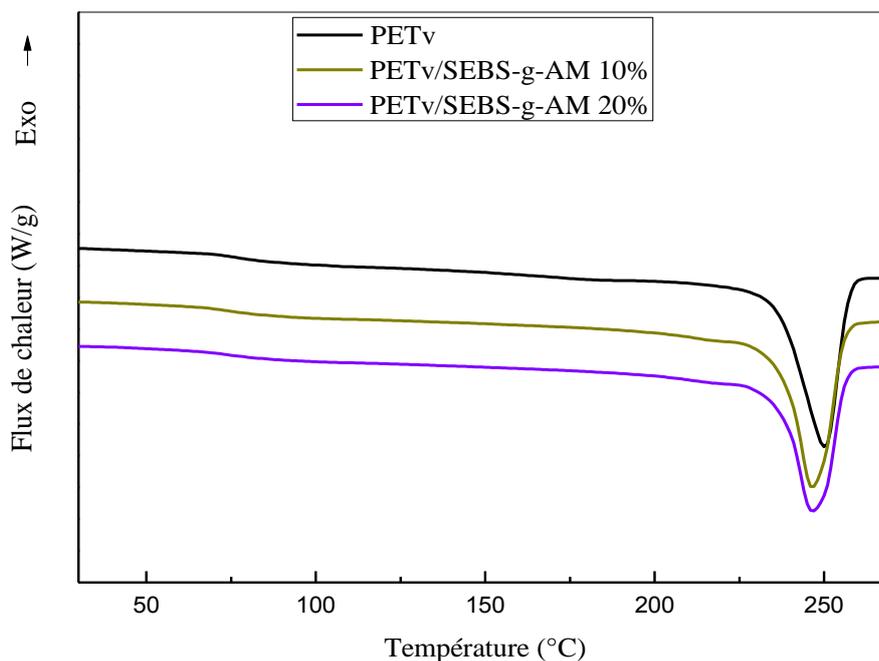


Figure V.16 : Thermogrammes DSC représentant les seconds cycles de chauffage du PETv et des mélanges PETv/SEBS-g-AM

Les figures V.17 et V.18 représentent, respectivement les thermogrammes DSC de refroidissement et de second chauffage du PETrC et des mélanges PETrC/SEBS-g-AM. Les thermogrammes de refroidissement montrent que le PETrC présente une température de cristallisation (T_{cc}) plus élevée, à environ 213°C. Cela s'explique par le fait que la formation de chaînes plus courtes et donc plus mobiles (comme il a été observé à partir de résultats de l'IF) au cours de la mise en œuvre (histoire thermomécanique) entraîne une cristallisation plus rapide par rapport aux longues chaînes du PETv. Par ailleurs, on observe que lorsque le SEBS-g-AM est ajouté et à l'opposé du PETv, le PETrC dans les mélanges PETrC/SEBS-g-AM cristallise à des températures inférieures à celle notées pour le PETrC, notamment 212 et 209°C, respectivement pour 10 et 20% de SEBS-g-AM. Ce comportement s'explique essentiellement par l'effet des interactions chimiques entre les groupements hydroxyle du PETrC et anhydrides du SEBS-g-AM qui ont contribué à la réduction de la mobilité des chaînes et ainsi à retarder leur cristallisation [8].

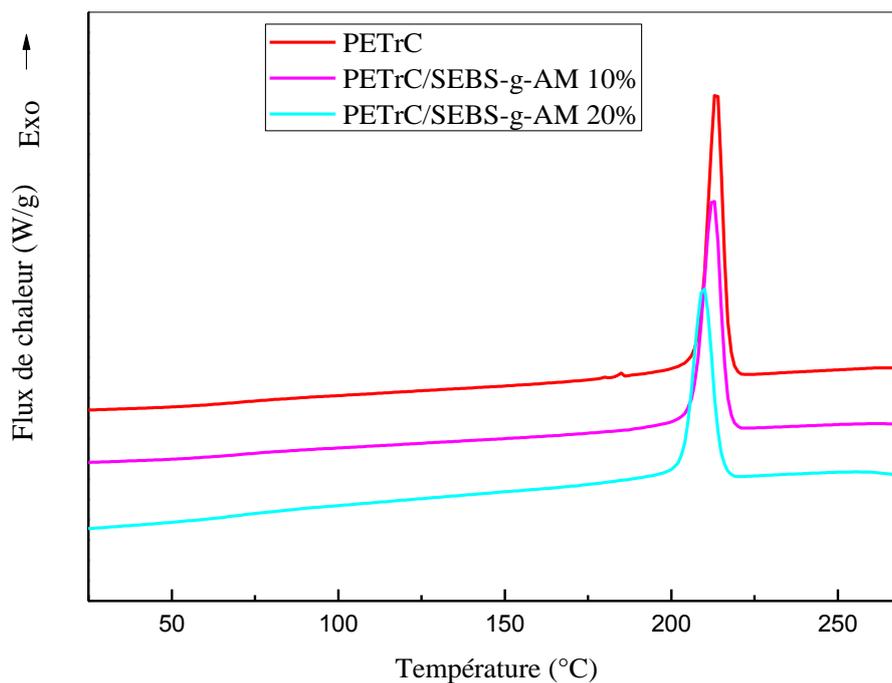


Figure V.17 : Thermogrammes DSC représentant les cycles de refroidissement du PETrC et des mélanges PETrC/SEBS-g-AM

Le thermogramme de chauffage du PETrC révèle que son comportement de fusion exhibe deux minimums bien distincts attribués à la présence de deux populations cristallines résultant de la cristallisation de courtes et de longues chaînes présentes au sein du polymère. Après l'ajout du SEBS-g-AM, le PETrC dans les mélanges ne montre pas de variations notables de la cristallinité et de la température de fusion relativement au PETrC seul. Ceci est tout à fait logique en raison de l'effet de compensation entre la mobilité accrue des courtes chaînes existant dans le polymère et les fortes restrictions imposées par les interactions avec le modificateur de choc. Ainsi, il semble que dans le cas des mélanges de PETv, l'effet plastifiant du SEBS-g-AM prévaut sur l'effet des interactions entre les deux composants (tel qu'il a été confirmé par les résultats de l'IF et du couple de malaxage) et favorise le processus de cristallisation. À l'inverse, dans les mélanges PETrC, les interactions développées à l'interface avec le modificateur de choc sont prédominantes et entravent notablement la cristallisation du polymère. Or, du fait de la présence de courtes chaînes de plus grande mobilité, les deux effets se neutralisent.

De plus, la présence de pics de fusion multiples, attribués à la présence de deux types de morphologies cristallines mettent en évidence ces deux effets simultanés et importants qui sont la force des interactions et la longueur des chaînes du polymère. En effet, l'apparition de deux pics distincts témoigne de la formation :

✓ d'une population cristalline à partir de courtes chaînes ayant établi de fortes interactions avec le SEBS-g-AM et qui présente alors des tailles et des degrés de perfection assez réduits faisant que leur fusion soit relativement précoce.

✓ D'une autre population cristalline à partir de longues chaînes, pour laquelle les interactions avec le SEBS-g-AM n'ont pas induit de rigidification et où les chaînes ont préservé leur mobilité et vont alors former des cristaux identiques à ceux du PETrC seul.

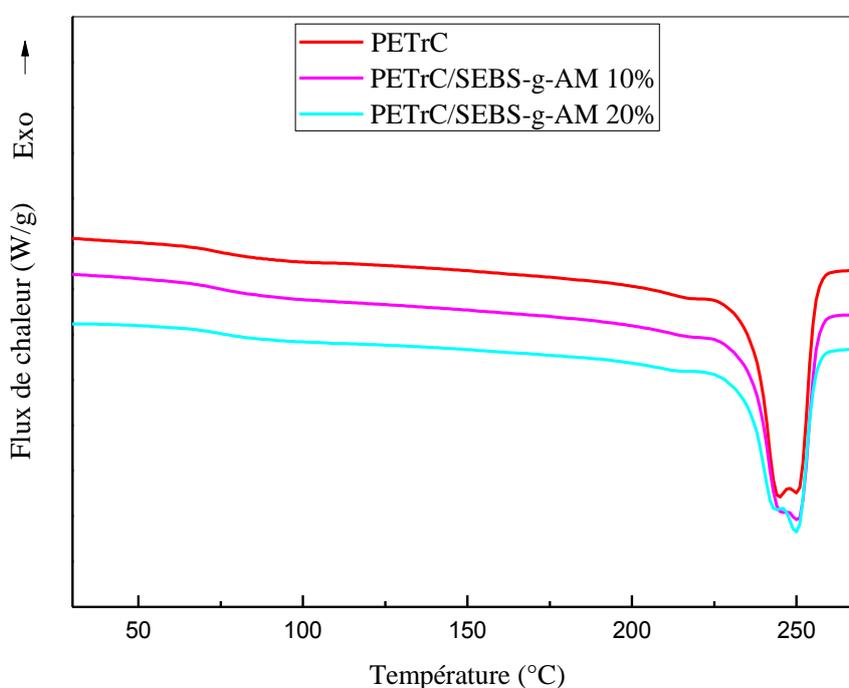


Figure V. 18 : Thermogrammes DSC représentant les seconds cycles de chauffage du PETrC et des mélanges PETrC/SEBS-g-AM

Les figures V.19 et V.20 représentent, respectivement les thermogrammes DSC de refroidissement et de second chauffage du PETr et des mélanges PETr/SEBS-g-AM. Durant le cycle de refroidissement, il a été remarqué que la température de cristallisation du PETr diminue intensément relativement à celles des PETv et PETrC et devient de l'ordre de seulement 200°C. Ce retard dans la cristallisation du PETr pourrait être assigné au fait que

plus la fraction de courtes chaînes dans le polymère est importante et plus la concentration de bouts de chaînes fonctionnalisés et donc pouvant aussi interagir est élevée. Ainsi, malgré la grande aptitude des courtes chaînes à se mouvoir, l'établissement d'éventuelles interactions entre elles peut limiter leur capacité à cristalliser rapidement. Ceci est à l'origine de la diminution excessive de son taux de cristallinité qui atteint alors 33%. Cependant, le PETrC comporte moins de courtes chaînes car il a subi moins de réactions de dégradation hydrolytique en raison de sa cristallisation et de ce fait, il présente un taux de cristallinité plus élevé car les interactions inter-chaînes y sont moins importantes. Après l'incorporation du SEBS-g-AM au PETr, la température de cristallisation augmente légèrement et atteint 202°C pour le mélange à 20% de modificateur. Ceci est attribué à un éventuel effet plastifiant du SEBS-g-AM qui paraît avoir favorisé la mobilité des chaînes du PETr rendant ainsi leur cristallisation plus rapide.

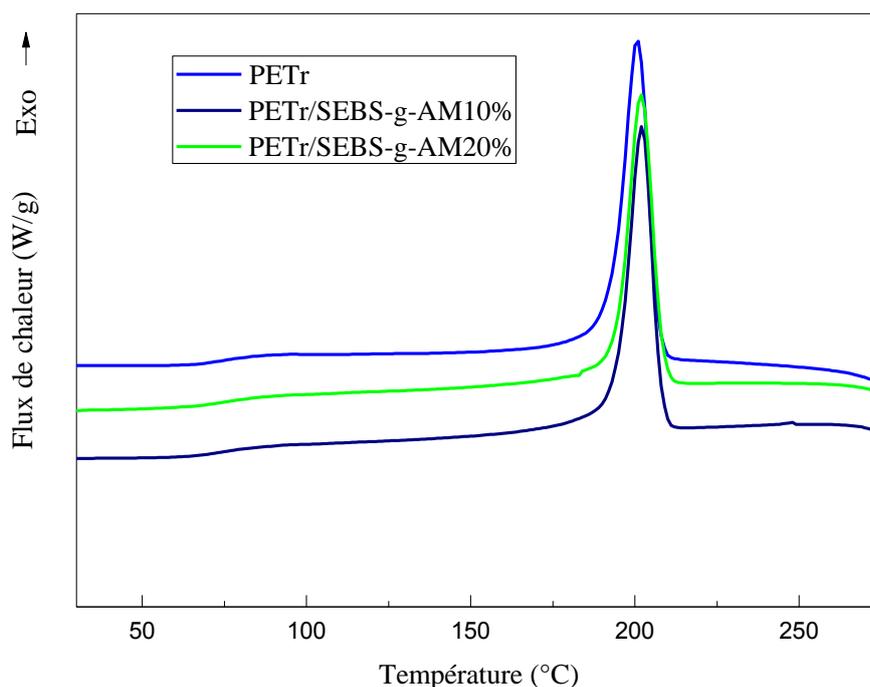


Figure V. 19 : Thermogrammes DSC représentant les cycles de refroidissement du PETr et des mélanges PETr/SEBS-g-AM

Pour ce qui est du cycle de chauffage du PETr, il a été observé une diminution appréciable de la température de fusion qui a atteint une valeur de 242°C. Ceci est synonyme d'une réduction significative du poids moléculaire lors de la mise en œuvre du polymère. Cette valeur supporte parfaitement les résultats obtenus plus haut et met en valeur, encore une

autre fois, l'effet capitale de l'étape de cristallisation à préserver presque intacte la masse moléculaire du PETr lors de son recyclage mécanique. De plus, ce résultat témoigne également que la cristallisation du PETr a produit des populations cristallines de plus petites tailles et ayant des degrés de perfection plus faibles relativement à ceux produit par le PETrC. En effet, le recuit est un traitement thermique qui confère au polymère l'opportunité de produire des cristallites plus ordonnés et plus épais [9], ce qui explique la différence entre les températures de fusion des PETr et PETrC. Grâce au recuit, le PETrC est parvenu à former des cristaux aussi parfaits et épais que ceux du PETv. Les propriétés thermiques du PETv, PETr et PETrC et de leurs mélanges déterminées à partir des thermogrammes DSC sont résumées dans le tableau V.1.

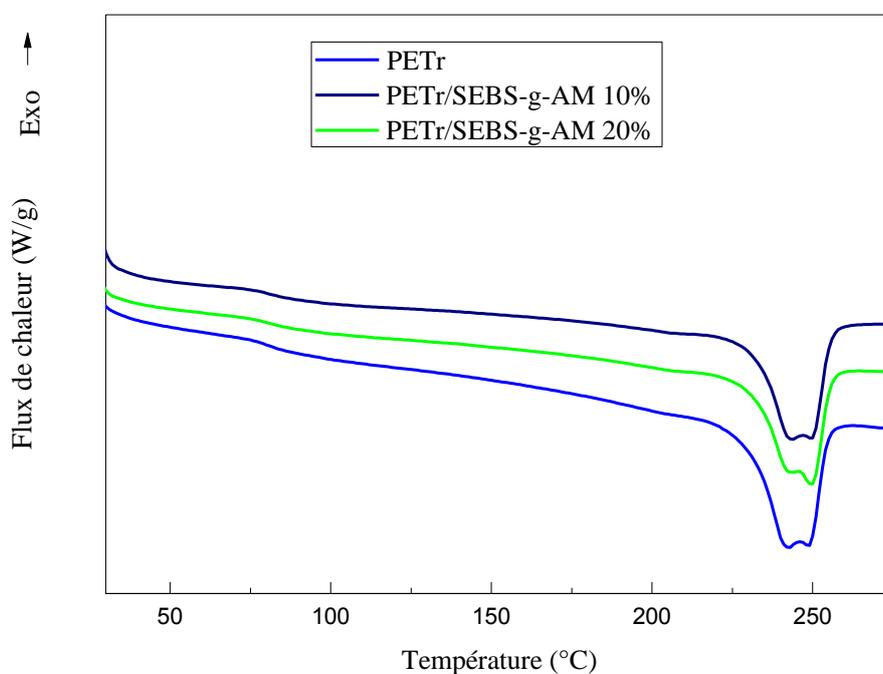


Figure V.20 : Thermogrammes DSC représentant les seconds cycles de chauffage du PETr et des mélanges PETr/SEBS-g-AM

Tableau V.1 : Propriétés thermiques du PETv, PETr et PETrC et de leurs mélanges déterminées à partir des thermogrammes DSC

Echantillon	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	χ_c (%)	T_{cc} (°C)	χ_{cc} (%)
PETv	251	59	42	204	35
PETv/SEBS-g-AM 10%	248	60	48	215	40
PETv/SEBS-g-AM 20%	248	56	50	215	41
PETrC	250	67	48	213	40
PETrC/SEBS-g-AM 10%	251	60	48	212	43
PETrC/SEBS-g-AM 20%	250	54	48	209	43
PETr	242	46	33	200	33
PETr/SEBS-g-AM 10%	243	42	33	200	31
PETr/SEBS-g-AM 20%	249	40	35	202	35

V.7. Propriétés mécaniques du PETv, PETrC, PETr et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM

V.7.1. Comportement au choc

La figure V.21 représente les variations de la résilience du PETv, PETrC, PETr et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM en fonction du taux de SEBS-g-AM. Le PETv présente une résistance au choc d'environ 10 kJ/m², tandis que le PETrC présente un comportement relativement fragile par rapport à celui du PETv avec une résilience d'environ 6 kJ/m². Ceci est attribué à l'éventuelle diminution de la masse moléculaire au cours du recyclage du PETrC. D'autre part, il a été observé que le comportement mécanique au choc du PETr est d'environ 3,8 KJ/m². Ceci est dû au fait que lors de la mise en œuvre du PETr, ce dernier a subi plus de réactions de dégradation hydrolytique et donc également plus de processus de scissions de chaînes relativement au PETrC, dont la cristallisation a contribué à réduire sa vulnérabilité à l'hydrolyse.

Après l'ajout de seulement 10% de modificateur de choc, les valeurs de la résilience ont visiblement augmenté et atteint 12,1, 9,5 et 6.1 KJ/m² pour les mélanges à base de PETv, PETrC et de PETr, respectivement. Le résultat le plus marquant concerne le mélange à matrice PETrC dont la résistance au choc a exhibé une amélioration notable comparé à celle du mélange à base de PETr, mettant en évidence encore une autre fois l'effet de la cristallisation sur le comportement du PET. Aussi, l'effet du modificateur de choc est encore

plus impressionnant car lorsqu'une concentration de 20% de SEBS-g-AM est ajoutée au PETrC, sa résistance au choc est améliorée de plus de 356%, et devient équivalente à celle du PETv (28 kJ/m^2), ce qui indique qu'une transition du comportement mécanique fragile à un autre plus ductile a été induite. Cela suppose que plus la concentration en groupements anhydride du SEBS-g-AM est élevée, plus le taux de réaction avec les hydroxyles du PETrC est important et plus aussi l'adhésion interfaciale est encore meilleure. Or, le PETr conserve une valeur de résilience relativement plus faible qui est de l'ordre de $10,1 \text{ KJ/m}^2$.

Les résultats obtenus peuvent être expliqués selon différents points de vue car ils sont la résultante de plusieurs effets concomitants pouvant être énumérés comme suit :

✓ l'incorporation du SEBS-g-AM a favorisé au sein des mélanges un mécanisme de dissipation de l'énergie due à sa nature caoutchoutique. Ce dernier a également été promu par la réaction interfaciale ayant eu lieu entre les groupements anhydrides et hydroxyles, induisant ainsi un effet de rigidification de l'interface qui compense l'action plastifiante causée par l'élastomère.

✓ la réaction entre le PETrC et le SEBS-g-AM et aussi donc l'adhésion interfaciale semblent plus importantes que celle observées pour le PETv. Ceci est expliqué par le fait que le PETrC implique plus de groupements hydroxyles que le PETv, ce qui est en faveur d'un taux de réaction plus élevé avec le SEBS-g-AM. Donc les effets du recyclage et des réactions de coupures de chaînes auquel le PETrC a été sujet ont été amplement compensés par une meilleure adhésion interfaciale avec le modificateur de choc, assurant ainsi un transfert de contraintes optimal. Cependant, malgré que le PETv présente une masse moléculaire plus élevée, son adhésion à la phase élastomérique qui permet de déterminer l'aptitude du système PETv/SEBS-g-AM à une dissipation optimale de l'énergie par le processus d'écoulement par cisaillement (shear yielding) est relativement plus faible. Ainsi, par compensation des deux effets, les mélanges PETv/SEBS-g-AM et PETrC/SEBS-g-AM ont eu des résiliences comparables.

✓ La réaction de dégradation hydrolytique, plus importante dans le cas du PETr, a été responsable d'un processus de coupure de chaînes plus accéléré ayant eu pour conséquence une diminution notable de la cohésion inter-chaînes. Or, le PETrC a montré moins de réactions d'hydrolyse, comme en ont témoigné les résultats de mesure de l'IF et du couple de malaxage. Il présente, en conséquence une plus grande cohésion inter-chaînes qui est à l'origine de sa plus grande résistance à l'impact.

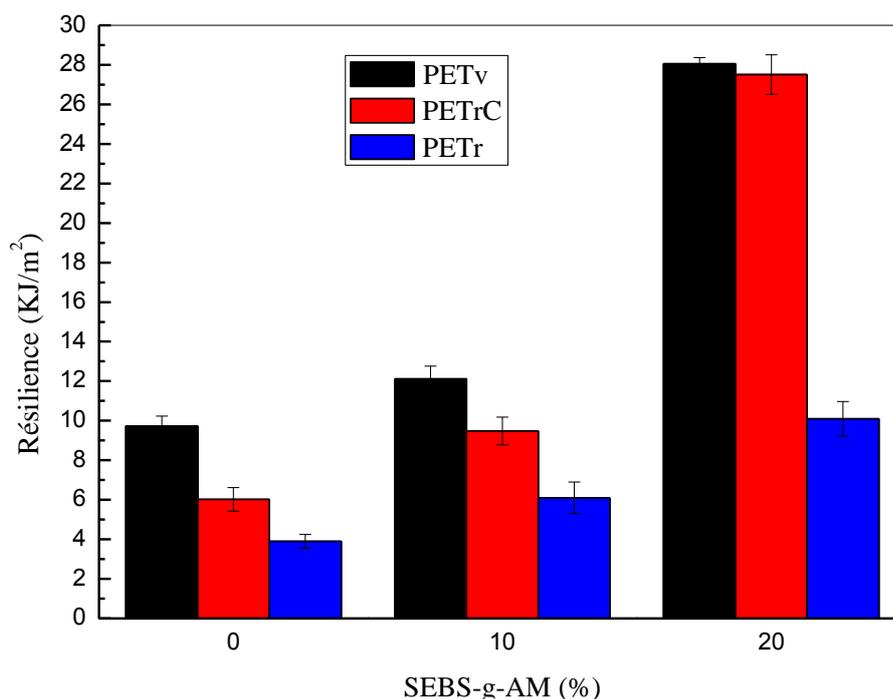


Figure V. 21 : Variations de la résistance au choc du PETv, PETrC et PETr en fonction de la concentration de SEBS-g-AM dans le mélange

V.7.1. Comportement en traction

Les propriétés mécaniques en traction du PETv, PETrC et PETr et celles aussi de leurs mélanges avec 10 et 20% de SEBS-g-AM sont données dans les figures V.22 et V.23, qui représentent les diagrammes contrainte-déformation des polymères et de leurs mélanges. Les PETv et PETrC sont des matériaux relativement fragiles car ils possèdent un faible allongement à la rupture de l'ordre de 3,1% et 1,58% seulement, respectivement. Après l'ajout du SEBS-g-AM, un changement important est observé sur l'ensemble des propriétés en traction, notamment le module d'élasticité et la contrainte et la déformation à la rupture. En effet, en raison de son caractère caoutchoutique, le SEBS-g-AM a entraîné, d'une part, une diminution importante de la contrainte à la rupture et du module d'Young et d'autre il a amélioré notablement la déformation à la rupture et la résistance à la traction comme le montre les figures V.24 et V.25. L'occurrence de la réaction interfaciale entre le modificateur de choc et le PET a rendu possible un meilleur transfert de contraintes qui a favorisé une plus grande dissipation de l'énergie lors de la sollicitation et qui est à l'origine des meilleures performances des mélanges comparés aux polymères PETv, PETrC et PETr.

Le PETv et ses mélanges avec le SEBS-g-AM ont révélé des propriétés en traction légèrement supérieures à celles du PETrC car ils présentent une meilleure cohésion inter-chaines. Toutefois, le comportement en traction du PETrC reste particulièrement intéressant du fait que des améliorations significatives sur les propriétés ont été constatées après l'ajout du SEBS-g-AM. Ceci est dû au fait que le taux plus important de réactions avec le modificateur génère un meilleur transfert de contraintes, ce qui a permis d'atteindre pour un taux de modificateur de 20%, une déformation à la rupture supérieure à celle atteinte par le PETv. Ainsi, on note que plus la concentration de SEBS-g-AM est importante, plus l'adhérence interfaciale entre la matrice PET et les particules de l'élastomère est élevée et plus les propriétés mécaniques du mélange sont meilleures [8].

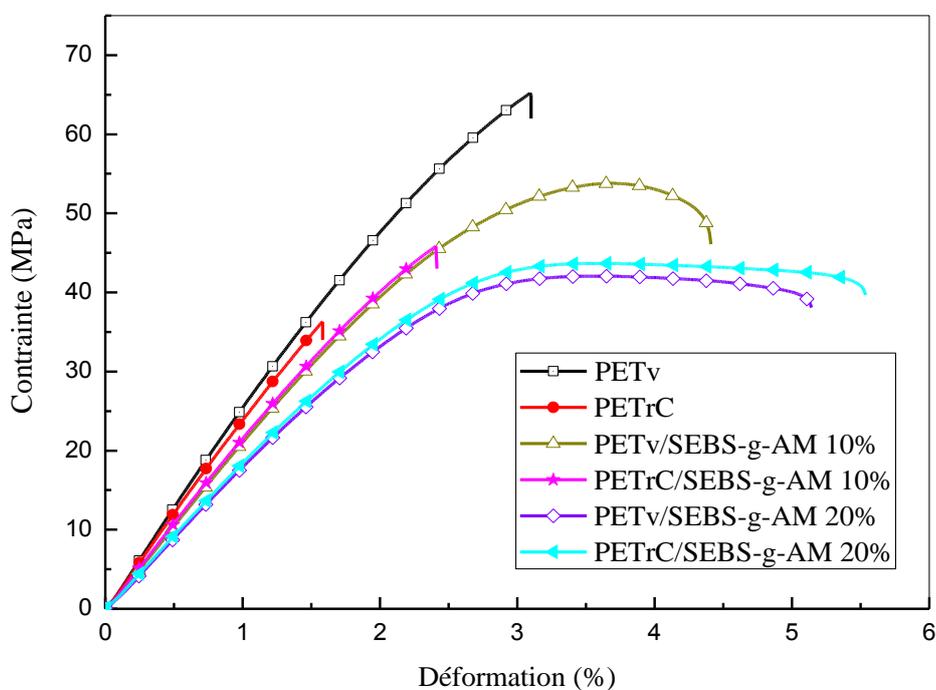


Figure V. 22 : Courbes contrainte/déformation du PETrC, du PETv et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM

D'autre part, la figure V.23 compare les courbes contrainte/déformation du PETrC et du PETr ainsi que celles de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM témoigne des plus faibles énergie en traction et contraintes et déformations à la rupture, par rapport à la fois au PETv et au PETrC, comme le montre le tableau V. 2. Ceci supporte le fait qu'une plus faible cohésion

inter-chaines s'est installée au sein du matériau par suite à l'auto-accélération du processus de coupures de chaînes due à la présence d'humidité résiduelle

L'ajout de seulement 10% de SEBS-g-AM a nettement amélioré la déformation à la rupture et augmenté l'énergie de rupture des mélanges à base de PETr, mais pas avec la même intensité que pour le PETrC. Ceci signifie que même en présence de modificateur de choc, les effets de l'hydrolyse intense à laquelle ce polymère a été sujet sont prononcés. Il semblerait que la décohésion du matériau par suite aux scissions des chaînes a été si importante au point que même le taux élevé de réaction interfaciale (en raison de la plus grande concentration de bouts de chaînes susceptibles d'interagir avec le SEBS-g-AM), ne peut la contrecarrer. Pour cela, il est observé qu'après l'ajout de 20% de SEBS-g-AM, les propriétés en traction du PETr, particulièrement la déformation à la rupture a diminué par suite à une rigidification excessive de l'interface.

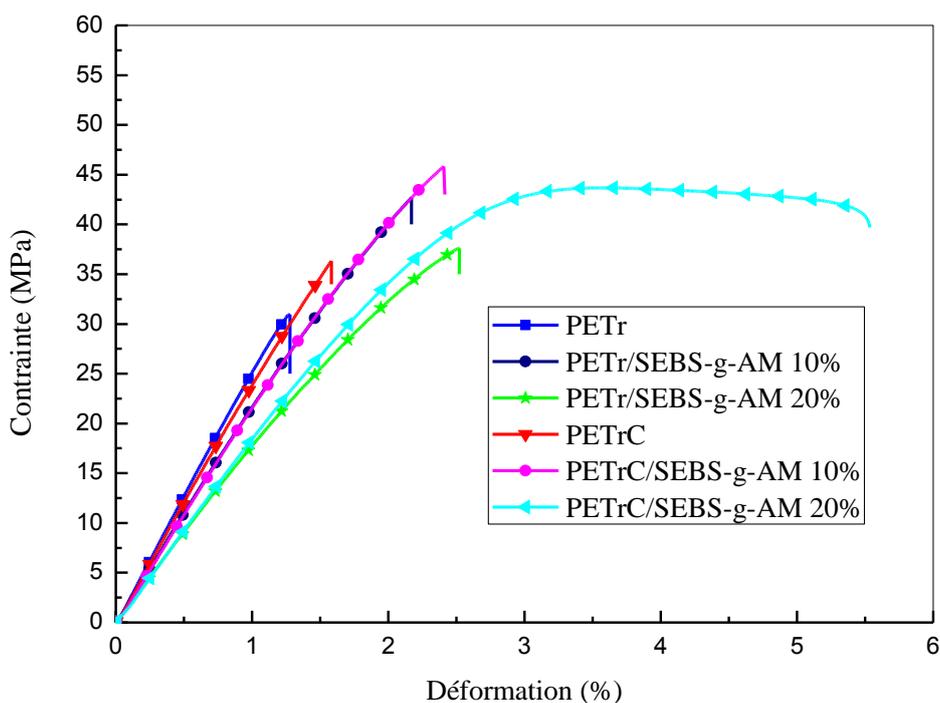


Figure V. 23 : Courbes contrainte/déformation du PETrC, PETr et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM

Tableau V. 2 : Propriétés mécaniques en traction des PETv, PETrC et PETr et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM

Echantillon	Module d'élasticité (GPa)	Contrainte à la rupture (MPa)	Energie à la rupture (MPa)	Elongation à la rupture (%)
PETv	2,49 ± 0,022	64,5 ± 1,7	112,4 ± 9,5	3,1 ± 0,25
PETv/SEBS-g-AM 10%	2,07 ± 0,044	54,0 ± 4,5	161,1 ± 5,6	4,4 ± 0,49
PETv/SEBS-g-AM 20%	1,78 ± 0,036	38,3 ± 1,9	161,6 ± 9,6	5,1 ± 0,61
PETrC	2,39 ± 0,11	37,2 ± 4,6	29,2 ± 5,8	1,58 ± 0,3
PETrC/SEBS-g-AM 10%	2,16 ± 0,097	53,0 ± 5,9	90,1 ± 9,0	2,45 ± 0,57
PETrC/SEBS-g-AM 20%	1,81 ± 0,028	41,0 ± 0,7	184,2 ± 7,8	5,5 ± 0,52
PETr	2,59 ± 0,040	30,8 ± 1,4	20,4 ± 4,2	1,28 ± 0,22
PETr/SEBS-g-AM 10%	2,16 ± 0,053	42,3 ± 1,8	112,4 ± 9,5	2,17 ± 0,36
PETr/SEBS-g-AM 20%	1,81 ± 0,038	37,4 ± 2,8	52,7 ± 3,6	2,53 ± 0,39

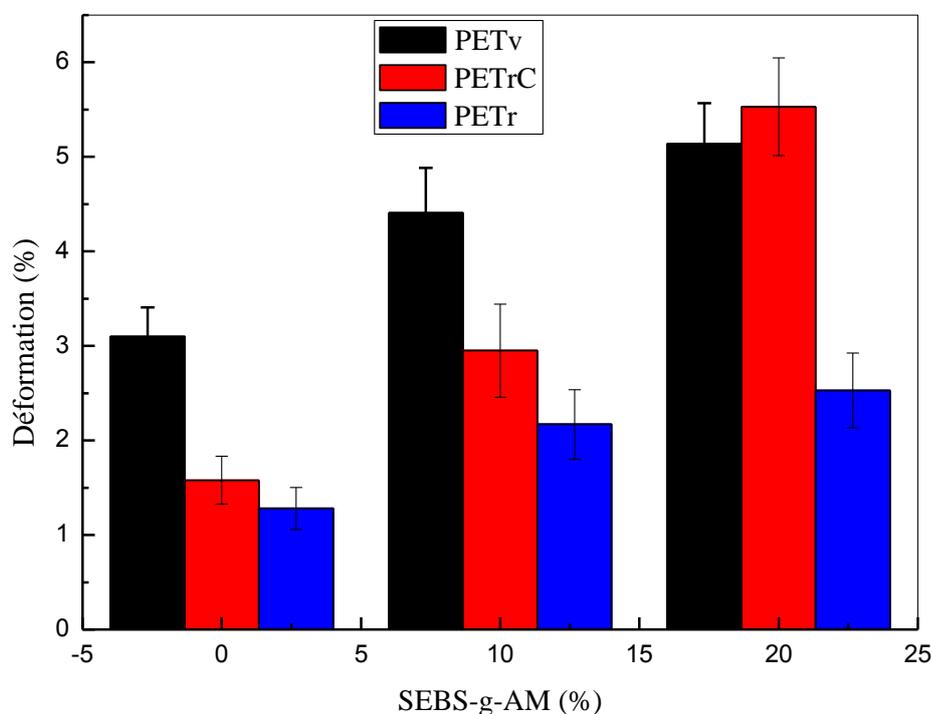


Figure V.24 : Variations de la déformation à la rupture du PETrC, PETv et PETr en fonction de la concentration de SEBS-g-AM

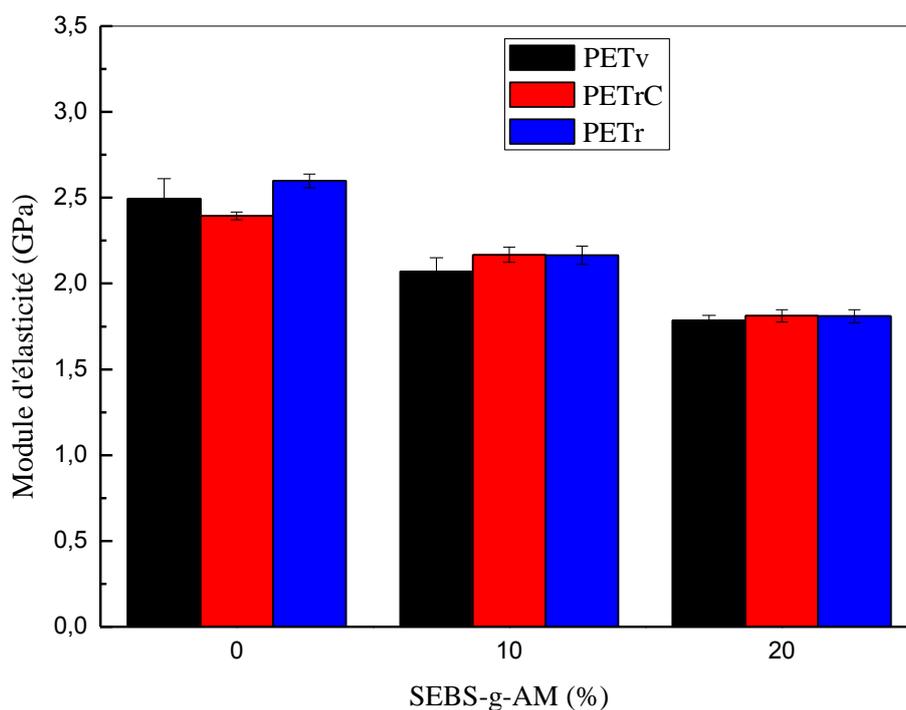


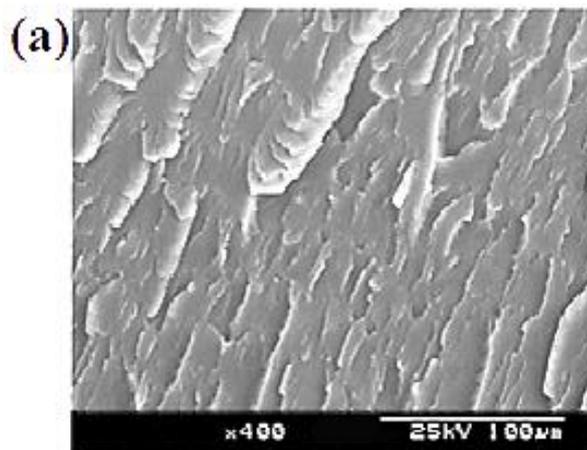
Figure V.25 : Variations du module d'élasticité du PETrC, PETv et PETr en fonction de la concentration de SEBS-g-AM

V.8. Microstructure du PETrC et des mélanges PETrC/SEBS-g-AM

Les figures V.26 (a-c) représentent, respectivement, les micrographies électroniques du PETrC et de ses mélanges avec 10 et 20% de SEBS-g-AM, prises à partir des surfaces de fracture obtenues à partir de l'essai de choc. La micrographie du PETrC révèle une surface relativement lisse comportant des plans de rupture superposés les uns avec les autres. À l'inverse, les mélanges PETrC/SEBS-g-AM montrent une morphologie à phase dispersée où les domaines du SEBS-g-AM sont mis en évidence sous forme de nodules sphériques présentant des dimensions comprises entre 0,8 et 1,5 μm et entre 0,7 et 5 μm pour les mélanges contenant 10 et 20% du SEBS-g-AM, respectivement. La microstructure des mélanges présente un état de déformation plus étendue prenant l'apparition des bandes de cisaillement traversant toute la surface de fracture et indiquant la transition du mécanisme de fracture par craquellement (crazing) à celui de l'écoulement par cisaillement (shear yielding) [10]. La rugosité de la surface de fracture associée par la formation des bandes de cisaillement pourrait être attribuée soit à la déviation de la fissure et donc la création d'une surface

supplémentaire, ou à de nouvelles fissures lors de la sollicitation de matériau. Cela signifie qu'une partie de l'énergie appliquée est consommée par les processus impliqués dans la création de nouvelles surfaces de fracture, ce qui entraînerait une résistance au choc plus élevée du matériau [11]. Des résultats pareils ont été trouvés par Tan et al. [12] et Park et al. [13] qui ont observé des domaines sphériques lors du renforcement de PET par le monomère éthylène/propylène diène greffé par l'anhydride maléique (EPDM-g-MA). Cela est confirmé aussi par des études antérieures [10, 14] qui ont observé l'apparition de nodules d'élastomère dispersés dans la matrice PET. Ces résultats indiquent que la taille des domaines dépend apparemment de la teneur en agent renforçant.

Les micrographies des mélanges contenant 10 et 20% de SEBS-g-AM montrent peu de signes d'arrachement des nodules d'élastomère et qu'après la fracture, ces domaines sont toujours intégrés à la matrice PETrC. Cela est rendu possible en raison de l'adhésion suffisamment forte de l'agent renforçant à la matrice et de sa contribution dans le transfert de contrainte de la phase continue à la phase dispersée. En effet, la réaction interfaciale a permis le développement de fortes interactions qui ont assuré une bonne mouillabilité du modificateur de choc par la matrice PETrC. En conséquence, il a résulté une plus grande surface de contact qui ne permet pas uniquement un meilleur transfert des contraintes mais aussi la dissipation de l'énergie de la sollicitation appliquée par des processus de cavitation et de déformation des particules du SEBS-g-AM à l'interface entre la matrice PETrC et les nodules de l'élastomère.



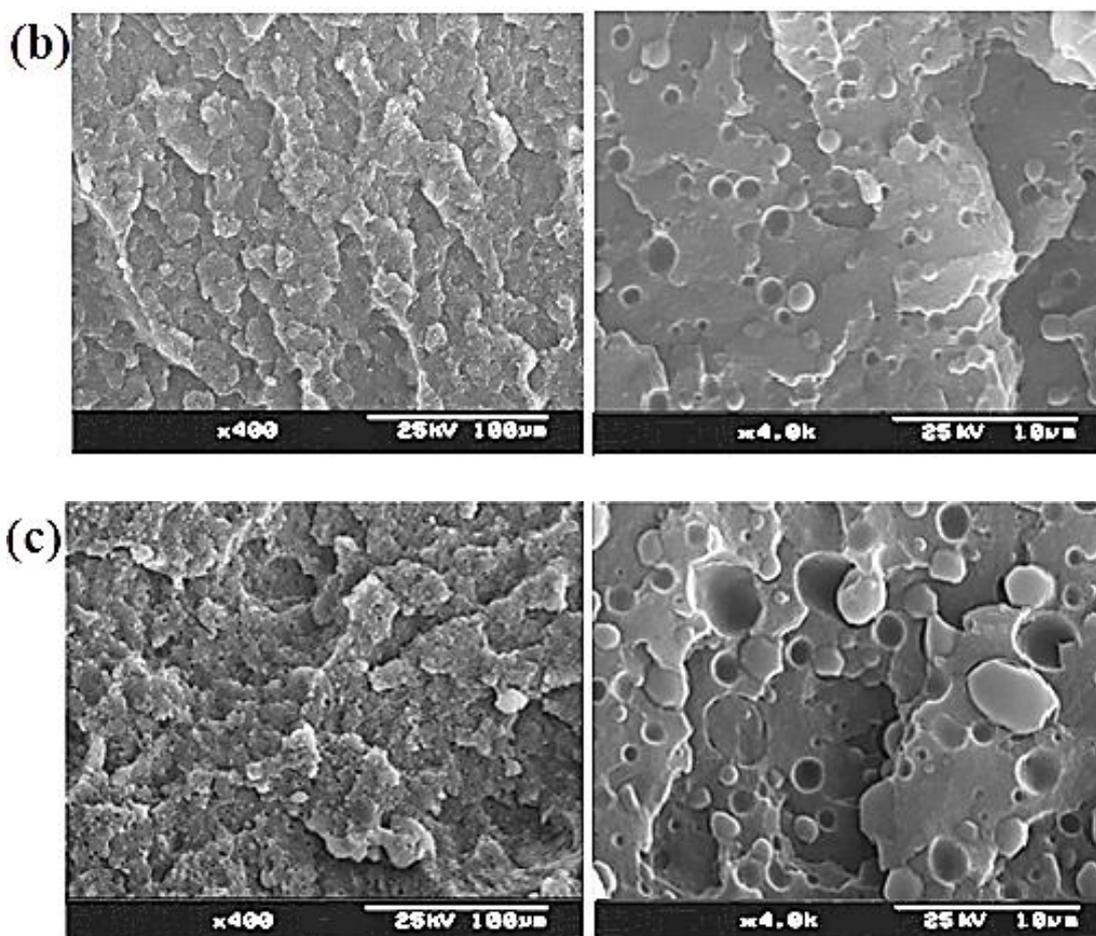


Figure V.26 : Micrographies électroniques du PETrC et des mélanges PETrC/SEBS-g-AM à 10 et 20% de SEBS-g-AM

V.9. Caractérisations thermo-mécaniques du PETv, PETrC et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM

V.9.1. Propriétés viscoélastiques

Les figures V.27 et 28 reportent, respectivement, les variations du module de conservation (G') et du facteur de perte ($\tan \delta$) en fonction de la température pour les PETv et PETrC et pour leurs mélanges avec 20% de SEBS-g-AM. La figure V.28 montre que, dans la région vitreuse, les PETv et PETrC présentent, respectivement, un module de conservation d'environ 1170 MPa et 1112 MPa. Ce dernier diminue de façon monotone avec la température. Lorsque les températures de transition vitreuse des polymères sont atteintes, autour de 89°C pour PETv et de 86°C pour PETrC, le module de conservation chute brusquement. En conséquence, les pics sont détectés dans les courbes de $\tan \delta$ et présentent leur maximum à ces températures (Figure V.28). Le PETv présente une T_g légèrement

supérieure à celle du PETrC en raison de l'existence de courtes chaînes résultant de réactions d'hydrolyse durant l'étape de transformation du polymère et de leur effet plastifiant.

Après l'ajout de 20% de SEBS-g-AM, une diminution significative du module de conservation des mélanges d'environ 36 et 32% relativement à ceux du PETv et du PETrC, respectivement, a été mise en évidence. Ces résultats sont en accord avec ceux de l'essai de traction et sont dus à la diminution de la rigidité du matériau à cause de la flexibilité du modificateur de choc. D'autre part, pour ce qui est des valeurs du module de conservation, il a été observé que le mélange PETrC/SEBS-g-AM présente un module de conservation supérieur à celui du mélange PETv/SEBS-g-AM. Cela implique que le mélange PETrC/SEBS-g-AM présente une rigidité supérieure à celle du mélange PETv/SEBS-g-AM. Ceci est en parfait accord avec les résultats précédents où il a été proposé qu'en raison du taux plus élevé de réactions interfaciales entre les fonctions du PETrC et du modificateur de choc, une interface plus rigide est obtenue.

Par ailleurs, les variations de $\tan \delta$ révèlent seulement de faibles variations sur les valeurs de T_g pour les mélanges de PETrC et de PETv avec le SEBS-g-AM. Ceci suggère que l'effet plastifiant pouvant résulter des particules de l'élastomère a été compensé par la rigidité accrue de l'interface et l'immobilisation des segments des deux polymères en raison de leurs interactions avec le modificateur de choc. Ainsi, l'évaluation des valeurs de T_g à partir des variations de $\tan \delta$ suggère que, dans le cas du mélange PETv/SEBS-g-AM, l'effet plastifiant du SEBS-g-AM domine les interactions impliquées avec le PET. Par contre, l'augmentation de la T_g du mélange PETrC/SEBS-g-AM par rapport à celle du PETrC implique que, dans ce cas, l'effet des interactions avec le modificateur de choc surpasse son action plastifiante (tableau V.3).

L'évaluation des interactions entre le modificateur de choc et la matrice polymère peut être déterminée à partir de la hauteur au maximum des courbes donnant les variations de $\tan \delta$ en fonction de la température et l'intensité du pic de $\tan \delta$, est inversement proportionnelle à la résistance interfaciale [14, 15]. La diminution de la hauteur du mélange PETrC/SEBS-g-AM de $\tan \delta$ par rapport à celui du mélange PETv/SEBS-g-AM indique clairement que des interactions sont impliquées lorsque le PETrC est mélangé avec le SEBS-g-AM.

Tableau V. 3 : Valeurs de T_g déterminées par DMA pour les PETv et PETrC et leurs mélanges à 20% de SEBS-g-AM

Echantillon	T_g (°C)
PETv	89
PETv/SEBS-g-AM	87
PETrC	86
PETrC/SEBS-g-AM	88

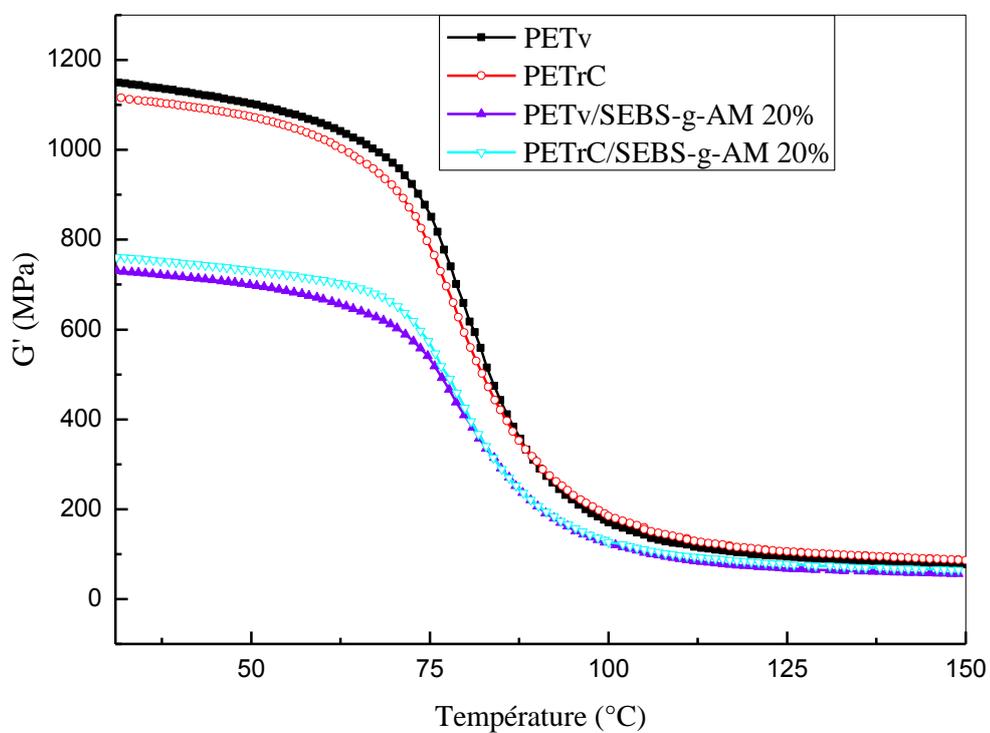


Figure V.27 : Variations du module de conservation du PETv, du PETrC et de leurs mélanges à 20% de SEBS-g-AM en fonction de la température

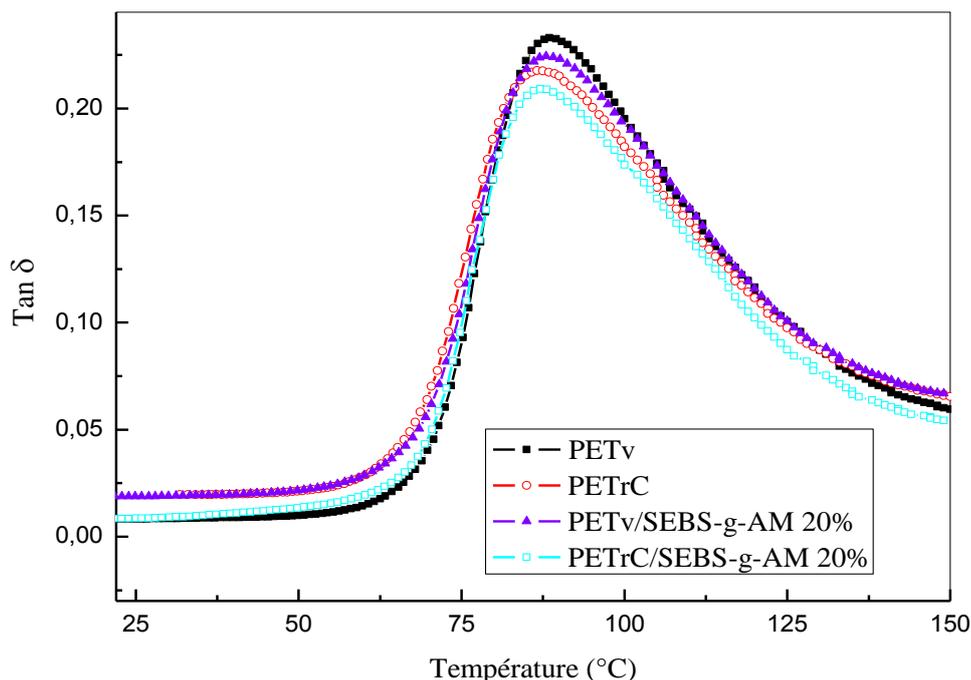


Figure V.28 : Variations de $\text{Tan } \delta$ du PETv, du PETrC et de leurs mélanges à 20% de SEBS-g-AM en fonction de la température

V.9.2. Evaluation de la température de déflexion sous charge

Afin de rendre compte des effets de la dégradation hydrolytique, de la cristallisation et aussi du modificateur de choc, nous avons évalué les températures de déflexion sous charge des polymères et de leurs mélanges. Les variations de ces dernières telles qu'elles sont reportées dans la figure V.30, montrent qu'en raison de la forte concentration en bouts de chaînes du PETr, sa rigidité augmente. En effet, en plus des interactions polaires entre les groupements fonctionnels présents dans les chaînes du PETr, des réactions chimiques sont susceptibles de se produire entre ses bouts de chaînes réactifs plus nombreux à cause de son hydrolyse. Ainsi, le PETr présente la plus haute TFC. A l'opposé, le PETv dont les chaînes sont relativement plus longues doit sa cohésion seulement aux interactions polaires entre les groupements fonctionnels existant dans ses chaînes. Enfin, le PETrC présente une TFC intermédiaire entre celles du PETv et du PETr.

Après l'incorporation du SEBS-g-AM, la valeur de TFC tend à diminuer proportionnellement avec la teneur en agent modificateur. En effet, par son action plastifiante, le SEBS-g-AM favorise le glissement des chaînes les unes par rapport aux autres augmentant ainsi le taux de déformation des mélanges. Les mélanges à base de PETv présentent les TFC

les plus élevées car malgré la présence du SEBS-g-AM, le PETv semble conserver une meilleure cohésion inter-chaines que les deux polymères recyclés.

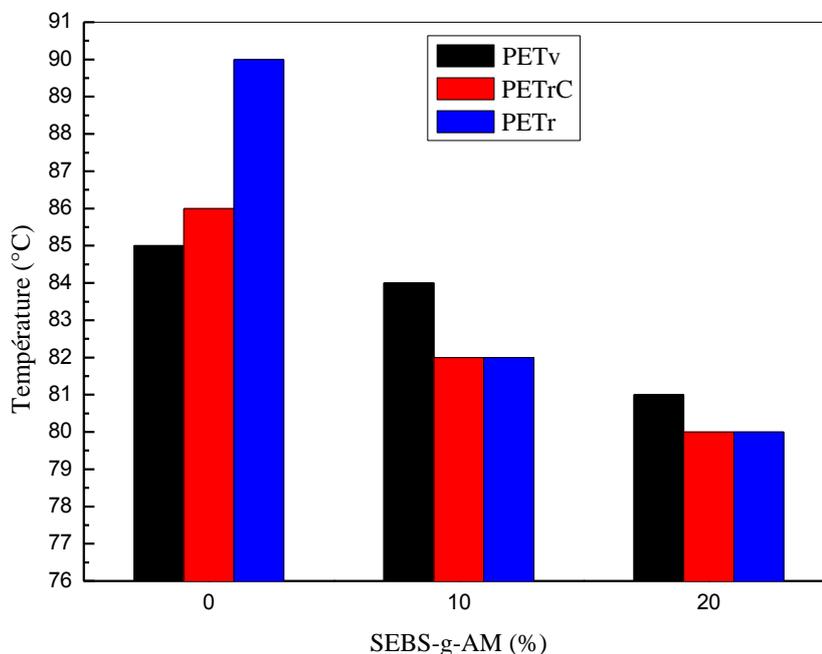


Figure V. 29 : Variations de la température de déflexion sous charge des mélanges de PETv, PETrC et de PETr en fonction de la teneur en SEBS-g-AM

V.10. Stabilité thermique du PETv, du PETrC et de leurs mélanges avec le SEBS-g-AM

D'après la figure V.30, donnant les thermogrammes TG à l'isotherme de 260°C des PETv et PETrC et de leurs mélanges avec 20% de SEBS-g-AM, il a été remarqué que le PETv présente une meilleure stabilité thermique que le PETrC. La décomposition du PETv débute après la 6^{ème} minute où il présente une perte de poids d'environ 0,01%. La masse de l'échantillon continue de diminuer de façon monotone et atteint une perte de poids de 0,46% après 30 minutes. Cependant, la dégradation thermique du PETrC commence après la 2^{ème} minute, où sa perte de poids est d'environ 0,03%, à cause de l'effet des réactions de dégradation hydrolytique qui diminuent le poids moléculaire du polymère. La perte de masse du PETrC est d'environ 0,71% après 30 minutes.

De plus, la décomposition thermique du modificateur de choc commence au-delà de 8^{ème} minute, puis la vitesse de la dégradation de l'échantillon augmente rapidement autour de la 10^{ème} minute. Après 30 minutes, la perte de poids du SEBS-g-AM atteint 3,03%.

Après l'incorporation de 20% de modificateur de choc aux PETrC et PETv, une augmentation significative de leurs stabilités thermiques a été observée, en particulier pour le mélange à base de PETrC, et qui suggère que le PETrC/SEBS-g-AM est plus stable thermiquement que le PETv. Cela s'explique par le fait que la réaction des groupements anhydride maléique du SEBS-g-AM avec les hydroxyles du PETrC est plus favorisée. Après 30 minutes, les deux mélanges présentent une perte de poids d'environ 0,34 et 0,24%, respectivement. Les variations de la masse des PETrC et PETv et de leurs mélanges avec 20% de SEBS-g-AM en fonction du temps sont reportées dans le tableau V.4.

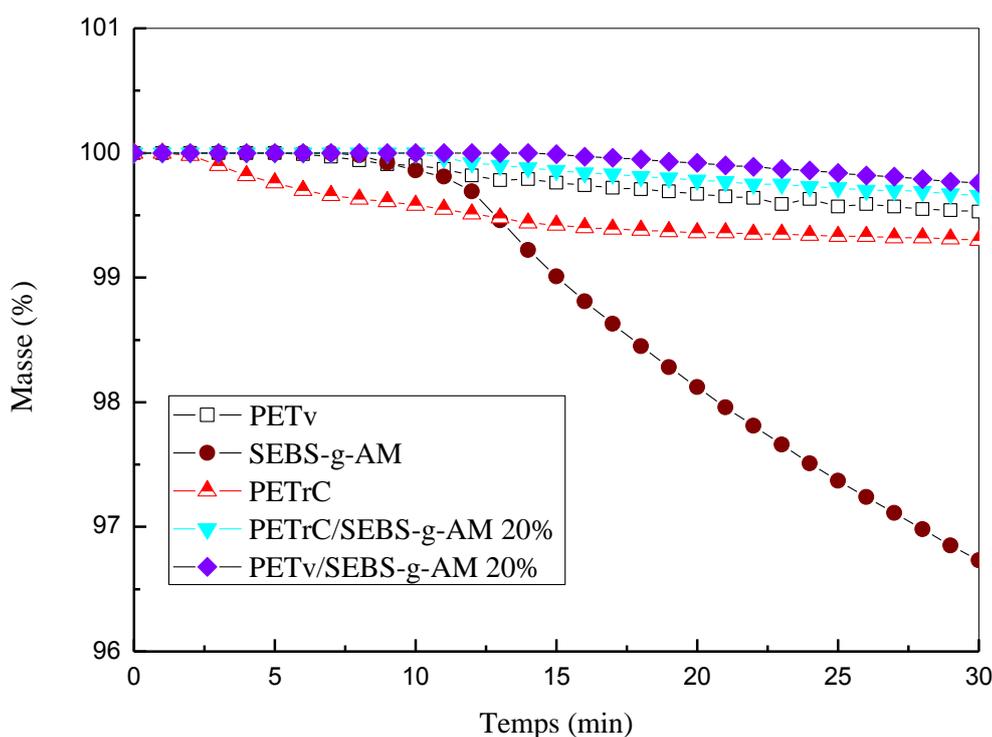


Figure V.30 : Thermogrammes TG à l'isotherme de 260°C des PETv et PETrC et de leurs mélanges à 20% de SEBS-g-AM

Tableau V.4 : Variations de la masse des PETrC et PETv et de leurs mélanges à 20% de SEBSg-AM en fonction du temps à l'isotherme de 260°C

Temps (min)	Perte de masse (%)				
	PETv	PETrC	SEBS-g-AM	PETv/SEBS-g-AM	PETrC/SEBS-g-AM
5	-	0,24	-	-	-
10	0,10	0,43	0,12	0,01	0,01
15	0,24	0,58	0,99	0,01	0,12
20	0,34	0,64	1,90	0,08	0,22
25	0,41	0,68	2,63	0,16	0,29
30	0,46	0,71	3,03	0,24	0,34

Références bibliographiques

- [1] S.S. Hosseini et col. Hydrolytic Degradation of Poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 2309 (2007).
- [2] R. C. Roberts, The melting behavior of bulk crystallized polymers, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, Vol. 8, 384 (1970).
- [3] D. C. Basset el col. On the crystallization phenomena in PEEK, *Journal of Polymer*, Vol. 29, 1745 (1988).
- [4] E. M. Woo et col. A differential scanning calorimetry study on poly(ethylene terephthalate) isothermally crystallized at stepwise temperatures: multiple melting behavior re-investigated, Vol. 274, 315 (1996).
- [5] C. Sawatari et M. Matsuo, Dependence of thermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) on active mobility of amorphous chain segments, *Journal of Textile Research*, Vol. 55, 547 (1985).
- [6] C. A. Avila-Orta et col. On the nature of multiple melting in poly(ethylene terephthalate) (PET) and its copolymers with cyclohexylene dimethylene terephthalate (PET/CT), *Journal of Polymer*, Vol.44, 1535 (2003).
- [7] N. K. Kalfoglou et col. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends, *Journal of Polymer*, Vol. 36, 4453 (1995).
- [8] Y. Zhang et col. Crystallization and mechanical properties of recycled Poly(ethylene terephthalate) toughened by styrene–ethylene/butylenes–styrene elastomer, *Journal of Polymer Environment*, Vol. 18, 653 (2010).
- [9] C. B. Crowet et J.C. Bauwens, Rejuvenation and annealing of polycarbonate, *Journal of Non-crystalline Solids*, Vol. 131, 508 (1991).
- [10] Y. Zong et col. The relationship between rheological behavior and toughening mechanism of toughened poly(Ethylene terephthalate), *Journal of Composite Materials*, Vol. 42, 1585 (2008).

- [11] S. R. Lim et W.S. Chow, Impact, thermal, and morphological properties of functionalized rubber toughened-poly(ethylene terephthalate) nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 123, 3173 (2012).
- [12] Z. Tan et col. Application of macromolecular chain extender and contribution to the toughening of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, Vol. 29, 833 (2014).
- [13] J. Park et col. Improved compatibility of high-density polyethylene/poly(ethylene terephthalate) blend by the use of blocked isocyanate group, *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 78, 222 (2000).
- [14] S. Keusch et R.Haessler, Influence of surface treatment of glass fibers on the dynamic mechanical properties of epoxy resin composites, *Journal of Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 30, 1002 (1999).
- [15] A.L. Martínez-Hernández et col. Dynamical–mechanical and thermal analysis of polymeric composites reinforced with keratin biofibers from chicken feathers, *Journal of Composites: Part B*, Vol. 38, 405 (2007).

Conclusion générale

Le recyclage est devenu au fil des ans une nécessité écologique et un enjeu économique important, poussant les chercheurs et les industriels à faire des efforts pour trouver de nouveaux procédés techniques de valorisation afin de favoriser le recyclage de polymères et particulièrement le PET. Notre étude s'intéresse plus particulièrement à la valorisation thermomécanique de ce dernier, issu de bouteilles post-consommation et l'étude des phénomènes et des problèmes qui apparaissent lors de son recyclage, par un traitement thermique et l'incorporation d'un modificateur de choc.

Il a été noté que la viscosité du PETr chute après un cycle de transformation causée par des réactions de dégradation, la dégradation hydrolytique en particulier. Notre étude s'est focalisée sur la détermination de la source du phénomène de dégradation hydrolytique afin de l'éliminer ou la minimiser. IL s'agit essentiellement de l'humidité résiduelle dans le PETr. Pour cela un traitement thermique (cristallisation) par recuit a été effectué sur le PETr avant son recyclage thermomécanique, afin d'augmenter la stabilité thermique et d'arrêter le processus de dégradation hydrolytique. Nous avons vu qu'un polymère cristallisé sera plus compact, absorbera moins d'humidité et par conséquent sa dégradation hydrolytique sera moins importante.

L'étude de l'effet de la cristallisation sur le comportement rhéologique du PETr menée sur le plastographe et le fluidimètre a montré que la cristallisation améliore la viscosité du PETr. L'analyse thermogravimétrique a montré que le PETr cristallisé présente une meilleure stabilité thermique par rapport à celle non cristallisé. L'analyse par DSC a montré que la cristallisation par recuit augmente le taux de cristallinité du PETr.

Le deuxième partie de ce travail était d'améliorer les propriétés de base de la matrice PET vierge et recyclé, le plus souvent sa résistance aux chocs par l'ajout d'un modificateur de choc il s'agit de l'SEBS-g-AM. Car la technique de mélange des polymères est très intéressante au plan industriel.

La spectroscopie par IRTF du mélange PETrC/ modificateur de choc a montré que les groupements hydroxyles du PET ont réagi avec les groupements anhydride maléique de l'SEBS-g-AM par la disparition de la bande caractéristiques de ces derniers.

L'effet plastifiant de l'SEBS-g-AM a été observé dans le mélange PETv/SEBS-g-AM, par les diminutions dans le couple de malaxage (plastographe) et la TFC et par l'augmentation de l'IF et du taux de cristallinité (DSC).

La combinaison de la cristallisation du PETr avec l'addition de modificateur de choc a permis d'obtenir un synergisme en termes de propriétés rhéologiques (augmentation du couple de malaxage (plastographe) et la diminution de l'indice de fluidité) et de propriétés mécaniques (augmentation de la résistance mécanique aux chocs et en traction).

L'analyse mécanique dynamique a montré que l'incorporation de modificateur de choc à la matrice PET a permis de diminuer le module de conservation.

Enfin l'analyse thermogravimétrique a montré que la stabilité thermique du PETrC augmente après l'ajout de modificateur de choc.

En perspectives, nous recommanderons que ce travail soit complété par :

- Une étude de l'effet de cycle et le traitement thermique (trempe et cristallisation) sur les propriétés des mélanges PET/modificateur de choc.
- Une étude de l'effet de l'incorporation des extenseurs de chaînes sur les propriétés des mélanges PETr/modificateur de choc

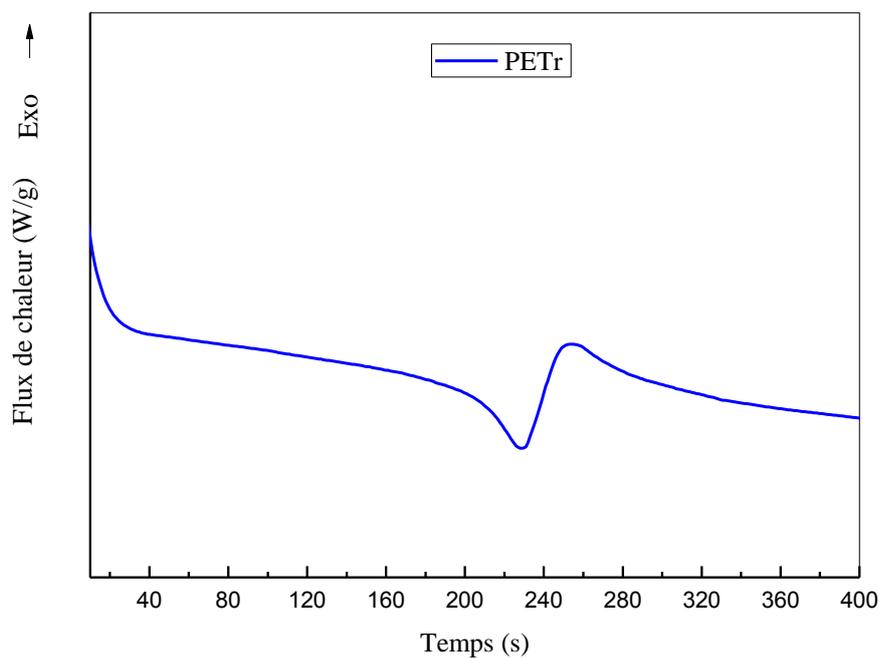


Figure 1 : Thermogrammes DSC des paillettes de PETr à l'isotherme de 160 °C

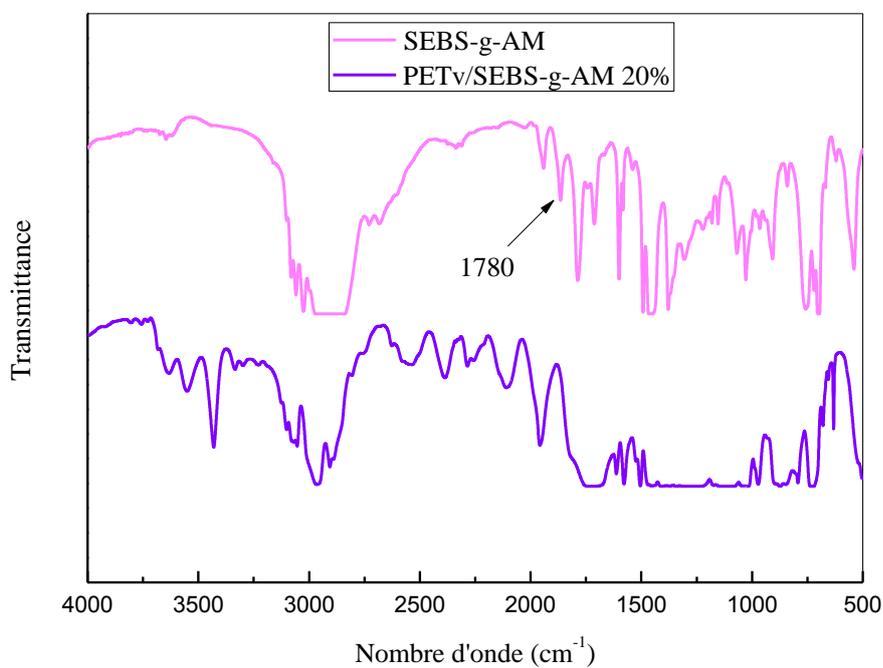


Figure 2 : Spectre infrarouge du PETv, du SEBS-g-AM et du mélange PETv/SEBS-g-AM à 20% de SEBS-g-AM

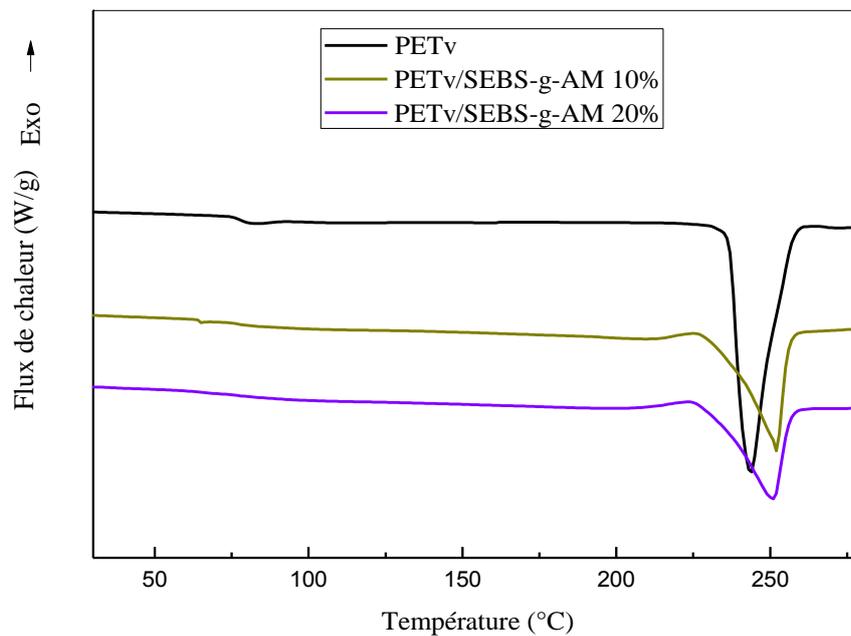


Figure 3 : Thermogrammes DSC représentant les premiers cycles de chauffage du PETv et des mélanges PETv/SEBS-g-AM

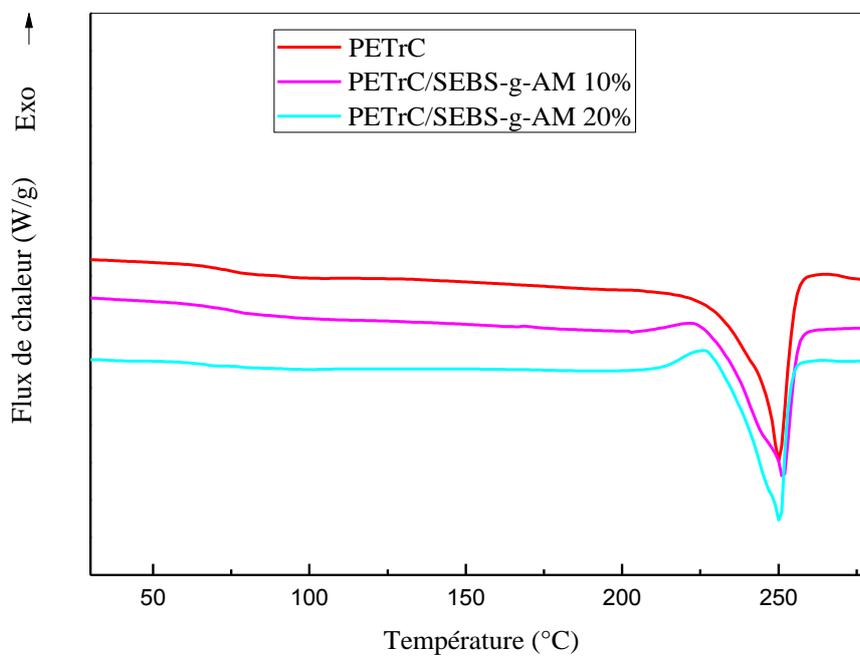


Figure 4 : Thermogrammes DSC représentant les premiers cycles de chauffage du PETrC et des mélanges PETr/SEBS-g-AM

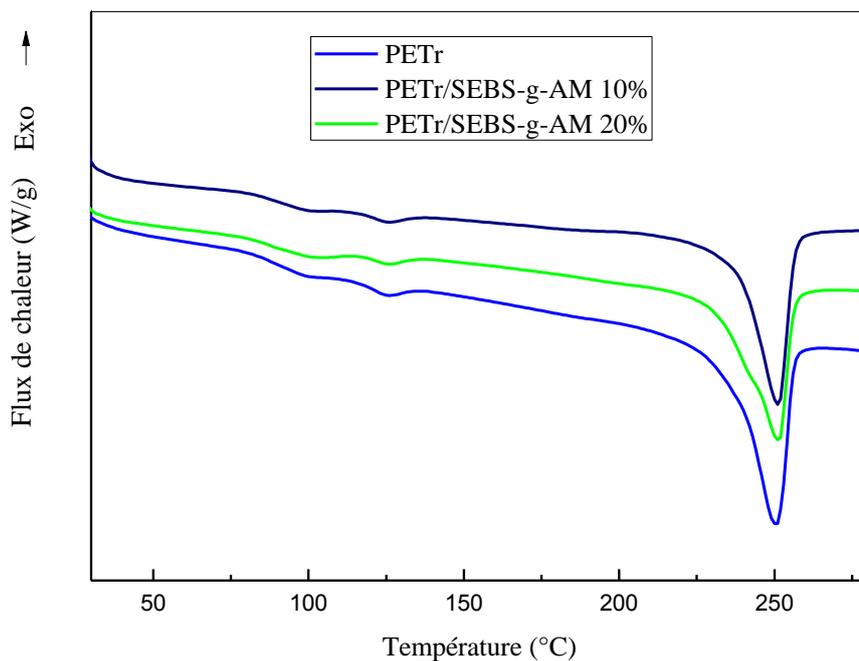


Figure 5 : Thermogrammes DSC représentant les premiers cycles de chauffage du PETr et des mélanges PETr/SEBS-g-AM

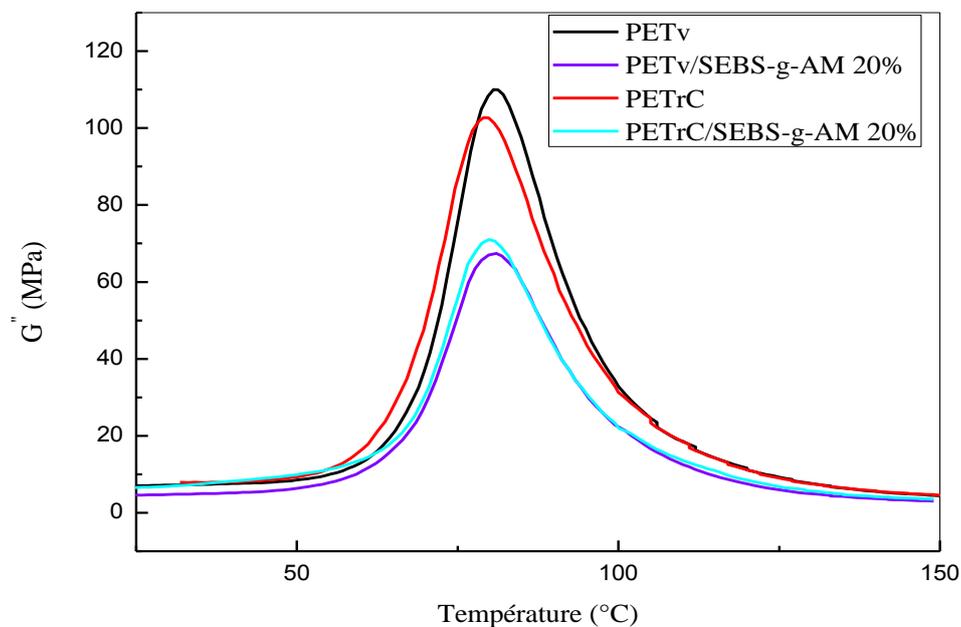


Figure 7 : Variations du module de perte du PETv, du PETrC et de leurs mélanges à 20% de SEBS-g-AM en fonction de la température

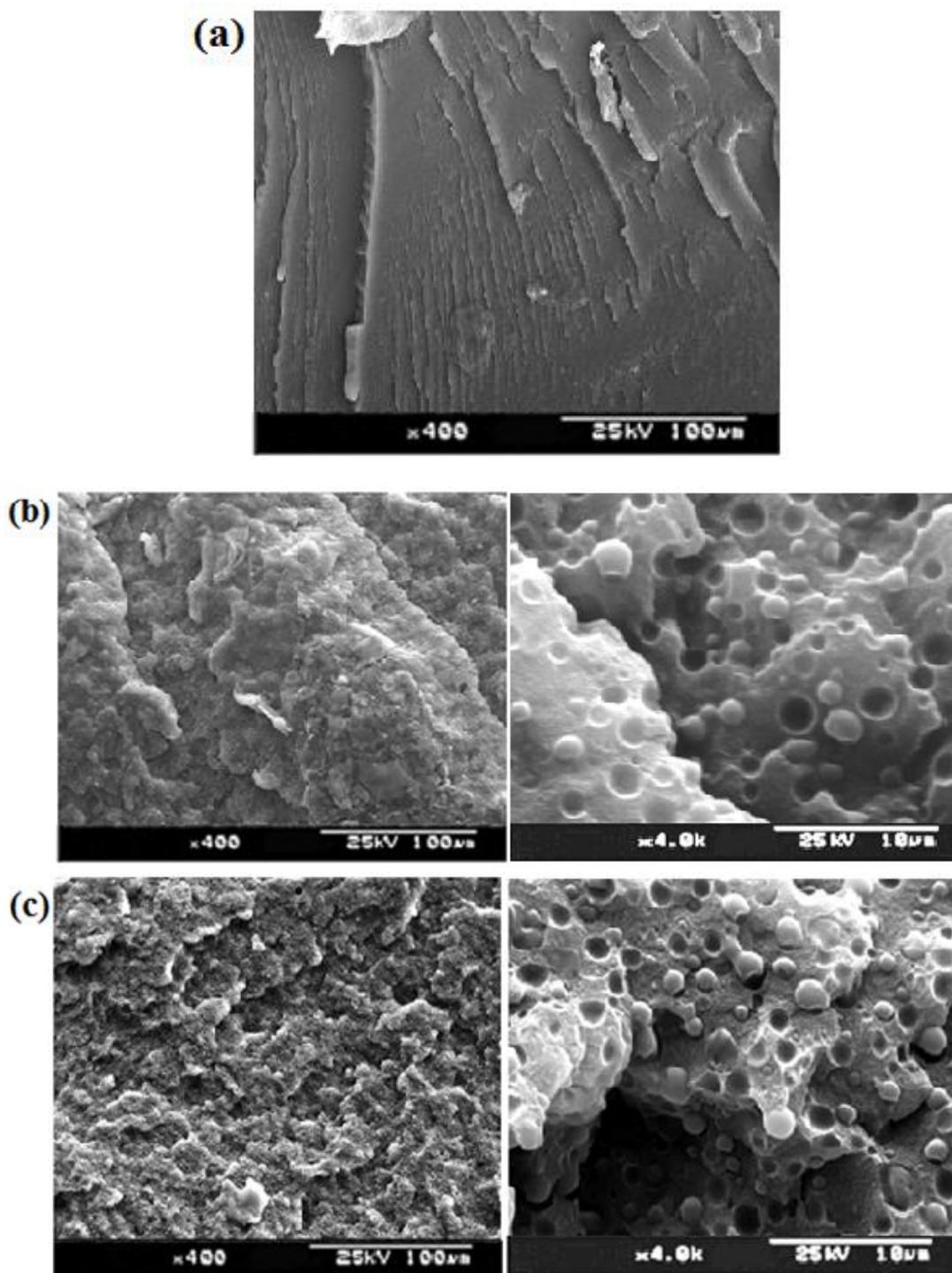


Figure 6 : Micrographies électroniques du PETrC et des mélanges PETrC/SEBS-g-AM à 10 et 20% de SEBS-g-AM

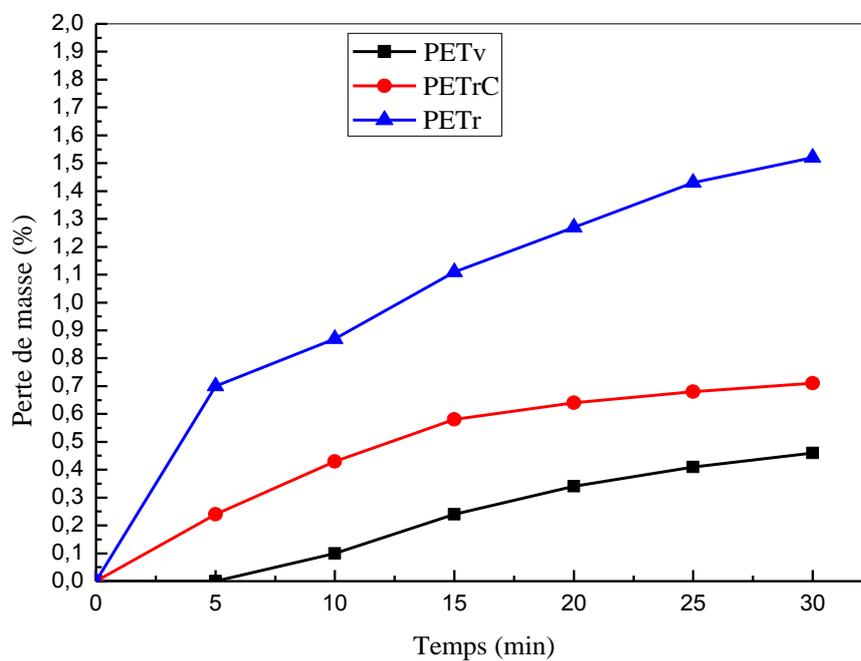


Figure 8 : Thermogrammes TG à l'isotherme de 260°C des PETv, PETrC et PETr

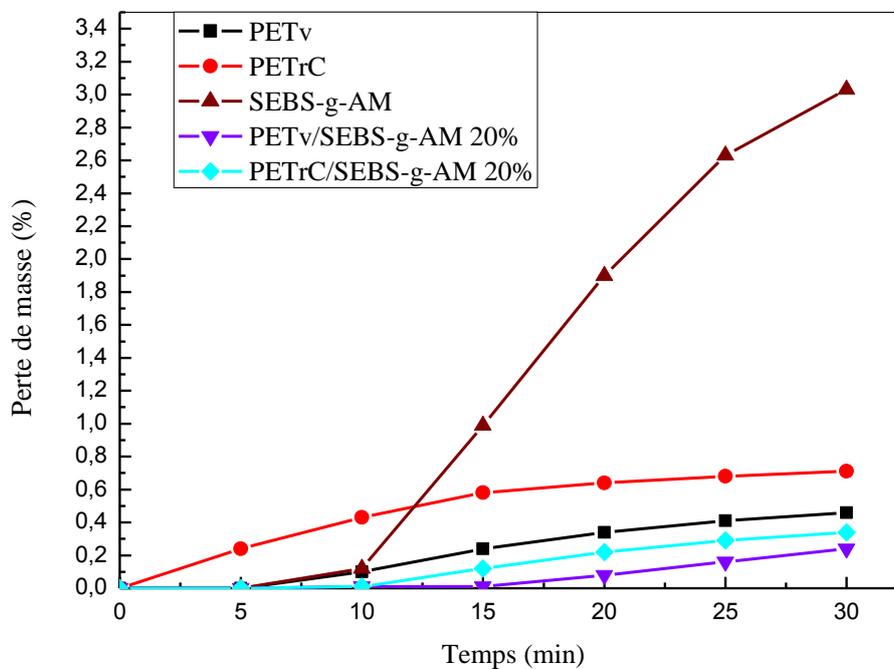


Figure 9 : Thermogrammes TG à l'isotherme de 260°C des PETv et PETrC et de leurs mélanges à 20% de SEBS-g-AM

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la valorisation et du recyclage mécanique des déchets de polyéthylène téréphtalate (PET) qui constitue un gisement abondant en raison de son emploi dans le secteur de l'emballage. La présence de l'humidité résiduelle lors de sa transformation à l'état fondu, entraîne une dégradation hydrolytique conduisant à la diminution de ses propriétés. Afin de limiter la dégradation hydrolytique, une cristallisation par (recuit) a été effectuée sur le polyéthylène téréphtalate recyclé (PETr) pour obtenir le polyéthylène téréphtalate recyclé cristallisé (PETrC). Pour améliorer les propriétés mécaniques de ce dernier, il a été mélangé avec un copolymère styrène-éthylène / butylène-styrène greffé par l'anhydride maléique (SEBS-g-AM) en tant qu'un modificateur de choc puis le comparé au PETr et PET vierge (PETv). En effet, l'étude effectuée sur le plastographe Brabender a montré qu'une augmentation de 20% du couple a été observée après cristallisation du PETr. D'autre part, l'analyse thermogravimétrique (ATG) a montré que la cristallisation du PETr améliore sa stabilité thermique. L'incorporation de 20% de SEBS-g-AM a révélé une augmentation significative de la résistance aux chocs de 356%, 158% et 188% pour PETrC, PETr et PETv, respectivement. Ceci peut être expliqué par le renforcement de l'interface résultant de la réaction entre les groupements fonctionnels du PETrC et ceux de l'SEBS-g-AM, ce qui a été par la suite confirmé par l'analyse IFTR (Infrarouge à Transformée de Fourier). D'autre part, l'analyse des propriétés thermiques par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a montré que la température de cristallisation à froid du mélange PETrC/SEBS-g-AM diminue et que son degré de cristallinité varie légèrement par rapport à celui du PETrC. Les caractérisations thermomécaniques par l'analyse mécanique dynamique (DMA) et la température fléchissement sous charge (TFC) ont montré que l'ajout de SEBS-g-AM aux PETrC conduit à la diminution du module de conservation et la TFC.

Mots clés: Recyclage mécanique, dégradation hydrolytique, cristallisation, PETrC, SEBS-g-AM.

Abstract

This study is part of the recovery and mechanical recycling of polyethylene terephthalate (PET) waste which is an abundant deposit due to its wide use in the packaging sector. The presence of the residual moisture during its processing in the molten state causes hydrolytic degradation leading to the decrease of its properties. In order to limit hydrolytic degradation, a crystallization (annealing) was carried out on recycled polyethylene terephthalate (PETr) to obtain crystallized recycled polyethylene terephthalate (PETrC). To improve the mechanical properties of the latter, it was mixed with a styrene-ethylene / butylene-styrene copolymer grafted with maleic anhydride (SEBS-g-MA) as an impact modifier and then compared it with PETr and virgin PET (PETv). Indeed, the study carried out on the Brabender plastograph showed that a 20% increase in the torque was observed after crystallization of the PETr. On the other hand, thermogravimetric analysis (ATG) has shown that the crystallization of PETr improves its thermal stability. Incorporation of 20% SEBS-g-MA revealed a significant increase in impact strength of 356%, 158% and 188% for PETrC, PETr and PETv, respectively. This can be explained by the enhancement of the interface resulting from the reaction between the functional groups of PETrC and those of SEBS-g-MA, which was subsequently confirmed by IFTR (Fourier Transform InfraRed) analysis. On the other hand, analysis of thermal properties by differential scanning calorimetry (DSC) has shown that the temperature of cold crystallization of the PETrC / SEBS-g-MA mixture decreases and that its degree of crystallinity varies slightly from that of PETrC. The thermomechanical characterizations by dynamic mechanical analysis (DMA) and the heat deflection temperature (HDT) have shown that the addition of SEBS-g-MA to PETrC leads to the decrease of the conservation modulus and the HDT.

Key words: Mechanical recycling, hydrolytic degradation, crystallization, PETrC, SEBS-g-MA.

المخلص

هذه الدراسة تدخل في إطار إعادة التدوير الميكانيكي لنفايات البولي إيثيلين تيريفتالات (PET) والمتواجدة بكثرة نظرا استخدامها في قطاع التغليف. يمكن أن تؤدي الرطوبة الموجودة في البولي إيثيلين تيريفتالات (PET) - أثناء تحولها في الحالة المنصهرة - إلى تحلل مائي يؤدي إلى انخفاض خواصه. من أجل الحد من هذه الظاهرة، تمت بلورة (عن طريق إعادة التسخين) مادة البولي إيثيلين تيريفتالات المعاد تدويرها (PETr) للحصول على PETrC لتحسين الخواص الميكانيكية لهذا الأخير، تم مزجها مع كوبوليمر ستيرين إيثيلين / بوتيلين - ستيرين المرتبط بالأنهيدريد المالك (SEBS-g-AM) كمعدّل صدمات ثم مقارنة بـ PETr و PETv.

أظهرت الدراسة التي أجريت على جهاز برابندر أن هناك زيادة بنسبة 20% في عزم الدوران بعد تبلور PETr. من ناحية أخرى، أظهر التحليل الحراري (ATG) أن تبلور PET يحسن من ثباته الحراري كما كشفت عملية دمج 20% من SEBS-g-AM عن زيادة ملحوظة في مقاومة الصدمات تبلغ 356% و 158% و 188% لـ PETrC و PETr و PETv على التوالي. يمكن تفسير ذلك من خلال تحسين جهات التفاعل بين المجموعات الوظيفية لـ PETrC وتلك الخاصة بالـ SEBS-g-AM، والتي تم تحديدها بواسطة تحليل IFTR. من ناحية أخرى، أظهر تحليل المسعر التفاضلي الحراري (DSC) أن درجة حرارة التبلور الباردة لخليط PETrC / SEBS-g-AM قد انخفضت وأن نسبة التبلور تختلف اختلافاً طفيفاً مقارنة بـ PETrC. من جهة أخرى أظهرت الخصائص الميكانيكية الحرارية عن طريق التحليل الديناميكي الميكانيكي (DMA) ودرجة حرارة الانحراف تحت الثقل (TFC) أن إضافة SEBS-g-AM إلى PETrC تؤدي إلى انخفاض معامل الحفظ و TFC.

كلمات مفتاحية: إعادة التدوير الميكانيكية، تحلل مائي، بلورة، PETrC، SEBS-g-AM.

