



**HAL**  
open science

# Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation

Kako Linda Nait-Ali

► **To cite this version:**

Kako Linda Nait-Ali. Le PET recyclé en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation. Matériaux. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. NNT: . tel-00292038

**HAL Id: tel-00292038**

**<https://theses.hal.science/tel-00292038>**

Submitted on 30 Jun 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE MONTPELLIER II  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II**

**Discipline : Chimie des Matériaux**

présentée et soutenue publiquement

par

**Kako Linda NAÏT-ALI**

Ingénieur en Science et Génie des Matériaux de l'INSA de Lyon

Le 30 avril 2008

**Titre :**

**LE PET RECYCLE EN EMBALLAGES ALIMENTAIRES :  
APPROCHE EXPERIMENTALE ET MODELISATION**

**JURY**

|  |                       |
|--|-----------------------|
| <b>M. B. BOUTEVIN</b> , Professeur, ENS Chimie Montpellier           | , Président           |
| <b>Mme A. BERGERET</b> , Professeur, Ecole des Mines Alès            | , Directrice de Thèse |
| <b>M. R. SEGUELA</b> , Directeur de Recherche, Université Lille I    | , Rapporteur          |
| <b>Mme N. BILLON</b> , Maître de Recherche, Ecole des Mines de Paris | , Rapporteur          |
| <b>M. X. COLIN</b> , Maître de conférences, ENSAM Paris              | , Examineur           |
| <b>M. P. IENNY</b> , Maître assistant, Ecole des Mines Alès          | , Examineur           |
| <b>M. L. FERRY</b> , Maître assistant, Ecole des Mines Alès          | , Invité              |

**Travaux menés au Centre des Matériaux de Grande Diffusion  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES D'ALES**

石の上にも三年

« *Trois années assis sur une pierre* »

(Proverbe japonais : Persévérance est gage de réussite)

# Remerciements

---

Ce travail a été réalisé au Centre des Matériaux de Grande Diffusion de l'Ecole des Mines d'Alès, et en parti également au Laboratoire d'Ingénierie des Matériaux de l'ENSAM de Paris. Je tiens donc à remercier en premier lieu ma directrice de thèse Anne BERGERET ainsi que mes co-cadranants de thèse Laurent FERRY et Patrick IENNY (CMGD) pour le soutien qu'ils m'ont apporté et leurs précieux conseils.

Un grand merci à Xavier COLIN (ENSAM, Paris) pour sa formidable énergie, son enthousiasme (particulièrement communicatif) et bien sûr son aide dans la réalisation d'une partie de cette étude.

Je remercie également la Société VITEMBAL, et en particuliers M. Thierry GROSSETETE pour sa collaboration qui a permis de donner à ce travail un axe industriel essentiel.

Je voudrai exprimer ma gratitude aux autres membres du jury, pour avoir accepté de participer à ce projet : M. Roland SEGUELA, M. Bernard BOUTEVIN et Mme Noëlle BILLON.

Je n'oublie évidemment pas Anne-Sophie BRETTELE de l'équipe mécanique du CMGD, qui a su mettre toutes ses compétences au profit d'une partie de ce projet. Merci également à l'équipe du CMGD qui m'a si bien accueillie, notamment Marc LONGEREY et Sylvain BUONOMO pour leur patience et leur disponibilité tout au long de cette étude.

Je tiens à témoigner toute ma sympathie aux doctorants de l'Ecole des Mines d'Alès, notamment Anne et Benjamin (alias papy) et les doctorants du LGEI avec qui j'ai passé de très bons moments au cours de ces 3 années.

Enfin, je dédie ce manuscrit à mes parents, toujours présents, toujours enthousiastes, et sans qui tout ce travail n'aurait pu être réalisé. Je n'oublie pas non plus celui qui m'a soutenu tout au long de ces trois années de thèse, me supportant dans les moments de doute et m'accompagnant dans les si nombreux moments de bonheur.

# S o m m a i r e

---

|   |             |
|---|-------------|
| <b>Introduction.....</b>  | <b>p.1</b>  |
| <b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>  |             |
| <b>1- Le polyéthylène téréphtalate (PET) .....</b>  | <b>p.4</b>  |
| 1.1- Synthèse .....   | p.4         |
| 1.1.1- Estérification .....   | p.4         |
| 1.1.2- Transestérification .....  | p.5         |
| 1.1.3- Polycondensation à l'état solide.....  | p.6         |
| 1.1.4- Réactions secondaires .....  | p.6         |
| 1.2- Morphologie et structure cristalline.....  | p.8         |
| 1.2.1- Conformations et paramètres de maille .....  | p.8         |
| 1.2.2- Arrangement cristallin.....  | p.11        |
| 1.2.3- Cinétique de cristallisation.....  | p.12        |
| 1.3- Vieillessement et dégradation.....   | p.14        |
| 1.3.1- La dégradation hydrolytique .....  | p.14        |
| 1.3.2- La dégradation thermique .....   | p.16        |
| 1.3.3- La dégradation thermo-oxydative .....  | p.19        |
| 1.3.4- Le vieillissement physique.....  | p.25        |
| 1.4- Propriétés macroscopiques d'un PET semi-cristallin .....                               | p.26        |
| 1.4.1- Comportement mécanique et thermique .....  | p.26        |
| 1.4.2- Propriétés barrières .....   | p.29        |
| 1.5- Domaines d'applications du PET .....   | p.30        |
| <b>2- Le recyclage des bouteilles en PET .....</b>  | <b>p.32</b> |
| 2.1- Réglementation concernant le recyclage de matières plastiques.....                     | p.32        |
| 2.2- Modes de valorisation des matières plastiques.....                                     | p.33        |
| 2.2.1- La valorisation énergétique .....  | p.34        |
| 2.2.2- La valorisation matière : recyclage chimique .....                                   | p.34        |
| 2.2.3- La valorisation matière : recyclage mécanique .....                                  | p.36        |
| 2.3- Etapes du recyclage.....   | p.37        |
| 2.4- Du PET bouteille à l'emballage alimentaire .....                                       | p.39        |
| 2.4.1- Réglementation française et européenne .....   | p.39        |
| 2.4.2- Contraintes techniques .....   | p.41        |
| 2.4.3- Résolution des problèmes liés à la mise en œuvre.....                                | p.43        |
| 2.4.4- Propriétés mécaniques et thermiques des matériaux recyclés...                        | p.46        |
| 2.4.5- Structures composites et mélanges .....  | p.48        |
| 2.4.6- Systèmes multicouches .....  | p.51        |
| <b>3- Conclusion .....</b>  | <b>p.52</b> |
| <b>4- Méthodologie.....</b>   | <b>p.52</b> |
| 4.1- Analyse multi-échelle de la dégradation.....   | p.53        |
| 4.2- Modélisation cinétique de la dégradation.....  | p.54        |
| 4.3- Modélisation du comportement mécanique.....  | p.54        |
| 4.4- Conditions de mise en œuvre réelles : industrialisation de systèmes multicouches ..... | p.54        |



|   |              |
|---|--------------|
| 2.2- Analyses mécanique dynamique.....    | p.126        |
| 2.3- Propriétés barrières des films ..... | p.129        |
| 2.4- Reprise en humidité des films .....  | p.131        |
| <b>3- Conclusion générale .....</b>       | <b>p.133</b> |

## **Chapitre IV : Modélisation des cinétiques de dégradation et du comportement mécanique du PET**

|   |              |
|---|--------------|
| <b>1- Cinétique de dégradation du PET .....</b>                         | <b>p.135</b> |
| 1.1- Méthodologie de simulation de la dégradation du PET.....           | p.135        |
| 1.1.1 - Essais en atmosphère contrôlée .....                            | p.136        |
| 1.1.1.1- Tests en atmosphère neutre et oxydante .....                   | p.136        |
| 1.1.1.2- Tests en atmosphère neutre et oxydante .....                   | p.138        |
| 1.1.2 - Essais séquentiels.....   | p.139        |
| 1.1.2.1- Méthode et hypothèses.....                                     | p.139        |
| 1.1.2.2- Résultats.....   | p.140        |
| 1.1.3 - Diagramme Cole-Cole .....                                       | p.145        |
| 1.2- Mise en place du modèle.....                                       | p.149        |
| 1.2.1- Détermination des paramètres.....                                | p.149        |
| 1.2.2- Modélisation des essais séquentiels.....                         | p.154        |
| 1.3- Conclusion.....  | p.157        |
| <b>2- Modélisation du comportement mécanique.....</b>                   | <b>p.158</b> |
| 2.1- Approche Globale - Caractérisation des paramètres élastiques ..... | p.158        |
| 2.2- Approche locale.....   | p.164        |
| 2.2.1- Profils des déformations.....                                    | p.164        |
| 2.2.2- Caractérisation du point de déformation maximale                 |              |
| - Etude de la déformation volumique .....                               | p.168        |
| 2.3- Approche numérique – recalage d'un modèle aux éléments finis.....  | p.175        |
| 2.4- Conclusion.....  | p.185        |
| <b>3- Conclusion générale .....</b>                                     | <b>p.186</b> |

## **Chapitre V : Application industrielle : systèmes multicouches PET recyclé / PET vierge**

|  |              |
|--|--------------|
| <b>1- Cadre de l'étude .....</b>                           | <b>p.188</b> |
| <b>2- Analyse expérimentale.....</b>                       | <b>p.190</b> |
| 2.1- Evolution de viscosité des échantillons.....          | p.190        |
| 2.1.1- Viscosité intrinsèque .....                         | p.190        |
| 2.1.1- Viscosité Newtonienne.....                          | p.191        |
| 2.2- Dosage des fins de chaînes acides carboxyliques ..... | p.193        |
| 2.3- Analyse Infrarouge .....                              | p.194        |
| 2.4- Détermination de la cristallinité par DSC.....        | p.195        |
| <b>3- Conclusion .....</b>                                 | <b>p.198</b> |

**Conclusion.....p.199**

**Sources bibliographiques.....p.202**

# I n t r o d u c t i o n

---

Le recyclage est devenu au fil des ans 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'emballage de demain sera vraisemblablement un emballage écologique constitué de matériaux recyclés ou de matériaux issus de ressources renouvelables et/ou biodégradables/compostables. 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. Son intérêt est qu'il présente de bonnes propriétés mécaniques et chimiques, ainsi qu'une bonne stabilité thermique, une excellente transparence associée à de bonnes propriétés barrières (perméabilité aux gaz, aux contaminants). 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 qui conduisent à une perte des propriétés macroscopiques du polymère. Malgré l'intérêt porté à ce matériau, sa reconversion dans le domaine de l'emballage alimentaire reste encore très limitée, puisque ses propriétés barrières après mise en œuvre ne sont pas satisfaisantes pour ce type d'application, la législation régissant la production d'emballages alimentaires étant très stricte notamment pour des raisons de sécurité sanitaire puisque la migration de contaminants issus de la dégradation du matériau par exemple peut nuire à la qualité de l'aliment emballé.

L'objectif de cette recherche est donc d'étudier les processus de dégradation du PET au cours du recyclage et de la retransformation et leur conséquence sur les performances du PET. Une méthodologie centrée sur l'analyse multi-échelle du vieillissement du polymère en cours de transformation est nécessaire à la modélisation des cinétiques de dégradation. La compréhension de ces modifications structurales est la première étape de notre étude qui aboutira à la conception de systèmes multicouches PET recyclé/PET vierge, dont l'intérêt est de contenir une quantité optimale de PET recyclé à moindre perte en termes de propriétés du film.



Ainsi, notre méthodologie d'analyse « multi-échelle » de la dégradation du polymère se définit de la façon suivante :

✦ Echelle moléculaire : nous mesurons l'évolution structurale du matériau grâce à des dosages ou bien des analyses de type infrarouge ou RMN du solide qui permettront d'envisager des hypothèses mécanistiques de dégradation ;

✦ Echelle microscopique : les analyses thermiques et rhéologiques permettent une caractérisation assez précise de la structure des chaînes de polymère en termes de distribution massique (présence de branchements, coupure de chaîne) ou d'orientation moléculaire (cristallisation ou orientation sous sollicitation mécanique) ;

✦ Echelle méso et macroscopique : l'étude détaillée du comportement mécanique permet de comprendre l'influence de la modification de structure moléculaire ou chimique sur le comportement macroscopique du matériau. Cette partie est importante puisqu'elle permet de déterminer la durée de vie du matériau en termes d'utilisation par le consommateur par exemple.

La présente étude se découpe en quatre principaux chapitres, qui reprennent la méthodologie exposée précédemment :

✦ L'analyse globale de la dégradation des PET recyclé et vierge au cours de leurs mises en œuvre successives par des techniques de mesures physico-chimiques classiques ;

✦ La modélisation des cinétiques de dégradation du polymère à partir d'une étude rhéologique à l'état fondu ;

✦ La modélisation du comportement mécanique du matériau à partir d'essais photomécaniques et l'étude de l'évolution du dommage engendré par les dégradations successives ;

✦ La conception à l'échelle industrielle de films multicouches et le suivi de leur dégradation au cours de multiples recyclages.

La finalité de ce système multicouche étant son utilisation dans l'emballage alimentaire, il nous faut tenir compte à la fois des contraintes liées au matériau lui-même mais également des contraintes imposées par les réglementations liées à la conception de ce produit.

# Chapitre I

# Chapitre I

## Synthèse bibliographique

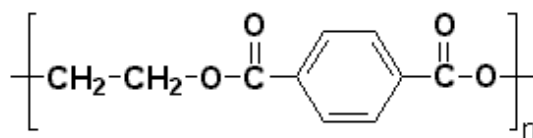
---

*Les ressources bibliographiques concernant les propriétés du PET sont abondantes, et de plus en plus orientées vers la réutilisation de ce matériau après un ou plusieurs cycles de transformations. L'épuisement des ressources naturelles ainsi que l'augmentation de la quantité d'ordures ménagères conduisent tout naturellement les chercheurs à s'intéresser aux processus de dégradation et de vieillissement du PET usagé. L'objectif est de mieux comprendre les évolutions structurales du matériau afin d'éviter ou d'accélérer sa dégradation, pour sa reconversion. Cette synthèse bibliographique expose donc de façon non exhaustive les études réalisées autour de cette problématique.*

### 1- Le polyéthylène téréphtalate (PET)

#### 1.1- Synthèse

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée par la figure 1 suivante.



**Figure 1** : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate

La présence d'un groupement rigide dans le squelette de la chaîne a une importance capitale sur la cohésion du polymère. Sa structure chimique lui confère ainsi une grande rigidité.

Le PET peut être produit par différentes voies de synthèse. Nous n'en décrivons que les principales utilisées dans l'industrie [1] :

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

Ces deux réactions se déroulent en deux étapes : la pré-polycondensation et la polycondensation. Mais la dernière voie de synthèse est la plus couramment utilisée car la purification du polymère est plus facile.

##### 1.1.1- Estérification

La prépolycondensation de l'acide téréphtalique (TA) et de l'éthylène glycol (EG) ne nécessite pas la présence d'un catalyseur puisque les groupements acides carboxyliques du TA sont réactifs et catalytiques (cf. figure 2). La réaction se fait néanmoins à haute température (230-260°C) et sous vide (0,3-0,5 MPa) jusqu'à ce que le rapport [EG]/[TA] soit compris entre 1,3 et



L'étape de polycondensation se différencie de l'étape de transestérification par ses produits de réaction. La première étape est caractérisée par la formation de méthanol alors que la deuxième entraîne la formation d'éthylène glycol.

#### 1.1.3- Polycondensation à l'état solide

La polycondensation à l'état solide permet d'augmenter la masse molaire – en d'autres termes la viscosité – du polymère sans qu'il ne soit soumis à de hautes températures, évitant ainsi les réactions parasites de dégradation des chaînes. Le polymère est porté à une température comprise entre la température de transition vitreuse et la température de fusion, permettant ainsi la mobilité des chaînes et la diffusion de monomères encore présents dans le matériau. La polycondensation à l'état solide se fait en présence d'un catalyseur métallique, souvent de même nature que la polycondensation à l'état fondu [2].

Il est également possible de favoriser la polycondensation du polymère par gonflement dans un solvant [3]. Celui-ci ne doit pas mener à la solubilisation totale du polymère. Le gonflement permet ainsi d'augmenter la surface spécifique des paillettes de PET et favorise le contact avec des zones réactives telles que les fins de chaînes acides carboxyliques. L'utilisation d'un solvant permet d'obtenir de grandes masses, mais nécessite l'utilisation de hautes températures – entre 200 et 240°C selon les solvants.

#### 1.1.4- Réactions secondaires

La formation de produits secondaires dépend essentiellement des conditions expérimentales. Les plus importants – en termes de quantité et d'influence sur les propriétés du polymère – ont été listés par J.M. BESNOIN et K.Y. CHOI [4].

##### *Formation de diéthylène glycol (DEG) et de groupements éthers*

Elle dépend de la température, du temps de réaction et du type de catalyseur. Le DEG se comporte comme un co-monomère et a une forte influence sur les propriétés du PET et notamment sur sa transition vitreuse, sa température de cristallisation, sa stabilité thermique.

##### *Fins de chaînes acides carboxyliques et alcools*

Elles sont formées par rupture de chaîne, au cours de la dégradation hydrolytique et/ou thermique du polymère (cf. p. 14), ou bien encore de façon minoritaire par dégradation thermo-oxydative.

*Réactions avec les groupements vinyles*

La coloration du PET peut résulter de la présence de groupements vinyles ou polyènes. Ils se forment par dégradation thermique des macromolécules (cf. p. 16)

*Formation d'acétaldéhyde*

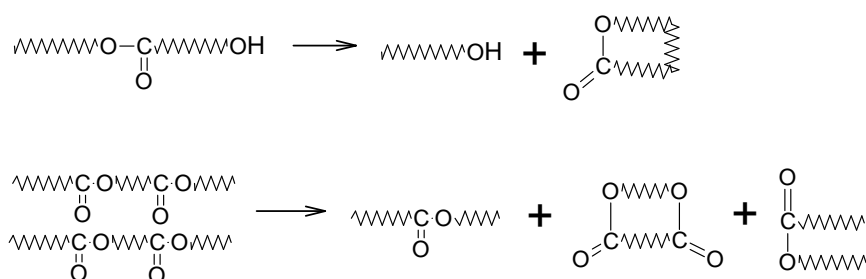
La formation de groupements vinylesters par dégradation thermique entraînerait la libération d'acétaldéhyde par réaction avec l'eau ou les fins de chaînes hydroxyles. Dans le cas d'une application dans l'alimentaire, ce produit de dégradation migre facilement vers l'aliment et peut en dénaturer le goût et l'odeur. Heureusement, la grande volatilité de l'acétaldéhyde permet de l'extraire sous vide ou pendant le séchage. Le processus de dégradation thermique entraînant la formation d'acétaldéhyde sera détaillé ultérieurement.

*Formation d'eau*

Cela se fait par simple estérification entre fins de chaînes acides carboxyliques et hydroxyles. Puisque les catalyseurs de synthèse sont encore dans le matériau, ce type de réaction peut encore se produire, notamment quand la mobilité des chaînes est importante, c'est-à-dire lorsque le matériau est porté au-dessus de sa température de transition vitreuse.

*Formation d'oligomères cycliques*

La formation d'oligomères pose de réels problèmes lors de la synthèse du PET. Ils sont produits par réaction entre les ponts esters et les groupements hydroxyles (cyclopolymérisation). Trois mécanismes différents pouvant expliquer la formation de ces oligomères au cours de la polycondensation ont été décrits [5-7] : cyclisation d'oligomères à courtes chaînes, dépolymérisation cyclique à partir de fins de chaînes hydroxyles, réaction d'élimination et d'échange aléatoire entre groupements ester inter ou intramoléculaires (cf. figure 4).



**Figure 4 :** Formation d'oligomères cycliques  
au cours de la polycondensation du PET (synthèse)  
D'après [1]

Ces oligomères formés en cours de synthèse peuvent jouer un rôle non négligeable sur la cinétique de cristallisation du matériau, c'est pourquoi il est nécessaire de la minimiser. Il est possible de bloquer les groupements hydroxyles et donc de limiter ces réactions secondaires notamment avec du chlorure de benzoyle comme décrit par D.I. YOO *et al.* [5].

## 1.2- Morphologie et structure cristalline

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 température de transition vitreuse ( $T_g$ ). Le processus d'arrangement moléculaire se décrit en trois phases distinctes. Tout d'abord la nucléation puis la croissance de germes, et enfin une étape de cristallisation secondaire. Dans le cas du PET, les cristaux issus de la cristallisation secondaire se localisent dans la zone séparant deux lamelles issues de la cristallisation primaire [8]. L'orientation et la taille de ces zones cristallines dépendent énormément des conditions dans lesquelles les cristaux se forment.

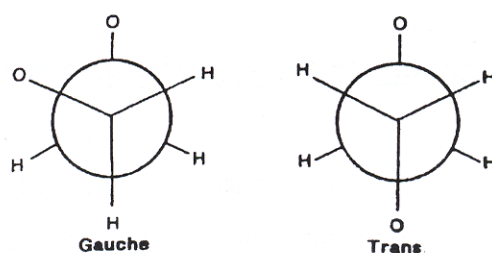
### 1.2.1- Conformations et paramètres de maille [9]

La conformation d'un polymère est l'arrangement relatif dans l'espace de ses atomes et de ses segments moléculaires régi 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. Il n'existe en effet aucune preuve concernant l'existence de liaisons plus fortes entre les chaînes de PET.

Les groupements glycoliques de la chaîne peuvent se retrouver sous la forme de deux isomères de conformation (cf. figure 5) :

- 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*.



**Figure 5 :** Conformations trans et gauche du groupement glycolique  
D'après P. DUMAZET [9]

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* dans laquelle le dièdre  $-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$  forme un angle de  $\pm 80^\circ\text{C}$  [10]. Des analyses de diffraction des rayons X aux grands angles et de RMN [11] 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 [12].

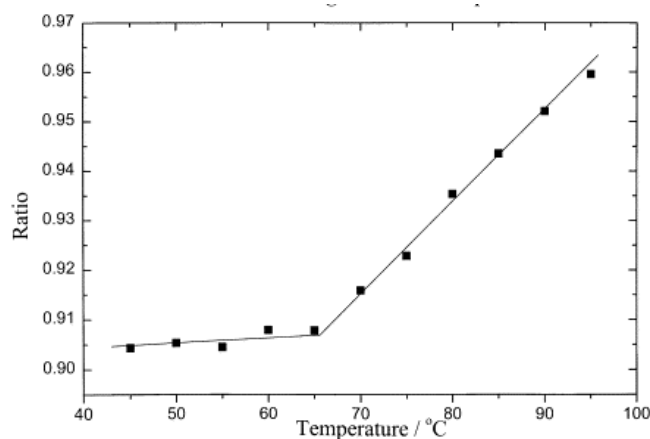
Les techniques vibratoires telles que la spectroscopie infrarouge permettent d'identifier l'arrangement conformationnel des chaînes. Des spectres de comonomères *trans* et *gauche* purs ont pu être isolés grâce à des techniques numériques, avec identification des absorbances spécifiques de chaque isomère (cf. tableau 1). A partir de ces données, il est possible de déterminer la composition conformationnelle d'un échantillon après normalisation des pics relatifs aux isomères *trans* et *gauche* [13].

| $\lambda$ (cm <sup>-1</sup> )      |                                     |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| <b>CH<sub>2</sub> <i>trans</i></b> | <b>CH<sub>2</sub> <i>gauche</i></b> |
| 847, 848, 973, 988                 | 898                                 |
| 1340, 1343, 1388                   | 1370, 1372                          |
| 1473                               | 1454                                |

**Tableau 1 :** Bandes d'absorption IR caractéristiques des conformations trans et gauche du groupement glycolique  
D'après [14-16]



Ainsi, il est possible d'étudier le vieillissement physique du PET à partir de l'analyse par spectroscopie IR du ratio trans/gauche [17], puisque la cristallinité évolue avec la température de trempe, comme le montre la figure 6.



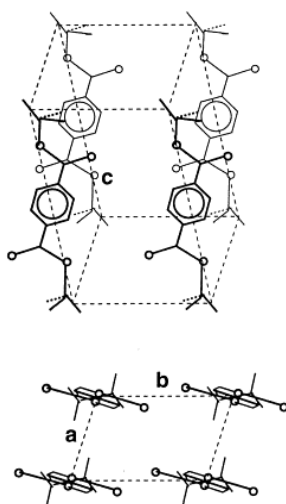
**Figure 6 :** Evolution du ratio trans/gauche à différentes températures de trempe  
Etude sur films de PET de 6  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, température avant trempe de 280°C.  
D'après J.R. ATKINSON *et al.* [17]

La phase cristalline du PET est caractérisée par une structure ordonnée multi-échelle. L'unité la plus petite contient un motif structural sous un arrangement triclinique (cf. figure 7) dont les paramètres sont les suivants :

$$a = 4,56 \text{ \AA} \quad \alpha = 98,2^\circ$$

$$b = 5,94 \text{ \AA} \quad \beta = 118^\circ$$

$$c = 10,75 \text{ \AA} \quad \gamma = 112^\circ$$

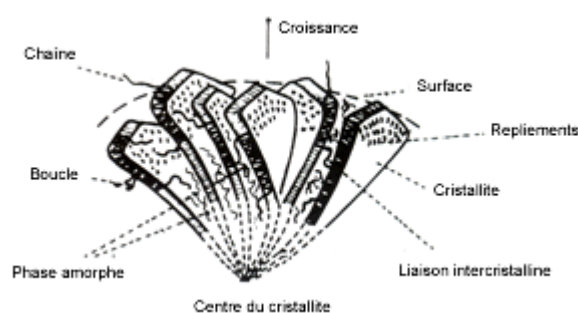


**Figure 7 :** Arrangement des molécules dans la structure cristalline du PET  
D'après C. BAI *et al.* [18]

La distance de répétition du monomère est de  $10,75 \text{ \AA}$  et le volume de la maille est de  $219 \text{ \AA}^3$ . Les densités respectives des phases cristallines et amorphes sont en moyenne de 1,455 et 1,335. La phase mésomorphe a, quant à elle, une densité de 1,430 [1].

### 1.2.2- Arrangement cristallin

Dans le cas du PET, la morphologie des cristaux dépend de l'application ou non d'une contrainte au cours du refroidissement. Si le matériau est étiré, les chaînes s'organisent sous la forme de micelles frangées. En l'absence de contrainte, la morphologie de cette phase cristalline est sphérolitique (cf. figure 8).



**Figure 8 :** Morphologie de la phase cristalline du PET  
Organisation sphérolitique

A l'état cristallin, les chaînes se présentent sous forme étendue puisque l'arrête c de la maille cristalline ( $10,75 \text{ \AA}$ ) est très légèrement inférieure à la distance de répétition des macromolécules ( $10,9 \text{ \AA}$ ) avec une conformation *trans* des groupes esters successifs. La maille ne contient qu'un seul motif de répétition et son volume est donc de  $219 \text{ \AA}^3$ .

Dans la plupart des polymères, l'axe de la chaîne est orienté parallèlement ou perpendiculairement au rayon du sphérolite. Cette structure est de type « 0-90 ». Dans le cas du PET, V.G. BARNOV *et al* [19] ont mis en évidence une structure de type « 45 » où la croissance de la chaîne est orientée à  $45^\circ$  par rapport au rayon du sphérolite. Cette structure semble être caractéristique des polyesters.

L'arrangement cristallin des chaînes de polymère (conformation, distance interlamellaires, etc.) a une grande importance dans la prévision des phénomènes de vieillissements physiques et dans la compréhension des propriétés thermiques et mécaniques du matériau.

### 1.2.3- Cinétique de cristallisation

- Cristallisation isotherme

Un nombre important de travaux ont été menés sur la compréhension des mécanismes de cristallisation en isotherme, étant donné la forte influence de la cristallinité sur les propriétés macroscopiques du matériau. A. KELLER *et al.* [20] et F.D. HARTLEY *et al.* [21] ont été les premiers à travailler sur cette problématique. A. KELLER *et al.* (cf. figure 9) ont d'ailleurs montré une certaine corrélation entre les résultats expérimentaux et théoriques d'Avrami-Evans [22,23], de la façon suivante :

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad \text{Equ. 1}$$

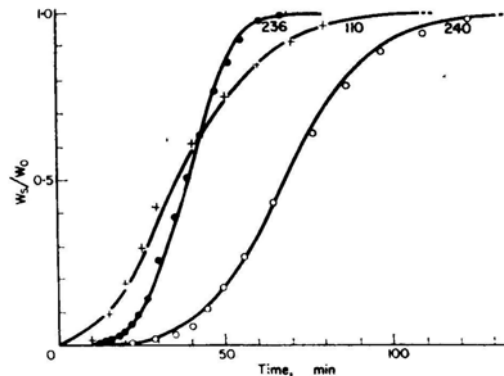
Avec

$X(t)$  : fraction volumique de matière transformée

$t$  : temps

$k$  : constante de vitesse

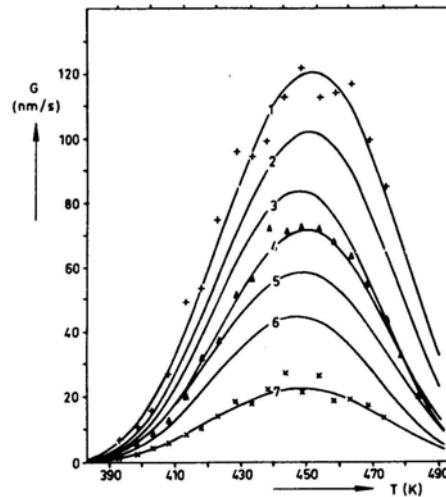
$n$  : coefficient d'Avrami, compris entre 1 et 4 (caractéristique du mode de germination et de croissance)



**Figure 9 :** Cinétique de cristallisation du PET, représentation du taux de cristallinité en fonction du temps et de la température  
D'après A. KELLER *et al.* [20]

D'après les nombreux travaux réalisés dans ce domaine, la cinétique de cristallisation du PET semble évoluer avec la température. Le mode d'arrangement des chaînes dans la phase cristalline (caractérisé par le calcul du coefficient d'Avrami correspondant) évolue également avec les conditions considérées comme la température. Cela donne des informations sur la microstructure du matériau étudié (présence d'irrégularités de structure, distribution de masse, etc.) qui a une grande influence sur l'arrangement des chaînes au cours de la cristallisation.

Les mesures réalisées par diffusion de lumière par F. VAN ANTWERPEN *et al.* [24] ont permis de déterminer les vitesses de croissance des zones cristallines dans le PET sur un large domaine de température pour des sphérolites de 0,5 à quelques microns de diamètre (cf. figure 10). Plus la température est élevée, plus le nombre de germes est faible. P.J. PHILLIPS *et al.* [25] ont obtenu des résultats concordants, avec une vitesse maximale de croissance de 73 nm.s<sup>-1</sup> à 178°C.



**Figure 10 :** Vitesses de croissance des sphérolites de PET  
Pour différentes masses moléculaires entre 19 000 (1) et 39 000 g.mol<sup>-1</sup> (7)  
D'après F. VAN ANTWERPEN [25]

- Cristallisation anisotherme

En ce qui concerne les cinétiques de cristallisation anisotherme (vitesse de refroidissement contrôlée), T. OZAWA [26] s'est inspiré de la loi d'Avrami-Evans pour décrire le comportement du matériau au cours d'un refroidissement contrôlé :

$$U = 1 - \exp\left(\frac{-\chi(T)}{\alpha^n}\right) \quad \text{Equ. 2}$$

Avec

U : taux de transformation

$\alpha$  : vitesse de refroidissement

n : coefficient d'Avrami

$\chi(T)$  : fonction de refroidissement

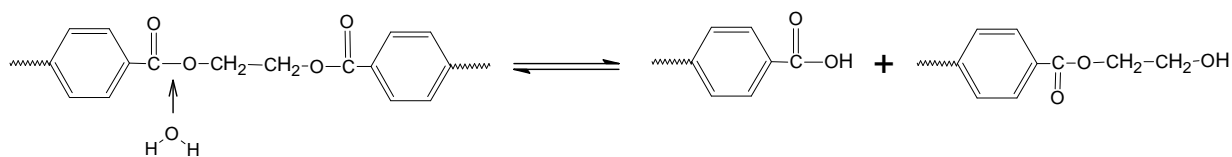
S.A. JABARIN [27] a étudié le comportement d'un certain nombre de PET cristallisés à vitesse contrôlée en fonction de différents paramètres comme la masse moléculaire : la vitesse de cristallisation diminue lorsque les chaînes sont plus longues puisque la diffusion des macromolécules à l'état fondu est ralentie. S.A. JABARIN observe également une diminution de la température ainsi que de l'enthalpie de cristallisation (c'est-à-dire de la cristallinité) lorsque la vitesse de refroidissement augmente. Cela s'explique de la façon suivante : les vitesses de germination et de croissance ont des courbes en cloche mais avec des maxima (température) décalés. Lorsque la vitesse de refroidissement augmente, les deux phénomènes – qui sont gouvernés par la diffusion – sont ralentis voire bloqués.

### 1.3- Vieillessement et dégradation

La mise en température 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. Tandis que le vieillissement physique du matériau peut avoir lieu à l'état solide, la dégradation chimique du matériau a essentiellement lieu en température (dégradation thermique), en particulier pendant la mise en œuvre à l'état fondu du polymère : en présence d'eau dans le matériau ou d'oxygène dans l'extrudeuse, les molécules se dégradent très rapidement par dégradation hydrolytique et thermo-oxydative respectivement. Nous avons décrit ci-après les mécanismes caractéristiques de chacune de ces dégradations.

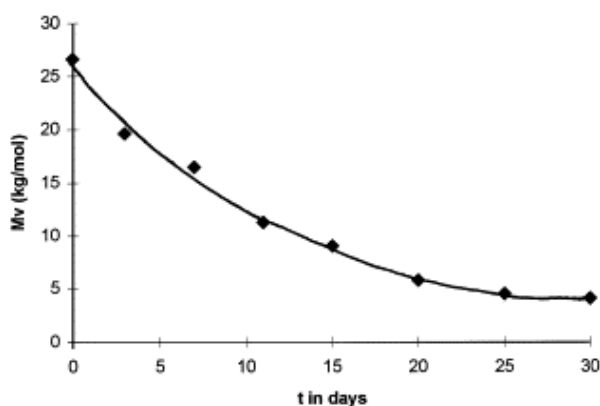
#### 1.3.1- La dégradation hydrolytique

Elle se caractérise par un processus réversible (hydrolyse/polycondensation) de coupures de chaînes en présence d'eau, et par la formation de groupements terminaux acides carboxyliques et alcools (cf. figure 11). Cette réaction est, pour des temps d'exposition longs, autocatalysée par la formation d'extrémités de chaînes acides carboxyliques. La scission des chaînes macromoléculaires est localisée dans la phase amorphe du matériau, la phase cristalline étant insensible à l'hydrolyse jusqu'à un certain degré d'avancement de la dégradation [28].



**Figure 11:** Dégradation hydrolytique du PET

L'hydrolyse des chaînes macromoléculaires peut être suivie par le dosage des fins de chaînes acides carboxyliques. Mais ces fonctions sont également créées par dégradation thermique. C'est pour cela que l'étude de la sensibilité hydrolytique du matériau est effectuée sur échantillon solide à 100°C et humidité contrôlée [29]. Le taux de dégradation obtenu par dégradation hydrolytique est bien plus important que celui mesuré pour les dégradations thermique et oxydative [28].



**Figure 12 :** Evolution de la masse molaire moyenne (déterminée par viscosité intrinsèque) avec le temps d'exposition d'un échantillon de PET dans l'eau à 100°C  
D'après A. LAUNAY *et al.* [30]

D'après la figure 12 ci-dessus, il semble que, pour de faibles taux de conversion, la cinétique d'hydrolyse est d'ordre nul. Mais pour de forts taux de conversion, la masse molaire tend vers une valeur asymptotique. Puisque cette valeur de masse viscosimétrique est très proche de la masse molaire moyenne en poids  $M_w$ , il peut être considéré que la scission de chaîne ayant lieu au cours de l'hydrolyse est statistique. Au cours de cette dégradation, le matériau initialement amorphe peut cristalliser : c'est la chimicristallisation [31]. Celle-ci se produit lorsque le matériau est exposé à un fort taux d'humidité et à une température supérieure à 80°C. La perte de masse liée à l'hydrolyse du matériau est moins rapide que sa cristallisation [30] ce qui prouve que les chaînes amorphes sont hydrolysées en premier ; la dégradation de la phase cristalline n'étant possible que pour des temps de dégradation longs, lorsqu'une grande majorité des chaînes amorphes ont été touchées.

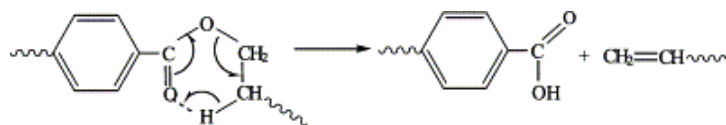
L'effet d'un recuit du polymère au dessus de sa température de transition vitreuse a également été étudié par N.S. ALLEN *et al.* [32] dans le cas de la dégradation de films de PET amorphes. La présence d'eau a un effet de plastification permettant une plus grande mobilité moléculaire. Ainsi, une augmentation importante de la cristallinité a pu être observée dès les premières coupures de chaînes, au début du processus de dégradation.

L'hydrolyse constitue donc un danger réel pour le matériau, car la présence d'un faible taux d'humidité a des conséquences catastrophiques sur ses propriétés. Les conditions de mise en œuvre et/ou de stockage du PET sont donc importantes et nécessitent des précautions en termes de température et de taux d'humidité.

Une étude de séchage suivie par des analyses Karl-Fischer (détermination de la quantité d'eau présente dans le matériau) et rhéologique (détermination de la viscosité du matériau à l'état fondu) peut permettre d'évaluer l'impact du taux d'humidité, même très faible, sur l'évolution de la masse molaire du matériau au cours de sa mise en œuvre.

### 1.3.2- La dégradation thermique

Ce type de dégradation est très souvent étudié sous vide ou en atmosphère neutre mais jamais en milieu oxygéné. Il s'agit d'une scission de la chaîne macromoléculaire au niveau des fonctions esters, qui a pour conséquence de former des fins de chaînes vinyloxydes et acides carboxyliques.

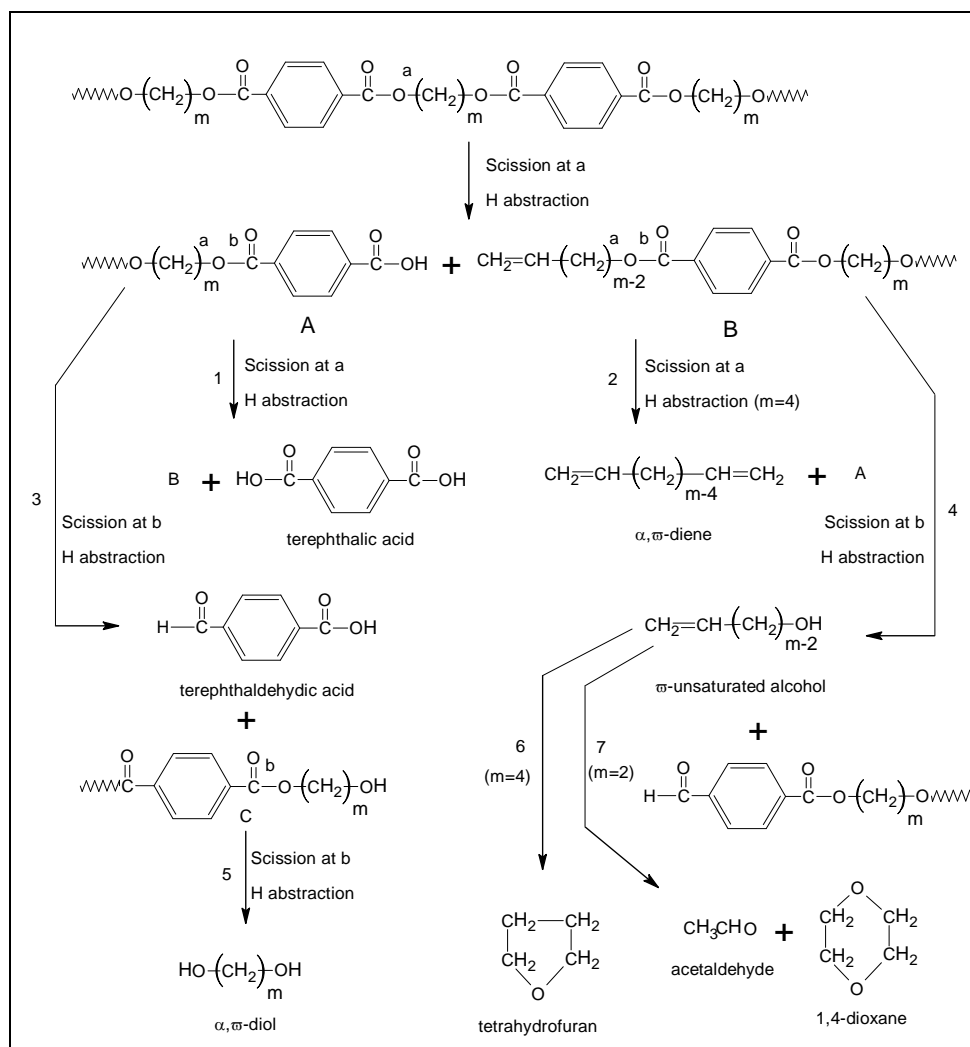


**Figure 13 :** Dégradation thermique par rupture ionique  
D'après H. ZIMMERMANN [29]

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 [33], tandis que d'autres pensent qu'il s'agit d'une rupture ionique [29]. La dernière hypothèse semble la plus vraisemblable, puisque la présence de radicaux libres au cours de cette réaction n'a pas été démontrée [34]. La dégradation thermique est caractérisée par la formation d'un intermédiaire cyclique (réaction catalysée par la présence d'ions métalliques dans le matériau), puis par un transfert d'hydrogène provoquant la scission de la chaîne (cf. figure 13).

A partir d'un certain degré de dégradation, les groupements vinyloxydes obtenus par scission de chaîne forment des aldéhydes (acétaldéhyde et formaldéhyde), qui sont difficilement quantifiables par dosage car piégés dans la matrice semi-cristalline insoluble : le dosage de ces substances se faisant par gonflement et non dissolution du polymère dans un solvant, les molécules d'aldéhydes peuvent être piégées dans la zone cristalline du matériau qui gonfle peu en

présence de solvants [35]. Ces aldéhydes sont les principaux produits de dégradation du polymère à la température de mise en œuvre (250-300°C) [36].



**Figure 14 :** Schéma de dégradation des polyesters saturés au cours de leur dégradation thermique  
D'après I.C. MCNEIL *et al.* [33]

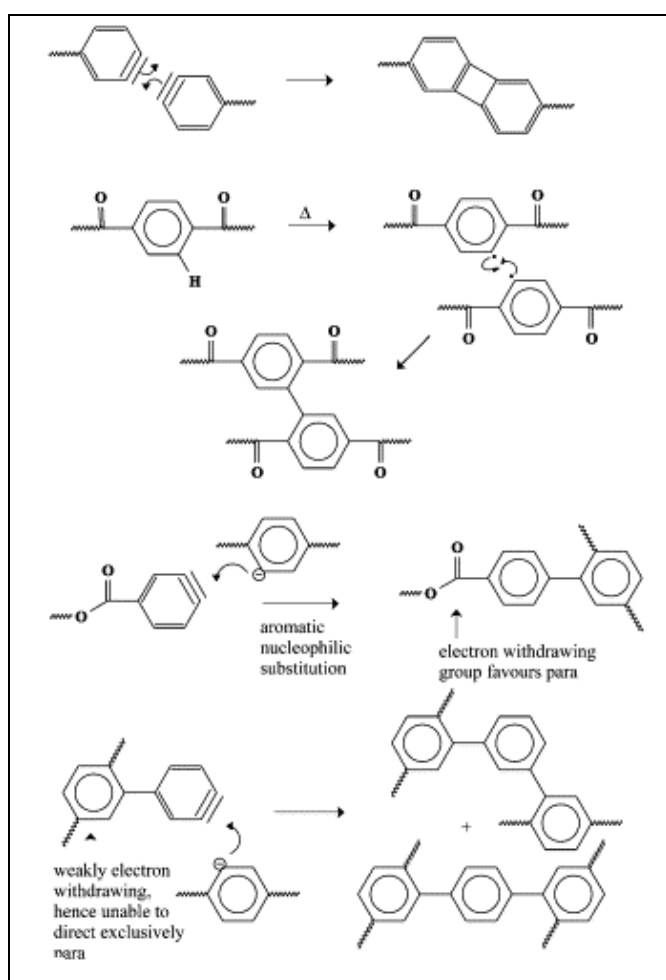
La dégradation thermique est également responsable de la formation d'oligomères cycliques pour de hautes températures. Ainsi, I.C. MCNEIL *et al.* [33] ont montré à partir de mesures isothermes et anisothermes que la formation de produits de dégradation dépend fortement de la température considérée et que les oligomères cycliques formés à de relativement hautes températures sont issus de réactions de transfert de type acidolyse et alcoololyse. La réaction peut être décrite de la façon suivante [37] : attaque par une fin de chaîne hydroxyle ou acide d'une première molécule au niveau du groupement ester d'une seconde molécule ; échange ester-ester entre les deux molécules. La formation d'oligomères cycliques est une conséquence de ces



décompositions comme cela est présenté sur la figure 14. Il existe un certain nombre d'études sur le sujet et tout autant de mécanismes de décomposition du PET.

L'acétaldéhyde, principal produit de dégradation est obtenu par la tautomérisation de l'alcool de vinyle qui est produit par la recombinaison des fins de chaînes ester de vinyle et hydroxyle.

B.J. HOLLAND *et al.* [38] ont expliqué la formation de produits non-volatils au cours de la dégradation haute température du PET. Ce résidu serait constitué d'un réseau aromatique, les auteurs proposant un mécanisme de formation de ce réseau au cours de la dégradation (cf. figure 15).



**Figure 15 :** Mécanismes possibles expliquant la formation d'un réseau aromatique au cours de la dégradation thermique du PET  
D'après B.J. HOLLAND *et al.* [38]

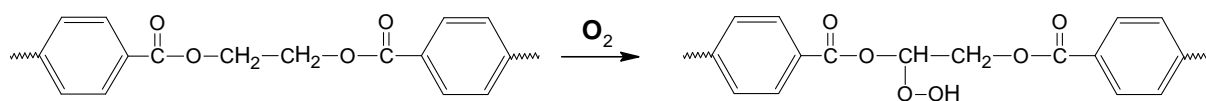
Ce mécanisme a été proposé à partir d'analyses thermiques couplées infrarouge à transformée de Fourier, où la présence d'un réseau aromatique a été identifiée. Mais tout cela reste encore très hypothétique puisqu'aucune autre étude n'a pu confirmer ces mécanismes.

Des anhydrides ont également été détectés pour de forts degrés de dégradation et à haute température. Leur présence est attribuée à des réactions de déshydratation entre deux paires de fins de chaînes acides carboxyliques [33].

La dégradation thermique du PET est très souvent étudiée en ATG (dégradation complète, atmosphère inerte) permettant de confirmer l'évolution en plusieurs étapes de la perte de masse du matériau et donc de sa dégradation en température. Il est également possible d'effectuer une pyrolyse sur le matériau puis d'étudier les produits de la décomposition thermique par spectroscopie de masse et RMN, cette dernière méthode étant de loin la plus commune.

### 1.3.3- La dégradation thermo-oxydative

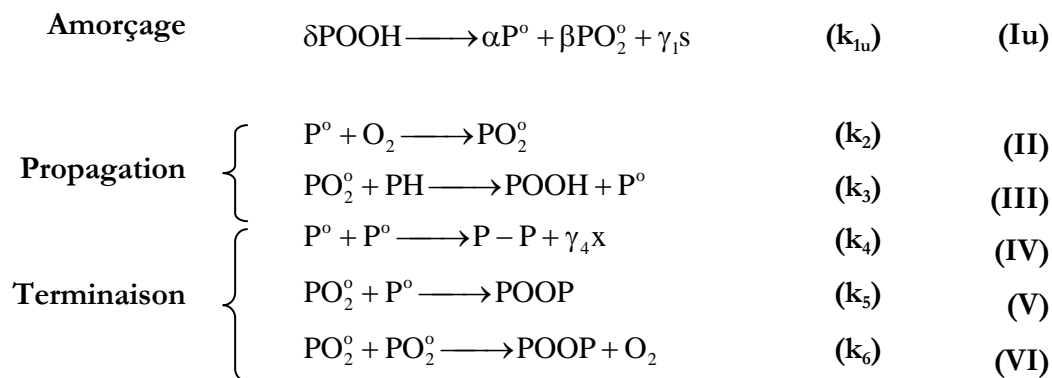
La dégradation thermo-oxydative est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorçeurs : les hydroperoxydes, formés au niveau des méthylènes et dont la décomposition se traduit par une scission de chaîne homolytique pouvant entraîner une accélération irréversible de la dégradation du matériau (cf. figure 16).



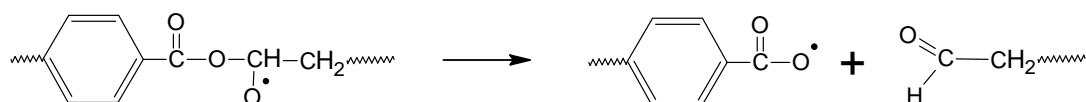
**Figure 16 :** Dégradation thermo-oxydative du PET

Ce processus chimique relativement complexe induit une modification de structure irréversible du matériau, et réduit fortement ses possibilités de mise en œuvre. R. ASSADI *et al.* [39,40] et F.P. LA MANTIA *et al.* [41] ont montré que la dégradation thermo-oxydative est la source principale de problèmes lors de la mise en œuvre du PET.

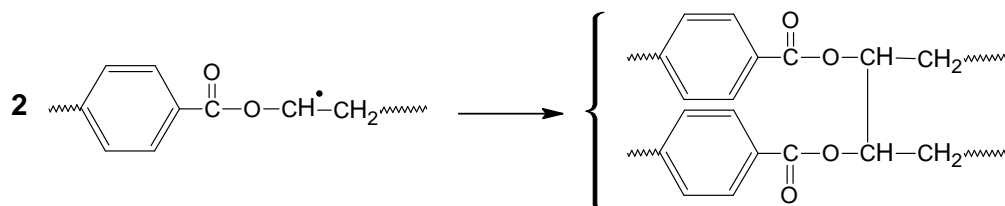
L'approche mécanistique des processus de dégradation notamment oxydatifs a été développée par un certain nombre d'auteurs [42-44] dans les années 80 puis synthétisée par K.T. GILEN *et al.* [45] et L. AUDOUIN *et al.* [46]. Comme présenté ci-après, par le schéma d'oxydation classique développé par B.J. BOLLAND *et al.* [47], la cinétique de dégradation est caractérisée par une vitesse initiale faible puis s'auto-accélère par la formation de son propre amorceur, le groupe hydroperoxyde.



où s représente la scission de chaîne provenant du réarrangement (rapide) des radicaux  $\text{PO}^\circ$  :



et x la réticulation issue de la terminaison bimoléculaire des radicaux  $\text{P}^\circ$  :



POOH : hydroperoxydes thermiquement instables du fait de la faible énergie de dissociation de la liaison O-O ( $\sim 140$  kJ/mole)

$\text{P}^\circ$  : macroradical alkyle

$\text{PO}^\circ$  : macroradical peroxy

PH : site actif de la macromolécule

L'importance relative du mode de décomposition des hydroperoxydes à une température donnée peut être déterminée à partir des vitesses de formation des radicaux (vitesses d'amorçage) [48]. Ainsi :

- 1- si la décomposition des hydroperoxydes est unimoléculaire :  $\delta = 1$ ,  $\alpha = 2$ ,  $\beta = 0$  et  $k_1 = k_{1a}$
- 2- si la décomposition est bimoléculaire :  $\delta = 2$ ,  $\alpha = 1$ ,  $\beta = 1$  et  $k_1 = k_{1b}$ .

En termes de vitesse de décomposition des hydroperoxydes, il y a donc deux cas de figures :

$v_{1u} = k_{1u}[POOH]$  pour la décomposition unimoléculaire

$v_{1b} = k_{1b}[POOH]^2$  pour la décomposition bimoléculaire

Lorsque  $v_{1u} = v_{1b}$  la concentration critique en hydroperoxydes, correspondant au passage de la décomposition unimoléculaire à la décomposition bimoléculaire est décrite par la relation suivante :

$$[POOH]_c = \frac{k_{1u}}{k_{1b}} \quad \text{Equ. 3}$$

♣ Si la concentration en hydroperoxydes initiale  $[POOH]_0$  est inférieure à la concentration critique  $[POOH]_c$  alors le mode unimoléculaire est prédominant dans les tous premiers temps d'exposition à l'oxygène. Mais les hydroperoxydes s'accumulent avec le temps et lorsque leur concentration est supérieure à  $[POOH]_c$ , la décomposition passe en mode bimoléculaire ;

♣ Si  $[POOH]_0 > [POOH]_c$  l'amorçage démarre en mode bimoléculaire Notons qu'il faudrait accumuler une quantité considérable d'hydroperoxydes pour que la décomposition bimoléculaire s'instaure ( $[POOH]_c = 9,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  à l'état stationnaire). L'oxydation se produit essentiellement en mode unimoléculaire.

Puisque les constantes de vitesse  $k_{1u}$  et  $k_{1b}$  obéissent à une loi d'Arrhenius, nous pouvons écrire la relation suivante :

$$[POOH]_c = A \cdot \exp\left(-\frac{E_u - E_b}{RT}\right) \quad \text{Equ. 4}$$

Avec

A : facteur pré-exponentiel

$E_u$  et  $E_b$  : énergies d'activation des modes uni et bimoléculaires respectivement

T : température absolue (°K)

R : constante des gaz parfaits

D'après la littérature,  $E_u > E_b$  (pour le polyéthylène,  $E_u - E_b \sim 25 \text{ kJ/mol}$  [48]) donc la concentration en hydroperoxydes critique augmente avec la température. Ainsi, la première situation ( $[POOH]_0 < [POOH]_c$ ) est atteinte pour le PET dans la gamme des hautes températures, puisque la concentration en hydroperoxydes critique sera bien supérieure à la concentration à l'instant t, et la décomposition sera exclusivement unimoléculaire ( $[POOH]_c \approx [POOH]_0$ ).

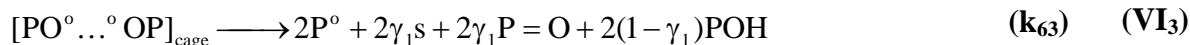
L'existence de ces différentes formes a une incidence sur la stabilité des hydroperoxydes, et sur leur vitesse de décomposition [49-53].

Ainsi, les deux cinétiques d'amorçage ont lieu en même temps, sauf que la réaction bimoléculaire joue véritablement un rôle lorsque la concentration en hydroperoxydes dans le matériau atteint une concentration critique, qui dépend de la température. Lorsque la température est élevée, l'amorçage peut être considéré comme étant exclusivement unimoléculaire, puisque la concentration critique en hydroperoxydes est très élevée.

Le dosage des groupements hydroperoxydes s'effectue généralement par iodométrie ou oxydation du fer II [54]. L'utilisation d'un anti-oxydant (dioxyde de soufre) permet de limiter le nombre de ces fonctions au fur et à mesure de leur formation et ainsi de limiter les effets de la dégradation thermo-oxydative.

Un certain nombre d'hypothèses sont avancées concernant les constantes de terminaison. Certaines sont purement ad hoc car elles ne reposent sur aucune réalité physique. Elles permettent de simplifier le système d'équations différentielles dérivé du mécanisme réactionnel. D'autres sont plus réalistes :  $k_5^2 > 4.k_4.k_6$  c'est-à-dire  $k_4 > k_5 \gg k_6$  car les radicaux  $P^\circ$  se déplacent plus rapidement dans la matrice, contrairement aux radicaux  $PO_2^\circ$ , grâce à des réactions de transfert du type :  $P^\circ + PH \longrightarrow PH + P^\circ$

Aux températures considérées ( $T > 250^\circ\text{C}$ ), les ponts peroxydes POOP ne peuvent pas subsister ; les ponts P-P sont donc prédominants. La décomposition de ces ponts peroxydes peut être indirectement prise en compte de la manière suivante :



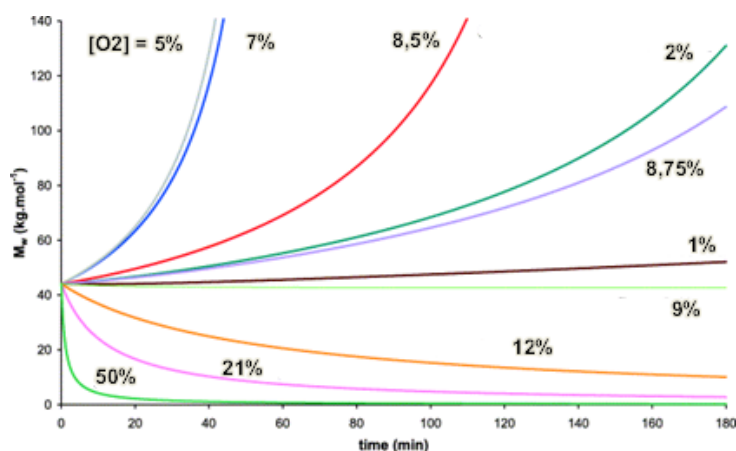
Avec  $k_{63} \gg k_{62} \gg k_{61}$ . Pour la suite, nous considérerons en première approche que  $k_{61} = 0$ . Notons que  $P=O$  ( $k_{63}$ ) correspond à la fonction aldéhyde et  $P=O$  ( $k_{62}$ ) correspond à la fonction cétone.

L'oxydation est à l'origine de la formation d'acide carboxylique, d'alcool (réactions  $VI_2$  et  $VI_3$ ) ainsi que des produits volatils comme l'acétaldéhyde (réaction  $VI_3$ ) pour des degrés

d'oxydation relativement élevés et à haute température ( $T > 250^\circ\text{C}$ ) [55-56]. La formation de ce produit est déjà explicitée dans les réactions précédentes.

Il existe d'autres hypothèses mécanistiques concernant la cinétique de décomposition des hydroperoxydes sous air et en température [57], mais elles n'ont pas été validées pour l'instant par un modèle cinétique. La terminaison est considérée comme résultant de la recombinaison bimoléculaire de radicaux et la propagation comme un phénomène issu de l'arrachement d'hydrogène. C'est l'amorçage qui fait l'objet d'un débat : alors que certains considèrent l'amorçage comme provenant de la décomposition du polymère par dissociation de liaisons C-C, d'autres pensent qu'elle est due à la décomposition des hydroperoxydes produits par la propagation. Mais celle qui est la plus unanimement utilisée et qui explique au mieux les observations faites au cours de la mise en œuvre du polymère est celle décrite précédemment par B.J. BOLLAND *et al.* [47]. Puisque les POOH sont beaucoup plus instables que le motif régulier de la chaîne polymère, la principale source de radicaux provient de la décomposition des hydroperoxydes [58].

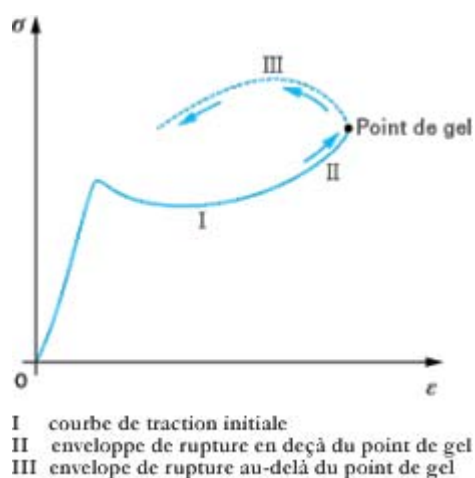
R. ASSADI *et al.* [39,40] ont montré que la compétition entre scission de chaîne et réticulation dépend fortement de la concentration en oxygène présente dans le milieu étudié. Ainsi, sous atmosphère inerte, l'augmentation de la masse molaire est essentiellement due à la polycondensation des chaînes [41], tandis que sous atmosphère faiblement oxydante (0,6 % de la pression atmosphérique), elle est provoquée par la réticulation (cf. figure 17). Par contre, lorsque le milieu est fortement oxydant, la coupure de chaîne l'emporte sur la réticulation. Les analyses rhéologiques permettent de déterminer l'évolution de la viscosité, et donc de la longueur moyenne des chaînes, en fonction des paramètres de sollicitation (pression en oxygène, température, temps).



**Figure 17 :** Variation de la masse molaire du PET recyclé en fonction de la concentration en oxygène (en % de la pression atmosphérique) déterminée à partir d'essais rhéologiques à  $280^\circ\text{C}$   
D'après R. ASSADI [39]

L'une des conséquences de l'oxydation du polymère au cours de sa mise en œuvre est la coloration. Un certain nombre d'études ont montré que le jaunissement du matériau au cours de sa transformation à l'état fondu est dû à la formation de structures aromatiques conjuguées, de phénols et de cétoesters [59]. L'oxydation de ces fonctions peut conduire à la formation de substances chromophores complexes encore peu étudiées et responsables de l'évolution de la couleur du matériau avec le temps de chauffe. L'hydroxylation du noyau téréphtalique par la décomposition en température des fonctions hydroperoxydes et la formation d'esters insaturés peuvent également être une cause de la coloration du matériau [60-61]. Les mécanismes de dégradation responsables de cette coloration sont encore discutés.

La compétition entre coupures de chaînes et réticulation exposée précédemment se traduit par un élargissement du pic de distribution des masses moléculaires, dû respectivement à la formation de structures de faibles et de fortes masses. Les conséquences de ce processus de dégradation sur les propriétés mécaniques du matériau sont importantes : lorsque le taux de réticulation est faible, l'allongement à la rupture du matériau est très important, mais au-delà du point de gel, une diminution de l'allongement à la rupture  $\varepsilon_r$  et une augmentation de la contrainte à la rupture  $\sigma_r$  sont observées (mobilité très réduite des chaînes moléculaires, cf. figure 18). En d'autres termes, le matériau devient plus résistant à la sollicitation mécanique que le matériau de départ, due à la formation de ponts inter et intramoléculaires suffisamment éloignés pour permettre un renforcement ainsi qu'une certaine élasticité des chaînes. Mais lorsque le taux de réticulation atteint la limite du point de gel, c'est-à-dire lorsque les ponts de réticulation sont trop nombreux et trop proches, le polymère se fragilise.



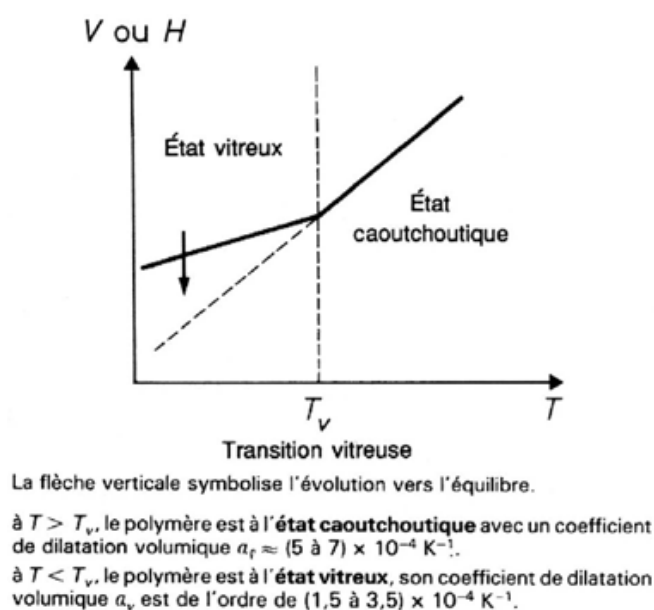
**Figure 18 :** Enveloppe de rupture pour un polymère du type PE subissant une réticulation  
 D'après A. CHARLESBY [62]

Au cours de l'oxydation (pendant la mise en œuvre), les chaînes ont donc une mobilité réduite à la fois par la cristallinité du matériau, mais également par les nœuds de réticulation qui se forment par thermo-oxydation. Ainsi, le tracé de l'évolution du module en fonction de la température pour différents cycles de vieillissement, montre à l'état solide ( $T_g < T < T_f$ ) une chute de la rigidité du matériau liée à la destruction de l'ordre cristallin, puis une augmentation liée à la réticulation [62]. Les mesures permettant d'établir l'effet de la présence de nœuds physiques et chimiques au sein du matériau doivent se faire au-dessus de la transition vitreuse, pour que les variations observées soient significatives.

Afin de compenser les effets de la dégradation thermo-oxydative et hydrolytique (les plus importants), il est possible d'utiliser des extenseurs de chaînes qui réduisent le nombre de fins de chaînes acides carboxyliques, et permettent d'augmenter la viscosité du matériau ainsi que sa masse molaire [41,63] (cf. page 45). Mais l'utilisation d'extenseurs de chaînes est peu tolérée dans l'élaboration de films alimentaires [64] à cause des risques importants de migration étant donné leur nature chimique très souvent toxique.

#### 1.3.4- Le vieillissement physique

Le phénomène de vieillissement physique (ou vieillissement structural) d'un polymère à l'état vitreux est caractérisé par la relaxation graduelle des chaînes jusqu'à atteindre un état d'équilibre de plus basse énergie. De nombreuses propriétés physiques et mécaniques sont affectées par cela.



**Figure 19 :** Caractéristique énergétique du vieillissement physique  
D'après J. VERDU [65]



Il dépend essentiellement des traitements thermiques subis par le matériau ainsi que de son état structural initial. Par exemple, un choc thermique trop important pendant la transformation ou la conversion du matériau peut générer des dilatations différentielles liées à des gradients de température dans l'épaisseur de l'échantillon. C'est un processus thermoréversible, car il suffit de chauffer le matériau au-dessus de sa température de transition vitreuse et de le refroidir lentement pour retrouver un état d'équilibre énergétique (cf. figure 19).

L'absorption de solvants par le polymère est également un mécanisme de vieillissement physique. Les solvants ont, la plupart du temps, des interactions purement physiques avec le matériau, les interactions chimiques conduisant à une augmentation de la masse sèche de façon irréversible.

Le vieillissement quel qu'il soit est essentiellement influent sur les propriétés à l'impact du matériau, peu sur sa rigidité, sauf si ses caractéristiques cristallines sont très modifiées.

Si le polymère est refroidi de façon trop brutale sous sa température de transition vitreuse, l'augmentation de viscosité, et donc la diminution de la mobilité des chaînes, les maintient à un état de non équilibre de haute énergie : elles occupent ainsi un volume plus important. La relaxation du volume libre est obtenue avec des temps très longs étant donné la faible mobilité des chaînes de polymère et peut entraîner des complications mécaniques au moment du retrait notamment lorsque l'application est d'ordre technique (longue durée, conditions extrêmes d'utilisation).

#### 1.4- Propriétés macroscopiques d'un PET semi-cristallin

Le PET est connu pour ses propriétés mécaniques et barrières intéressantes. Sa structure chimique lui confère des propriétés mécaniques et chimiques lui permettant d'être utilisé dans de nombreux domaines, qu'ils soient techniques ou non.

##### 1.4.1- Comportement mécanique et thermique

Les propriétés du PET, comme de tout polymère, dépendent énormément des conditions de synthèse et de mise en œuvre. Il est tout de même reconnu que le PET semi-cristallin a un comportement plus fragile que le PET amorphe, les caractéristiques tant physiques qu'organisationnelles de la phase cristalline étant tour à tour évoquées comme cause de cette fragilité.

Nous donnerons donc simplement – en qualité d'exemple – les propriétés générales du PET amorphe et du PET semi-cristallin (cf. tableau 2).

| Propriétés                           | PET amorphe | PET semi-cristallin |
|--------------------------------------|-------------|---------------------|
| <b>PHYSIQUES</b>                     |             |                     |
| Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> ) | 1,30 – 1,34 | 1,47                |
| Absorption d'eau (24H, en %)         | 0,16        | 0,1                 |
| <b>MECANIQUES</b>                    |             |                     |
| Contrainte seuil (MPa)               | 56          | 75                  |
| Allongement au seuil (%)             | 5           | 2,5                 |
| Module d'Young (MPa)                 | 2000 – 2200 | 2600 - 2800         |
| Allongement à la rupture (%)         | 200 - 300   | 70 - 100            |
| <b>THERMIQUES</b>                    |             |                     |
| Température de fusion (°C)           | -           | 255                 |
| Transition vitreuse (°C)             | 67          | 81                  |

**Tableau 2 :** Principales propriétés du PET amorphe et du PET semi-cristallin  
Données Saint Gobain<sup>1</sup>

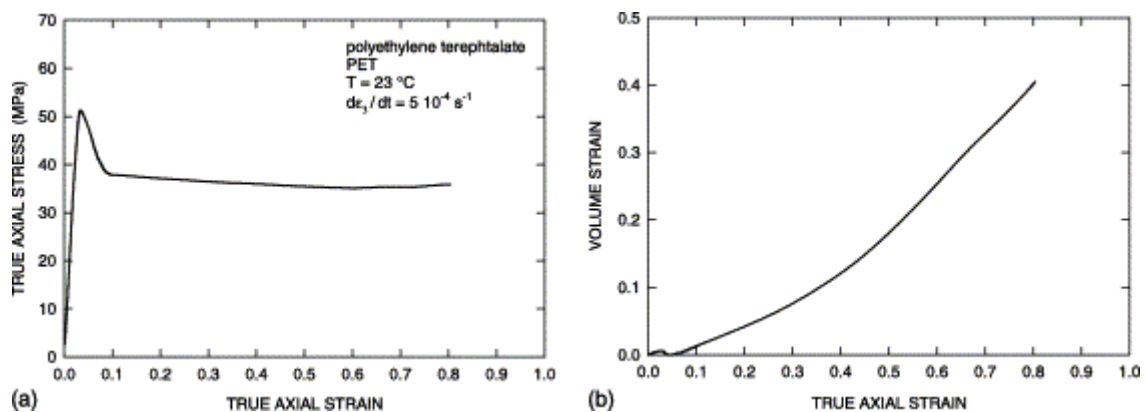
De par sa cristallinité, le PET semi-cristallin comparé au PET amorphe présente une ténacité importante mais une fragilité beaucoup plus marquée, en considérant ses propriétés à la rupture. Sa mise en œuvre étant loin de permettre un retour rapide à un équilibre thermique, ce matériau a la particularité de présenter une température de recristallisation ( $T_c$ ). Cette température étant supérieure à la température de transition vitreuse, elle permet une mobilité des chaînes macromoléculaire suffisante pour créer une réorganisation vers un état d'équilibre que constitue l'état cristallin.

Les propriétés mécaniques du PET, ont été étudiées à de nombreuses reprises, généralement à propos de l'influence d'une modification du procédé de mise en œuvre sur son comportement sous sollicitation. Les premières études ayant permis de mettre en relation la cristallinité et les performances mécaniques du PET ont été réalisées par S.W. ALLISON *et al.* [66] sur des fibres. Ces auteurs se sont intéressés à l'effet de la température et de la vitesse de déformation sur la valeur de la contrainte au seuil d'écoulement par essai de traction. Ainsi, ils ont permis de démontrer l'influence de l'orientation, c'est-à-dire de la cristallinité du PET sur ses propriétés mécaniques.

Un certain nombre d'autres auteurs dont J.M. HAUDIN [67-68], se sont appliqués à étudier les mécanismes de déformation des polymères semi-cristallins. Ils se sont notamment intéressés à l'impact de la structure cristalline (orientation, morphologie) sur l'évolution de la déformation plastique des polymères semi-cristallins au cours d'un essai mécanique.

<sup>1</sup> Ces chiffres ont été répertoriés et publiés par la Société Saint-Gobain (Vetrotex) afin de promouvoir leur propre gamme de PET technique.

C. G'SELL *et al.* [69] ont également étudié le comportement mécanique du PET ainsi que son endommagement au cours d'essais photomécaniques (détermination des propriétés méso- et macroscopiques du matériau par corrélation d'images à partir d'une acquisition bidimensionnelle, cf. p. 63). Ils ont observé l'apparition de bandes de cisaillement à la surface du matériau qui se propagent à l'intérieur de la masse au cours de l'essai caractérisant l'endommagement du matériau au cours de l'essai de traction uniaxial. Les figures 20a et 20b présentent les résultats obtenus par cette équipe de recherche :



**Figure 20 :** Comportement mécanique du PET  
 au cours d'un essai de traction uniaxial à température ambiante  
 (a) Courbe contrainte-déformation à vitesse de déformation constante de  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$   
 (b) Evolution de la déformation volumique *vs* déformation vraie longitudinale  
 D'après C. G'SELL *et al.* [69]

La courbe contrainte/élongation est très classique : la partie élastique est caractérisée par une augmentation monotone de la contrainte, puis on observe une abrupte chute de contrainte correspondant à l'apparition de la striction liée à une concentration de contrainte. La zone plastique sera caractérisée par la propagation de la striction c'est-à-dire par l'écoulement du matériau à contrainte constante. La formation de bandes de cisaillement est révélatrice d'une déformation plastique intervenant par cisaillement des chaînes. La variation volumique présentée en cours d'essai montre une augmentation importante du volume jusqu'à la rupture. Si l'on définit le taux d'endommagement comme étant la pente de cette courbe, alors ce dernier est proche de 0,73 dans la zone plastique, ce qui correspond à un coefficient de Poisson proche de 0,14. Ces résultats sont loin de l'hypothèse isochore (variation volumique nulle) correspondant à un coefficient de Poisson proche de 0,5, impliquant ainsi un réel endommagement au cours de la déformation plastique et non pas seulement l'écoulement des chaînes dû à la striction.

#### 1.4.2- Propriétés barrières

Le PET semi-cristallin est également connu pour sa faible perméabilité aux gaz – comme le dioxyde de carbone présent dans les boissons gazeuses – et à certains solvants. Son utilisation dans l'emballage alimentaire nécessite des analyses complètes en termes de perméabilité notamment par l'utilisation de solvants comme simulateur d'aliment (eau, éthanol, acide acétique, huile) [70].

Les éléments susceptibles de migrer se retrouvent piégés dans ces solvants puis quantifiés. Cela permet d'éviter toute contamination de l'aliment par l'emballage, susceptible de produire entre autres de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde formés au cours de la mise en œuvre par dégradation thermique et pouvant nuire à la qualité du produit emballé. La perméabilité aux gaz est également importante dans le cadre de la fabrication de bouteilles contenant des sodas, dont il faut préserver le plus longtemps possible la nature gazeuse.

Le tableau 3 recense les propriétés barrières du PET en fonction de sa cristallinité.

|                                   | Coefficient de perméabilité<br>( $\text{cm}^3 \times 10^{13}$ ) | Coefficient de diffusion<br>( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \times 10^6$ ) | Solubilité<br>( $\text{cm}^3 \times 10^6$ ) |
|-----------------------------------|---|---|---|
| <b>PET amorphe</b>                |   |   |   |
| Azote $\text{N}_2$                | 0,011   | 0,0019  | 0,55  |
| Oxygène $\text{O}_2$              | 0,044   | 0,0045  | 0,98  |
| Dioxyde de carbone $\text{CO}_2$  | 0,227   | 0,0008  | 28  |
| <b>PET semi-cristallin (40 %)</b> |   |   |   |
| Azote $\text{N}_2$                | 0,005   | 0,0013  | 0,45  |
| Oxygène $\text{O}_2$              | 0,026   | 0,0035  | 0,72  |
| Dioxyde de carbone $\text{CO}_2$  | 0,118   | 0,0006  | 20  |

**Tableau 3 :** Propriétés barrières de PET amorphe et cristallin,  $T = 25^\circ\text{C}$   
D'après [71, 72]

D'après le tableau 3 ci-dessus, le PET est un matériau faiblement perméable aux gaz, notamment à l'oxygène. Bien sûr, ces valeurs dépendent des conditions de mesure et notamment de la température. Plus le matériau est cristallin et/ou orienté (par étirage ou soufflage par exemple), plus sa perméabilité sera faible puisque l'organisation des macromolécules ne laisse que peu d'espace aux molécules de gaz pour pénétrer ou traverser le matériau, même lorsque l'épaisseur du film est faible.

Généralement, l'obtention des propriétés souhaitées à partir d'un certain grade de PET passe par la maîtrise du procédé de mise en œuvre.

## 1.5- Domaines d'applications du PET

### Généralités

La PET se retrouve dans trois domaines d'application principaux : les fibres, les films, 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 (cf. tableau 4).

| PET                      | $[\eta]$ (dL/g) |
|--------------------------|-----------------|
| <b>Fibres</b>            |                 |
| • textiles               | 0,40 – 0,70     |
| • techniques             | 0,72 – 0,98     |
| <b>Films</b>             |                 |
| • bi-orientés            | 0,60 – 0,70     |
| • pour thermoformage     | 0,70 – 1,00     |
| <b>Bouteilles</b>        |                 |
| • pour eau               | 0,70 – 0,78     |
| • pour boissons gazeuses | 0,78 – 0,85     |

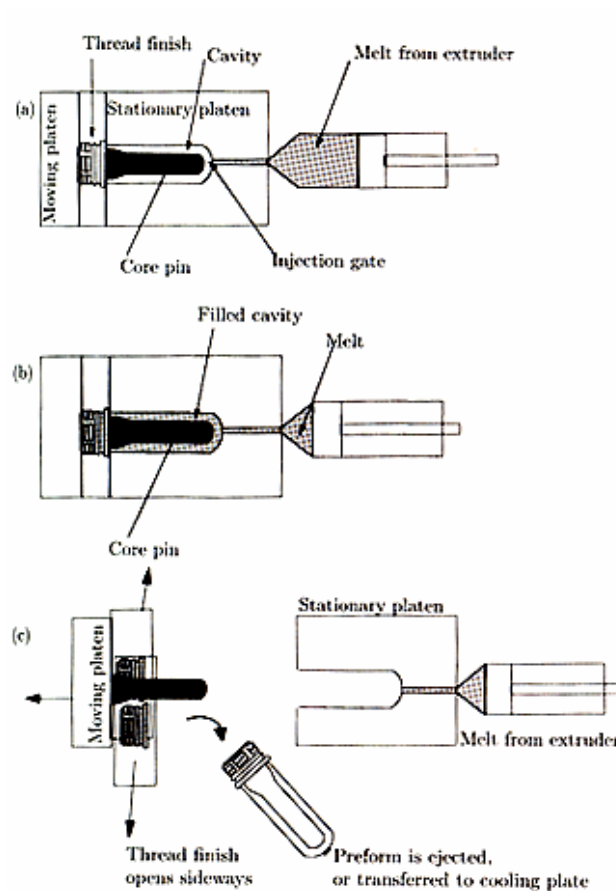
**Tableau 4 :** Viscosité intrinsèque du PET en fonction de son application  
D'après E. MARECHAL *et al.* [1]

La production de bouteilles (utilisées dans l'alimentaire en grande partie) nécessite l'utilisation d'un PET à haut poids moléculaire. Cela s'explique en partie par le procédé de fabrication (extrusion-soufflage, bi-étirage), et par la nécessité d'obtenir des propriétés barrières suffisantes pour ce type d'application, souvent liée à l'emballage de boissons. Les chaînes de PET à haut poids moléculaires vont permettre un 'maillage' plus fin des chaînes après bi-étirage qui limitera la diffusion de molécules gazeuses de l'extérieur vers le contenu et vice versa. Nous allons détailler spécifiquement ci-après les procédés de mise en œuvre ainsi que les caractéristiques des bouteilles en PET utilisées dans l'emballage de boissons.

### Mise en œuvre des bouteilles en PET

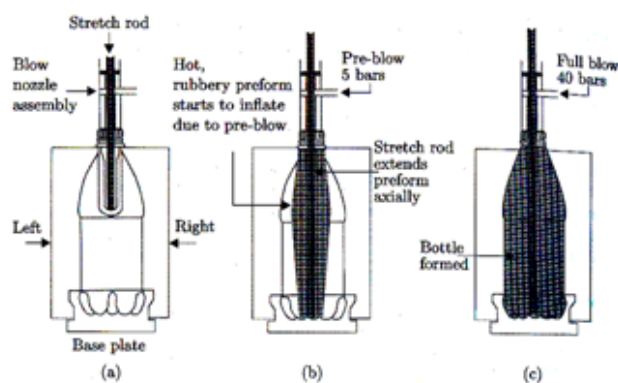
La première étape de la transformation à l'état fondu du polymère est l'injection (cf. figure 21). Le polymère est injecté à haute température (environ 280°C) dans un moule froid constituant une forme de base pour l'élaboration de bouteilles. Au cours de la deuxième étape, la

préforme est bi-étirée par soufflage à chaud et sous pression afin d'obtenir la bouteille définitive (cf. figure 22).



**Figure 21 :** Procédé d'injection des préformes

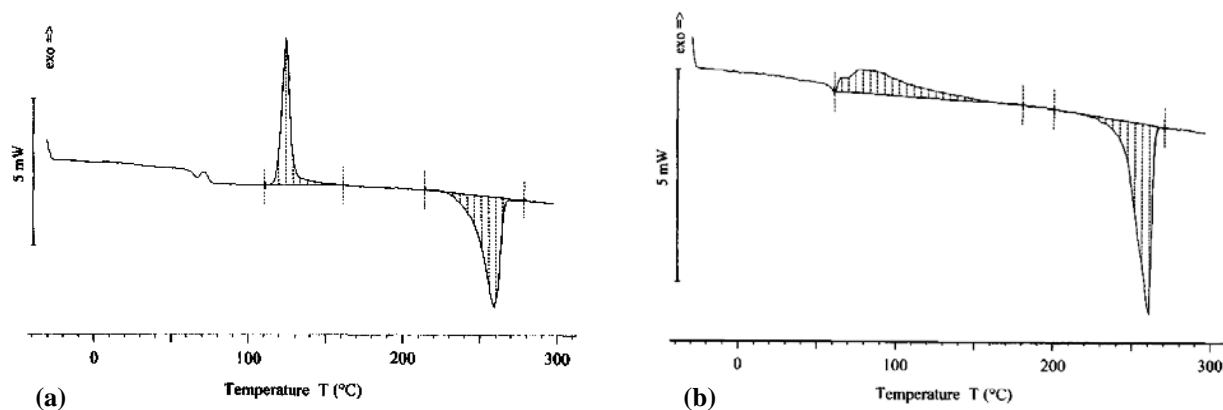
(a) fermeture du moule ; (b) le polymère fondu est injecté ; (c) le moule est ouvert et la préforme éjectée  
D'après [1]



**Figure 22 :** Mise en œuvre des bouteilles en PET par soufflage (à chaud) des préformes  
D'après [1]

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 suivant présente le thermogramme obtenu par DSC effectuée sur un PET non étiré et étiré.



**Figure 23 :** Courbes DSC d'un PET semi-cristallin non étiré (a) et étiré (b)  
D'après [73]

D'après la figure 23, 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.

## 2- Le recyclage des bouteilles en PET

La valorisation des matières plastiques est devenue depuis une vingtaine d'année un enjeu industriel et économique important. 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. Selon l'ADEME, en 2004, 61% des déchets ménagers ont été valorisés en France (par valorisation matière ou énergétique), ce chiffre étant en constante augmentation étant donné les efforts demandés par les législations française et européenne aux collectivités et aux particuliers. Nous nous intéresserons ici au cas particulier du recyclage du PET utilisé pour l'emballage des boissons, en termes de valorisation et de législation.

### 2.1- Réglementation concernant le recyclage de matières plastiques

En France, la réglementation concernant la collecte, le stockage et la valorisation de déchets plastiques est calquée sur les exigences européennes. Ainsi, la directive 2006/12/CE

(anciennement directive 75/442/CEE) relative aux déchets est à la base du décret n°98-1008 du 18 novembre 1996. Ces lois européennes et françaises précisent que les déchets plastiques doivent être valorisés par élimination ou recyclage, respectant ainsi un calendrier d'action déterminé. Chaque pays membre de l'Union Européenne doit rendre un bilan d'action tous les trois ans, il en est de même pour les régions françaises qui doivent élaborer elles-mêmes un plan d'action et une évaluation des déchets sur une période de cinq à dix ans.

Concrètement, ces plans d'action consistent à développer des technologies propres et économes dans l'utilisation des ressources naturelles, dans la mise sur le marché des produits et dans l'élimination des déchets afin de prévenir et réduire la production de déchets. Le second point est la valorisation des déchets par recyclage, réemploi ou l'utilisation des déchets comme source d'énergie. Toutes les techniques de valorisation doivent bien entendu n'avoir aucune incidence néfaste sur l'environnement, ce qui est actuellement très difficile. La réglementation européenne préconise dans tous les cas un taux de valorisation de 50-65% et un taux de recyclage de 25-45% des déchets plastiques (taux atteint en 2000 par la France<sup>2</sup>).

Le tri et la valorisation séparée des matériaux est un élément essentiel de ces plans d'action. Mais le point essentiel reste la quantité de déchets éliminée par nature et origine. Ainsi, les quotas fixés en France concernant la valorisation des plastiques sont loin des exigences européennes, qui ne seront atteints que dans le long terme : le recyclage doit être au 31 décembre 2008 de 22,5% en poids pour les plastiques (contre 25-40% préconisés par l'UE). En France, les producteurs sont responsables de leurs déchets et les communes de la collecte et du tri. En ce qui concerne l'incinération et la valorisation énergétique des plastiques, elle reste aujourd'hui majoritaire et permet de valoriser des déchets souillés, dangereux qui ne pourrait l'être par valorisation matière par exemple. Chaque année, la combustion des plastiques permet d'économiser 300 000 tonnes d'équivalent pétrole<sup>3</sup>.

## 2.2- Modes de valorisation des matières plastiques

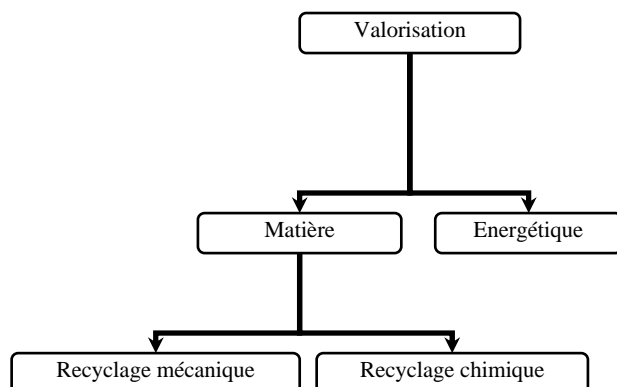
La valorisation des matières plastiques – dont la dégradation en milieu naturel est très lente – est l'une des cibles du développement durable, encouragé à la fois par l'Etat mais également par l'Union Européenne.

---

<sup>2</sup> D'après les chiffres publiés par Eco-Emballages

<sup>3</sup> Rapport du Sénat Recyclage et Valorisation des déchets ménagers du 05/07/1999





**Figure 24 :** Schéma de principe de la valorisation

La valorisation des plastiques est possible par trois méthodes bien distinctes : la valorisation énergétique conduisant à la destruction totale du matériau ; la valorisation matière se caractérisée par deux méthodes : 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 (cf. figure 24).

#### 2.2.1- La valorisation énergétique

Le PET étant produit uniquement à partir de gaz naturel ou de pétrole, sa combustion complète (800 – 1000°C) a pour effet de produire de l'oxygène, de l'eau et du dioxyde de carbone. L'incinération de matières plastiques permet de produire de la chaleur qui est ensuite transformée en énergie électrique ou en vapeur. Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du PET varie entre 13 MJ/Kg (déchets d'emballage) et 45 MJ/Kg (matériau pur), contre 44 MJ/Kg pour le fuel et 29 MJ/Kg pour le charbon.<sup>4</sup> De nombreux pays ont adapté ce mode de valorisation car il constitue une solution à la valorisation de PET fortement contaminés. Mais cette technique est vivement critiquée car elle contribue à l'effet de serre par émission de dioxyde de carbone, et génère des produits solides tels que des mâchefers (20 à 30 % en poids) et des cendres volantes (3 à 4 % en poids).

#### 2.2.2- La valorisation matière : recyclage chimique [74]

Cette voie de recyclage permet la dépolymérisation partielle ou complète du PET en monomères ou oligomères. Ces produits de dégradation sont ensuite réutilisés pour la synthèse

<sup>4</sup> Source : Centre National du recyclage

d'un nouveau PET ou d'autres polymères comme les polyuréthanes ou les polyesters insaturés. Les agents de dépolymérisation sont multiples : l'eau (hydrolyse), le méthanol (méthanolyse), l'éthylène glycol (glycolyse) et le butanediol (diolyse). Les procédés de dépolymérisation les plus communs aujourd'hui sont la glycolyse et la méthanolyse.

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

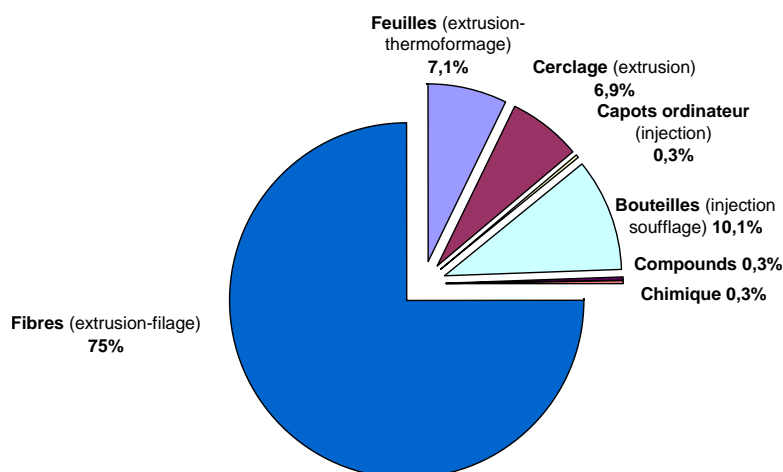
Après dépolymérisation, les monomères et/ou oligomères sont purifiés par distillation sous vide et repolymérisés avec de l'éthylène glycol pour donner du PET. Le polymère obtenu peut ensuite être utilisé pour la fabrication d'emballages alimentaires. L'avantage est qu'il n'est pas nécessaire de trier le PET avant transformation, et qu'il est possible d'utiliser différents grades de PET sans que cela n'ait d'influence sur les produits obtenus. Mais le procédé de transformation génère un coût élevé. En ce qui concerne la production de polyuréthanes et de polyesters insaturés, l'intérêt de ce type de produit est croissant puisque l'utilisation de polyesters insaturés à base d'acide téréphtalique issu du recyclage du PET permet d'obtenir un polymère de plus grande résistance mécanique. Les applications sont également nombreuses, notamment dans l'automobile pour la fabrication de SMC<sup>5</sup> (résine polyester insaturé renforcées par des fibres de verre et chargée de carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub>).

---

<sup>5</sup> Sheet Molding Compounds

### 2.2.3- La valorisation matière : recyclage mécanique

La valorisation des plastiques par voie fondue est une méthode simple, peu dommageable pour l'environnement et demandant peu d'investissements par rapport au recyclage par chemolyse (cf. figure 25).



**Figure 25 :** Utilisation des paillettes de PET recyclé en 2004  
Chiffres VALORPLAST

L'inconvénient majeur du recyclage mécanique est la présence d'eau et de contaminants dans le matériau pendant la mise en œuvre, qui engendrent ou catalysent les réactions de dégradation responsables de la diminution de masse molaire de la résine recyclée. Les scissions de chaînes sont responsables de la diminution de viscosité du matériau et donc de la perte de ses propriétés mécaniques (cf. tableau 5), de la production d'oligomères cycliques et linéaires, de l'augmentation du taux de cristallinité du polymère pour un même procédé de transformation, du jaunissement de la résine et parfois même du blocage de l'extrudeuse dû à l'oxydation en température des chaînes dans certaines conditions de mise en œuvre.

Malheureusement cette valorisation a ses limites car le matériau concerné ne peut être indéfiniment recyclé à cause de sa dégradation accélérée par la présence de contaminants et perd progressivement ses propriétés.

| Propriétés                        | PET vierge  | PET recyclé |
|-----------------------------------|-------------|-------------|
| Mw (kg/mol)                       | 80 - 28,5   | 81,6 - 33,4 |
| Module d'Young (MPa)              | 2140 - 1610 | 3000 - 1430 |
| Contrainte à la rupture (MPa)     | 50 - 47     | 30 - 24     |
| Allongement à la rupture (%)      | 40 - 3,2    | 270 - 57    |
| Force à l'impact (J/m, ASTM D256) | 90 - 12     | 20 - 15     |

**Tableau 5 :** Propriétés mécaniques d'échantillons de PET vierge et recyclé obtenues par injection  
D'après [75-80]

### 2.3- Etapes du recyclage

Le recyclage des bouteilles plastiques s'effectue en plusieurs étapes, toutes essentielles pour une éventuelle transformation industrielle. En voici le détail :

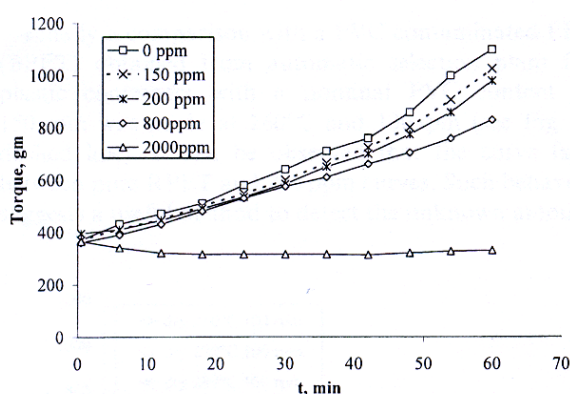
#### *La collecte*

Elle s'effectue de plusieurs façons. De plus en plus de conteneurs spécifiques sont mis à la disposition des consommateurs pour faciliter le tri. Les déchets récupérés par catégorie sont ensuite transportés jusqu'en centre de tri.

#### *Le tri*

Il intervient à plusieurs étapes de la chaîne de recyclage. Les consommateurs tout d'abord peuvent effectuer un tri en séparant les matières plastiques des autres types de matériaux. En centre de tri, la séparation des différentes matières plastiques se fait manuellement par des opérateurs selon trois catégories : le PEhd, le PET clair (transparent ou légèrement bleuté), le PET foncé (coloré). La séparation du PET et du PVC est très problématique, car ces deux matériaux ont des densités proches. M. PACI *et al* [81] ont ainsi démontré que la présence de 100 ppm de PVC dans un lot de PET recyclé peut entraîner une accélération de sa dégradation (thermique, hydrolytique) et sa décoloration au cours de la transformation à l'état fondu.

Les PET pollués par la présence de PVC montrent en effet une fragilité mécanique importante due à la formation de « points noirs » issus de la dégradation du PVC [82] pendant la mise en œuvre (cf. figure 26). Cette fragilité est une conséquence de la déshydrochlorination du PVC autour de ces zones polluées. Cela explique pourquoi la séparation de ces deux polymères est une nécessité.



**Figure 26 :** Evolution du couple de torsion en fonction du temps pour un PET contenant différentes quantités de PVC  
Analyses effectuées sous azote, à 260°C avec une vitesse de cisaillement de 130 tr/min  
D'après M. PACI *et al.* [81]

La séparation par flottation est actuellement la plus utilisée mais elle ne permet pas une séparation optimale. Des techniques plus coûteuses, comme les analyses proche infrarouge ou rayons X sont préférées parce que plus performantes, mais la séparation intégrale de ces deux polymères reste difficile. D'autres techniques de séparation – qui restent pour le moment des techniques exclusivement expérimentales – ont été mises au point pour différencier la densité de ces deux polymères dans différentes conditions, notamment sous CO<sub>2</sub> supercritique [83] ou dans l'éthylène glycol à 194°C [84]. Quoi qu'il en soit, il est possible aujourd'hui d'obtenir un lot de PET recyclé contenant moins de 100 ppm de PVC.

#### *Le broyage*

La découpe des bouteilles est souvent réalisée sous eau pour permettre une séparation des différentes matières plastiques (bouchons et bouteilles par exemple) ainsi que des contaminants (emballages papier). La taille des paillettes obtenues – caractéristique de la surface spécifique du matériau – est un paramètre important de la transformation mécanique du PET.

#### *Le lavage et le séchage*

Le lavage s'effectue en plusieurs étapes, son but étant d'éliminer un maximum d'impuretés comme les adhésifs, le papier, etc. afin d'obtenir un produit exempt de toute contamination.

Le premier lavage s'effectue dans une eau légèrement basique (80°C, 2% de NaOH et un détergent). Il est suivi d'un lavage à froid permettant d'éliminer les traces de NaOH présentes dans le polymère et susceptibles de catalyser le processus de dégradation hydrolytique du PET. L'étape de séchage qui suit ce premier lavage est très importante car le PET ne doit pas contenir plus de 200 ppm d'humidité résiduelle [64] pour éviter toute dégradation hydrolytique catastrophique en cours de transformation.

Un lavage au solvant est ensuite possible pour éliminer toute trace d'adhésifs ou d'impuretés organiques. Plusieurs solvants peuvent être utilisés, mais le plus commun est le tétrachloroéthylène (TCE). Les paillettes de PET sont ainsi introduites dans un réacteur contenant du TCE à 80°C. Ce solvant est efficace et ne contamine pas le PET car il forme un azéotrope avec l'eau et peut facilement être éliminé par séchage. Mais ce type de lavage est de moins en moins utilisé dans l'industrie du recyclage plastique. Il est supposé que la friction engendrée par le frottement des paillettes entre elles permet d'optimiser l'élimination des résidus de colle. C'est en cela que l'étape de broyage précédente est importante.

#### *La purification par dissolution et précipitation*

Ce procédé – qui n'est pas systématiquement appliqué – permet d'obtenir un PET exempt de toute contamination. Les paillettes sont tout d'abord dissoutes dans un bon solvant du PET (acide benzylique, mélange phénol/tétrachloréthane, *o*-chlorophénol). Après dissolution complète, le PET est précipité dans un mauvais solvant à savoir le méthanol, puis filtré et séché. Le polymère ainsi isolé peut subir une polycondensation à l'état solide afin d'augmenter la taille des chaînes et donc optimiser sa reconversion. Ce procédé n'est pas systématiquement présent dans le processus de recyclage, cela dépend essentiellement de l'application finale du matériau recyclé.

## 2.4- Du PET bouteille à l'emballage alimentaire

La part croissante des polymères dans le secteur de l'emballage alimentaire pousse à une valorisation du PET recyclé dans ce domaine. Les problèmes de contamination de ce polymère au cours de son utilisation et de son recyclage entraînent une méfiance légitime des autorités nationales, européennes et du consommateur, malgré une bonne connaissance du matériau par la communauté scientifique.

### 2.4.1- Réglementations française et européenne

Dans les années 70, les pouvoirs publics européens sont confrontés à un problème de santé public lié à l'utilisation de poly(vinyle de chlorure) (PVC) dans l'emballage alimentaire : des traces de chlorure de vinyle – monomère du PVC et substance hautement cancérigène – sont retrouvés dans les aliments emballés. C'est ainsi que les pays de l'Union Européenne ont modifiés leur propre législation. Du fait de la diversité des législations (chaque état membre utilisant sa propre législation) et de la difficulté rencontrée par les entreprises de l'emballage alimentaire pour

adapter leurs matériaux et obtenir les autorisations pour chaque pays de l'Union, une harmonisation de ces réglementations a été entreprise. Cela a permis également d'assurer la sécurité du consommateur et la protection de l'environnement, de supprimer les concurrences et permettre le libre échange des denrées alimentaires au sein de la CEE.

La Directive 2004/12/CE adoptée en 2004 par le Parlement Européen a pour but d'harmoniser et de mieux encadrer l'utilisation de matières recyclées dans la fabrication d'emballages alimentaires. Ainsi, des objectifs en termes de poids, de volume et de nature chimique sont donnés, la valorisation matière et la valorisation énergétique encouragées afin de contenir l'augmentation de la production de déchets d'emballages. Les substances ne devant pas migrer de l'emballage vers l'aliment (monomères, produits de dégradation) sont également répertoriées dans ces directives avec une définition précise des taux de migration tolérés pour chaque substance. Mais l'utilisation même de déchets d'emballage externes (issus du tri sélectif) dans la production de nouveaux emballages alimentaires n'est toujours pas autorisée par la réglementation européenne. Une étude est en cours afin de déterminer quelles pourraient être les conditions d'utilisation de ces déchets. Industriels du secteur de l'emballage et associations de consommateurs et de protection de l'environnement ne trouvent pas d'accords sur des points extrêmement sensibles comme le marquage des produits contenant des matériaux recyclés ainsi que le taux de contaminants présents dans le PET recyclé valorisé. En effet, l'utilisation de la bouteille par le consommateur avant collecte peut induire une contamination du matériau de façon tout à fait incontrôlée (présence de pétrole, d'huile de vidange, de solutions médicamenteuses, etc. [85]). La Commission Européenne se heurte également aux problèmes culturels des pays de l'Union car la perception même d'une revalorisation de matériaux plastiques dans l'emballage alimentaire n'est pas acceptée par toutes les populations. Une harmonisation législative est néanmoins nécessaire car certains pays tolèrent la production d'emballages issus du recyclage alors que d'autres comme la France sont plus stricts même si, de façon contradictoire, l'importation de produits emballés n'est pas soumise à la même réglementation que ceux produits dans l'Union Européenne. En effet, en Belgique et en Allemagne, la réutilisation directe de bouteilles en PET grâce à un système de consigne a été adoptée il y a quelques années, abandonnée depuis par l'Allemagne faute de sécurité sanitaire : les bouteilles sont en effet lavées à l'eau à 70°C et leur propreté est vérifiée grâce à un système de sondes pour reconnaître les substances étrangères et les arômes. Mais cette détection se limite aux substances volatiles.

Une Directive devrait voir le jour d'ici 2008 lorsque l'étude environnementale demandée par les associations concernées aura abouti. En termes d'organisme de contrôle des emballages, l'UE dispose du CSAH<sup>6</sup> qui consulte des comités scientifiques d'experts indépendants afin de valider la mise sur le marché de nouveaux emballages et/ou molécules entrant dans la composition de ces emballages.

En France, le décret n° 98-638 du 20 juillet 1998 régleme la production et la commercialisation d'emballages contenant une certaine quantité de matière plastique recyclée. Il reprend les points essentiels concernant la responsabilité et les objectifs prescrits par la directive européenne 94/62/CE, et ne permet donc pas l'utilisation de recyclés externes dans la fabrication d'emballages alimentaires. L'organisme responsable du contrôle des produits d'emballage mis sur le marché français est la DGCCRF<sup>7</sup> qui travaille depuis 1999 avec l'AFSSA<sup>8</sup>, responsable de l'expertise scientifique des produits.

Les réglementations françaises et européennes sont très différentes de la position des Etats-Unis sur le sujet : la FDA<sup>9</sup> s'occupe de réglementer la production d'emballages alimentaires sur des critères strictement physico-chimiques. Ainsi, l'utilisation de PET recyclé en contact avec les produits alimentaires y est plus importante. Une étude menée par une grande marque de soda américaine [86] sur 500 sites de recyclage aux Etats-Unis a montré que les substances retrouvées principalement dans les paillettes de PET sont des arômes alimentaires, des composants de parfum et des produits cosmétiques en faible quantité. Mais cette étude ne tient pas compte de la pollution occasionnelle de produits extrêmement toxiques et en très faible quantité. C'est en partie grâce à ce genre d'étude qu'en 1991, la première bouteille contenant du PET recyclé a pu être fabriquée par ladite marque de soda américaine en accord avec la FDA, cet accord ayant fait par la suite jurisprudence.

#### 2.4.2- Contraintes techniques

Parce qu'elle est liée à la sécurité sanitaire, la fabrication de films alimentaires est très contrôlée. En 1999, la part de PET recyclé utilisée pour la fabrication d'emballages alimentaires multicouches aux Etats-Unis était de l'ordre de 7 % [87] tandis que celle destinée à la fabrication

---

<sup>6</sup> Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine

<sup>7</sup> Direction Générale de la Consommation, de la Concurrence et de la Répression des Fraudes

<sup>8</sup> Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments

<sup>9</sup> Food and Drug Administration



de fibres était de 59 %, parce que les processus de transformation ne permettaient pas d'obtenir des films aux normes imposées par la législation.

Le recyclage mécanique est quant à lui plus limité, parce que la dégradation du polymère pendant la mise en forme n'est pas encore maîtrisée. L'utilisation d'anti-oxydants ou d'allongeurs de chaînes pour limiter la perte de viscosité liée à la dégradation du polymère est très réglementée, alors que les viscosités intrinsèques limites imposées à la production de films alimentaires sont comprises entre 0,60 et 0,70 dl/g. Le tableau 6 précise les propriétés nécessaires au PET recyclé pour être retransformé (par injection, thermoformage, extrusion soufflage, calandrage).

| Propriétés               | Valeurs          |
|--------------------------|------------------|
| Viscosité intrinsèque    | >0,7 dl/g        |
| Température de fusion    | >240°C           |
| Taux d'humidité          | <0,02 % en poids |
| Taille des paillettes    | 0,4 < D < 8 mm   |
| Quantité de colorants    | <10 ppm          |
| Indice de jaunissement   | <20              |
| Quantité de métaux       | <3 ppm           |
| Quantité de PVC          | <50 ppm          |
| Quantité de polyoléfines | <10 ppm          |

**Tableau 6 :** Minimum requis pour la transformation à l'état fondu de paillettes de PET recyclé  
D'après F. AWAJA *et al.* [76]

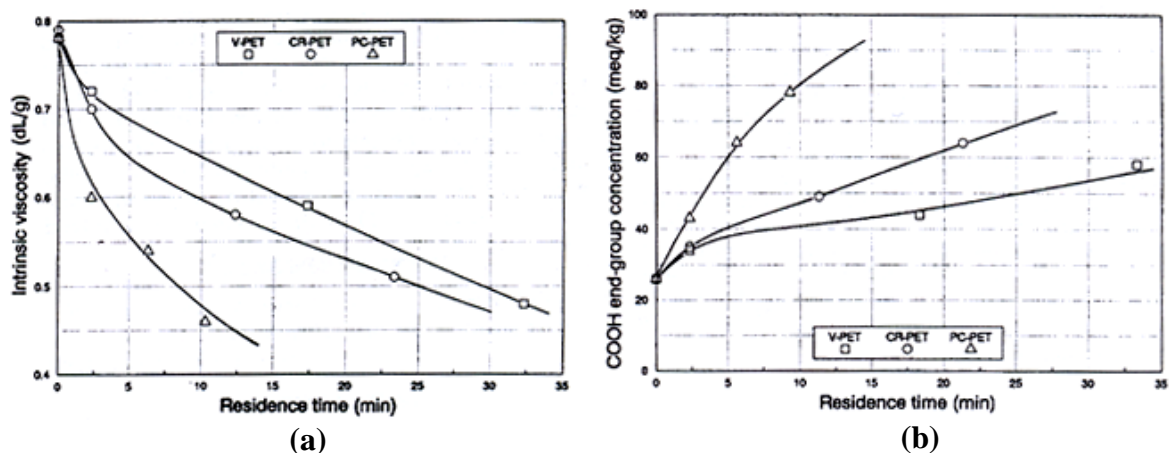
Le film issu du recyclage doit avoir des propriétés barrières irréprochables pour éviter toute contamination de l'aliment par le film ou par son environnement. Les propriétés mécaniques sont elles aussi très importantes. C'est pour cela que la viscosité du matériau mis en forme est un élément normé.

La difficulté de la valorisation mécanique réside également dans la constitution même des matériaux recyclés : les bouteilles que l'on trouve dans le commerce sont très souvent constituées de PET copolymérisés avec du diéthylène glycol ou de l'acide isophtalique – entre autres – en différentes proportions afin de diminuer le taux de cristallinité et donc l'opacité du matériau. D'après D.M. FANN *et al.* [88], ces unités favorisent la dégradation thermique du matériau. C'est donc un élément à prendre en considération : le produit recyclé est constitué d'un mélange de comonomères dont le comportement thermique n'est pas forcément équivalent à celui du PET vierge.

Aujourd'hui il existe peu d'emballages alimentaires constitués à 100% de matière plastique recyclée. Le multicouche est beaucoup plus répandu car le matériau recyclé – dont les propriétés barrières sont limitées – est encapsulé par un film de PET vierge ou de EVOH<sup>10</sup>, barrière fonctionnelle permettant de prévenir toute contamination tout en réduisant le coût global de l'emballage par rapport à un matériau 100% vierge.

#### 2.4.3- Résolution des problèmes liés à la mise en œuvre

L'élaboration de films à partir de 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.). Le séchage du matériau avant mise en œuvre permet de limiter la dégradation hydrolytique qui peut être très importante. 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 G. GIONNATTO *et al.* [89] qui ont observé une diminution de la viscosité du PET recyclé en présence de PVC avec son temps de résidence dans une extrudeuse baxis (cf. figure 27).

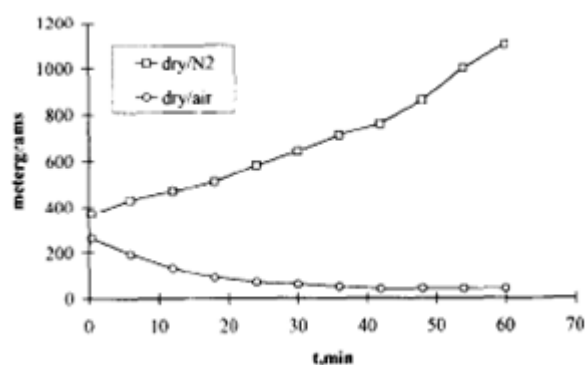


**Figure 27 :** Influence de la quantité de PVC sur (a) l'évolution de la viscosité intrinsèque et sur (b) la concentration en acide carboxylique, en fonction du temps de résidence dans l'extrudeuse V-PET : PET vierge, CR-PET : PET recyclé sans PVC, PC-PET : PET recyclé avec 2000 ppm de PVC D'après G. GIONNATTO *et al.* [89]

La présence de PVC dans le PET recyclé a pour effet d'accélérer sa dégradation thermique comme le montre la figure 27 avec l'augmentation de la concentration en acide carboxylique avec le temps d'extrusion : le PVC forme de l'acide chlorhydrique (HCl) qui va catalyser l'hydrolyse des fonctions esters du polymère.

<sup>10</sup> EVOH : copolymère d'alcool polyvinylique, très utilisé dans l'emballage alimentaire sous forme de films.

La géométrie de l'extrudeuse est également un élément important dans la limitation et la compréhension des phénomènes de dégradation du PET (cf. chapitre II, p. 58) : 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 chaîne [40-41] (cf. figure 28). L'augmentation de viscosité en milieu neutre est encore aujourd'hui sujette à discussion. F.P. LA MANTIA *et al.* [41] supposent que cette variation de viscosité est simplement due à la polycondensation des fins de chaînes acide et alcool en température, parce qu'ils n'ont observé aucun insoluble dans le polymère. R. ASSADI *et al.* [40] défendent un point de vue tout à fait différent : 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 ils ne négligent pas pour autant la polycondensation du PET recyclé au cours de sa mise en œuvre.

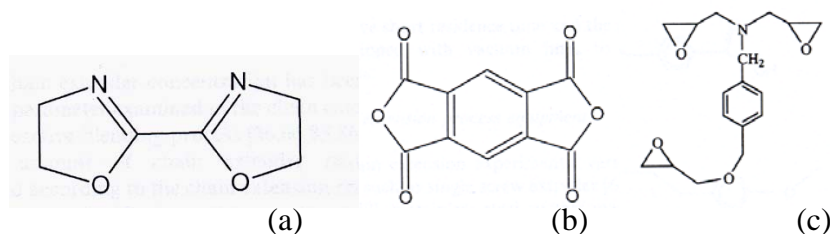


**Figure 28 :** Evolution du couple en fonction du temps de PET recyclé sous atmosphère oxydante et neutre ( $T=280^{\circ}\text{C}$ )  
D'après M. PACI *et al.* [41]

Pour compenser la perte de masse due à la dégradation, il est possible d'utiliser des allongeurs de chaînes, c'est-à-dire des molécules multifonctionnelles susceptibles de réagir avec les bouts de chaînes acides carboxyliques et hydroxyles formées par les dégradations thermique et hydrolytique du polymère (cf. figure 29). Il a été démontré que la présence de fins de chaînes acides carboxyliques a pour effet de catalyser la dégradation hydrolytique des groupements esters [28] ainsi que la dégradation thermo-oxydative [90] due à la plus grande mobilité de l'hydrogène du groupement acide en présence de radicaux. L'extension de chaîne permet ainsi de stabiliser le polymère en diminuant le nombre de terminaisons acides carboxyliques.

La réaction a lieu pendant la mise en forme, entre 250 et 300°C selon le réactif et en extrudeuse bivis. Les allongeurs de chaîne réagissent avec les groupements acides carboxyliques et hydroxyles éventuellement produits par la dégradation. C'est pour cela que la maîtrise de l'extrusion réactive est nécessaire : la compétition entre réaction de dégradation et extension de

chaîne doit être limitée. Les molécules les plus utilisées sont généralement de type époxyde multifonctionnel [91]. L'allongeur de chaîne est utilisé en excès, mais sa présence en trop grande quantité dans le matériau lui confère un rôle de lubrifiant interne. De nombreuses études ont été menées sur ce sujet. Ainsi, N. CARDI *et al.* [92] ont démontré que l'utilisation de bis(2-oxazoline) comme allongeur est gênée par des réactions secondaires dues à la sensibilité du cycle oxazolinique face aux composés acides. De leur côté, N. TORRES *et al.* [93] ont mis en évidence l'efficacité des diisocyanates comparée à celle de bis(2-oxazoline) et même de diépoxydes. Néanmoins, l'utilisation de ce type de molécule entraîne une coloration du matériau. Reste que les réactions d'allongement de chaînes peuvent aboutir, au-delà de l'augmentation considérable de la masse molaire du matériau, à la formation de gels. C'est en cela que la maîtrise du procédé d'extrusion réactive est nécessaire.

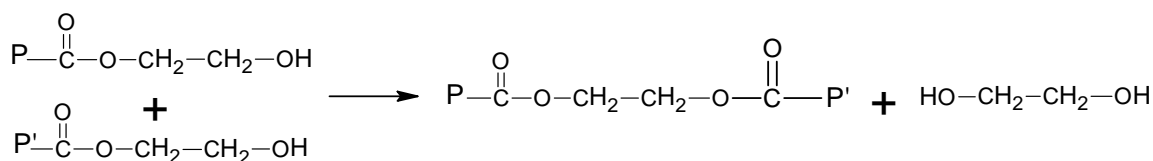


**Figure 29 :** Allongeurs de chaînes du PET  
(a) bis(2-oxazoline) ; (b) dianhydride pyromellitique ; (c) Araldite® MY0510 (triépoxyde)  
D'après [76,91]

L'utilisation d'allongeurs de chaîne ne peut se faire que pour des matériaux qui n'auront pas d'application dans l'emballage alimentaire [64]. Dans ce cas limite, il faudra optimiser le procédé de transformation et comprendre les processus de dégradation pour les limiter.

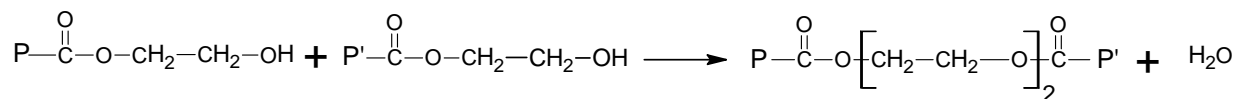
La polycondensation à l'état solide (SSP<sup>11</sup>) [94-95] peut également être un moyen de prévenir la diminution de masse molaire par dégradation [94] : le polymère est exposé à de hautes températures (180-230°C, entre la température de transition vitreuse et la température de fusion) et sous pression afin de favoriser les réactions de polycondensation au sein du matériau et ainsi augmenter sa viscosité. Généralement cette technique est utilisée pour obtenir des grades de très hautes viscosités. Les réactions générées par ce procédé, sont les suivantes :

- la transestérification :



<sup>11</sup> Solid-State Polycondensation

- l'estérification



Il est possible de dissoudre le polymère dans un bon solvant puis de le précipiter dans le méthanol afin d'obtenir des structures fibreuses ou filamenteuses dont la surface spécifique élevée permet une plus grande réactivité du matériau. La nature du solvant a une très grande influence sur la masse obtenue et sur la façon dont le polymère va réagir en température. Dans le cas du PET, le mélange phénol/tétrachloroéthane ainsi que l'*o*-chlorophénol sont les solvants les plus intéressants [94].

Les énergies d'activation des réactions de dégradation étant beaucoup plus élevées que celles de la réaction de polycondensation, la température est un élément important dans ce processus. Ainsi, plus la température est élevée, plus les réactions de transestérification sont prédominantes. A l'état solide, les réactions de dégradation sont limitées à condition de ne pas laisser le matériau en température trop longtemps.

Ce procédé relativement long (1-2 heures voire beaucoup plus pour une augmentation significative de la viscosité) est très couramment utilisé dans l'industrie.

Concernant les difficultés de mise en œuvre du PET, les recherches effectuées par A. PAWLAK *et al.* [82] ont mis en lumière une autre difficulté, à savoir la formation de microgels pendant l'extrusion de films. R. ASSADI *et al.* [39,40] ont également observé le blocage de l'extrudeuse après quatre extrusions du PET recyclé. La formation de ces zones réticulées est essentiellement due à la thermo-oxydation du polymère comme expliqué en 1.3.3, c'est-à-dire à la présence dans l'extrudeuse de zones de concentration hétérogène en oxygène favorisant la scission de chaîne ou la réticulation selon leur configuration.

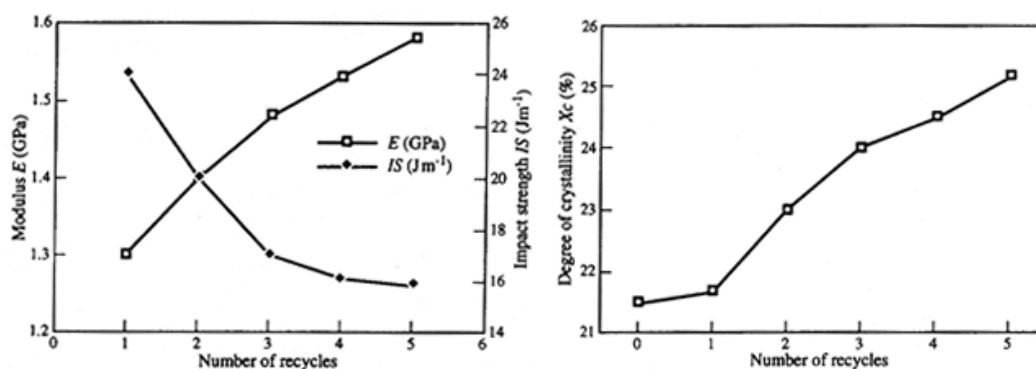
#### 2.4.4- Propriétés mécaniques et thermiques des matériaux recyclés

La dégradation du PET recyclé au cours de sa mise en œuvre peut être accélérée par la présence de contaminants. La formation de chaînes courtes par dégradation favorise la cristallisation du matériau en sortie d'extrudeuse. Pour de faibles dégradations (une seule mise en œuvre), l'impact de la dégradation sur les propriétés thermiques du PET est caractérisé simplement par une augmentation de la cristallinité du matériau mais les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) et de fusion ( $T_f$ ) du matériau n'évoluent pas, comme le présente le tableau 7 suivant.

|       | $T_g$ (°C) | $T_{m, onset}$ (°C) | $T_{m, min}$ (°C) | $ \Delta H_c $ (J g <sup>-1</sup> ) | $T_{m, onset}$ (°C) | $T_{m, max}$ (°C) | $\Delta H_m$ (J g <sup>-1</sup> ) | $X_c$ (wt. %) |
|-------|------------|---------------------|-------------------|-------------------------------------|---------------------|-------------------|-----------------------------------|---------------|
| PETV  | 80         | 131                 | 137               | 23                                  | 233                 | 247               | 36                                | 10            |
| PETRb | 81         | 128                 | 133               | 23                                  | 234                 | 249               | 41                                | 13            |
| PETRc | 80         | 126                 | 134               | 20                                  | 235                 | 251               | 42                                | 16            |

**Tableau 7 :** Principales caractéristiques thermiques déterminées par DSC pour un PET vierge (PETV), PET recyclé contaminé à 60 ppm (PETRb) et contaminé à 6000 ppm de PVC (PETRc)  
D'après N. TORRES *et al.* [77]

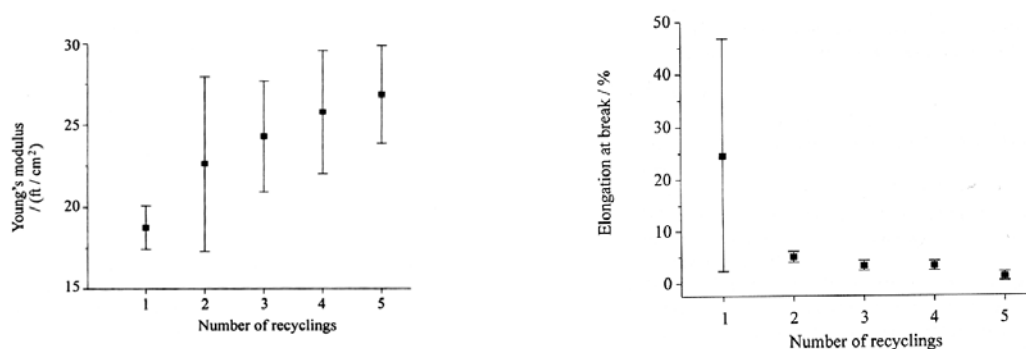
L'influence de la dégradation sur les propriétés mécaniques du PET recyclé réside simplement dans la perturbation du réarrangement moléculaire au cours du refroidissement lié à la modification de la taille des chaînes. Ainsi, la diminution de la masse molaire moyenne entraîne une augmentation de la cristallinité du matériau pour un même procédé de mise en œuvre et fragilise le matériau ce qui provoque une augmentation de son module d'Young et une diminution de la déformation à la rupture. Plus le polymère est dégradé, plus sa cristallinité est importante et son comportement fragile (cf. figure 30).



**Figure 30 :** Evolution du module d'Young, de la force à l'impact et de la cristallinité en fonction du nombre de cycles d'injection du PET recyclé  
D'après F.P. LA MANTIA *et al.* [78]

La présence de nœuds de réticulation n'a d'influence qu'en grande concentration lorsque le matériau est proche du point de gel [62]. La contamination, comme nous l'avons expliqué précédemment, aura pour effet d'accélérer les processus de dégradation mais également de créer des défauts de structures qui fragilisent le matériau (déformation plus faible liée à la concentration de contrainte au niveau des défauts en question).

La comparaison des propriétés mécaniques des PET vierge et recyclé n'est pas si simple si l'on en croit les articles publiés sur la question. Les différences observées semblent ne pas prendre en considération les incertitudes de mesures (pas toujours précisées) qui sont très importantes et qui ne permettent pas de conclure quant à l'effet de la dégradation sur les propriétés mécaniques du PET (cf. figure 31).



**Figure 31 :** Evolution du module d'Young et de l'allongement à la rupture en fonction du nombre de cycles d'injection du PET recyclé  
D'après S.D. MANCINI *et al.* [96]

Il est simplement possible de conclure sur une 'tendance' et non sur une évolution quantifiée et comparée à l'état de dégradation du matériau. D'après ces observations, il semblerait que les essais mécaniques classiques ne permettent pas de déterminer un état de dégradation vrai mais plutôt un état de dégradation critique. C'est en cela qu'une méthode d'analyse des propriétés mécaniques du matériau permettant une analyse locale des déformations peut être préconisée.

#### 2.4.5- Structures composites et mélanges

L'utilisation de structures composites et de mélanges est également envisagée pour réduire la diminution de masse molaire liée à la dégradation accélérée du polymère en présence de contaminants. Il existe des systèmes composites utilisés dans l'alimentaire, mais dans le cas du recyclé, ces systèmes sont toujours à l'étude.

Les mélanges réalisés avec du polycarbonate (PC) ont donné des résultats très satisfaisants, ce polymère étant proche chimiquement du PET. La compatibilisation du mélange se fait par transestérification au cours de la mise en œuvre, un échange entre les groupements carbonates du PC et téréphthalates du PET [97]. L'utilisation d'un catalyseur permet d'accélérer et de favoriser ces réactions de transestérification aboutissant à la formation d'un copolymère PET/PC. Le mélange présente une bonne résistance chimique ainsi que des propriétés au feu particulièrement intéressantes. Les propriétés mécaniques de ce mélange sont en revanche peu satisfaisantes, puisque les propriétés mécaniques de ces deux polymères sont proches [98]. Généralement, pour des applications qui ne sont pas techniques, il est ajouté au mélange soit un inhibiteur empêchant les réactions de transestérification, soit des charges améliorant les propriétés à l'impact du matériau. L'intérêt aujourd'hui est de recycler à la fois le PC et le PET dans des systèmes qui seront utilisés dans le domaine technique plutôt qu'alimentaire.

Le mélange du PET avec un LCP<sup>12</sup> est très intéressant sur le plan technique (plus grande facilité de mise en œuvre) et économique (diminution du coût de production). L'application actuelle de ce mélange est l'industrie textile (fibres) et celle de l'emballage alimentaire. Le mélange compatibilisé [99] présente un intérêt sur le plan technique (tableau 8) à la fois pour ses propriétés mécaniques 2,5 fois supérieures à celle du PET vierge, et pour ses propriétés barrières intéressantes notamment pour des applications alimentaires.

| Film                      | Contrainte seuil (MPa) | Module d'Young (MPa) | Allongement à la rupture (%) | Barrière à l'O <sub>2</sub> x10 <sup>13</sup><br>$\left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{of} \cdot \text{Hg}}\right)$ | Perméabilité à l'humidité x10 <sup>13</sup><br>$\left(\frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{cm} \cdot \text{of} \cdot \text{Hg}}\right)$ |
|---------------------------|------------------------|----------------------|------------------------------|--|--|
| PET/LCP compatibilisé     | 102                    | 9515                 | 2.0                          | 102  | 5.10   |
| PET/LCP Non compatibilisé | 41                     | 2068                 | 3.0                          | 210 to 240   | –  |
| PET Commercial            | 40                     | 1379                 | 25.0                         | 240  | 10.79  |
| LCP Commercial            | 193                    | 10342                | 3.6                          | 0.24   | 1.02   |

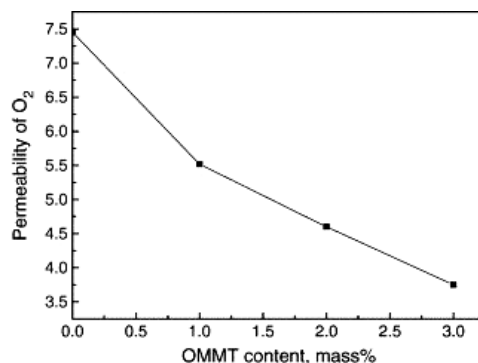
**Tableau 8 :** Propriétés de films PET/LCP (90/10) compatibilisés ou non, comparées aux matériaux vierges  
D'après A.M. ADUR *et al.* [99]

L'utilisation d'EVOH en remplacement du LCP peut également être envisagé, puisque ce matériau présente des propriétés barrières très intéressantes et que son application dans l'alimentaire est connue. Néanmoins, il n'existe pas à ce jour d'études concernant l'utilisation de PET recyclé dans ces mélanges.

Des films de PET contenant des nanocharges ont également été étudiés, afin d'améliorer les propriétés barrières du polymère. Ainsi, Z. KE *et al.* [100] ont montré que l'ajout de 3% en poids de montmorillonite modifiée permettait de réduire de moitié la perméabilité à l'oxygène du PET vierge (cf. figure 32). Pour le moment, les études concernant l'utilisation de nanocomposites à matrice recyclée n'est pas encore d'actualité puisqu'il faudrait que la charge prévienne à la fois la diffusion d'oxygène et de dioxyde de carbone dans le matériau mais également des contaminants issus de la dégradation vers le produit emballé.

<sup>12</sup> LCP : polymère à cristaux liquides





**Figure 32 :** Perméabilité à l'oxygène de nanocomposites PET/MMT modifiée mesurée en  $\text{cm}^3 \text{ mm} / \text{m}^2$   
D'après Z. KE *et al.* [100]

Les mélanges réalisés avec d'autres polymères tels que le polyéthylène ou le polypropylène ont donné pour le moment des résultats satisfaisants en termes de propriétés mécaniques [101], à savoir une amélioration des propriétés de la matrice PP ou PE par l'incorporation d'un polymère recyclé.

Le mélange PET vierge/PET recyclé est très utilisé, notamment parce que la compatibilité entre ces deux polymères est parfaite donc idéale. Cela permet de diminuer le coût du matériau en y ajoutant un PET recyclé beaucoup moins dépendant des aléas du prix du pétrole et de ses dérivés. Reste le problème lié à la contamination du PET. Puisqu'il existe aujourd'hui une grande variété de PET recyclés se différenciant par leur taux de contaminants, il suffit de choisir un grade peu pollué pour des applications alimentaires.

D.M. FANN *et al.* [102] ont montré qu'un mélange 50/50 PET vierge/PET recyclé permettait d'améliorer les propriétés mécaniques du PET vierge injecté, notamment son allongement à la rupture ainsi que ses propriétés au choc (cf. tableau 9). Cela est essentiellement dû à la dispersion des masses moléculaires du mélange, puisque le PET recyclé généralement plus dégradé que le PET vierge est constitué aussi bien de chaînes longues que de chaînes courtes, ces dernières jouant le rôle de plastifiants.

| Propriétés                                   | E-PET | 100  | 80   | 50   | 20   | 0    |
|--|-------|------|------|------|------|------|
|  | R-PET | 0    | 20   | 50   | 80   | 100  |
| Ténacité (kg/cm <sup>2</sup> ) <sup>13</sup> |       | 653  | 684  | 672  | 653  | 623  |
| Elongation (%)                               |       | 200  | 264  | 187  | 190  | 295  |
| Impact (kg-cm/cm) <sup>14</sup>              |       | 1,10 | 4,97 | 3,58 | 3,32 | 3,70 |

**Tableau 9 :** Propriétés mécaniques des mélanges R-/E-PET  
avec E-PET : engineering PET, et R-PET : recycled PET  
D'après D.M. FANN *et al.* [102]

Néanmoins, la FDA recommande l'utilisation de systèmes multicouches plutôt que des mélanges pour la réalisation d'emballages alimentaires afin de créer une barrière fonctionnelle sûre entre le matériau recyclé et l'aliment emballé.

#### 2.4.6- Systèmes multicouches

La première utilisation du PET recyclé dans l'emballage alimentaire a été pour la fabrication d'un clapet multicouche permettant de refermer les bricks de jus de fruit ou les bouteilles de ketchup [64] aux Etats-Unis. Le matériau était obtenu par superposition de cinq couches, le film de PET recyclé étant encapsulé par une double barrière constituée de PET vierge et d'EVOH afin que le matériau puisse résister plusieurs mois à température ambiante sans que ses propriétés barrières ne soient modifiées.

Actuellement, la production de bouteilles de boissons multicouche est effectuée par co-injection de préformes. Ces bouteilles, qui contiennent au plus 25% en poids de PET recyclé, sont produites depuis 1993. Le matériau recyclé est encapsulé entre deux couches de PET vierge pour prévenir toute migration de contaminants vers la boisson. Les PET ayant une grande viscosité à l'état fondu, ils ne se mélangent pas pendant la mise en œuvre. La qualité du matériau obtenu dépend bien évidemment de la proportion en PET recyclé considérée, puisque actuellement l'utilisation d'une trop grande quantité de PET recyclé n'est pas recommandable. La FDA, spécifie que l'épaisseur de la barrière fonctionnelle que constitue le PET vierge ne doit pas être inférieure à 0,025 mm. Généralement, les bouteilles fabriquées par ce procédé présentent une barrière fonctionnelle de plus grande épaisseur pour prévenir tout risque – la qualité du PET recyclé étant fortement aléatoire car dépendante de la qualité des différentes étapes du recyclage. La fabrication d'un film constitué à 100 % de PET recyclé valorisé par voie fondue, existe mais

<sup>13</sup> Norme : ASTM D638

<sup>14</sup> Norme : ASTM D256

de façon très limitée sur le marché – bien que certaines études montrent une bonne résistance à la diffusion de contaminant – notamment pour la production de boîtes pour fruits et légumes frais aux Etats-Unis (1991). Ainsi, G. SADLER [103] a montré que les films de ce type, testés dans les conditions préconisées par la FDA, pouvaient préserver un aliment six mois à température ambiante sans que le taux de contaminants migrants n’atteigne la limite requise. Mais ces propriétés sont bien évidemment moins intéressantes que celles du PET vierge ou que celles du système multicouche.

### 3- Conclusion

Toutes les étapes du recyclage ont une influence considérable sur la valorisation mécanique du PET, notamment pour des applications dans l’emballage alimentaire où les performances du matériau doivent être irréprochables. Les vieillissements chimique et physique du polymère sont responsables de la perte en propriétés mécaniques et barrières et de la nécessité de la mise au point – pour l’élaboration de films alimentaires – de systèmes multicouches pouvant pallier à ces problèmes par l’utilisation de barrières fonctionnelles.

L’optimisation de la quantité de PET recyclé utilisée pour l’élaboration de multicouches sera donc possible après compréhension des processus de dégradation et maîtrise des paramètres de mise en œuvre. Il sera également possible de déterminer l’impact de l’évolution des propriétés du polymère extrudé à partir de données initiales telles que la quantité de contaminants contenus dans le PET recyclé, la géométrie de l’extrudeuse, etc. Les contraintes liées à la mise en œuvre de films alimentaires sont non seulement techniques mais également législatives. Celles-ci ont été prises en considération au cours de la mise au point de la méthodologie exposée précédemment. L’approche multi-échelle choisie permettra, dans un premier temps, de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours de la dégradation du PET et leur conséquence sur les propriétés macroscopiques du produit final. Dans un deuxième temps, cette approche permettra de concevoir un modèle afin de déterminer quel sera l’état de dégradation du matériau avant mise en œuvre ainsi qu’un modèle mécanique traduisant son comportement sous sollicitation mécanique. Ces outils seront essentiels pour le futur utilisateur industriel et permettront un gain de temps sur l’étude de films en PET recyclé, et ce quelle que soit l’application considérée.

### 4- Méthodologie

L’objectif d’une étude de processabilité est de déterminer dans quelles conditions le matériau ne subit pas ou peu de dégradations au cours de sa mise en œuvre, et dans notre cas, de

déterminer son évolution structurale au cours de cycles de mise en œuvre successifs, comparé à celui d'un matériau vierge de référence. Il est donc nécessaire de connaître les processus de dégradation engendrés par la mise en œuvre afin de déterminer les paramètres les plus favorables à leur limitation. L'intérêt est de prévoir l'état de dégradation du polymère connaissant au préalable les caractéristiques du PET de départ ainsi que les conditions de mise en œuvre. La méthodologie choisie pour cette étude se résume en quatre points :

#### 4.1- Analyse multi-échelle de la dégradation

L'analyse de l'état de dégradation du matériau mis en forme  $n$  fois ( $0 \leq n \leq 6$ ) à différentes échelles, permet de déterminer son évolution structurale et leurs conséquences sur son comportement à l'échelle macroscopique. Ainsi, l'analyse multi-échelle de la dégradation s'effectue de la façon suivante :

✦ A l'échelle moléculaire : les analyses infrarouges et la résonance magnétique nucléaire (RMN) nous permettent de mesurer l'évolution structurale du matériau à l'échelle moléculaire et de mieux comprendre les mécanismes de dégradation. Le dosage des produits de dégradation ainsi que des fins de chaînes (notamment acides carboxyliques) confirment l'existence de coupures de chaînes ainsi que la nature de la dégradation mis en jeu au cours de la mise en œuvre ;

✦ A l'échelle microscopique : les analyses par DSC et des essais rhéologiques (à l'état fondu et en solution), permettent une caractérisation assez précise de la structure des chaînes de polymère en termes de distribution massique ou d'orientation moléculaire (cristallisation ou orientation par étirage/calendrage) ;

✦ A l'échelle méso et macroscopique : l'étude détaillée du comportement mécanique permet de comprendre l'influence de la modification de structure moléculaire ou chimique sur le comportement macroscopique du matériau. Cette dernière partie est liée à l'application du matériau puisque la tenue mécanique du film est une caractéristique très importante pour les industriels du domaine.

Après compréhension des conséquences de cycles d'extrusion répétés sur la structure et le comportement macroscopique des PET recyclé et vierge, il sera nécessaire de simuler et modéliser ces effets pour mieux les prévoir, et ce quelles que soient les caractéristiques intrinsèques initiales des matériaux.

#### 4.2- Modélisation des cinétiques de dégradation

L'extrudeuse est loin d'être un milieu homogène en température et en oxygène. Pour comprendre les mécanismes de dégradation du matériau dans l'extrudeuse, nous utilisons en complément de l'analyse multi-échelle, une analyse rhéologique spécifique du matériau afin de simuler les différentes zones de l'extrudeuse dans un système homogène et régulé. La modélisation cinétique des processus de dégradation est donc réalisée à partir de ces essais et de certaines hypothèses sur les mécanismes en jeu démontrées au préalable.

#### 4.3- Modélisation du comportement mécanique

L'évolution des propriétés mécaniques du matériau avec son état de dégradation est, comme nous l'avons précisé, difficile à évaluer puisque les essais mécaniques classiques ne permettent de caractériser que les états critiques de la dégradation – due à la mise en œuvre du matériau. Nous avons donc choisi d'utiliser une méthode récente et innovante, la photomécanique, qui permet à partir d'un essai classique de traction uniaxiale instrumenté par une caméra CCD de disposer d'une extensométrie bidimensionnelle. Cette mesure surfacique du champ des déformations donne accès à l'analyse de phénomènes de localisation telle que la striction généralement observée pour ces matériaux. L'approche locale de ce phénomène consécutif à une sollicitation mécanique peut être quantifiée par un modèle d'endommagement sur la base du recalage d'une modélisation de l'essai à l'aide d'un code aux éléments finis. Il est ainsi possible de connaître les conséquences des mécanismes de dégradation du matériau dans l'extrudeuse sur l'endommagement induit dans son comportement mécanique.

#### 4.4- Conditions de mise en œuvre réelles : industrialisation de systèmes multicouches

La validation industrielle de cette étude est une étape importante, puisqu'elle permet de déterminer si les essais réalisés en laboratoire sont en conformité avec la réalité industrielle. Des essais ont donc été réalisés sur des structures mono et tri-couches fournies par la société VITEMBAL (Remoulins), avec des systèmes PET recyclé/ PET vierge répondant à leur propre besoin. La méthodologie adoptée pour ces échantillons a été la même que pour les échantillons réalisés en laboratoire et les résultats comparés afin de donner une réponse concrète aux problèmes rencontrés au cours de l'utilisation de PET recyclé dans l'industrie de l'emballage alimentaire.

# Chapitre II

## Chapitre II

# Matériaux et techniques expérimentales

---

*La compréhension des processus de dégradation nécessite la connaissance et la recherche de techniques de mesures fiables et justes. Nous développerons donc dans cette partie les aspects théoriques et expérimentaux des différentes méthodes d'analyse utilisées afin que nos attentes en termes de propriété et de précision soient mieux appréhendées. Chaque paramètre nécessaire à la bonne conduite d'une mesure est déterminé à partir d'une recherche bibliographique spécifique ou régit par une norme.*

### 1- Présentation des produits

#### 1.1- Le PET recyclé (PETR)

Le PET choisi pour notre étude a été obtenu auprès de la société SOREPLA (NEUFCHATEAU, FRANCE). La qualité choisie n'a pas été modifiée pendant la thèse. Nous avons conservé ainsi le même lot tout au long de notre étude. Ce PET dit « régénéré » est constitué de paillettes de bouteilles d'eau ou de boisson, qui ont été triées, lavées, séchées et broyées avant conditionnement. La qualité du PET recyclé choisi présente les caractéristiques suivantes :

| Propriétés                   | Valeurs                 |
|------------------------------|-------------------------|
| $[\eta]$ (dl/g)              | $0,76 \pm 0,02$         |
| Température de fusion (°C)   | $245 \pm 5$             |
| Quantité de PE (ppm)         | < 30                    |
| Quantité de PVC (ppm)        | < 65                    |
| Quantité de métaux (ppm)     | < 5                     |
| Quantité PAN (ppm)           | < 10                    |
| Quantité de papier (ppm)     | < 5                     |
| Taux humidité (%)            | < 0,9 – 1,3 <           |
| Granulométrie (mm)           | 8                       |
| Densité (Kg/m <sup>3</sup> ) | > 1350                  |
| Couleur (visuel)             | Cristal, cristal bleuté |

**Tableau 10 :** Principales propriétés des paillettes de PET recyclé

Ce grade présente peu de contaminants, ce qui le destine à des applications dans l'industrie alimentaire au contact avec des aliments.

## 1.2- Le PET vierge (PETV)

Ce PET de référence a été choisi pour sa possible utilisation dans l'emballage alimentaire. Il est fourni par la société NOVAPET (ESPAGNE) sous le nom de NOVAPET LBS SOFT®. Les principales propriétés de ce matériau sont rassemblées dans le tableau 11 ci-dessous.

| Propriétés                   | Valeurs     |
|------------------------------|-------------|
| Viscosité intrinsèque (dL/g) | 0,82 ± 0,02 |
| Température de fusion (°C)   | 242         |
| Acétaldéhyde (mg/kg)         | < 1         |
| Humidité (%)                 | < 0,4       |

**Tableau 11 :** Principales propriétés du PET vierge NOVAPET LBS SOFT®

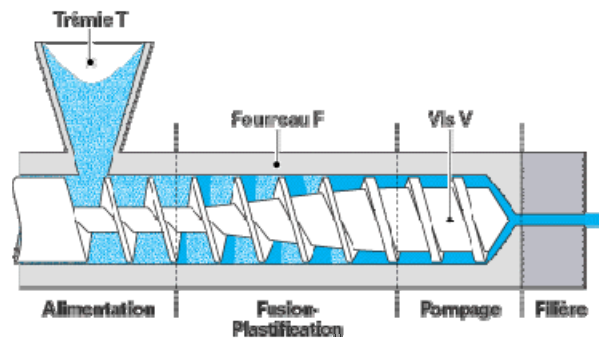
## 2- Transformation par extrusion

### 2.1- Principe et méthodes

Le procédé de mise forme utilisé dépend du matériau considéré. S'il s'agit d'un mélange de polymères peu miscibles [104], l'utilisation d'une extrudeuse baxis sera préférée afin d'obtenir un mélange le plus homogène possible. Par contre, s'il s'agit d'un seul polymère [35] ou d'un mélange de polymères proches chimiquement [105], le mélange en monovis (extrusion ou injection) est suffisant. La mise en forme de notre matériau a donc été effectuée par extrusion monovis [106]. L'injection moulage n'est pas envisagée car nous souhaitons travailler sur des films de l'ordre du millimètre d'épaisseur, obtenus par calandrage et que, de plus, ce mode de mise en forme génère une grande quantité de défauts sur les échantillons moulés [81].

L'extrusion monovis est un mode de mise en œuvre permettant de travailler sur le matériau à l'état fondu. L'appareil est constitué d'une vis sans fin qui tourne à l'intérieur d'un fourreau cylindrique réglé en température (cf. figure 33). Le polymère à l'état solide (granulés, paillettes) est introduit par l'intermédiaire d'une trémie. L'extrudeuse monovis a pour unique but de fondre et de convoyer la matière afin de lui donner la forme voulue.

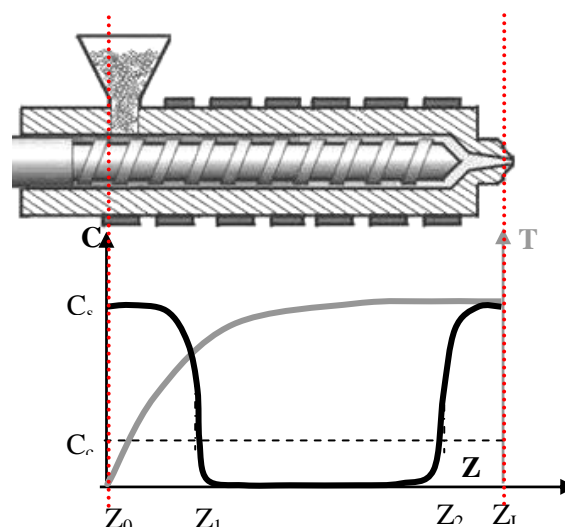




**Figure 33 :** Schéma d'une extrudeuse monovis

La sortie en fin de vis du matériau est possible grâce à la rotation de la vis et à la température qui apportent l'énergie nécessaire à la mise en pression du polymère fondu. Le positionnement d'une filière en fin de parcours permet d'extruder le matériau sous la forme que l'on souhaite. L'obtention de films par exemple se fait grâce à l'utilisation d'une filière plate suivie d'une calandre constituée de rouleaux métalliques régulés en température, afin d'obtenir un refroidissement et donc une cristallinité homogène au cours de la mise en œuvre.

L'extrudeuse est un milieu hétérogène en température, en couple et en concentration d'oxygène. La dégradation thermomécanique du polymère est variable selon la géométrie de l'extrudeuse et surtout le choix de la vis utilisée. Nous n'étudierons pas ce type de dégradation mais il faut garder à l'esprit qu'elle est loin d'être négligeable. La dégradation thermo-oxydative a lieu en régime non isotherme. De plus, le polymère est confiné dans la zone de pompage qui se trouve être sous pression, le polymère n'est en contact avec l'air qu'en sortie de filière [107]. Les profils de températures et de concentration en oxygène dans les différentes parties de l'extrudeuse sont schématisés ci-dessous (cf. figure 34).



**Figure 34 :** Schématisation des profils de concentration en oxygène C et de température T dans une extrudeuse.

avec

$Z_0$  = interface air/polymère fondu au niveau de la trémie

$Z_L$  = interface air/polymère fondu en sortie de filière

$L = Z_L - Z_0$  = longueur 'utile' de l'extrudeuse (polymère à l'état fondu)

$A_Z = Z_2 - Z_1$  = longueur de la zone 'anaérobique'

$O_{Z1} = Z_1 - Z_0$   
 $O_{Z2} = Z_L - Z_2$  } = profondeur des zones 'oxygénées'

$C(Z_0) = C(Z_1) = C_S$  = concentration en oxygène à l'équilibre aux interfaces air/polymère  
 $\approx 9.7 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$  [40]

$C(Z_1) = C(Z_2) = C_C$  = concentration critique en oxygène, au-delà de laquelle est observée une prédominance de branchements (ou réticulation) par thermo-oxydation  $\approx 4.1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$

**Remarques :** Les valeurs citées précédemment proviennent de l'étude de R. ASSADI [40]

Ainsi, dans les conditions d'extrusion, il est fort probable que la scission de chaînes ainsi que la réticulation aient lieu simultanément, chacun étant favorisé dans une zone différente de l'extrudeuse : les coupures de chaînes sont prédominantes dans les zones 'oxygénées', tandis que la réticulation prédomine dans les zones 'anaérobiques'. L'importance relative de chaque réaction dépend de trois principaux facteurs :

- ♣ la longueur de l'extrudeuse  $L$  ;
- ♣ les profondeurs  $O_{Z1}$  et  $O_{Z2}$  des zones 'oxygénées' ;
- ♣ le temps de résidence du matériau dans l'extrudeuse  $t_R$ .

Les profondeurs  $O_{Z1}$  et  $O_{Z2}$  dépendent de quatre variables :

- La diffusion de l'oxygène dans le polymère ;
- La solubilité et donc la concentration en oxygène aux interfaces air/polymère fondu ;
- Le profil de température et donc la vitesse de consommation de l'oxygène ;
- La vitesse de convoyage de la matière dans les zones considérées.

Puisque la solubilité de l'oxygène est sensiblement indépendante de la température [108], la seule différence entre les zones oxygénées est le profil de température. Nous pouvons en déduire que  $O_{Z1} > O_{Z2}$ .

Ainsi, nous pouvons imaginer des géométries d'extrudeuse (petite extrudeuse avec une filière et une trémie larges) favorisant la présence de plus grandes zones 'oxygénées' et conduisant après chaque processus d'extrusion, à une diminution de la masse molaire moyenne du matériau par scission de chaînes. Nous pouvons également imaginer une autre géométrie d'extrudeuse (longue avec une filière et de trémie étroite) favorisant de plus longues zones 'anaérobiques' et

conduisant après chaque extrusion, aux conséquences opposées. Ce dernier comportement a déjà été rapporté dans la littérature [40].

## 2.2- Appareil et conditions expérimentales

L'extrudeuse monovis COMPACT de chez FAIREX nous a permis de réaliser des films de PET homogènes en composition et épaisseur, avec la géométrie suivante :

- Aire d'alimentation :  $S_0 = 3,8.10^3 \text{ mm}^2$  ;
- longueur de vis :  $L = 88 \text{ cm}$  ;
- Aire de la filière :  $S_L = 80 \text{ mm}^2$  ;
- temps de résidence :  $t_r = 50 \text{ s}$ .

Les paramètres d'extrusion choisis pour la mise en œuvre de films de PET recyclés et PET vierges de 1 mm d'épaisseur environ sont les suivants :

- Température alimentation :  $220^\circ\text{C}$  ;
- Température vis et filière :  $260^\circ\text{C}$  ;
- Vitesse de la vis :  $80 \text{ tr/min}$ .

L'introduction des paillettes dans l'extrudeuse nécessite l'utilisation d'une masse au-dessus de la trémie pour faciliter son alimentation.

La calandre HAAKE TAPE POSTEX (couplée à un bain thermo-régulé HAAKE PHOENIX II) de chez THERMO ELECTRON est constituée de trois rouleaux métalliques réglés en température suivis de deux autres rouleaux en caoutchouc. L'épaisseur des films est contrôlée par le positionnement de l'entrefer entre les rouleaux et par leur vitesse. Le refroidissement se fait par le contrôle de la température des rouleaux, température que nous avons fixée à  $25^\circ\text{C}$ , le choc thermique étant suffisant pour obtenir des films transparents de 1 mm d'épaisseur environ.

Etant donné la géométrie de l'extrudeuse utilisée, nous pouvons d'ores et déjà supposer que la mise en œuvre des films aura pour effet de diminuer la masse molaire des PET recyclé et vierge avec le nombre de cycles d'extrusion (cf. 2.1.).

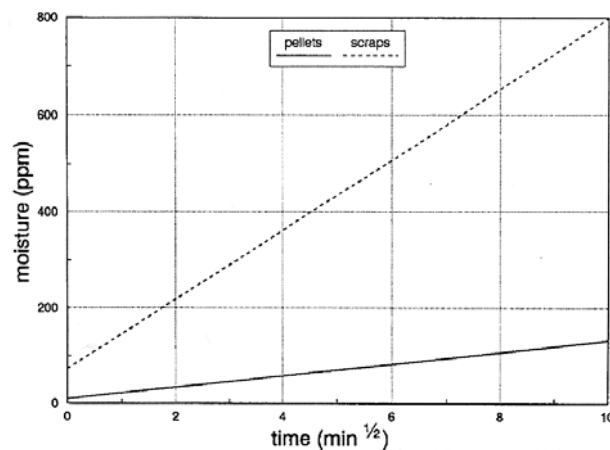
Entre chaque cycle d'extrusion, les bandes de PET sont broyées grâce à un broyeur à couteaux (broyeur ROTOPLEX de la société HOSOKAWA), puis les paillettes obtenues sont séchées en étuve avant d'être extrudées et calandrées comme expliqué précédemment. Lors de cette étude, nous noterons les échantillons de la façon suivante : PETRE<sub>n</sub> (ou RE<sub>n</sub>) pour les PET recyclés et PETVE<sub>n</sub> (ou VE<sub>n</sub>) pour les PET vierges avec  $0 \leq n \leq 6$ .

### 2.3- Etude des conditions de séchage avant mise en œuvre

Le séchage du PET est une étape importante dans le processus de recyclage. Il permet d'éviter ou du moins de limiter la dégradation hydrolytique des macromolécules. Il faut donc appliquer un cycle thermique au matériau en milieu sec et non oxygéné.

Les différentes études effectuées sur ce thème n'utilisent pas le même couple temps/température. De plus, l'efficacité du séchage dépend beaucoup de la géométrie et de la nature du PET (cristallinité, diamètre des paillettes, etc.), d'où la nécessité de réaliser notre propre étude de séchage en nous appuyant sur les résultats existants. Nous avons commencé par effectuer un séchage à 120°C sous vide – température la plus couramment utilisée selon notre étude bibliographique et évitant toute dégradation thermique majeure – à différents temps de séchage limités à 24h.

La quantité d'eau minimale que doit contenir notre matériau est de 0,02 % en poids (200 ppm) [64]. Mais la plupart des auteurs se fixent une limite basse de 0,002 % (20 ppm) en eau [40], prenant ainsi en compte la capacité d'absorption d'eau du matériau entre l'étape de séchage et la mise en œuvre. Ainsi, même si le matériau reprend de l'eau entre ces deux étapes, la quantité d'eau qu'il contiendra restera inférieure à la concentration minimale (0,02%) qu'il doit contenir pour limiter sa dégradation hydrolytique au cours de la mise en œuvre.

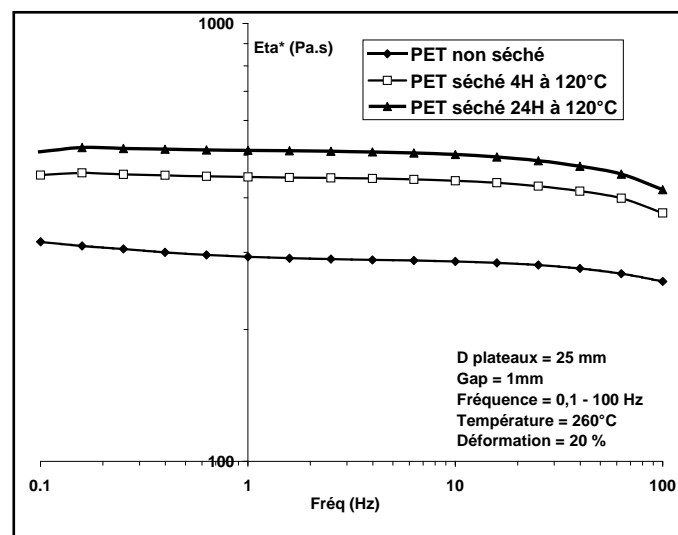


**Figure 35 :** Evolution de la prise en eau d'un PET recyclé préalablement séché pendant 4H à 180°C en fonction du temps après exposition à 28°C sous 50% d'humidité relative pour deux géométries différentes (granulés, paillettes)  
D'après N. CARDI *et al.* [90]

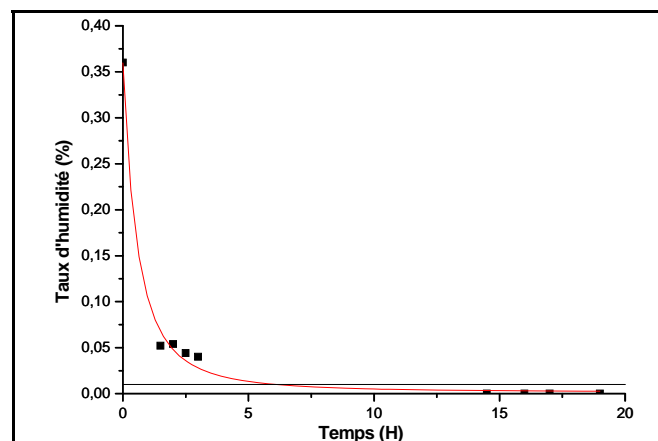
La figure 35 ci-dessus compare la reprise en eau de paillettes et de granulés de PET. Elle montre clairement que le taux d'humidité repris par le polymère à un temps donné dépend de sa géométrie et de sa cristallinité (une paillette n'aura pas la même cristallinité qu'un granulé, de par leur mise en œuvre). Les paillettes, qui sont obtenues par bi-étirage de films de PET, reprennent

moins d'eau que les granulés puisque l'orientation des chaînes – très important de par le procédé de mise en œuvre – ralentit la pénétration de l'eau dans le matériau.

Il existe plusieurs moyens de mesurer la quantité d'eau présente et son effet sur la dégradation hydrolytique en température de l'échantillon considéré. Nous avons choisi de déterminer la quantité d'eau restante dans le matériau par la méthode développée par KARL FISHER car elle permet de descendre jusqu'au ppm d'eau présent dans le matériau (cf. présentation de la méthode p. 88) Une analyse rhéométrique (cf. présentation de la technique et des conditions opératoires p. 85) effectuée à la température d'extrusion (260°C) permet de mesurer l'effet d'une certaine quantité d'eau sur la dégradation du matériau. Les figures 36 et 37 suivantes présentent les résultats obtenus pour différents temps de séchage à 120°C sous vide



**Figure 36 :** Evolution de la viscosité dynamique du PET recyclé à 260°C en fonction de la fréquence avant et après séchage sous vide à 120°C (courbes moyennes sur trois essais). Le plateau correspond à la viscosité newtonienne du matériau



**Figure 37 :** Evolution du taux d'humidité du PET recyclé en fonction du temps de séchage sous vide à 120°C mesurée selon la méthode KARL FISHER

Les analyses effectuées ont permis d'évaluer l'importance du séchage pour une meilleure tenue en température de notre matériau. Ainsi, il suffit d'un séchage de quelques heures dans les conditions choisies pour que la viscosité augmente d'une décade, temps de séchage correspondant à un taux d'humidité proche de 0,02 % en poids. La dégradation hydrolytique est donc fortement limitée lorsque la quantité d'eau présente dans le matériau est inférieure à 0,02% en poids. Nous avons ainsi pu déterminer qu'un séchage sous vide primaire ( $10^{-3}$  bar) de 15h à 120°C permet d'obtenir les conditions optimales souhaitées. Nous pouvons ainsi nous affranchir, au cours de cette étude, des effets de la dégradation hydrolytique des PET sur leurs propriétés physico-chimiques et macroscopiques.

### 3- Caractérisations mécaniques

#### 3.1- Traction uniaxiale

Les essais sont réalisés sur des lanières non usinées de dimension (180x15x1) mm<sup>3</sup> sur l'appareil ZWICK Z010, avec une vitesse de traverse de 50 mm/min pour l'étude du comportement à la rupture et 1 mm/min pour la mesure des propriétés élastiques – les conditions des essais étant fixées par la norme ISO 527. Le logiciel TestExpert v.10.11 nous a permis d'effectuer les calculs nécessaires à partir des courbes expérimentales obtenues. La rigidité ainsi que les propriétés à la rupture de chaque lot ont été évaluées sur six éprouvettes.

L'échantillon est disposé verticalement entre deux mors à serrage manuel, avec une distance entre points de serrage de 100 mm. Le mors inférieur est relié à un bâti fixe, tandis que le mors supérieur est relié à une traverse mobile dans le sens vertical. Le capteur de force utilisé est de 10 kN.

Ces essais nous ont permis dans un premier temps d'accéder à une évolution globale des propriétés mécaniques macroscopiques de nos échantillons avec le nombre de cycles d'extrusion, avant d'effectuer une étude plus approfondie grâce à des essais dits « photomécaniques ».

#### 3.2- Essais photomécaniques

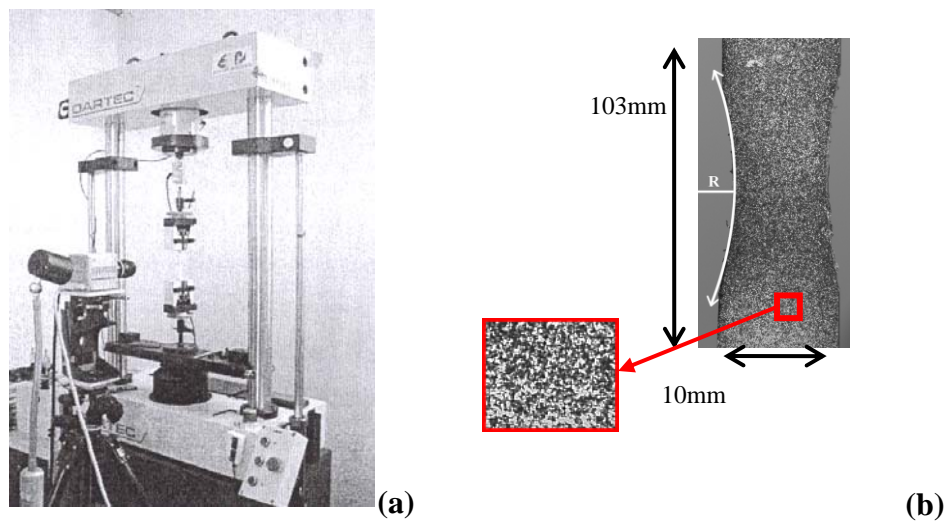
##### 3.2.1- Dispositif expérimental

L'analyse mécanique de l'état de dégradation d'un polymère tel que le PET (thermoplastique, semi-cristallin) au cours de mises en œuvre successives n'est pas chose aisée lorsque des tests traditionnels sont utilisés. En effet, nous constaterons lors de l'analyse des résultats mécaniques en traction uniaxiale, qu'il est difficile de conclure sur une évolution des

propriétés mécaniques du matériau avec le nombre de cycles d'extrusion (module d'Young, coefficient de Poisson, contrainte au seuil d'écoulement, allongement à la rupture, etc.), malgré une différence de structure confirmée par des analyses physico-chimiques. Ainsi, nous nous proposons de compléter ces analyses mécaniques avec une comparaison du comportement endommageable de ces matériaux. Au cours d'un essai de traction, ces matériaux présentent un phénomène de striction pour des taux d'élongation inférieurs à 4%, se traduisant par l'apparition d'une forte hétérogénéité des contraintes et des déformations. Cette singularité oblige à utiliser une méthode de mesure de champs, permettant une analyse locale des déformations au cours de l'essai mécanique

La photomécanique est une technique de mesure ayant pour principe l'analyse de champs cinématiques à partir d'acquisitions d'images numériques de la surface d'un échantillon soumis à une sollicitation mécanique. Chaque image est représentative de l'état de déformation du matériau à un instant donné. Cette technique de mesure se traduit par la répartition sur la surface observée d'un nombre important d'extensomètres optiques bidimensionnels donnant accès localement aux tenseurs plans des déformations (cf. figure 38). L'intérêt de cette méthode est de permettre l'analyse sans contact des phénomènes de localisation au cours de l'essai. Nous reviendrons sur la définition de l'approche dite « locale » ainsi définie puisque celle-ci reste tributaire des moyens d'observation, du grandissement et de la méthode de traitement d'images.

Une caméra CCD REDLAKE MEGAPLUS 2 (1920\*1080 pixels) enregistre une séquence de clichés à une fréquence donnée. L'ensemble caméra/objectif est disposé sur un rail fixe, perpendiculaire à l'axe de sollicitation (cf. figure 38). Le plan du capteur CCD de la caméra doit coïncider avec la surface de l'éprouvette étudiée. L'acquisition numérique d'images est simultanée à l'acquisition de variables mécaniques classiquement mesurées lors d'un essai mécanique (force et déplacement en fonction du temps) : un logiciel développé sous Labview® (NATIONAL INSTRUMENTS) assure cette fonction.



**Figure 38 :** (a) Dispositif expérimental des essais photomécaniques et (b) géométrie des échantillons

Nous rappelons que les échantillons testés, extraits de feuillets produits, ont une dimension hors tout de  $(180 \times 15 \times 1) \text{ mm}^3$ . Pour ces essais réalisés au-delà du phénomène de striction, le centre des bandes de PET a une section réduite à 10 mm afin de permettre une légère localisation des contraintes et du phénomène de striction généralement constaté pour ce type de matériau. Cette réduction est obtenue par usinage à l'aide d'une fraiseuse dont le choix du rayon ( $R = 42,5 \text{ mm}$ ) constitue un compromis entre la localisation recherchée et l'état de traction uniaxiale inhérent à ce type d'éprouvette lanière. Une simulation numérique de l'essai (code Zébulon®) en faisant l'hypothèse d'un comportement élastique confirme que l'hétérogénéité induite par cette modification de l'éprouvette ne dépasse pas 6% entre le centre et les bords latéraux de la section minimale. Ainsi la section est le siège du phénomène de striction étudié et constitue la zone d'observation et de mesure optique (cf. figure 38). Une source de lumière blanche diffuse dirigée parallèlement à l'axe optique de la caméra est également utilisée pour ces essais.

Les échantillons de PET n'ayant pas de contraste naturel, nous avons opté pour une signature artificielle permettant d'obtenir des points matérialisés à la surface de l'échantillon. Nous avons ainsi procédé de la façon suivante :

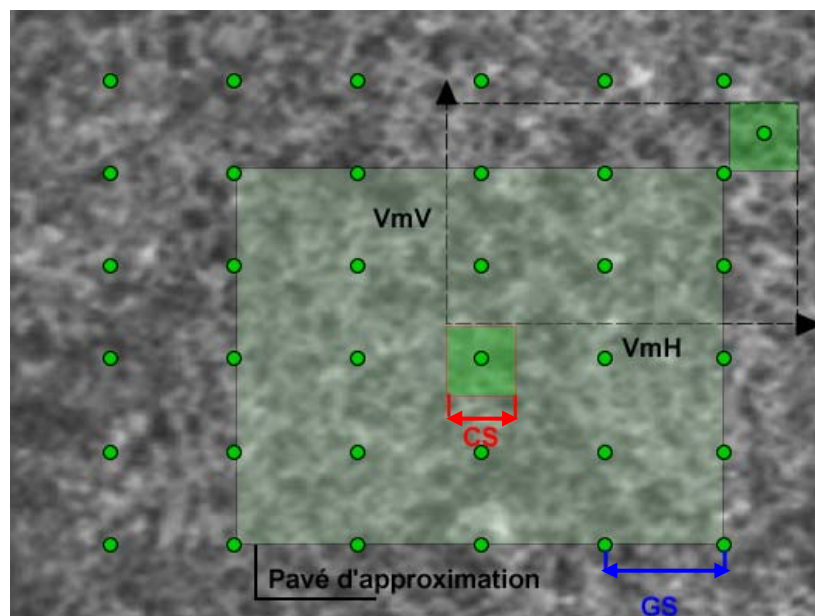
- dépôt d'une couche blanche uniforme à l'aide d'un révélateur
- dépôt de tâches indépendantes à l'aide d'une peinture noire mat.

L'intérêt du dépôt uniforme du révélateur réside dans le dépôt de particules présentant un contact partiel voire ponctuel avec la surface de l'éprouvette. Ceci confère une meilleure robustesse de la signature aux grandes déformations.



### 3.2.2- Principe de la Corrélation d'Images Numériques

Le traitement des images acquises au cours de l'essai ainsi que le calcul des déformations sont réalisés grâce au logiciel de corrélation d'images CinEMA® développé au Centre des Matériaux de Grande Diffusion de L'Ecole des Mines d'Alès. Ce logiciel nous permet grâce à un algorithme de corrélation d'images de visualiser les champs de déplacement de tout point identifié à la surface de l'échantillon. La corrélation d'images permet la reconnaissance d'un motif géométrique représentatif d'un point de la surface du matériau entre deux états de sollicitation successifs (représentés par deux images successivement enregistrées au cours de l'essai). Les points identifiés à la surface de l'échantillon et constituant un maillage virtuel sont individuellement matérialisés par une matrice rectangulaire de pixels (le pixel étant l'élément unitaire de l'image numérique) dont la dimension est fixée par le paramètre  $C_s$  (*Correlation size*) ; la distance entre les points du maillage étant donnée par le paramètre  $G_s$  (*Grid Step*). Le calcul de la déformation est effectué par dérivation au premier ordre du champ de déplacements autour du point considéré. La taille du pavé d'approximation est fixée par le paramètre  $N_s$  (*Number of Steps*) qui qualifie le nombre de point à prendre en compte dans une direction donnée, toutes les directions étant équivalentes de ce point de vue (cf. figure 39). L'ensemble de ces paramètres définit la dimension de la *jauge bidimensionnelle* ( $L_p$  et  $L_j$ , respectivement en pixel ou en mm, équations 5 et 6) utilisée pour les différents traitements.



**Figure 39 :** Représentation du maillage virtuel et de ses paramètres  
 $V_{mV}$  et  $V_{mH}$  sont respectivement la taille de la zone de recherche  
dans les directions verticales et horizontales

$$L_p = 2 \cdot N_s \cdot G_s + C_s \quad \text{Equ. 5}$$

$$L_j = k \cdot L_p \quad \text{Equ. 6}$$

avec  $k$  : facteur d'échelle (en  $\mu\text{m}/\text{px}$ ).

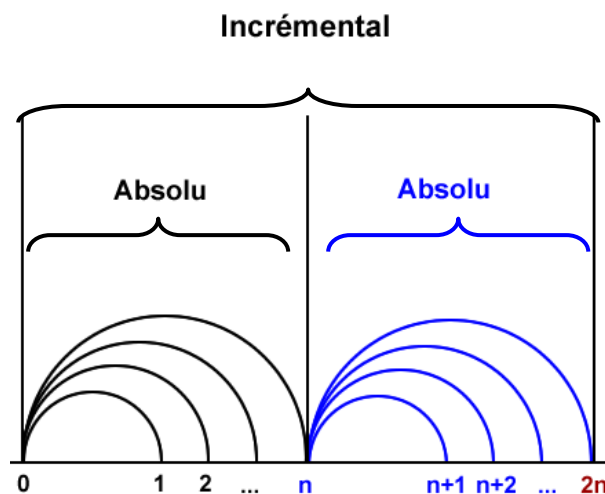
L'ensemble de ces paramètres est déterminé avec précaution, afin de minimiser les erreurs et le temps de calcul, tout en gardant une précision permettant de ne pas perdre d'informations locales.

Il est possible de déterminer les champs de déplacement par corrélation de trois manières différentes :

- *Mode absolu* : les images acquises successivement au cours de l'essai sont comparées à l'image initiale (non déformée). Ce mode est généralement utilisé lorsque les déformations sont faibles (inférieure à 20%)

- *Mode incrémental* : la corrélation est effectuée entre deux images successives. Les déplacements obtenus sont cumulés afin d'évaluer la déformation lagrangienne à un instant donné.

- *Mode mixte* : ce mode est un compromis entre mode absolu et mode incrémental (avec un nombre d'incrément réduit). Il nécessite le choix d'un pas  $n$ , déterminé en fonction de la résolution voulue : le calcul est effectué en mode absolu pour chaque série de  $n$  cartes et en mode incrémental pour plusieurs séries successives (cf. figure 40). Comme pour le mode incrémental, le choix de ce pas est dépendant du cumul d'erreurs introduit par le nombre d'incrément nécessaire au calcul d'un état de déformation donné.



**Figure 40** : Schéma représentant le mode mixte

Nous avons choisi d'utiliser pour nos calculs le *mode incrémental* qui, comparé aux autres modes de calculs, correspond le mieux au comportement des matériaux étudiés au cours de l'essai : si les grandes déformations observées dans la zone de striction par le matériau éliminent le choix d'une méthode de corrélation en *mode absolu*, le caractère évènementiel du phénomène de striction étudié ne permet pas de statuer sur le choix d'un pas a priori en vue d'un dépouillement en *mode mixte*. L'inconvénient majeur du choix d'un dépouillement incrémental réside dans le cumul d'erreurs numériques relatives à chaque étape de corrélation. La validation de ce choix sera opérée en 3.2.3 ainsi que la détermination des erreurs de calculs mesurées avec cette méthode.

La corrélation est effectuée en trois étapes distinctes, en supposant que le déplacement de chaque point de l'échantillon au cours de l'essai est associé au système de coordonnées propre à la caméra, et se caractérise par deux composantes. Un mouvement dit de solide-rigide (MSR) se superposant au déplacement à l'origine des déformations de l'éprouvette, le calcul est établi selon les étapes suivantes :

- *Calcul MSR* : permet d'évaluer ce déplacement au pixel près et de recalibrer les images entre elles en vue d'une corrélation point à point : ce premier traitement permet de limiter les vecteurs de recherche utilisés lors de la deuxième étape puisque nous nous limiterons alors aux seuls déplacements relatifs aux déformations. Ainsi le calcul est effectué sur un maillage relativement grossier, afin de limiter le temps de calcul (nombre de points limité). Les paramètres utilisés pour ce calcul sont choisis indépendamment des deux autres calculs.

- *Calcul des déplacements* : les champs de déplacement sont déterminés à partir d'un maillage plus fin. Pour chaque point identifié à la surface de l'échantillon, on détermine à partir de l'image de référence les coordonnées du vecteur déplacement  $\mathbf{u}$  pour chaque image acquise. Chaque point de la surface du matériau est défini par des coordonnées  $(x_0, y_0)$  sur la carte de référence et  $(x, y)$  durant l'essai. Le vecteur de déplacement  $\mathbf{u}=(\mathbf{u}_x, \mathbf{u}_y)$  est défini pour chaque image par la relation suivante :

$$\mathbf{u}_x(x, y) = \mathbf{u}_{x_0} + \frac{\partial \mathbf{u}_x}{\partial x}(x - x_0) + \frac{\partial \mathbf{u}_x}{\partial y}(y - y_0) \quad \text{Equ. 7}$$

$$\mathbf{u}_y(x, y) = \mathbf{u}_{y_0} + \frac{\partial \mathbf{u}_y}{\partial y}(y - y_0) + \frac{\partial \mathbf{u}_y}{\partial x}(x - x_0) \quad \text{Equ. 8}$$

- *Calcul des déformations*: A partir de la définition du vecteur de déplacement, une approximation linéaire du gradient de déplacement sur un nombre de points choisi autour du point étudié permet d'obtenir l'expression suivante :

$$u_{xcum} = a_x x + b_x y + c_x \quad \text{Equ. 9}$$

$$u_{ycum} = a_y x + b_y y + c_y \quad \text{Equ. 10}$$

La fonction tensorielle du gradient de déplacement  $\mathbf{F}$  est ainsi définie :

$$\mathbf{F} = \text{Grad } u(x) = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_x}{\partial x} & \frac{\partial u_x}{\partial y} \\ \frac{\partial u_y}{\partial x} & \frac{\partial u_y}{\partial y} \end{pmatrix} \quad \text{Equ. 11}$$

A partir de la dérivation des gradients de déplacement autour du point considéré, nous pouvons définir les composantes du tenseur de déformation de Green-Lagrange de la façon suivante :

$$\mathbf{E} = \frac{1}{2} [\mathbf{F}^T \otimes \mathbf{F} - \mathbf{I}] \quad \text{Equ. 12}$$

Nous précisons, pour chaque approche considérée, la zone de corrélation étudiée ainsi que les paramètres associés, qui dépendent bien évidemment du type d'information et de la précision recherchée.

### 3.2.3 - Méthodologie

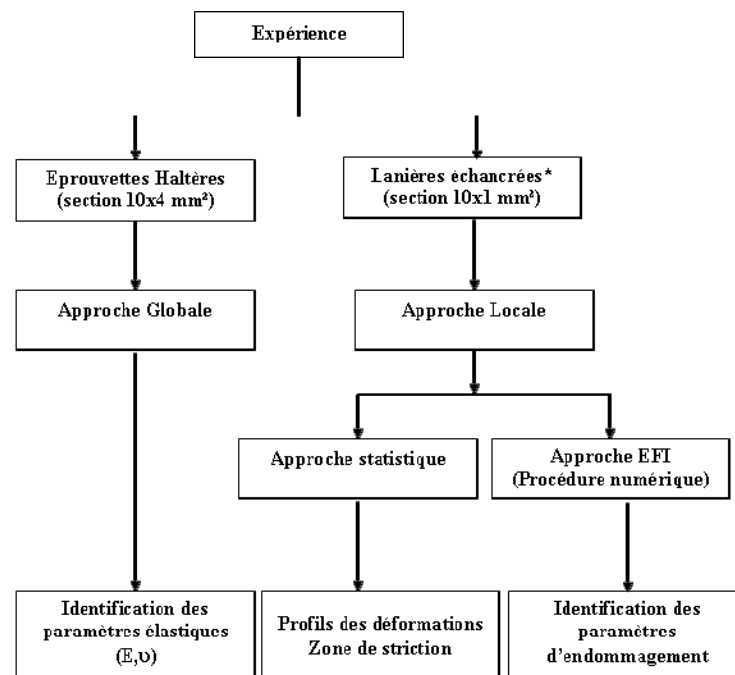
Compte tenu des phénomènes de striction rencontrés pour ces matériaux, nous adopterons différentes approches afin de qualifier leur comportement endommageable d'une part, et de comparer les nuances entre elles obtenues par des cycles successifs d'extrusion d'autre part (effet de la dégradation sur le comportement).

Nous avons donc choisi trois méthodes complémentaires d'analyse des résultats obtenus par ces essais photomécaniques :

- Approche macrohomogène : elle permet d'analyser le comportement macroscopique avant le seuil d'instabilité plastique des matériaux et son évolution avec le degré de dégradation. Ces essais normalisés (selon la norme NF EN ISO 527) seront instrumentés par l'extensométrie optique présentée ci-dessus afin d'extraire les paramètres élastiques (module d'Young  $E$  et coefficient de Poisson  $\nu$ ) de l'évolution du tenseur plan des déformations.

- Approche locale du phénomène de striction sur éprouvettes entaillées et extraites de feuillards : elle permet une analyse statistique des profils de déformations et évolution du comportement au point de déformation maximal.
- Modélisation d'un essai de striction par la méthode des éléments finis et identification du comportement endommageable par recalage de ce modèle [109].

L'ensemble de la méthodologie adoptée est synthétisée sur la figure 41



**Figure 41:** Schéma de la méthodologie adoptée

Voici une description, pour chaque approche, de la méthodologie adoptée.

### 3.2.3.1- Approche macrohomogène

Voici un tableau regroupant les paramètres utilisés pour la détermination des propriétés élastiques des matériaux par cette approche macrohomogène :

| Vitesse d'acquisition | Cs (pix) | Ns (pix) | Gs (pix) | Lp (pix.)/Lj (mm) |
|-----------------------|----------|----------|----------|-------------------|
| 20 im/s               | 20       | 5        | 24       | 260 / 8,49        |

**Tableau 12 :** Paramètres de corrélation choisis pour l'approche macrohomogène

Géométrie des éprouvettes : section  $10 \times 4 \text{ mm}^2$  (éprouvettes haltères)

Vitesse de sollicitation en déformation : de 1 à 50 %/min

Distance machine/caméra : 30 cm

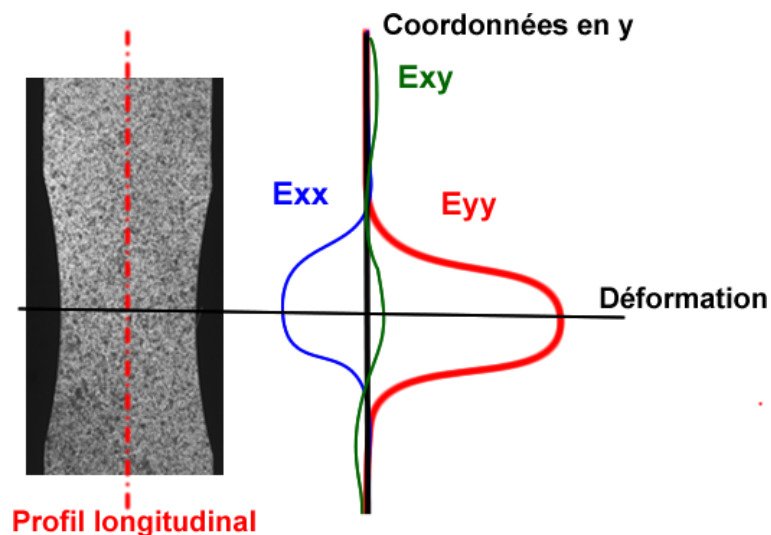
Facteur d'échelle :  $32 \text{ } \mu\text{m}/\text{px}$

Afin d'extraire la réponse élastique de nos matériaux, nous choisirons pour les calculs de corrélation le mode absolu qui élimine l'erreur numérique cumulée sur les déformations.

### 3.2.3.2- Approche locale

Cette approche permet d'analyser le comportement à striction des différents lots. L'idée principale est de pouvoir repérer la sensibilité des paramètres structuraux (taux de cristallinité, présence d'irrégularités structurales, distribution en masse, etc.) sur le comportement endommageable de nos matériaux, ceux-ci ayant subi une dégradation progressive au fil des cycles d'extrusion.

Cette approche consiste à analyser de façon statistique l'évolution de profils longitudinaux de déformation autour du point de déformation maximal. Celui-ci se situe au point de naissance de l'instabilité de striction, soit autour du point de section minimale (cf. figure 42). Cela nous permettra entre autre d'avoir une idée de la façon dont la déformation évolue avec la charge appliquée et de relier ce comportement à une modification de la structure des chaînes macromoléculaires au cours de l'essai.



**Figure 42 :** Profil vertical des déformations locales ( $E_{xx}$ ,  $E_{yy}$  et  $E_{xy}$ )

Un certain nombre d'auteurs s'est concentré sur l'influence de la structure du matériau, notamment du polymère semi-cristallin, sur son comportement mécanique local, à partir d'essais de traction sous vidéo [110-112]. Des variations volumiques ont été observées au cours d'essais de traction sur ces matériaux [69], et un endommagement avant striction a été constaté, notamment par la formation de craquelures (constituées de vide et de chaînes macromoléculaires), de cavitations (seulement constituées de vide) détectables par le blanchiment de l'échantillon. Il est possible que la présence de défauts de structure au sein du matériau accélère ce processus d'endommagement notamment parce que la concentration de contrainte au niveau de ces défauts de structure ou de surface génère des craquelures. Nous nous attarderons plus loin (cf. p. 74) sur les méthodes de modélisation utilisées pour ces phénomènes d'endommagement.

Pour cette 2<sup>ème</sup> approche, les paramètres utilisés lors de la corrélation d'image sont les suivants :

| Vitesse d'acquisition | Cs (pix) | Ns (pix) | Gs (pix) | Lp (pix.)/Lj (mm) |
|-----------------------|----------|----------|----------|-------------------|
| 10 im/s               | 20       | 5        | 4        | 60 / 2            |

**Tableau 13 :** Paramètres de corrélation choisis pour l'approche locale

Géométrie des éprouvettes : section 10x1 mm<sup>2</sup> (lanières échancrées extraites de feuillards)

Vitesse de sollicitation : de 1 à 50 mm/min

Distance machine/caméra : 30 cm

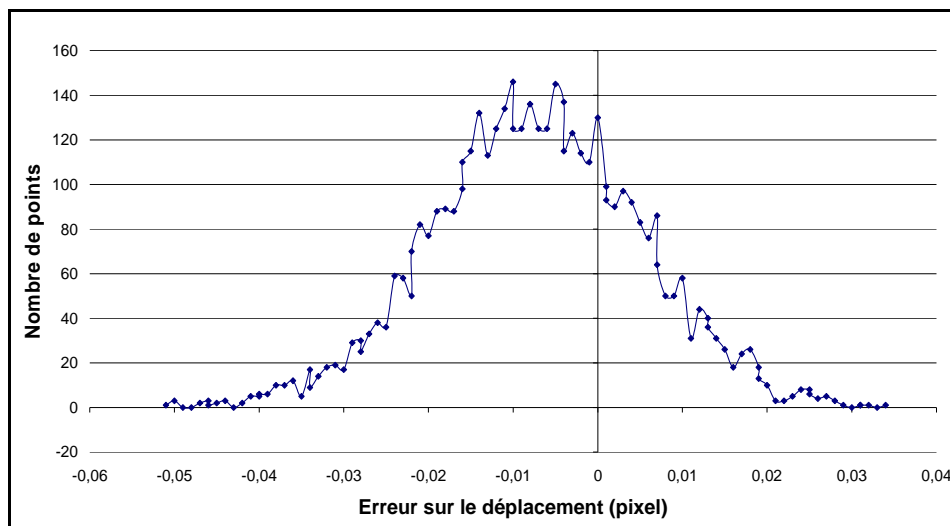
Facteur d'échelle : 32 µm/px

Pour cette méthode d'analyse – et compte-tenu des déformations à striction attendues – nous avons utilisé un dépouillement incrémental comme précisé précédemment, celui-ci convenant mieux à ce type d'approche. Du fait du degré de localisation choisi, nous obtenons une jauge extensométrique quatre fois inférieure à celle utilisée pour l'approche macrohomogène : la méthode de corrélation choisie associée aux paramètres de corrélation confère à la mesure un cumul d'erreur plus important lorsqu'est appliqué le protocole de calibration numérique.

Nous avons donc effectué en premier lieu une calibration de l'instrumentation en l'absence de toute sollicitation mécanique afin de déterminer si le protocole expérimental choisi est correct, cela nous donnera une erreur de mesure pour chaque type d'analyse. Une première

erreur, appelée erreur systématique (constante), n'a aucune incidence sur le calcul de la déformation mesurée, puisqu'elle engage une erreur sur les déplacements obtenus avant dérivation. Par contre, la deuxième erreur, communément appelée erreur statistique, conditionne la résolution sur la mesure des déformations. Cette erreur est inhérente aux paramètres de corrélation choisis (qui conditionnent aussi le degré de localisation) ainsi qu'à la qualité des images (signatures artificielles de la surface de l'éprouvette). Bien qu'elles soient réalisées en l'absence de déformation, ces calibrations sont d'une grande importance car elles nous permettent de justifier nos choix de paramètres quant à la résolution locale des déformations mesurées.

Par ailleurs cette erreur statistique conditionne aussi l'erreur cumulée puisque nous avons opté pour un dépouillement en *mode incrémental*. Il s'agit de donner une estimation numérique de l'erreur cumulée sur les déformations calculées. Nous avons donc effectué une corrélation d'images en mode incrémental sur une série d'images obtenue sans sollicitation de l'échantillon. Nous devons donc obtenir un déplacement nul (à l'erreur systématique près) en tout point du maillage conduisant aussi à une déformation nulle. A titre d'exemple, et pour un choix de taille de corrélation égal à 20 px (soit 0,67 mm), les résultats effectivement obtenus pour deux images prises successivement sont présentés sur la figure 43 sous la forme d'un histogramme.



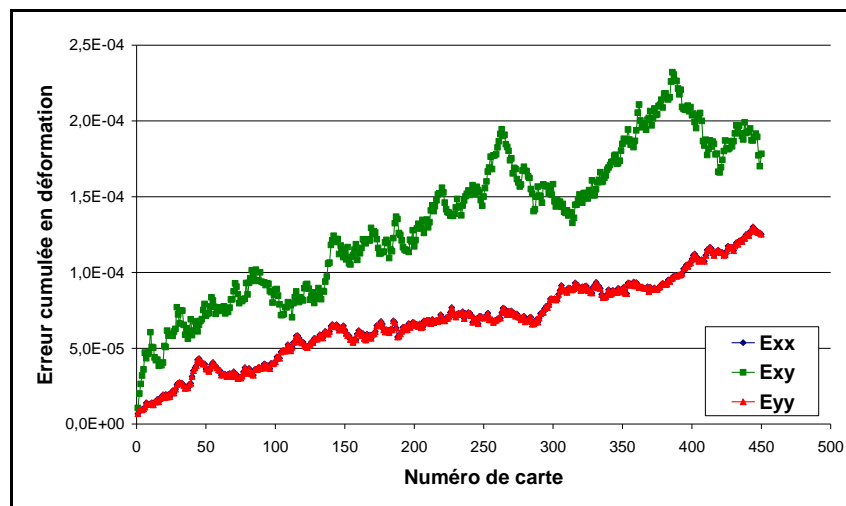
**Figure 43 :** Distribution de l'erreur de mesure sur le déplacement  
En l'absence de sollicitation mécanique ( $C_s = 20$  px)

La forme normale de cette distribution d'erreur peut être modélisée par un écart type. Cet écart-type sur les déplacements, déterminé par ce calcul, est d'environ 1 centième de pixel. Cela reste relativement faible compte tenu des paramètres de corrélation choisis et de la précision de



calcul attendue. En ce qui concerne le léger décentrage de la courbe, d'environ -6 millièmes de pixel, il correspond à l'erreur systématique sans grande importance puisque disparaissant lors du calcul des déformations.

Le deuxième traitement numérique rend compte de l'évolution de l'erreur cumulée compte tenu de l'écart type, précédemment assignée d'une taille de corrélation ( $C_s$ ) et des paramètres choisis ( $N_s$  et  $G_s$ ) pour le calcul du tenseur plan des déformations. Afin d'obtenir une courbe enveloppe de l'évolution de cette erreur cumulée, un grand nombre de traitements sont effectués pour une même séquence d'images afin d'identifier la valeur absolue de la plus grande erreur obtenue. Nous obtenons ainsi la courbe d'erreur cumulée sur le calcul des déformations de Lagrange. La figure 44 présente la courbe d'erreur obtenue avec les paramètres suivants :  $N_s = 5$  px ;  $G_s = 4$  px ;  $C_s = 20$  px ;  $L_p = 60$  px ;  $L_j = 2$  mm. Cette calibration se limite donc à l'approche locale qui est, a priori, la plus défavorable vis-à-vis de l'erreur de mesure.



**Figure 44 :** Erreur de mesure cumulée sur les déformations en fonction du nombre de cartes (images) en l'absence de sollicitation mécanique ( $N_s = 5$  px ;  $G_s = 20$  px)

Nous pouvons ainsi en déduire, à titre d'exemple, que l'erreur cumulée sur les déformations principales  $E_{xx}$  et  $E_{yy}$  n'excède pas 0,2 millième sur 450 cartes (ou images). Si cela représente une erreur relativement faible compte tenu des déformations mesurées dans la zone de striction, ce traitement de calibration n'intègre pas les sources d'erreurs potentielles qu'introduit le traitement de corrélation entre deux états distants d'une déformation pouvant être importante dans notre cas.

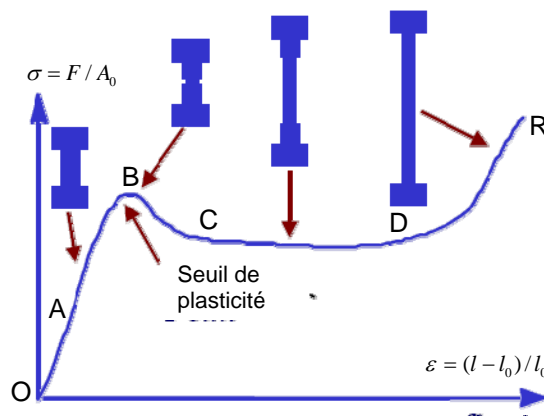
S'agissant de réaliser une première approche des phénomènes locaux rencontrés pour ces matériaux, nous estimerons dans un premier temps que le mode de calcul choisi, mode incrémental, convient aux calculs de déformations effectués dans la zone centrale de l'éprouvette.

### 3.2.3.3- Approche inverse - Recalage d'un modèle éléments finis

Depuis les années 1960, de nombreux auteurs se sont attardés sur la modélisation du comportement des polymères thermoplastiques, dans un premier temps à l'état amorphe et dans un second temps à l'état semi-cristallin.

La courbe de traction contrainte-déformation typique de ce genre de matériau présente (cf. figure 45) :

- aux petites déformations (OA, OB) une évolution que l'on peut associer à un matériau au comportement élastique linéaire (voire viscoélastique).
- à des déformations plus importantes
  - (1) une chute de contrainte (BC) associée à l'apparition de la striction (localisation de la déformation) suivie :
    - (2) d'un plateau (CD) où le polymère s'allonge pratiquement à charge constante (alignement des chaînes macromoléculaires) et
    - (3) d'une augmentation de la contrainte (DR) jusqu'à rupture (étirage des chaînes) associée à un durcissement.



**Figure 45:** Essai de traction sur un polymère ([114])

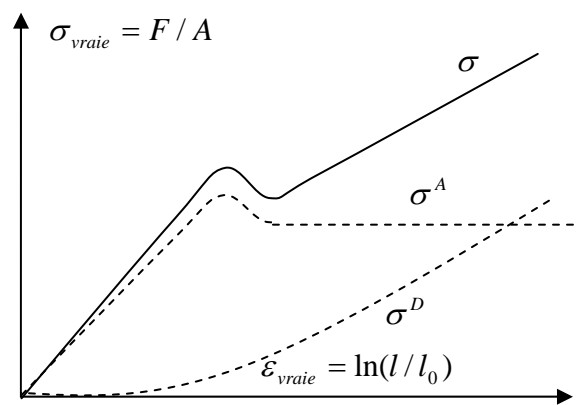
Il est couramment considéré que l'état de contrainte se décompose additivement :

$$\sigma = \sigma^A + \sigma^D$$

où  $\sigma^A$  est assimilable à une contrainte d'activation (résistance aux réarrangements moléculaires) et  $\sigma^D$  une contrainte de durcissement (résistance à l'orientation du réseau enchevêtré).

Les premiers travaux concernant la modélisation s'attachent à décrire chacune des phases subies par le matériau au cours de sa sollicitation (maximum de contrainte  $\sigma^A$ , adoucissement, durcissement  $\sigma^D$ ). Les modèles sont alors empiriques et unidimensionnels et se réduisent pour la plupart à des assemblages d'unités rhéologiques (ressorts, amortisseurs) décrivant des comportements viscoélastiques et viscoplastiques. Ces modèles sont basés sur des lois nominales qui ne tiennent pas compte des instabilités plastiques (striction) [115-118]. Il est à noter qu'une partie des modèles précédents négligent la variation de volume, pourtant réelle, des éprouvettes sollicitées en considérant son impact négligeable sur la réponse mécanique. Ce n'est pas le cas, par exemple, de l'approche thermique qui prévoit un endommagement dans le domaine élastique de la courbe contrainte/déformation, c'est-à-dire avant l'instabilité générée par la striction.

Suite à ces études, le comportement plastique « vrai » du matériau a été étudié à travers la variation de volume des éprouvettes testées [69,110-112,119-120]. Ces modèles permettent d'obtenir des résultats satisfaisants sur une large gamme de polymères.



**Figure 46 :** Décomposition additive de la contrainte

D'autres modèles phénoménologiques associent expériences et considérations thermodynamiques. Dans le cadre de la thermodynamique des milieux continus, les lois de comportement initialement développées pour les métaux peuvent décrire le comportement viscoplastique des polymères [120-122]. La modélisation de la croissance des cavités due aux phénomènes d'endommagement a été aussi prise en compte par éléments finis via une loi de comportement issue de la mécanique des milieux poreux (modèle de Gurson-Tvergaard-Needleman) [123].

Certaines autres approches sont liées à la morphologie spécifique des polymères semi-cristallins. Elles se scindent en des modèles micromécaniques, D.N.L.R (*Dynamic Non Linear Relaxation*) et mésoscopiques.

- Dans les modèles micromécaniques, le point de départ est un volume élémentaire représentatif (VER) des dislocations et de leurs systèmes de glissement desquels découlent les propriétés du milieu hétérogène [124]. Certains auteurs [125-128] utilisent un schéma auto-cohérent, tandis que d'autres [129-130] développent un modèle à 3 phases. Toute la difficulté est le choix de ce VER. Une approche probabiliste pour la détermination de ce VER a aussi été explorée [131].
- L'approche DNLR (*Dynamic Non Linear Relaxation* [132-133]) est basée sur une thermodynamique hors équilibre des phénomènes de relaxation. Elle ne nécessite pas d'introduire la notion de surface de charge pour traduire le comportement plastique.
- Depuis 1996, certains auteurs étudient ces matériaux à une échelle intermédiaire, échelle dite « mésoscopique » [134]. Ils utilisent la thermodynamique des systèmes ouverts, cadre initialement développé pour les milieux poreux. Le matériau considéré possède alors 2 phases, une phase dite « solide » (les lamelles cristallines) et la deuxième phase dite « fluide » (la phase amorphe). L'utilisation d'une formulation élasto-viscoplastique permet une prédiction des déformations volumiques, de l'effet de la contrainte moyenne ainsi que de la sensibilité au taux de chargement.

Au-delà de la réponse élastique que traduit le début de la courbe de comportement, le phénomène de striction confère une gradation de la réponse mécanique, passant successivement d'un état de striction diffuse à une réelle localisation. Ainsi, ce phénomène qui s'amorce avant le seuil d'écoulement constaté pour ces matériaux ne peut être approché que par une mesure locale des déformations telle que présentée ci-dessus. La modélisation du comportement à partir de ces essais doit pouvoir intégrer le caractère événementiel et local du phénomène de striction. Aussi nous avons opté pour le choix d'un protocole basé sur les observations locales, en termes de champs de déplacements mesurés. S'agissant d'un essai fortement hétérogène en contrainte et déformation, le recours à une modélisation de l'essai à l'aide d'un calcul aux éléments finis est nécessaire. Le recalage du modèle ainsi construit permet d'identifier le comportement mécanique à striction.

Nous avons choisi d'utiliser un mode de calcul convenant à la problématique ainsi décrite : le recalage d'un modèle éléments finis par approche inverse ou FEMU Method (*Finite Element Model Updating Method* [109]). C'est une approche qui se base sur l'utilisation de mesures de champs pour constituer les conditions de sollicitation réalistes de l'essai simulé et de coupler cette modélisation à une optimisation numérique jusqu'à retrouver les paramètres du comportement susceptibles d'améliorer la corrélation entre les résultats numériques et expérimentaux – ces résultats sont généralement les variables macroscopiques mesurées telle que la charge ou les déplacements (champs cinématiques).

La méthode FEMU ne nécessite pas obligatoirement de mesures plein-champs et peut être appliquée à n'importe quelles données déterminées au préalable. Ainsi, nous avons choisi la méthode FEMU qui nous a semblé être la plus appropriée au problème que nous connaissons concernant la détermination des propriétés mécaniques de PET dégradés : il faut avant tout déterminer les paramètres de corrélation les plus appropriés aux différents états de dégradation afin d'obtenir une description correcte de l'évolution du comportement sous sollicitation du matériau.

Dans une première approche, nous avons utilisé un modèle élastique linéaire avec endommagement isotrope pour le comportement mécanique des PET recyclé et vierge. Ce choix est dicté par sa simplicité et ce compte-tenu des informations dont nous disposons sur la phénoménologie du comportement de ces matériaux. En effet, la sollicitation est exercée uniaxialement et ne permet pas d'envisager l'étude d'une réponse anisotrope. De même, l'absence d'essais séquencés (chargement/déchargement au cours d'un essai de traction uniaxial) ne permet ni d'analyser le phénomène de plasticité, ni la viscosité du matériau. La variation de volume attendue du matériau est classiquement associée à une notion d'endommagement, dont le premier mécanisme est associé à une fragmentation des lamelles cristallines, suivie de la formation et du développement des microcavités. D'après Lemaitre [135], la contrainte interne peut être évaluée à partir du potentiel thermodynamique :

Potentiel thermodynamique :

$$\Psi = \Psi(\varepsilon^e, d) = (1-d)\Psi^e(\varepsilon^e) = \frac{1}{2}(1-d)\varepsilon^e : C : \varepsilon^e \quad \text{Equ. 13}$$

soit

$$\sigma^e = (1-d)C(E, \nu) : \varepsilon^e \quad \text{Equ. 14}$$

avec  $0 \leq d \leq 1$   $d=0$  matériau sain  
 $d=1$  rupture

où  $d$  est le paramètre scalaire endommagement,  $\overset{\equiv}{\mathbf{C}}$  est le tenseur de rigidité du 4<sup>e</sup> ordre,  $E$  est le module d'Young,  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $\overset{\equiv}{\boldsymbol{\varepsilon}}^e$  le tenseur des déformations élastiques du 2<sup>e</sup> ordre et  $\overset{\equiv}{\boldsymbol{\sigma}}^e$  le tenseur de contrainte élastique du 2<sup>e</sup> ordre. Pour cette analyse de l'endommagement, nous supposons que  $\overset{\equiv}{\mathbf{C}}$  est connu préalablement grâce aux essais normalisés d'une part, et à l'approche photomécanique dite « approche macrohomogène » d'autre part. Les seuls paramètres qui doivent donc être définis sont introduits dans la fonction  $d$  qui augmente à chaque étape de la simulation et qui varie dans l'espace.

Nous supposons que le paramètre  $d$  peut s'écrire sous la forme suivante.

$$d = \begin{cases} \alpha \left( \sqrt{\Psi_{\max}^e} - \sqrt{\Psi_0^e} \right) & \text{si } \Psi_{\max}^e \geq \Psi_0^e \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{Equ. 15}$$

$$\Psi_{\max}^e(t + \Delta t) = \max(\Psi^e, \Psi_{\max}^e(t)) \quad \text{Equ. 16}$$

Ainsi, les paramètres inconnus de ces équations sont les paramètres  $\Psi^e$  et  $\alpha$ .

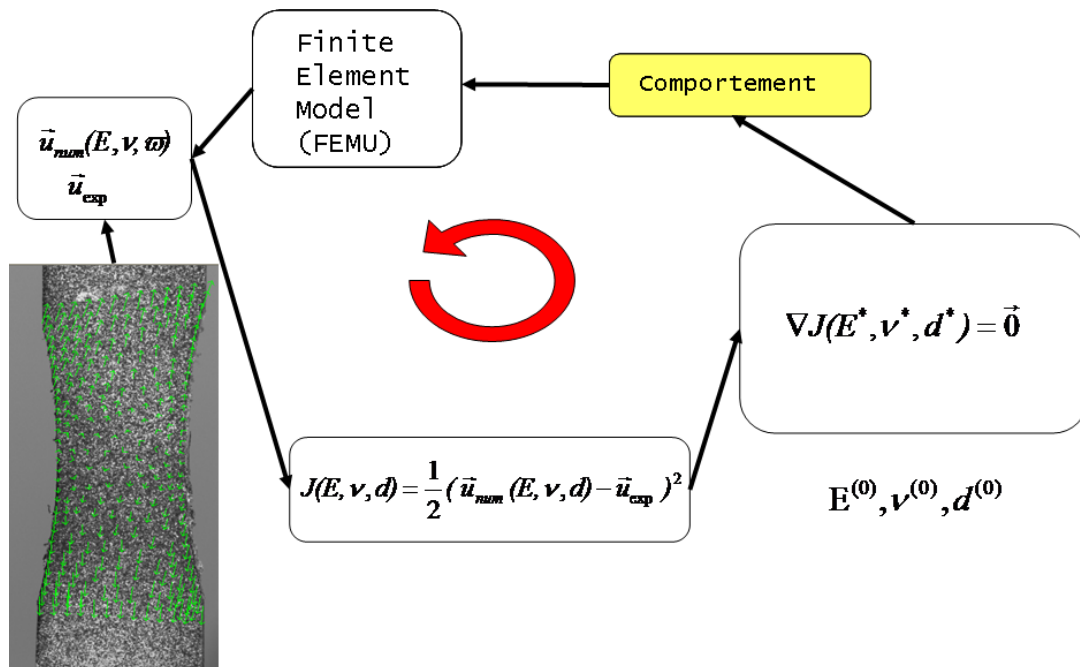
La loi de comportement étant désormais fixée, passons maintenant au descriptif de la mise en œuvre de la méthode FEMU.

Afin de définir un modèle aux éléments finis réaliste, nous avons procédé à une analyse d'image sur la première image acquise (sans chargement), nous permettant de déterminer :

- La géométrie de l'échantillon (pour laquelle nous construisons un maillage réaliste)
- Une liste de points où la corrélation d'image peut être appliquée à des fins de comparaison avec le modèle.

La méthode FEMU permet de s'adapter à tous types de problèmes, qu'il s'agisse de caractérisation d'un phénomène de localisation tel que présenté ici ou d'une variable externe telle que le chargement imposé à l'éprouvette. Dans notre cas, nous avons choisi d'imposer des conditions aux limites en termes de déplacements mesurés sur les bords de la structure, ces champs nous informant par ailleurs de l'apparition de la striction. La résolution directe du problème mécanique nous donne accès à la résultante des efforts sur le contour de l'éprouvette ainsi qu'au champ des déplacements sur l'ensemble de la structure. Ces deux entités sont tributaires des paramètres d'endommagement utilisés pour le calcul. A partir de cette simulation numérique de l'essai, le recalage en effort et en déplacement (communément dénommée

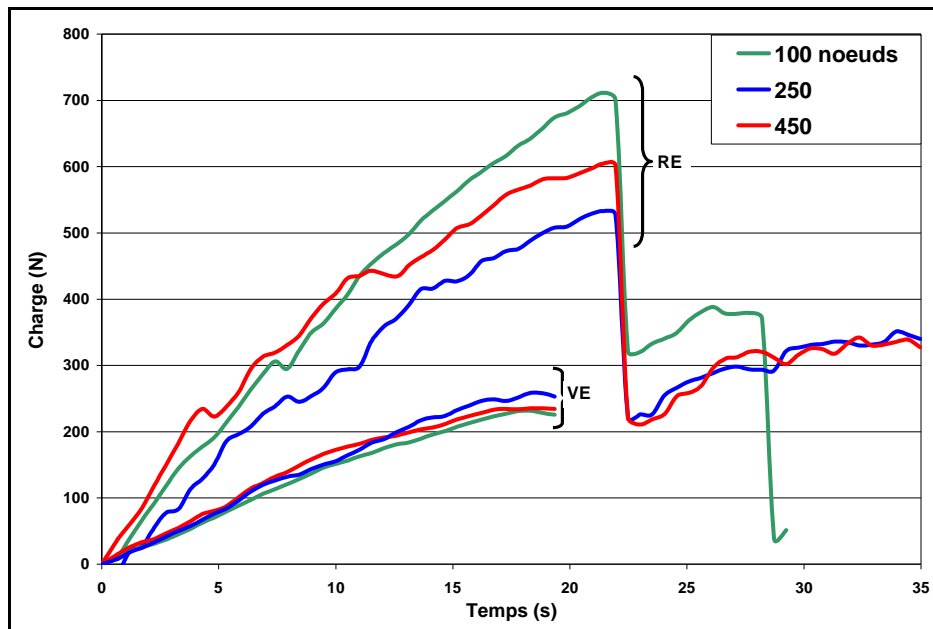
FEMU\_UF) consiste alors à trouver le jeu de paramètres permettant de minimiser l'écart entre les grandeurs numériquement calculées et celles mesurées expérimentalement [109]. L'optimisation numérique couplée au code EFI permet de procéder au recalage des paramètres d'endommagement en répétant la simulation numérique jusqu'à la minimisation "complète" de fonctions co-intégrant les écarts entre données expérimentales et numériques : dans notre cas les données concernent les forces résultantes imposées à la structure ainsi que les déplacements aux nœuds de la structure. Le calcul aux éléments finis est réalisé à l'aide du logiciel Zebulon® [135] (Ecole des Mines de Paris), avec une hypothèse de contrainte plane justifiée par la faible épaisseur de l'échantillon testé. Le maillage choisi présente des éléments triangulaires à 6 points d'intégration, soit un maillage de 240-270 nœuds sur toute la surface de l'échantillon.



**Figure 47 :** Principales étapes de l'analyse numérique par approche inverse

La méthode présentée précédemment a été utilisée afin d'estimer l'évolution de l'endommagement du matériau (paramètre  $d$ ). Cette optimisation a été réalisée en utilisant un maillage dit de « référence » constitué de 250 nœuds. Cela correspond à une taille minimale d'élément d'environ 1,1 mm. Comme première calibration, un calcul direct est réalisé pour un comportement donné sur différents types de maillage pour les PET recyclé et vierge extrudés 1 fois (figure 48). Nous pouvons tout d'abord remarquer que dans le cas du PET vierge, quelle que soit la finesse du maillage les résultats numériques se superposent. Concernant le PET recyclé, la concentration de contrainte près de la zone de localisation induit une grande sensibilité des résultats à la finesse du maillage. Cette constatation traduit bien le fait que la réponse du matériau

n'est pas homogène et ce dès les premiers instants de l'essai. Par ailleurs, si la forte localisation observée pour le PET recyclé nous amène à considérer un maillage plus fin, la mesure reste tributaire de la taille du motif matérialisant un point (20 pixels soit 0,67 mm).



**Figure 48:** Effet de la taille du maillage sur les résultats numériques obtenus  
Cas des PET recyclé (RE) et vierge (VE) extrudés une fois

Compte tenu de ces résultats, nous avons opté pour un maillage d'environ 250 noeuds pour l'ensemble des essais traités. D'un autre côté, la corrélation d'image associant une matrice de pixels à un point de mesure, il ne serait pas raisonnable de diminuer la taille des éléments en dessous d'une taille matérialisant un point de corrélation. Il serait intéressant d'effectuer des analyses complémentaires afin d'améliorer cette mesure locale :

- effectuer des essais photomécaniques sous MEB sur des matériaux prédéformés
- utiliser une autre technique de mesure n'associant pas une matrice de pixels à point de la surface de l'objet (méthode ESPI, *Electronic Speckle Pattern Interferometry*.)

Nous avons ainsi pu simuler par cette méthode l'endommagement local des PET recyclé et vierge en fonction de leur taux de dégradation lors d'extrusions successives, afin de permettre une mise en relation entre l'état de dégradation (perte de masse, réticulation, etc.) et le comportement mécanique local.

### 3.3- Analyse mécanique dynamique

Cette méthode d'analyse permet la détermination du module de conservation (noté  $G'$  ou  $E'$ ) et du module de perte (noté  $G''$  ou  $E''$ ) en fonction de la température ou de la fréquence



(temps). Ces deux grandeurs traduisent respectivement la capacité d'un échantillon à conserver l'énergie mécanique appliquée et à la restituer sous la forme d'une déformation élastique, et la capacité à perdre cette même énergie sous forme visqueuse. Le rapport  $\tan \delta = G''/G'$  ou  $E''/E'$  (appelé facteur de perte) est une mesure de la capacité d'amortissement de l'échantillon. Ce paramètre est un bon indicateur de l'évolution structurale des chaînes, notamment pour la caractérisation de processus de coupures de chaînes (formation de chaînes courtes, beaucoup plus mobiles) impliquant la plastification du matériau ou sa recristallisation. Le tracé de  $\tan \delta$  en fonction de la température est caractérisé par des pics représentant les différentes relaxations de l'échantillon. Le pic de relaxation  $\alpha$  est généralement associé à la transition vitreuse du polymère car elle correspond à la relaxation des segments de chaîne. Il est également possible de visualiser d'autres types de relaxation à plus basse température telles que les relaxations de  $\beta$  et  $\gamma$ . Nous nous intéresserons seulement à la relaxation  $\alpha$ .

Les analyses ont été réalisées sur des échantillons de dimension  $(40 \times 15 \times 1) \text{ mm}^3$  avec le rhéomètre ARES de chez RHEOMETRICS SCIENTIFIC, équipé du logiciel RSI Orchestrator. Le mode de sollicitation choisie est la torsion rectangulaire. La réponse de l'échantillon face à la sollicitation est mesurée entre 25 et 200°C, domaine de température nous permettant d'avoir accès à la relaxation  $\alpha$ . Les mesures sont réalisées avec une fréquence de 0,1 Hz, une déformation de 0,1% et une pré-tension de 50g. Ces paramètres ont été déterminés suite à plusieurs essais réalisés sur le PET recyclé et le PET vierge.

## 4- Caractérisations physico-chimiques

### 4.1- Rhéologie

#### 4.1.1- Détermination de la viscosité intrinsèque

La viscosité en solution du PET est déterminée grâce à l'appareil UBBELOHDE (cf. figure 49), à température ambiante. Plusieurs solvants peuvent être utilisés afin d'obtenir une dissolution totale du matériau, sans précipitation à la température d'analyse.



**Figure 49 :** Viscosimètre capillaire UBBELOHDE

S. BERKOWITZ [136] et G.P. KARAYANNIDIS *et al* [94] ont étudié la solubilité du PET dans plusieurs solvants. Il semblerait que le plus intéressant soit l'hexafluoroisopropanol (HFI), car la dissolution se fait à température ambiante. Le problème de ce solvant est sa toxicité et son prix. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à deux autres solvants : le mélange phénol/tétrachloroéthane (50/50 en poids) et l'*o*-chlorophénol. Le premier étant un mélange de solvants (dépendant donc des conditions de mélange et de l'expérimentateur), nous avons choisi le second pour nos essais de viscosités capillaires car il a peu d'interactions avec le PET (cf. tableau 14).

| Solvent | Solubility (%) | Temperature (°C) | Yield <sup>b</sup> (%) | [ $\eta$ ] (dL/g) | $\bar{M}_n$ |
|---------|----------------|------------------|------------------------|-------------------|-------------|
| Blank   | —              | —                | —                      | 0.73              | 20,300      |
| BA      | 8.9            | 190              | 96                     | 0.60              | 15,000      |
| PTCE    | 10.0           | 130              | 100                    | 0.70              | 19,000      |
| OCP     | 10.4           | 160              | 98                     | 0.73              | 20,300      |

<sup>a</sup> After heating with stirring for 15 min.

<sup>b</sup> This is the yield of the recovered PET after precipitation in methanol.

**Tableau 14 :** Solubilité du PET dans différents solvants

BA : alcool benzylique, PTCE : phénol/tétrachloroéthane, OCP : *o*-chlorophénol  
d'après G.P. KARAYANNIDIS *et al*. [94]

Des premiers essais ont été effectués sur le PET recyclé non séché. Le solvant utilisé dissout le PET à environ 90°C en 15 min pour une concentration de 20 g/l. A partir des résultats obtenus, nous avons pu déterminer la viscosité intrinsèque de notre matériau, et évaluer les différentes méthodes de calcul de la masse molaire moyenne à partir de ces résultats.

| Solvent  | $K^a$                 | $a$   |
|----------|-----------------------|-------|
| OCP      | $6.31 \times 10^{-4}$ | 0.658 |
| PTCE     | $7.44 \times 10^{-4}$ | 0.648 |
| HFIP     | $5.20 \times 10^{-4}$ | 0.695 |
| PFP      | $3.85 \times 10^{-4}$ | 0.723 |
| HFIP/PFP | $4.50 \times 10^{-4}$ | 0.705 |

<sup>a</sup> Values for  $K$  are in units of  $\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Tableau 15 :** Coefficients de MARK-HOUWINK pour différents systèmes PET/solvant  
 OCP : *o*-chlorophénol, PTCE : phenol/tétrachloroéthane  
 HFIP : hexafluoroisopropanol, PFP : pentafluorophénol  
 D'après S. BERKOWITZ [136]

La relation de BERKOWITZ [136], spécifique au PET, a été utilisée [81,94]

$$[\eta] = 6,31 \cdot 10^{-4} \times M_V^{0,658} \quad \text{Equ. 17}$$

Mais il serait intéressant de comparer cette méthode à d'autres méthodes de calcul, qui restent encore peu utilisées [136]. Pour se faire, il est nécessaire de mettre en relation la viscosité intrinsèque avec la masse molaire moyenne déterminée en GPC, afin de calculer les coefficients de MARK-HOUWINK correspondant à notre propre système PET-solvant (cf. tableau 15).

Nous déterminons donc le temps nécessaire à la solution pour s'écouler entre deux niveaux d'un capillaire de diamètre donné.

Le PET est tout d'abord dissous dans l'*o*-chlorophénol à environ 90°C pendant 10-15 min pour une solution concentrée à 10 g/L. La solution refroidie est diluée afin d'obtenir des solutions moins concentrées allant de 2 à 8 g/L.

Une fois que le bain d'huile siliconée est à 25°C (très précisément), on y introduit le tube UBBELOHDE contenant la solution à analyser. Dix minutes d'attente sont nécessaires avant de commencer l'essai afin que la solution soit à la température du bain.

Le liquide est ensuite aspiré au-dessus de la limite supérieure de mesure par une pipette, puis dès qu'il atteint le premier niveau de mesure, le chronomètre est enclenché. Ce dernier est arrêté lorsque le liquide atteint le deuxième niveau.

Trois essais par échantillon sont effectués, de même pour le solvant seul. La viscosité intrinsèque est déterminée par l'équation 18.

$$IV = \frac{t - t_0}{C \cdot t_0} \quad \text{Equ. 18}$$

avec

**IV** : viscosité intrinsèque (dL/g)

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

**t<sub>0</sub>** : temps nécessaire au solvant pour s'écouler dans le capillaire (s)

**C** : concentration de la solution testée (g/dL)

La courbe  $IV=f(C)$  est alors tracée et l'ordonnée à l'origine correspond à la viscosité intrinsèque du PET. Pour vérifier cette valeur, nous traçons la droite  $IV=g(C)$  avec la relation 19 suivante, autre méthode de détermination de la viscosité intrinsèque [136] :

$$IV = \frac{1}{C} \cdot \ln\left(\frac{t}{t_0}\right) \quad \text{Equ. 19}$$

La valeur de la viscosité intrinsèque est déterminée de la même façon en notant l'ordonnée à l'origine de la droite tracée. La moyenne des deux valeurs nous donne la viscosité intrinsèque de notre matériau.

Ce type de vérification est nécessaire pour des valeurs de concentrations inférieures à 10-20 g/L, ce qui est notre cas.

Après avoir effectué plusieurs essais sur un même échantillon de PET recyclé, nous nous sommes aperçus que la présence d'humidité dans le PET provoquait une disparité des résultats. Il semble que l'*o*-chlorophénol soit très sensible à l'humidité (notamment en température). Les analyses ont donc été effectuées sur des échantillons séchés sous vide pour éviter de fausser les mesures de viscosité.

#### 4.1.2- Analyses rhéologiques dynamiques

Les analyses rhéologiques des PET sont effectuées grâce au rhéomètre ARES de chez RHEOMETRICS SCIENTIFIC. Ce type d'étude permet entre autres de mesurer l'évolution de la viscosité du polymère à l'état fondu en fonction du cisaillement imposé. Nous pouvons ainsi mesurer la viscosité newtonienne du matériau ainsi que son domaine de transformation en extrudeuse. Il est également possible de déterminer le cisaillement à appliquer pour optimiser la mise en œuvre et éviter la dégradation du matériau.

Les essais sont effectués à 280°C sur matériau séché afin de travailler sur un polymère fondu et dans les conditions permettant une observation des phénomènes de dégradation,

phénomènes thermiquement activés. Un temps d'attente est préconisé avant la mesure afin de procéder à l'essai dans les conditions d'équilibre.

La géométrie utilisée est de type plan-plan avec un diamètre de 50 mm. La mise en place de la géométrie se fait avec un entrefer de 1 mm.

Deux types d'essais sont réalisés, tous avec une déformation imposée de 20%, valeur obtenue à partir d'une étude de linéarité en déformation (lorsque le matériau atteint un régime stationnaire de déformation) effectuée au préalable dans les conditions de mesure.

♣ Essais réalisés à vitesse de cisaillement variable (plateau supérieur entraîné à une fréquence variant entre 0,1 et 100 Hz), sous azote, permettant de déterminer la viscosité newtonienne du matériau à partir du plateau newtonien observé au cours de l'essai ;

♣ Mesure de la viscosité en fonction du temps, sous atmosphère variable en fonction des besoins de l'étude. Elle est réalisée à une fréquence de 10 Hz correspondant à un état newtonien du matériau étudié.

La difficulté de ce type d'analyse est de limiter la présence de bulles dans le matériau fondu. L'oxygène présent entre les paillettes peut se retrouver piégé dans le polymère fondu pendant l'essai et fausser les résultats de mesure si le nombre de bulles est trop important. Pour éviter cela, la matière est tassée au fur et à mesure de sa montée en température.

Grâce à la loi de Mark-Houwink, nous avons pu calculer l'évolution de la masse moléculaire moyenne en poids des PET à partir de la viscosité newtonienne déterminée par essai rhéologique.

$$\eta_0 = K \times Mw^{3,4} \quad \text{Equ. 20}$$

avec

$\eta_0$  : viscosité newtonienne (Pa.s)

$Mw$  : masse moléculaire moyenne en poids (kg/mol)

$K$  : coefficient dépendant des conditions de mesure (Pa.s.(mol/kg)<sup>3,4</sup>) avec

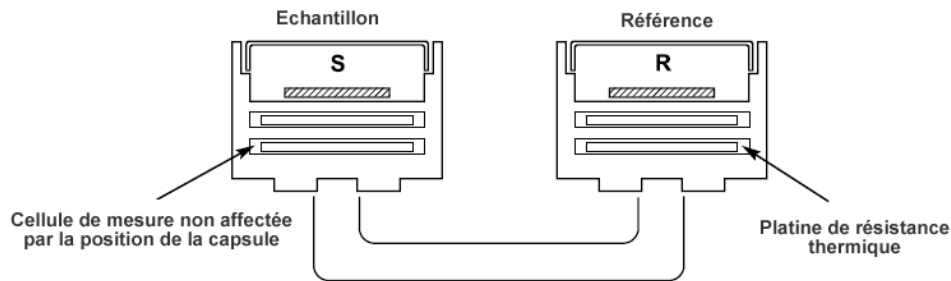
$$K(280^\circ\text{C}) = 3,40.10^{-4} \text{ Pa.s.}(\text{mol/kg})^{3,4} \quad [40]$$

#### 4.2- Analyse de la morphologie cristalline par DSC

L'analyse calorimétrique permet de déterminer la quantité d'énergie dont le matériau a besoin pour que sa température soit identique à celle d'une référence supposée inerte dans le domaine de température considéré. Les phénomènes énergétiques observés sont associés à une transition thermique du matériau ou à une réaction chimique.

Nous pouvons ainsi mesurer les états énergétiques liés à l'évolution de la phase cristalline du polymère tels que le pic de fusion et le pic de cristallisation froide, l'évolution de la phase amorphe avec la température étant caractérisée par la transition vitreuse et la variation de chaleur spécifique  $\Delta C_p$  correspondante.

L'appareil utilisé est un PYRIS DIAMOND DSC de chez PERKIN ELMER, constitué de deux chambres cylindriques forcées dans un bloc calorimétrique à température contrôlée. L'une contient la référence, l'autre l'échantillon, tous deux disposés sur une plaque mince qui assure une conductance thermique radiale vers le bloc (cf. figure 50). Le système PERKIN ELMER mesure la puissance que nécessite le maintien des deux blocs à la même température. Les chambres sont refermées avant l'essai pour éviter toute modification externe de la température du milieu.



**Figure 50 :** Schéma de principe de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Nos essais ont été réalisés entre 30 et 300°C, l'atmosphère choisie étant inerte (azote). Les échantillons ont un poids d'environ 20 mg, et sont prélevés sur les feuilles de PET. Les essais sont réalisés avec une vitesse de montée en température fixe de 10°C/min et une vitesse de refroidissement variable – afin de déterminer la cinétique de cristallisation du matériau – à 5, 10 et 20°C/min.

La détermination de l'enthalpie de fusion et de l'enthalpie de cristallisation se fait par intégration de l'aire des pics correspondants. A partir des mesures d'enthalpie, il nous est possible d'estimer le taux de cristallinité du polymère par la relation qui suit :

$$\chi_c (\%) = 100 \frac{\Delta H_f - |\Delta H_c|}{\Delta H_f^0} \quad \text{Equ. 21}$$

Avec

$\Delta H_f$  : enthalpie de fusion du polymère à analyser

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

$\Delta H_f^0$  : enthalpie de fusion du même polymère supposé 100 % cristallisé. Dans le cas du PET,  $\Delta H_f^0$  est égal à 135,8 J/g [137].

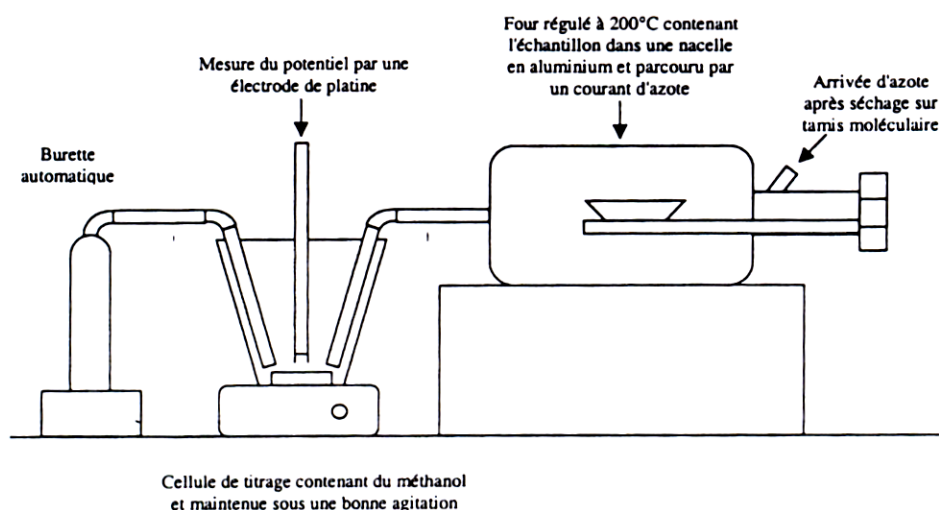
Lors de cette étude, nous relevons systématiquement les valeurs des pics de fusion et de leur intégration, ainsi que la valeur de la transition vitreuse et de la chaleur spécifique correspondante. Ces essais peuvent être bien entendu couplés à des essais de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) afin de réaliser une étude précise de l'état morphologique du PET et notamment des caractéristiques de répétition, de taille et d'orientation des éléments cristallins. Mais nous nous intéressons ici exclusivement à l'effet de l'état de dégradation des matériaux étudiés sur leur cinétique de cristallisation.

#### 4.3- Dosage de l'eau par la méthode de Karl Fisher

La quantité d'eau présente dans le matériau est déterminée par la méthode KARL FISHER, méthode potentiométrique basée sur une réaction d'oxydoréduction entre un complexe d'iode  $I_2$  en solution et l'eau. La réaction permettant le dosage est la suivante :



Le dosage de l'eau contenue dans les paillettes de PET est réalisé avec un appareil de titrage volumétrique METROHM TITRINO, équipé d'un four permettant l'analyse de composés solides en évitant l'étape de solubilisation du matériau dans la cellule de titrage (cf. figure 51).



**Figure 51 :** Schéma de principe du titrateur KARL FISHER et du four

La prise d'essai pesée au préalable est introduite dans le four à une température de l'ordre de 200°C. L'eau évaporée est entraînée par un flux de gaz vers la cellule de titrage contenant le méthanol et dosée grâce à un réactif composé d'iode. Les solutions KARL FISHER dont nous

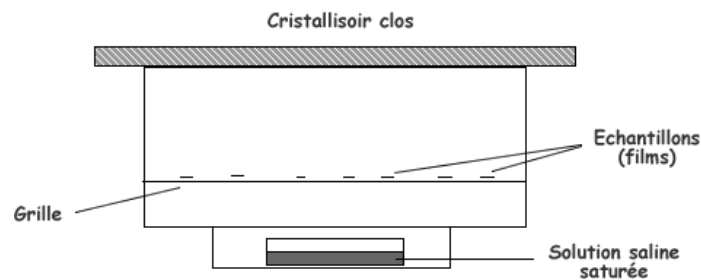
disposons permettent le dosage d'une quantité d'eau de 0,01 % en poids. La fin du titrage est caractérisée par une chute de potentiel au-dessous de 250 mV.

#### 4.4- Méthode de détermination de la cinétique de reprise en eau

La cinétique de reprise en eau est déterminée par une méthode simple d'exposition du matériau en milieu humide variable. Nous utilisons pour cela des solutions de sels saturées permettant d'obtenir dans un milieu confiné et une température donnée une humidité relative précise et connue. Les sels choisis sont présentés dans le tableau 16.

| Sels                   | Humidité relative (%) |
|------------------------|-----------------------|
| Hydroxyde de potassium | 8,23 ± 0,72           |
| Chlorure de magnésium  | 32,78 ± 0,16          |
| Nitrate de magnésium   | 52,89 ± 0,22          |
| Chlorure de sodium     | 75,29 ± 0,12          |

**Tableau 16 :** Sels utilisés et humidité relative des solutions saturées correspondantes



**Figure 52 :** Schéma expérimental des essais de reprise en eau

Les échantillons sont séchés au préalable puis leur reprise en eau dans les conditions citées est mesurée par pesée jusqu'à ce que le taux d'humidité déterminé soit stable (cf. figure 52). La cinétique de reprise en eau permet d'évaluer la fragilité du matériau face à la présence d'humidité et d'étudier l'impact de la dégradation du matériau (par scission de chaînes et/ou par réticulation) sur sa faculté à se réhydrater.



#### 4.5- Détermination des propriétés barrières

D'après la directive européenne 97/48/CE du 28 juillet 1997, un certain nombre de règles de base nécessaires à la commercialisation de matériaux plastiques destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires ont été établies. Ainsi, les essais de migration globale et spécifique doivent être effectués en utilisant des 'simulateurs d'aliments', solutions connues qui substituent l'aliment concerné. Le tableau 17 présente un certain nombre de simulateurs utilisés :

| Type d'aliment             | Simulateur d'aliment   |
|----------------------------|--|
| Aliments aqueux (pH > 4,5) | Eau distillée ou eau de qualité équivalente  |
| Aliments acides (pH ≤ 4,5) | Acide acétique à 3% (p/v)  |
| Aliments alcoolisés        | Ethanol à 10% (v/v). Cette concentration doit être adaptée au titre alcoométrique réel de l'aliment s'il dépasse 10% (v/v) |
| Aliments gras              | Huile d'olive raffinée ou autres simulateurs d'aliments gras   |

**Tableau 17 :** Simulateurs d'aliments correspondant aux types d'aliments emballés  
D'après la directive 97/48/CE

Le test de migration se déroule de la façon suivante : le film est exposé au simulateur d'aliment à une température et un temps donnés, qui dépendent des conditions d'utilisation de l'emballage. N'ayant pas encore d'utilisation bien définie de nos films, nous avons choisi d'effectuer ces tests à 25°C et pendant 72h, dans l'eau et l'éthanol à 10%. La perte de masse du matériau au cours de ces tests caractérise la proportion de migrants susceptibles d'entrer en contact avec le produit emballé.

## 5- Caractérisations moléculaires

### 5.1- Dosages de fins de chaînes

#### 5.1.1- Groupements acides carboxyliques

La présence de fins de chaînes acides carboxyliques est la conséquence des dégradations thermique et hydrolytique du matériau comme expliqué au chapitre 1 (cf. pages 14 et 16). La quantification de ces extrémités de chaînes est donc un bon indicateur de l'état d'avancement de la dégradation du matériau.

Plusieurs méthodes analytiques peuvent être utilisées dans le cas du PET. Celle qui est de loin la plus utilisée est la méthode de POHL [138]. C'est un dosage acido-basique simple, reproductible, que nous utiliserons tel qu'il a été décrit lors de sa parution. En effet, des conditions d'analyses – telle que la température – ont été modifiées dans certaines études [139-141], parce que le PET a tendance à précipiter dans le solvant si les conditions expérimentales ne sont pas favorables (limite de solubilité différente selon la température considérée). En ce qui nous concerne, l'utilisation de faibles quantités de PET nous paraît être la meilleure façon de ne pas effectuer de dosage en température, susceptible de favoriser la dégradation des macromolécules pendant l'analyse.

Pour cela, environ 0,1g de PET sont dissous dans 5 mL d'acide benzylique à chaud (3 min environ dans un bain d'huile siliconé porté à 180°C). Puis le mélange est refroidi 6 s dans un bain d'eau et versé dans 10 mL de chloroforme. 5 mL d'acide benzylique sont ajoutés dans la fiole vide et l'opération est renouvelée. Cela permet de dissoudre le reste de PET n'ayant pas été dissous la première fois. La solution ainsi obtenue (chloroforme+PET+acide benzylique) est dosée par de la soude à 0,1M environ préparée avec des cristaux de NaOH dissous dans de l'acide benzylique – la concentration de cette solution étant déterminée grâce à un acide fort à 0,1M. Le rouge de phénol nous permet de déterminer l'équilibre du dosage acido-basique. Etant donné les faibles quantités d'acide présentes dans le polymère, le volume de soude est introduit grâce à une micropipette (volume introduit de l'ordre de 200 µL).

Avant tout dosage, nous avons déterminé la concentration en acide carboxylique présente dans une solution ne contenant pas de PET (préparation dans des conditions strictement identiques). La méthode de calcul de la concentration en fins de chaînes acides carboxyliques est celle présentée par l'équation 22 ci-dessous :

$$[\text{COOH}] = \frac{(V - V_0) \cdot [\text{NaOH}]}{M_{\text{PET}}} \quad \text{Equ. 22}$$

Avec

[COOH] : concentration en acides carboxyliques de l'échantillon (en µeq/g)

V : volume de soude introduit dans l'échantillon (µL)

V<sub>0</sub> : volume de soude introduit dans la solution étalon (µL)

[NaOH] : concentration de la solution de soude (M ou mole/L)

M<sub>PET</sub> : masse de PET dissous (g)

La quantité de fins de chaînes déterminée est exprimée en  $\mu\text{eq/g}$  de PET. Nous effectuons trois essais par échantillon afin d'obtenir une valeur moyenne de la quantité mesurée.

### 5.1.2- Groupements hydroperoxydes

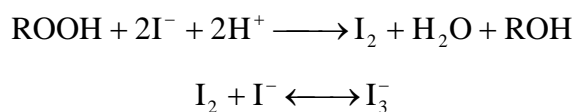
De nombreuses méthodes sont utilisées pour la caractérisation quantitative de ces groupements. L'oxydation des ions fer II par les hydroperoxydes est un dosage colorimétrique. Il n'est efficace que si le polymère est totalement dissous dans le solvant [141]. Si le polymère réticule, le dosage devient inefficace.

Le traitement au monoxyde d'azote ou au tétrafluorure de soufre permet de convertir les produits d'oxydation (tels que les alcools et les peroxydes) afin de les différencier et de les quantifier par infrarouge. Ce type de caractérisation permet, entre autres, de quantifier les hydroperoxydes formés par espèce [142]. Notons également qu'il est possible de limiter la formation d'hydroperoxydes en utilisant du dioxyde de soufre gazeux [141,143].

Les peroxydes formés par dégradation thermo-oxydative étant des substances chromophores, il est possible de les détecter par chimiluminescence [144], quantifiant le rayonnement émis par le polymère pendant son oxydation. Cette technique est surtout utilisée pour déterminer la période d'induction d'oxydation (IOT) du matériau, temps au bout duquel la dégradation oxydative s'emballe et aboutit à une perte considérable des propriétés du polymère, et ce de façon irrémédiable.

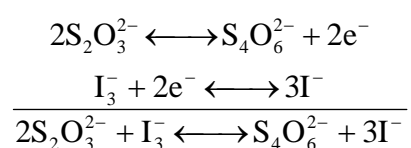
La méthode que nous utiliserons – et qui est de loin la plus répandue – est le dosage iodométrique [142]. Elle implique le dosage de la totalité des peroxydes présents dans le matériau, sans distinction. La seule contrainte est de ne travailler qu'en milieu neutre, avec de très fréquents barbotages d'azote [141]. Dans le cas du PET, nous utilisons une méthode décrite par G. BOTELHO *et al* [54] pour doser la quantité d'hydroperoxydes présente dans le matériau.

Le dosage iodométrique se fait sur une quantité de PET d'environ 100 mg, que l'on introduit dans un mélange NaI (2 mg) + acide acétique/chloroforme (1/2 en volume, 50 mL). Le mélange réagit pendant deux jours à température ambiante. Les réactions ayant lieu dans le système en présence d'hydroperoxydes sont les suivantes :



Une courbe d'étalonnage est tracée à partir de solutions contenant du *terbutylhydroperoxyde* en concentration connue afin d'obtenir une valeur plus précise de la concentration en hydroperoxydes de nos échantillons, la préparation des échantillons étant effectuée dans les mêmes conditions. Les solutions sont ensuite dosées par une solution aqueuse de thiosulfate à 0,2 M. Deux dosages sont effectués par échantillon. Le thiosulfate dose l'iode  $I_3^-$  qui s'est formée en présence de peroxydes. La quantité d'hydroperoxydes présente dans les solutions est directement proportionnelle à la quantité d'iode dosée.

Les réactions de dosage sont les suivantes :



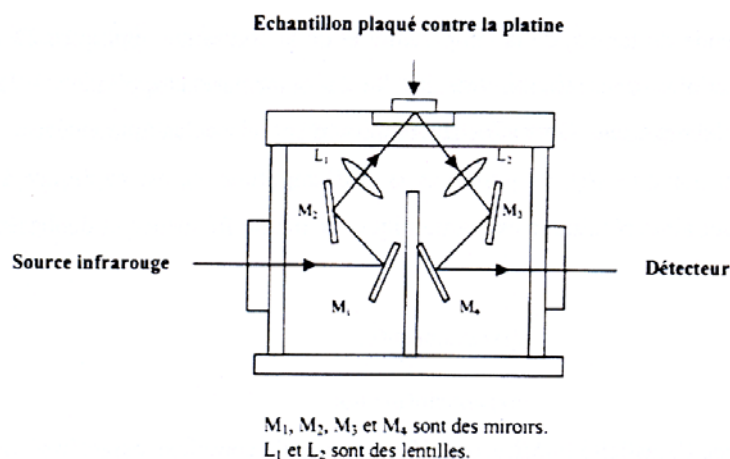
Le calcul de la quantité d'hydroperoxydes est effectué à partir du volume de thiosulfate nécessaire à la neutralisation des ions iodines n'ayant pas réagi. La courbe étalon ainsi tracée permet de déterminer la quantité d'hydroperoxydes présente dans le matériau, connaissant la masse de polymère introduite initialement dans la solution.

L'analyse peut cependant s'avérer difficile car il est reconnu que les ions  $I^-$  peuvent réagir avec les doubles liaisons présentes au sein du matériau.

## 5.2- Analyse de la structure chimique par spectroscopie infrarouge

Cette technique de mesure spectroscopique permet d'identifier les modifications de structure chimique d'un matériau, notamment des évolutions de groupements fonctionnels. Elle est très utilisée notamment dans la caractérisation de réactions chimiques ou dans l'identification de molécules inconnues.

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



**Figure 53 :** Schéma de principe de la platine monoréflexion GOLDEN GATE

Nous utilisons un spectromètre à transformée de Fourier BRUKER IFS66, basé sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. La transformée de Fourier est une opération mathématique permettant de convertir l'interférogramme mesuré en fonction du temps en spectre d'absorption (ou de transmission), en fonction de la fréquence. Le spectromètre infrarouge est utilisé en monoréflexion A.T.R. (analyse par réflexion totale atténuée). La pénétration du faisceau dans l'échantillon est d'environ 5  $\mu\text{m}$  avec cet accessoire, et la perte d'énergie importante due à l'absorption du système entraîne une certaine perte d'informations au moment de la mesure. Nous utiliserons donc cette technique comme outil d'analyse qualitative. L'accessoire utilisé est une platine monoréflexion GOLDEN GATE (cf. figure 53), permettant d'analyser des liquides comme des solides.

### 5.3- Analyse RMN

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation de radiofréquence (RF) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. L'absorption de la radiation pousse le spin nucléaire à se réaligner ou à retourner dans la direction de la plus haute énergie. Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettent une radiation RF et retournent à leur état initial de moindre niveau d'énergie.

Les mesures de résonance nucléaire nécessitent un champ magnétique homogène d'intensité  $H_0$ , un émetteur haute fréquence pour l'irradiation de l'échantillon, et une unité de mesure pour enregistrer l'énergie de résonance absorbée en fonction de la fréquence ou de l'intensité du champ.

Les spectres à haute résolution RMN  $^{13}\text{C}$  ont été obtenus avec un champ magnétique de 9,4 T- 400 MHz (aimants supraconducteurs) sur un spectromètre à résonance magnétique nucléaire BRUKER DSX 400 ADVANCE (LCVN<sup>15</sup>/CNRS – Université Montpellier II) équipé d'un tube de mesure en aluminium/zirconium d'un diamètre de 2,5 mm à grande vitesse de rotation (10 à 14 kHz) permettant d'éliminer les inhomogénéités horizontales du champ.

Les conditions d'acquisition correspondent à une intensité de champ radiofréquence comprise entre 50 et 60 kHz durant l'excitation avec CP-MAS<sup>16</sup> proton – carbone et découplage. Le découplage dit total permet la simplification du spectre par suppression de tous les couplages existant entre  $^{13}\text{C}$  et  $^1\text{H}$ . Pour cela, tous les protons sont irradiés en même temps à l'aide d'une fréquence large bande. Nous pouvons ainsi connaître avec exactitude le déplacement chimique de chaque carbone de la molécule puisque chaque carbone est caractérisé par un singulet<sup>17</sup>.

## 6- Conclusion

Ces techniques de caractérisation nous permettent de mieux comprendre les processus de vieillissement des PET recyclé et vierge à différentes échelles, que ce soit à l'échelle macroscopique (essai de traction uniaxiale, analyse rhéologique à l'état fondu et à l'état solide, tests de migration et de reprise en eau, analyse thermique) pour l'observation de leurs conséquences sur les propriétés du matériau dans le cadre de son utilisation, ou à l'échelle moléculaire (dosage des fins de chaîne, analyses infrarouge et RMN du solide), pour la compréhension de l'évolution structurale du polymère et l'étude des cinétiques de la dégradation.

---

<sup>15</sup> LCVN : Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux

<sup>16</sup> CP-MAS : Cross Polarization – Magic Angle Spin

<sup>17</sup> Fait référence à une représentation unidimensionnelle.

# Chapitre III

# Chapitre III

## Analyse expérimentale multi-échelle de la dégradation du PET au cours des cycles de mise en œuvre

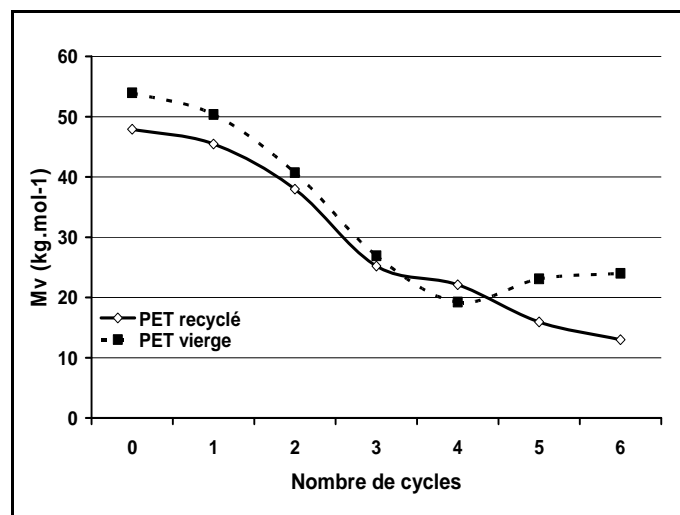
---

L'analyse des données bibliographiques nous a permis de mettre en place les protocoles d'analyse des échantillons de PETR et PETV extrudés. Notre but est clairement d'étudier les processus de vieillissement et de modification structurale à différentes échelles afin de permettre la modélisation des cinétiques de dégradation. Les PET subissent donc plusieurs cycles d'extrusion permettant une étude de leur processabilité et de l'évolution de leurs propriétés avec l'état de dégradation. Ce qui suit établit donc une justification de nos choix et présente les résultats expérimentaux obtenus.

### 1- Evolution des propriétés microscopiques

#### 1.1- Viscosité intrinsèque

La viscosité intrinsèque en solution du PET (recyclé et vierge), et donc la masse moléculaire moyenne viscosimétrique, est déterminée selon le protocole présenté dans le chapitre 2 paragraphe 4.1. L'évolution de cette masse moléculaire au cours des 6 premiers cycles d'extrusion est présentée sur la figure 54.



**Figure 54 :** Evolution de la masse molaire moyenne viscosimétrique calculée à partir de la viscosité intrinsèque

Les écarts-types de mesure sont inférieures 3,7 kg/mol (valeur obtenue sur 3 essais par solution)

L'évolution de la viscosité intrinsèque comme présentée ci-dessus montre une dégradation progressive des PET recyclé et vierge avec le nombre d'extrusions. La chute de viscosité est importante jusqu'à la 3<sup>ème</sup> extrusion. Le PET vierge se dégrade aussi rapidement que



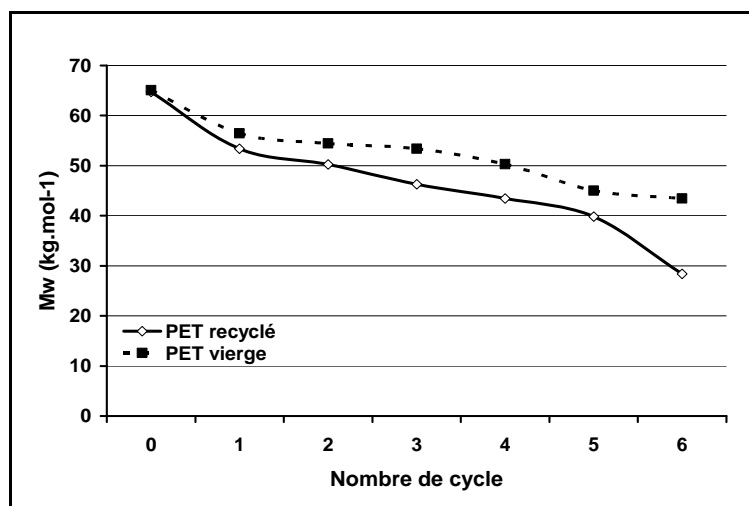
le PET recyclé. Nous pouvons donc supposer que la présence de contaminants ou de fonctions copolymérisées accélère peu les processus de dégradations les plus importants comme les dégradations thermique et oxydative du matériau recyclé (la dégradation hydrolytique ayant été fortement limitée par le séchage sous vide). L'évolution globale de viscosité pour ces deux types de matériaux est la même, excepté pour les 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> extrusions du PET vierge : pour ces échantillons, la viscosité intrinsèque augmente très légèrement et semble se stabiliser (en prenant en considération l'incertitude de mesure). Il est possible qu'au-delà d'un certain état de dégradation, le nombre de fins de chaînes acides et alcools soit suffisant pour permettre à la polycondensation d'avoir lieu. Il faudrait pour cela que l'oxydation des chaînes de PET vierge soit très faible, ce qui n'a pas été démontré, même si l'on sait que la sensibilité à l'oxydation de ce polymère est plus faible que celle du PET recyclé.

Le PET recyclé semble se dégrader légèrement plus vite que le PET vierge mais cela reste négligeable. L'instabilité supposée du PET recyclé face à la dégradation thermo-oxydative n'est pas constatée de façon claire dans la mesure de la viscosité en solution de ce polymère même après plusieurs extrusions [142].

Quoi qu'il en soit, nous pouvons conclure de cette analyse que l'utilisation de PET recyclé – comparée à celle du PET vierge – entraîne une perte de masse viscosimétrique globale relativement équivalente avec le nombre (ou le temps) d'extrusions.

## 1.2- Détermination de la viscosité newtonienne

La viscosité newtonienne des PET recyclé et vierge a été déterminée par rhéologie à l'état fondu ( $T = 280^{\circ}\text{C}$ ). A partir de l'équation 18, nous avons déterminé l'évolution de la masse moléculaire moyenne des PET recyclé et vierge en fonction du nombre d'extrusions (cf. figure 55).



**Figure 55 :** Evolution de la masse molaire moyenne en poids calculée à partir de la viscosité newtonienne  $T = 280^{\circ}\text{C}$

La figure 55 montre l'évolution de la masse moléculaire moyenne en poids des PET vierge et recyclé au cours des 6 extrusions. Nous observons une chute régulière de cette masse qui s'avère être plus marquée pour le PET recyclé. Nous pouvons supposer qu'au cours de la mise en œuvre, la scission de chaîne l'emporte très largement sur la réticulation oxydative. Si nous comparons ces résultats à ceux présentés en 1.1, nous pouvons en conclure que ces deux méthodes d'analyse de la viscosité du matériau nous donnent des informations complémentaires quant à l'évolution du matériau au cours de mises en œuvre successives par extrusion. En effet, dans le cas de mesures rhéologiques à l'état fondu, la viscosité est liée au mouvement moléculaire des chaînes macromoléculaires décrit par les modèles de Rouse et Doi-Edwards [145]. Donc lorsque le système est branché, cela altère le mouvement des chaînes et entraîne une augmentation de la viscosité mesurée. Dans le cas de mesures en solution, la viscosité est liée au volume hydrodynamique des chaînes à l'état dissous. Or une molécule branchée occupe un volume en solution moins important qu'une chaîne linéaire de la même masse. Donc le branchement a des effets opposés sur la viscosité obtenue par ces deux méthodes.

Notons également que la montée en température à l'état fondu peut engendrer des coupures de chaînes supplémentaires dues à la présence de structures instables issues de la dégradation du matériau au cours de son extrusion. Ainsi, plus le matériau sera oxydé (présence d'irrégularités structurales, de ponts peroxydes instables POOP, etc.) plus sa viscosité newtonienne sera basse par rapport à la viscosité intrinsèque mesurée.

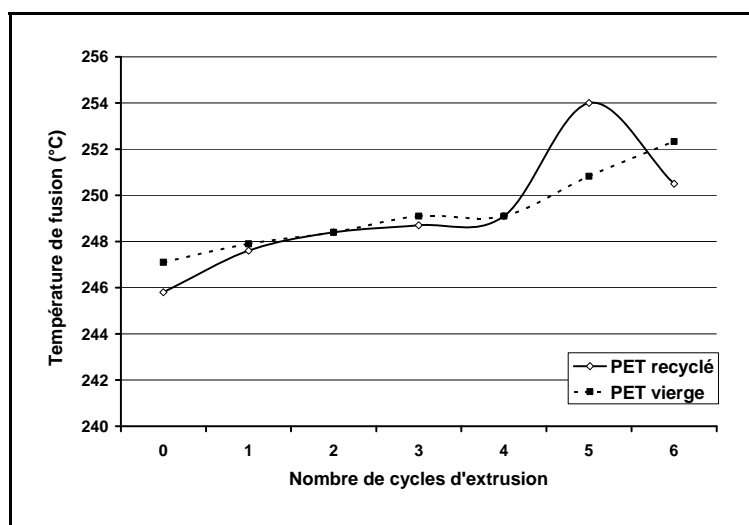
Toutefois, l'évolution observée de la viscosité newtonienne avec le nombre d'extrusions est en contradiction avec celle mise en évidence par R. ASSADI *et al.* [40] et LA MANTIA *et al.* [41] avec d'autres géométries d'extrudeuse (réticulation oxydative prédominante lorsque  $[\text{O}_2] < 9\%$

sous pression atmosphérique, cf. chapitre I p.23). Par exemple, R. ASSADI *et al.* ont également utilisé une extrudeuse monovis (extrudeuse SAMAFOR BG45), mais plus longue ( $L = 127$  cm) et avec une trémie et une sortie de filière plus petites ( $S_0 = 3 \cdot 10^3$  mm<sup>2</sup> et  $S_L = 63$  mm<sup>2</sup>) que pour cette étude. La géométrie d'extrudeuse utilisée par ces auteurs semble permettre la présence d'une plus faible quantité d'oxygène que dans le cas de ce travail. Cela ne signifie pas que, dans notre cas, la réticulation oxydative n'ait pas lieu, mais elle reste faible et il n'est pas réellement possible de la détecter par ce type d'analyse rhéologique puisque la scission de chaînes compense très largement l'effet de la réticulation. Ainsi, il semblerait que la mise en œuvre engendre de façon majoritaire des coupures de chaînes puisque les différences relatives entre viscosité intrinsèque et newtonienne sont peu importantes. La différence mesurée est vraisemblablement due à la dégradation d'irrégularités de structure plus importante dans le PET recyclé que dans le PET vierge. Nous gardons également à l'esprit que les différences observées avec d'autres auteurs peuvent être liées à des matériaux recyclés différents.

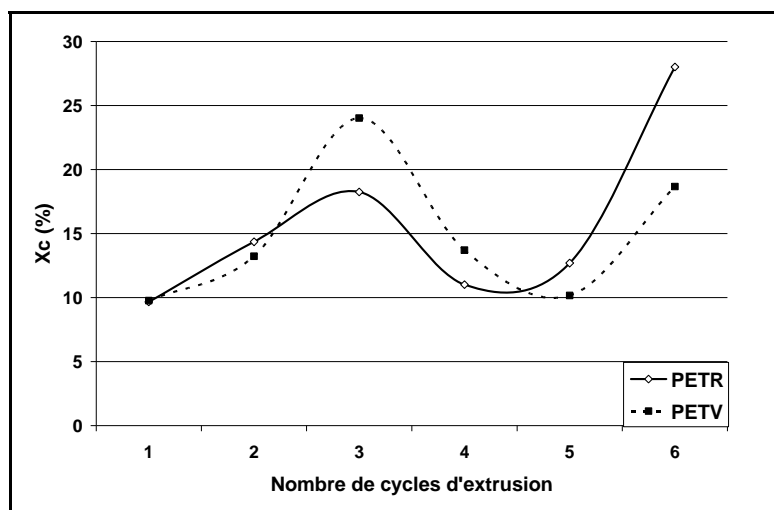
### 1.3- Analyses DSC

#### 1.3.1- Cristallinité des PET dégradés par extrusion

Des analyses thermiques ont été effectuées sur les PET recyclés et vierges afin de déterminer l'évolution de la cristallinité après plusieurs cycles d'extrusion. Les figures 56 et 57 présentent l'évolution de la température de fusion et de la cristallinité des PET recyclé et vierge avec le nombre d'extrusions.



**Figure 56 :** Evolution de la température de fusion des PET recyclé et vierge en fonction du nombre de cycles d'extrusion. Ecart-type de 4°C sur 5 mesures



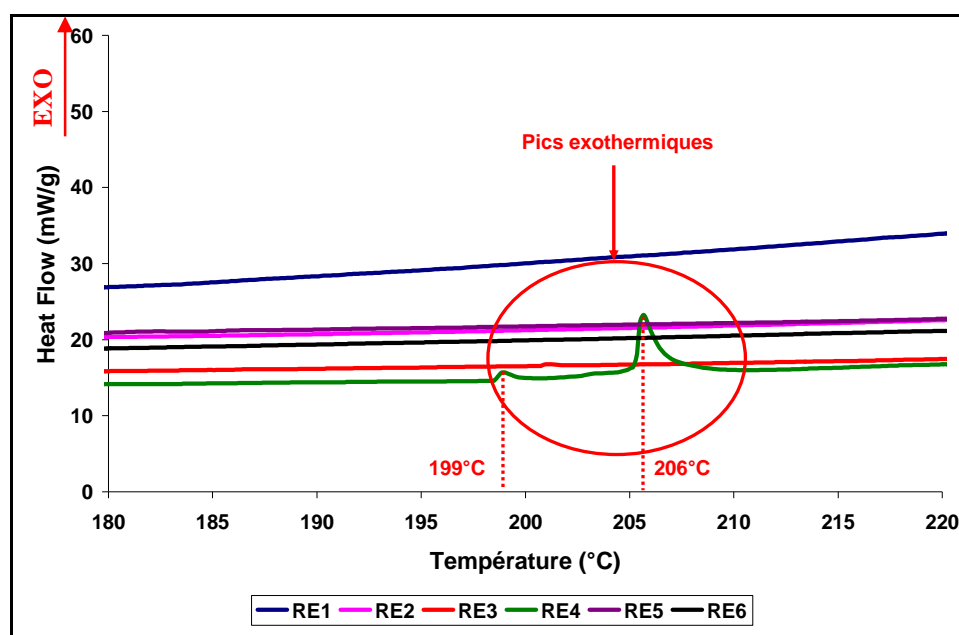
**Figure 57 :** Evolution du taux de cristallinité des PET recyclé et vierge en fonction du nombre de cycles d'extrusion  
Ecart-type de 5% sur 5 mesures

Nous remarquons une légère augmentation (environ 5°C) de la température de fusion après plusieurs extrusions (cf. figure 56). La structure cristalline des PET vierge et recyclé transformés à l'état fondu semble donc évoluer légèrement en termes de qualité et de taille de cristallites au cours des cycles d'extrusion, sachant qu'une augmentation de la température de fusion est caractéristique d'une augmentation de la taille des cristallites et donc d'une diminution de la germination au profit de la croissance des cristallites (le taux de cristallinité n'évolue pas dans le même sens que la température de fusion d'après les figures 56 et 57). La morphologie des cristallites doit très vraisemblablement être modifiée par les coupures de chaînes résultant de la dégradation du polymère au cours des différentes extrusions, la mobilité des chaînes étant augmentée par la diminution de leur taille. Toutefois, l'évolution de la température de fusion est la même pour les PET recyclé et vierge, quel que soit le nombre de cycles d'extrusion considéré.

Nous observons également sur les thermogrammes l'apparition d'un pic de cristallisation froide résultant de la trempe du matériau en sortie de filière. En effet, les chaînes figées par la trempe atteignent la mobilité suffisante pour se réorganiser sous forme de cristaux. Pour connaître la cristallinité du matériau en sortie d'extrusion, nous avons déterminé l'enthalpie de fusion à laquelle nous avons soustrait l'enthalpie de cristallisation froide.

L'évolution du taux de cristallinité n'est pas monotone avec le nombre de cycles d'extrusion (cf. figure 57). Nous observons une augmentation du taux de cristallinité jusqu'à la 3<sup>ème</sup> extrusion d'environ 7% pour le PET recyclé et d'environ 14% pour le PET vierge. Celui-ci diminue ensuite de la même valeur jusqu'à la 5<sup>ème</sup> extrusion puis croît pour la dernière extrusion d'environ 17% pour le PET recyclé et 9% pour le PET vierge. Cela peut s'expliquer de la façon

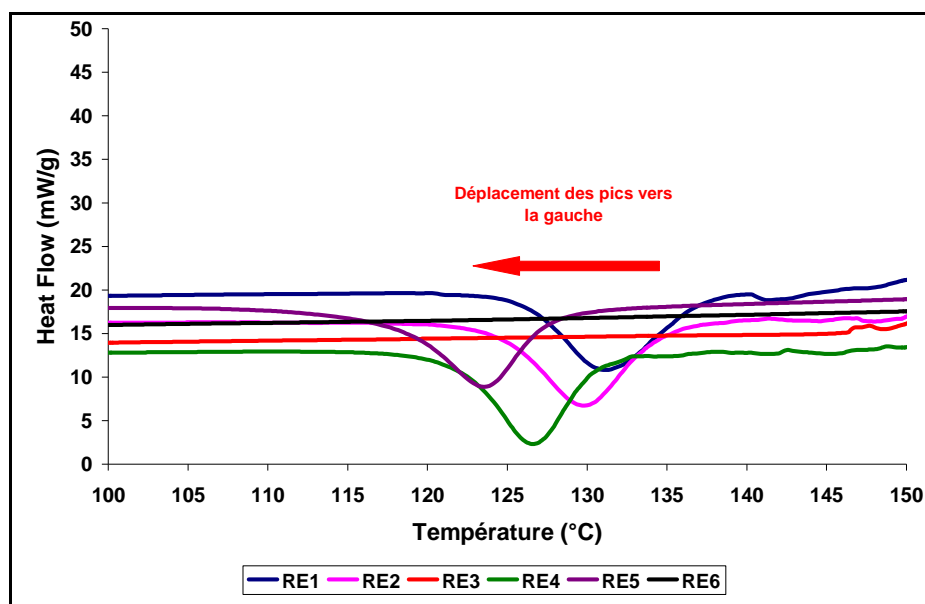
suivante : lorsque le matériau est dégradé, la formation de chaînes plus courtes donc plus mobiles favorise la chemicristallisation. Nous observons donc une augmentation de la cristallinité du matériau. Par contre, si le matériau réticule – ce qui semble être le cas pour la 4<sup>ème</sup> extrusion – les ponts P-P (ou POOP) vont diminuer la mobilité des chaînes et donc leur aptitude à cristalliser. L'autre possibilité serait que les conditions de refroidissement en sortie de filière ne soient pas strictement les mêmes d'un cycle à l'autre, mais l'utilisation d'une calandre à rouleaux thermostatés nous permet d'écarter cette hypothèse.



**Figure 58 :** Thermogrammes entre 180 et 220°C pour les PET recyclés extrudés de 0 à 6 fois

A la 4<sup>ème</sup> extrusion du PET recyclé, nous observons autour de 200°C l'apparition de deux pics exothermiques (cf. figures 58). Ces pics peuvent être attribués à la formation d'hydroperoxydes pour le premier cas et de ponts POOP pour le deuxième cas, dont la décomposition se situe autour de ces températures. Généralement, la décomposition des hydroperoxydes (ou de structures peroxydes) est un processus endothermique. Mais la formation de radicaux alkoxydes et hydroxydes par scission homolytique de la liaison peroxyde O-O peut initier une propagation radicalaire ainsi que des réactions de recombinaison (notamment en l'absence d'oxygène) qui génèrent une importante énergie exothermique, résultant d'un bilan énergétique global de ces réactions. Dans notre cas, ces pics sont très faibles et ne permettent pas une analyse quantitative de l'oxydation du matériau, les concentrations en hydroperoxydes devant être relativement faibles. Nous pouvons seulement noter la présence dans le matériau d'hydroperoxydes à la 4<sup>ème</sup> extrusion de façon très prononcée, exclusivement dans le cas du PET

recyclé. Il semblerait donc que le PET recyclé soit particulièrement sensible à la thermo-oxydation au cours de sa mise en œuvre, probablement à cause de la présence d'irrégularités de structure (formés au cours du vieillissement post-recyclage) qui accélèrent le processus d'oxydation. Concernant la présence de ponts POOP, elle est réellement visible dans le cas de la 4<sup>ème</sup> extrusion du PET recyclé. Ensuite, elle semble disparaître. Notons que ces pics n'apparaissent pas dans le cas du PET vierge quel que soit son état de dégradation.

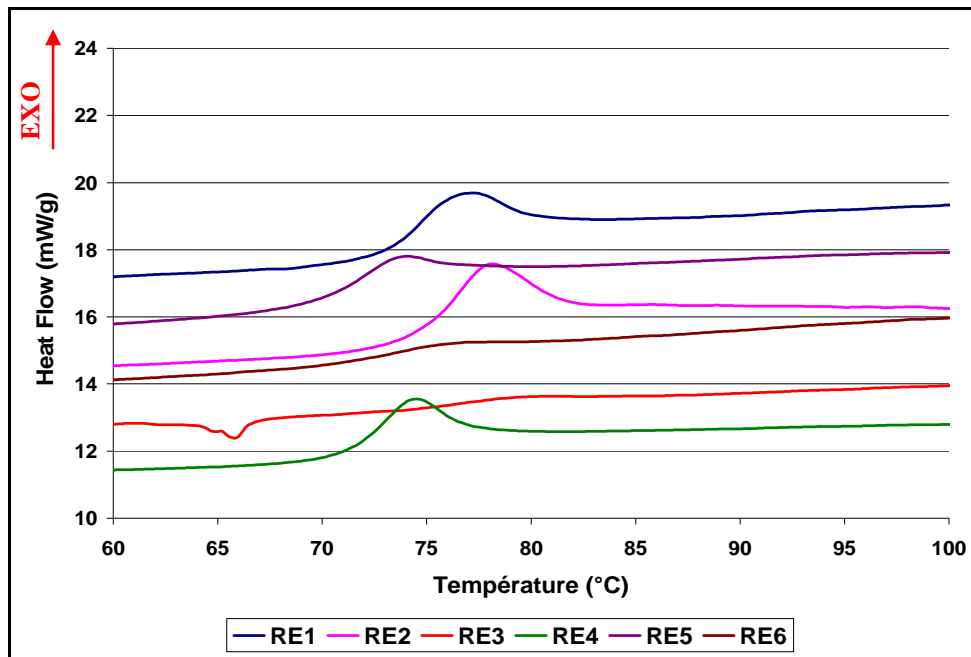


**Figure 59 :** Thermogrammes entre 100 et 150°C pour les PET recyclés extrudés de 0 à 6 fois

En ce qui concerne l'évolution de la température de cristallisation froide ( $T_c$ ) nous remarquons qu'elle diminue avec le nombre de cycles d'extrusion (cf. figure 59). Cela signifie que la cristallisation du matériau en température (autour de 120°C) est plus facile lorsque le matériau est dégradé : la formation de chaînes plus courtes et donc plus mobiles au cours des mises en œuvre successives entraîne une cristallisation plus rapide. Cela se caractérise comme nous l'avons vu par une diminution de la température de cristallisation froide et par sa disparition au bout de la 6<sup>ème</sup> extrusion. Notons que cette disparition du pic de recristallisation est aussi observée dans le cas de la 3<sup>ème</sup> extrusion, dont le taux de cristallinité est relativement important (18% comme représenté figure 57).

Nous remarquons également la présence d'un pic endothermique au niveau de la température de transition vitreuse du matériau (cf. figure 60), caractéristique du vieillissement structural par relaxation thermique du matériau au cours de l'essai. En effet, le matériau revient à son état d'équilibre au cours de la montée en température. Mais sa mobilité étant réduite, il ne

réagit pas à l'échelle de temps imposé par la vitesse de chauffe. Il va donc dépasser son état d'équilibre et y retourner lorsqu'il disposera de suffisamment d'énergie thermique, expliquant l'apparition de ce pic. Notons que les matériaux extrudés 3 et 6 fois ont un saut de capacité calorifique ( $C_p$ ) très faible, puisque leur cristallinité est plus importante que pour les autres matériaux. Leur phase amorphe est donc beaucoup moins importante.



**Figure 60 :** Thermogrammes entre 60 et 100°C pour les PET recyclés extrudés de 0 à 6 fois

Nous devons garder à l'esprit que l'analyse DSC du PETR se fait sur une très petite quantité (le lot dont nous disposons est un sac d'une tonne de PET recyclé). Une certaine incertitude est donc à considérer, même si les multiples essais que nous avons réalisés n'ont pas pu mettre en évidence une incertitude particulièrement plus élevée dans le cas du PET recyclé.

### 1.3.2- Cinétique de cristallisation

L'utilisation d'un modèle représentant l'évolution de la cristallinité avec le temps d'analyse à vitesse de refroidissement contrôlée a été nécessaire. Il existe un certain nombre de modèles dans la littérature permettant une meilleure visualisation des processus de dégradation en fonction des essais effectués (évolution en isotherme avec variation de la vitesse de refroidissement ou bien en anisotherme avec vitesse de refroidissement fixe).

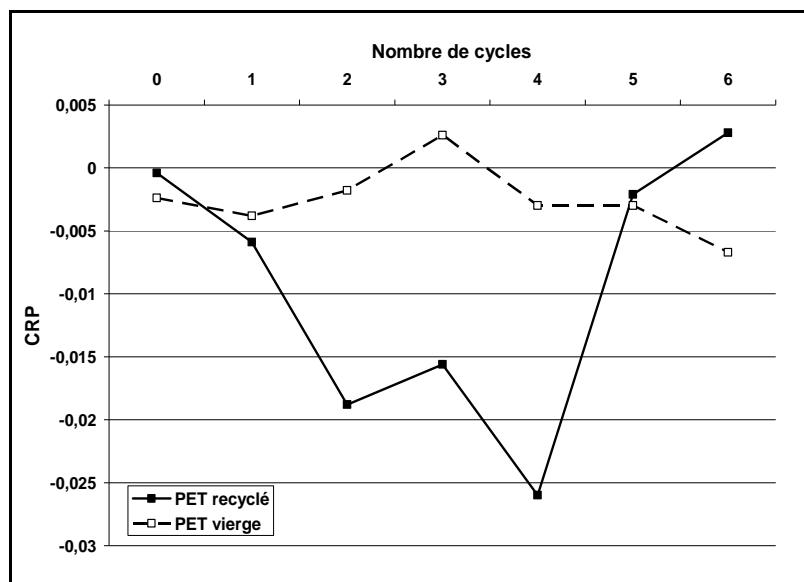
Nous avons, dans un premier temps, tracé l'évolution de la cristallinité relative en fonction de la température pour chaque vitesse de refroidissement, comme expliqué au chapitre I.

Ensuite, les courbes obtenues nous ont permis de déterminer la température de demi-cristallisation ( $t_{1/2}$ ) caractéristique de la cinétique de cristallisation du matériau. Afin de comparer les échantillons entre eux en fonction de leur aptitude à cristalliser et des paramètres de refroidissement considérés, nous avons choisi de représenter deux paramètres déterminant le caractère cinétique de la cristallisation des PET :

♣ Le coefficient de vitesse de cristallisation (CRC) [145] permet une comparaison directe de la vitesse de cristallisation de différents échantillons sur une même échelle. Plus le CRC est grand, plus la vitesse de cristallisation est importante. A partir du tracé de la vitesse de refroidissement en fonction de la température maximale de recristallisation, il est possible de déterminer ce paramètre qui correspond à la pente de cette courbe.

♣ Le paramètre de vitesse de cristallisation (CRP) [146] permet de classer les vitesses de cristallisation relatives des différents échantillons. Ce paramètre est obtenu en déterminant la pente de la courbe  $(t_{1/2})^{-1}$  en fonction de la vitesse de refroidissement ( $V_{\text{refroid}}$ ) :  $CRP = \Delta(t_{1/2})^{-1} / \Delta V_{\text{refroid}}$ . Plus la cristallisation est rapide, plus le CRP est élevé.

La différence entre ces deux paramètres étant peu sensible, nous avons choisi de ne représenter que l'évolution du CRP (cf. figure 61).



**Figure 61 :** Evolution du CRP (en °C<sup>-1</sup>) en fonction du nombre de cycles d'extrusion pour les séries PETR et PETV

Les courbes précédentes montrent une évolution de la vitesse de cristallisation avec le nombre de cycles d'extrusion dans le cas du PET recyclé alors que dans le cas du PET vierge, la



vitesse de cristallisation semble peu affectée par la dégradation du polymère au cours de sa mise en œuvre. Notons que les écarts de valeurs de CRP présentés dans la figure précédente, sont significatifs (malgré les valeurs faibles calculées) et permettent une meilleure visibilité des différences existant entre matériaux.

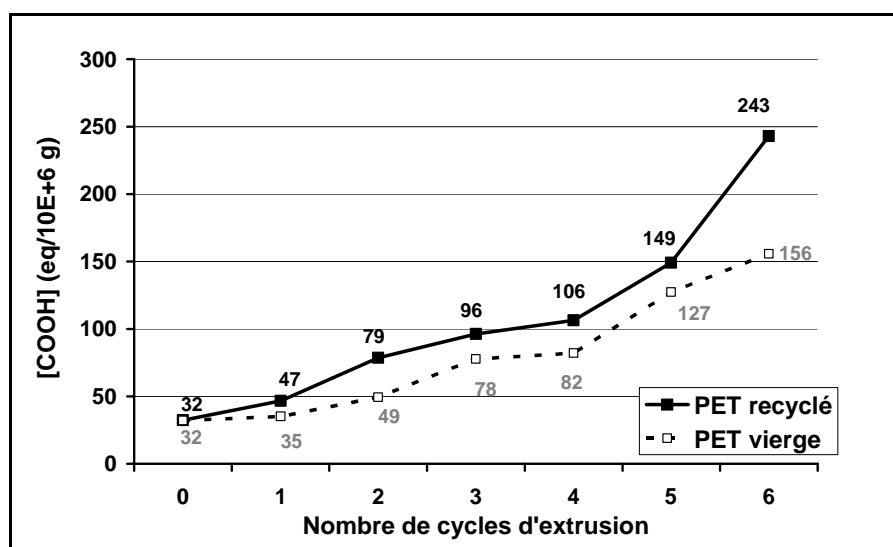
Nous observons donc dans le cas du PET recyclé une diminution de la vitesse de cristallisation jusqu'à la 4<sup>ème</sup> extrusion, puis une augmentation importante entre la 4<sup>ème</sup> et la 6<sup>ème</sup> extrusion. Nous pouvons ainsi supposer que jusqu'à la 4<sup>ème</sup> extrusion, la cristallisation est freinée, voire empêchée, par la formation de structures réticulées ou de branchements, alors que pour les 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> extrusions, l'effet de la perte de masse l'emporte et la vitesse de cristallisation augmente fortement.

La vitesse de cristallisation ici mesurée est très caractéristique du matériau et de son état de dégradation puisque les évolutions observées pour les PET recyclé et vierge sont totalement différentes avec le nombre de cycles dans les mêmes conditions de mise en œuvre. Nous confirmons ici la dégradation en deux phases du PET recyclé en opposition avec la dégradation continue du PET vierge

#### 1.4- Dosage des fins de chaînes acides carboxyliques

La méthode de POHL [138] nous a permis de déterminer la quantité de fins de chaînes acides carboxyliques présente dans les matériaux étudiés.

L'évolution de la concentration en acides carboxyliques est représentée par la figure 62 suivante.

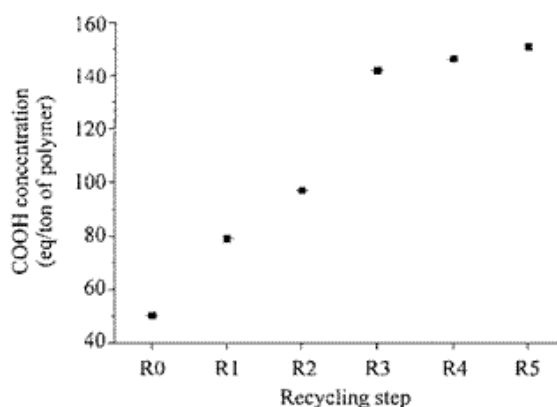


**Figure 62 :** Evolution de la concentration en acides carboxyliques en fonction du nombre de cycles pour le PETR et le PETV  
Les écarts-types n'excèdent pas 5 eq/10<sup>6</sup> g.

Nous mesurons une augmentation régulière de la quantité de fins de chaînes acides carboxyliques au cours des cycles d'extrusion, qui se révèle être plus importante dans le cas du PETR. Ce matériau est donc plus sensible en température que le PETV, probablement parce qu'il contient davantage d'irrégularités de structure susceptibles d'accélérer le processus de dégradation, mais également parce que la géométrie des paillettes et des granulés est très différente. Notons que le PETR a subi un cycle de transformation de plus que le PETV. Ainsi, si chaque valeur des courbes est considérée, nous constatons que la concentration en acides carboxyliques dans le cas du PETV pour un cycle d'extrusion donné est équivalente à la concentration en acides carboxyliques présente dans le PETR ayant subi une transformation en moins. La quantité de contaminants présente dans le matériau recyclé aurait donc peu d'influence sur sa dégradation, en tous cas dans ces proportions.

Il est fort probable que les bouts de chaînes acides carboxyliques soient issus de la dégradation thermique puisque l'hydrolyse a fortement été limitée par séchage. Cela pourra être vérifié par le dosage des fins de chaînes alcools et vinylesters, autres produits de dégradation. Leur quantification pourrait nous éclairer sur l'origine des groupements acides carboxyliques, c'est-à-dire sur le mécanisme majoritaire permettant leur formation. Ainsi, nous pouvons avancer que la sensibilité du PET recyclé face à la dégradation thermique est proche de celle du PET vierge dans les premières extrusions mais tend à être de plus en plus importante avec le nombre de cycles, probablement parce qu'à un certain niveau de dégradation, l'oxydation du matériau peut entraîner la formation d'acides.

Il n'est pour le moment pas possible de déterminer le type d'évolution de la concentration en acides carboxyliques en fonction de la dégradation après 6 cycles d'extrusion, mais nous pouvons tout de même supposer que l'évolution sera constante, avant de se stabiliser pour de fortes dégradations, à condition que la dégradation thermo-oxydative soit minimisée. Etant donné la géométrie de l'extrudeuse et les résultats précédemment commentés, nous pouvons avancer que l'évolution de la concentration en acides se stabilisera, sachant que la scission de chaîne est le processus de dégradation majoritaire. Nous retrouvons dans la littérature [96] une évolution de concentration [COOH] de ce type :

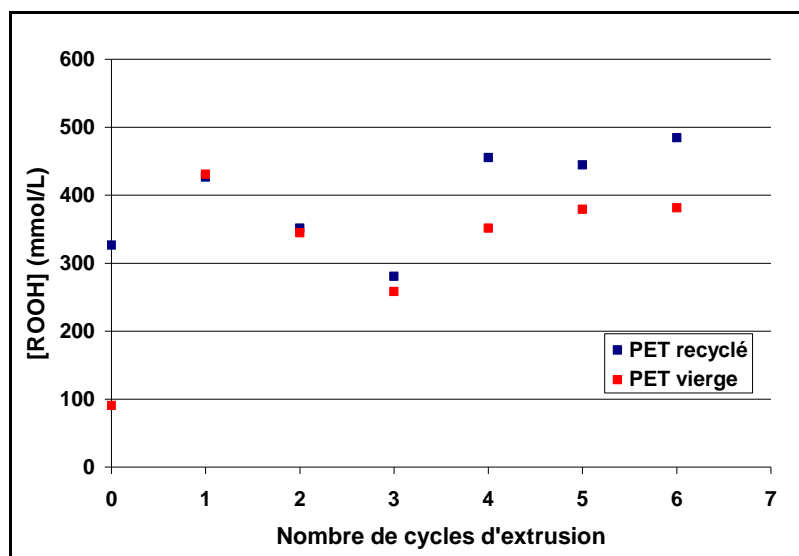


**Figure 63 :** Evolution de la concentration en acide carboxylique en fonction du nombre de cycle d'injection du PET recyclé  
D'après S.D. MANCINI [96]

L'augmentation de la concentration en acides carboxyliques peut également être due aux différentes étapes de la transformation à savoir le séchage, l'extrusion mais également le broyage. Entre chaque mise en œuvre, le matériau – qui se présente sous la forme de feuillets – est broyé à une largeur de 6 mm. Cette forte sollicitation mécanique peut engendrer des dégradations qui sont difficilement mesurables. C'est pour cela que tous les dosages de fins de chaînes sont effectués après l'étape de broyage, en considérant que s'il y a dégradation pendant la granulation elle est identique d'un matériau à l'autre. Ainsi, elle n'entre pas en considération dans l'interprétation de nos résultats.

### 1.5- Dosage des hydroperoxydes

Parmi les nombreuses méthodes de dosage des hydroperoxydes existantes, nous avons choisi le dosage iodométrique. Cette méthode assez simple à mettre en place est décrite pour le PET par G. BOTELHO *et al.* [54]. Les valeurs de concentration obtenues ont été ramenées à la quantité de phase amorphe puisque nous ne dosons que les hydroperoxydes contenus dans la phase amorphe. Les résultats obtenus sont reportés sur le graphe suivant :



**Figure 64 :** Evolution de la concentration en hydroperoxydes en fonction du nombre de cycles d'extrusion  
Ecart-type de 70 mmol/L

La figure 64 présente une évolution de la concentration en hydroperoxydes identique entre le PET recyclé et le PET vierge en fonction du nombre de cycles d'extrusion. La concentration en hydroperoxydes n'évolue pas de façon logique puisque les résultats semblent se concentrer autour d'une unique valeur proche de 400 mmol/L, ce qui est loin de l'état critique de dégradation oxydative si l'on considère que le seuil correspondant à une dégradation irréversible par oxydation est de l'ordre de 1000 mmol/L dans le cas du PET [141]. En fait, les hydroperoxydes présents dans le matériau se décomposent en température au cours de la mise en œuvre. La dégradation oxydative contribue à leur formation seulement dans les zones oxygénées de l'extrudeuse. Prenons le schéma d'une extrudeuse (cf. figure 34, chapitre II) :

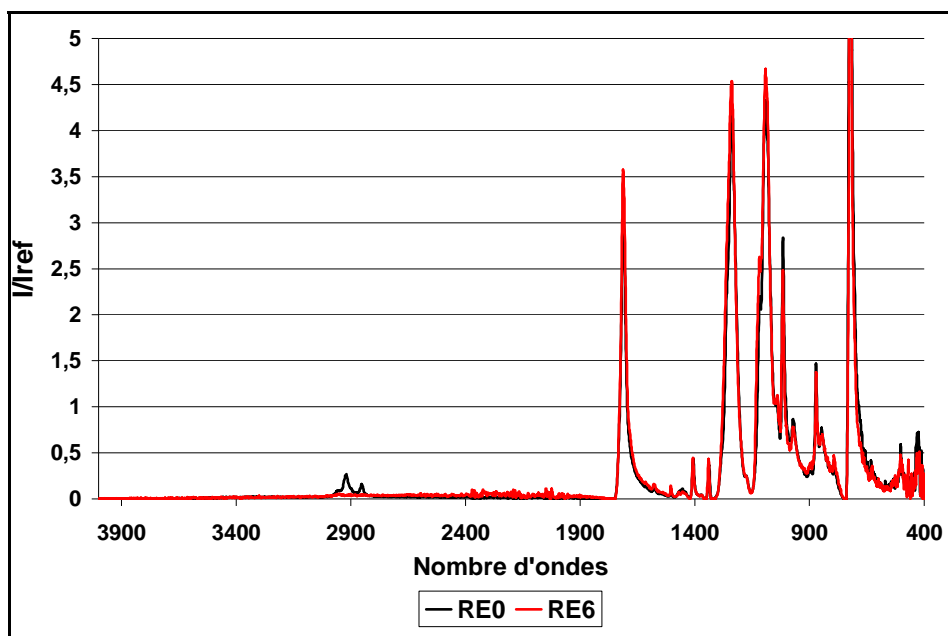
- ♣ Dans la zone d'alimentation et de fusion  $Z_0-Z_1$ , le polymère est exposé à l'oxygène : les hydroperoxydes se forment et se décomposent aussitôt sous l'effet de la température et contribuent à la scission de chaînes ;
- ♣ Dans la zone de pressurisation  $Z_1-Z_2$ , la concentration en oxygène est faible. Il n'y a pas formation d'hydroperoxydes par oxydation mais seulement décomposition ;
- ♣ En sortie de filière – au-delà de  $Z_L$  – le polymère est brutalement refroidi en présence d'oxygène. Les hydroperoxydes se forment exclusivement à la surface du matériau.

Les hydroperoxydes dosés sont donc issus du refroidissement du matériau et non de son état de dégradation oxydative globale. La détermination de la concentration en hydroperoxydes ne semble donc pas constituer, à cette étape de la caractérisation, un élément permettant d'accéder à l'état de dégradation du PET puisque nous mesurons une hétérogénéité de concentration.

En effet, ce dosage chimique doit probablement correspondre en partie à celui des hydroperoxydes POOH et peroxydes POOP qui se forment de façon hétérogène de la surface au cœur du matériau. Par analyse DSC, nous aurions pu observer une hétérogénéité de concentration en hydroperoxydes si nous avions effectué des analyses au cœur et à la surface du matériau. Il serait par conséquent intéressant d'effectuer une analyse de l'oxydation dans l'épaisseur afin de déterminer s'il existe un gradient d'oxydation entre le cœur et la surface du matériau. Cela n'a pas pu être fait dans le cadre de cette étude.

### 1.6- Analyses infrarouge

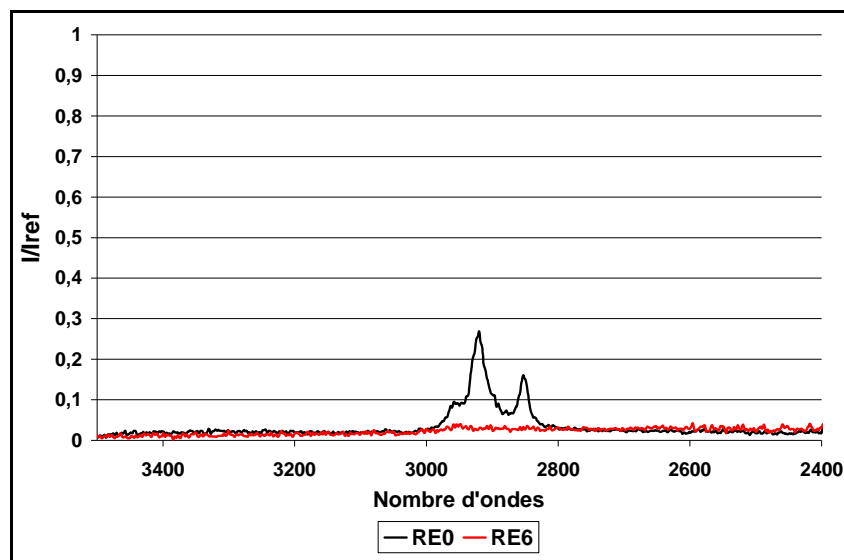
Nous avons déterminé à partir de la littérature les éléments du spectre IR qui pourraient évoluer en cours de la dégradation du PET, notamment les pics caractéristiques de la formation de fins de chaînes acides carboxyliques et hydroxyles. Le pic de référence a été pris à  $1409\text{ cm}^{-1}$  (pic caractéristique du cycle aromatique présent dans la chaîne de PET, qui n'évolue pas au cours de la dégradation) comme le préconise la littérature [76]. Il nous a permis de comparer les spectres dont l'intensité est fortement dépendante de l'épaisseur analysée de l'échantillon en mode réflexion.



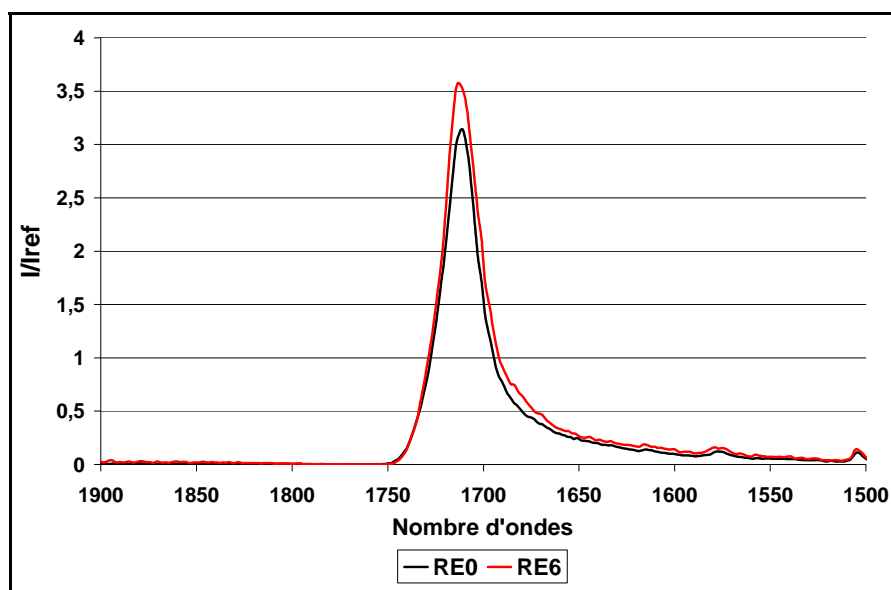
**Figure 65 :** Comparaison des spectres infrarouge du PETR à l'état initial (PETR0) et après une sixième extrusion (PETR6)  
Tracé de  $I/I_{\text{référence}}$  en fonction du nombre d'ondes

La comparaison des pics a donc été possible en rapportant leur intensité par rapport à un pic de référence. Bien que la méthode choisie ne soit pas vraiment une méthode quantitative, elle est suffisante à la comparaison des PET en fonction des cycles d'extrusion.

Les figures 66 à 69 montrent qu'il existe une évolution de la réponse du matériau, témoignant d'une modification structurale au cours de la transformation en extrudeuse. Nous avons relevé les pics qui ont évolué ainsi que l'interprétation donnée par la littérature :



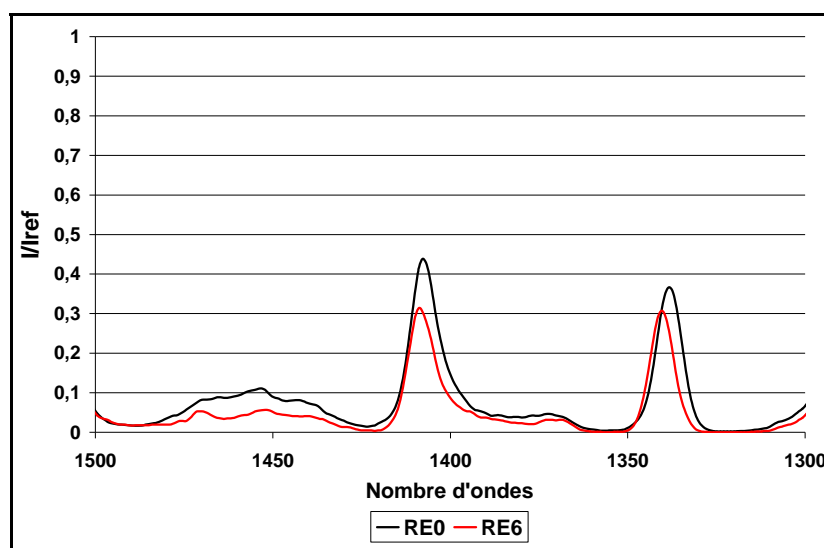
**Figure 66 :** Zoom de la figure 65 entre 2400 et 3400  $\text{cm}^{-1}$



**Figure 67 :** Zoom de la figure 65 entre 1500 et 1900  $\text{cm}^{-1}$

♣ **2918-2850  $\text{cm}^{-1}$**  (cf. figure 66) : diminution de l'intensité de ces pics liés à la présence de groupements  $\text{CH}_2$  dans la chaîne polymère. La scission de chaînes provoque la diminution de la concentration de ces groupements dans le matériau ;

♣ **1713  $\text{cm}^{-1}$**  (cf. figure 67) : augmentation de l'intensité de ce pic lié aux groupements carbonyles. La dégradation du matériau par scission de chaîne contribue à l'évolution de ce pic. Il est également probable que les interactions entre groupements alcools (formés par oxydation de la chaîne) et groupements esters participent, par la formation de groupements cétoesters avec un équilibre entre les formes céto et énol à l'évolution de ce pic. Mais la perte de masse semble être prédominante. Nous n'observons pas non plus l'influence de la formation d'acides carboxyliques (dont le pic caractéristique de la liaison  $\text{C}=\text{O}$ , proche de  $1720 \text{ cm}^{-1}$ , est « noyé » dans celui-ci). Il est probable que toutes ces interactions/créations de fonctions carbonyles par dégradation ralentissent la chute d'intensité de ce pic.

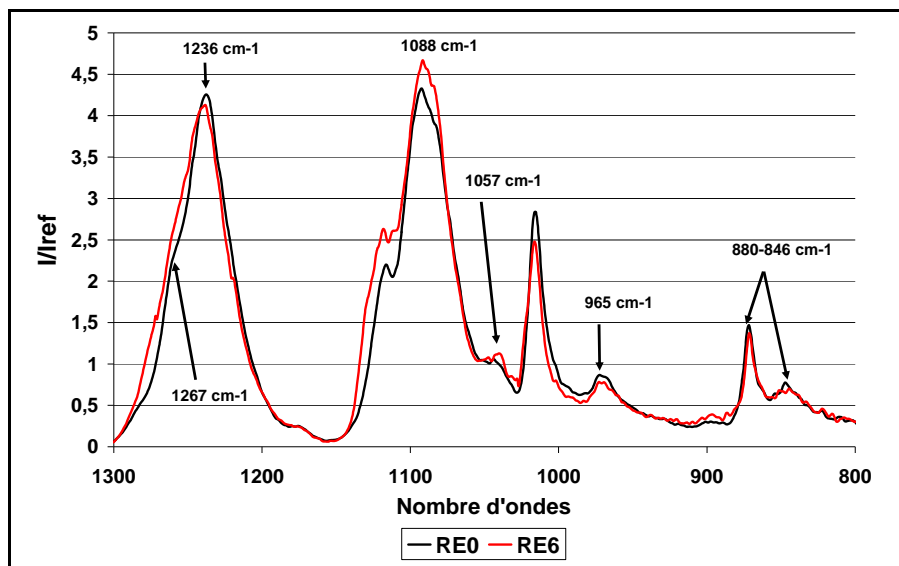


**Figure 68 :** Zoom de la figure 65 entre 1300 et 1500  $\text{cm}^{-1}$

♣ **1465  $\text{cm}^{-1}$**  (cf. figure 68) : baisse d'intensité du pic caractéristique des groupements  $\text{CH}_2$  issus du groupement éthylène glycol. Cela confirme la diminution des pics situés à 2918-2850  $\text{cm}^{-1}$  et la scission de chaîne ;

♣ **1340  $\text{cm}^{-1}$**  (cf. figure 68) : diminution de ce pic lié à la conformation *trans* du groupement éthylène glycol. Le PET recyclé initial étant bi étiré, l'orientation de ses chaînes est plus importante que celle des films que nous produisons. C'est pour cela que la conformation *trans* est prédominante pour le matériau initial. Le procédé de mise en œuvre du PETRE0 est différent de celui des PETR extrudés dans le cadre de cette étude. Il en est de même pour le PETVE0. C'est

pour cela que les pics caractéristiques de la cristallinité du PET dégradés ne sont pas comparés aux polymères initiaux ;



**Figure 69 :** Zoom de la figure 66 entre 800 et 1300  $\text{cm}^{-1}$

- ♣ **1267  $\text{cm}^{-1}$**  (cf. figure 69) : légère augmentation de l'intensité du pic lié aux groupements acides carboxyliques. Un autre pic, situé à  $1680 \text{ cm}^{-1}$ , aurait pu confirmer la présence d'acides carboxyliques. Mais celui-ci ne se distingue pas du pic situé à  $1713 \text{ cm}^{-1}$  ;
- ♣ **1236  $\text{cm}^{-1}$**  (cf. figure 69) : diminution de ce pic associé à une élévation couplée faisant intervenir la liaison C-O des fonctions esters : C-CO-O. Cela confirme la diminution du nombre de groupements esters dans le matériau au fil des cycles d'extrusion ;
- ♣ **1088 et 1057  $\text{cm}^{-1}$**  (cf. figure 69) : augmentation de l'intensité de ces pics liés à la liaison C-O des fonctions alcools ;
- ♣ **965  $\text{cm}^{-1}$**  (cf. figure 69) : légère diminution du pic lié au groupement éthylène glycol O-CH<sub>2</sub>. Il y a moins de liaisons de ce genre dans le matériau, donc scission de chaînes ;
- ♣ **880-846  $\text{cm}^{-1}$**  (cf. figure 69) : faible diminution des pics liés aux groupements C-H de deux hydrogènes adjacents sur un noyau aromatique et liés à un hydrogène isolé sur le noyau. Cela implique la présence à la fois de noyaux téréphtaliques et isophtaliques. Ce pic révèle ainsi la modification de la substitution du noyau téréphtalique à cause de la présence de



groupements OH (phénols). L'oxydation de la chaîne carbonée est confirmée par analyse infrarouge, mais les évolutions restent tout de même faibles.

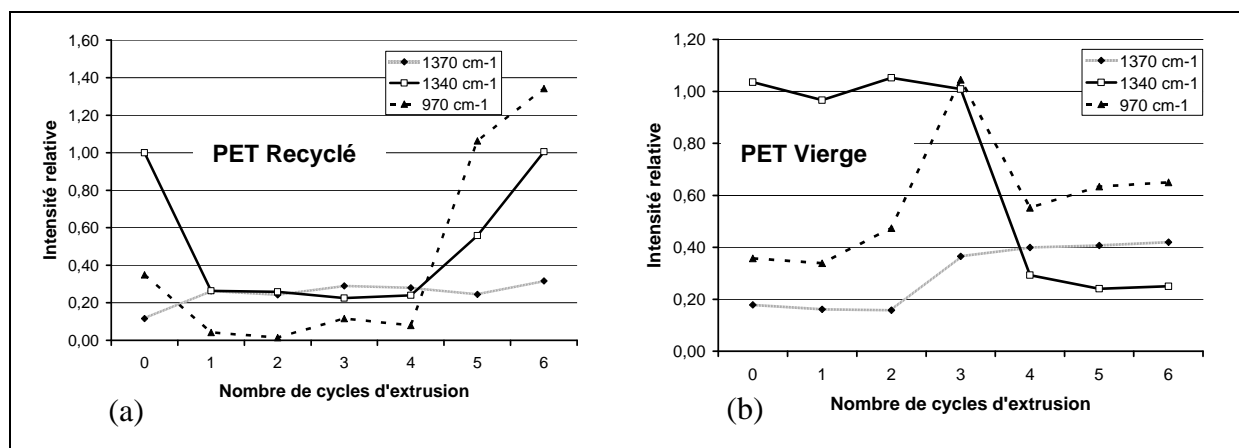
L'analyse infrarouge confirme la formation de fins de chaînes (acides carboxyliques et alcools) et donc de la scission de chaîne. Il semble également que l'oxydation joue un rôle important dans la dégradation du matériau puisque la présence de fonctions phénols par exemple a été identifiée. Sachant que seuls les premiers  $\mu\text{m}$  de surface de l'échantillon sont analysés par cette méthode, nous pouvons confirmer l'oxydation de surface de nos échantillons au cours du refroidissement à l'air ambiant.

Nous aurions voulu tracer l'évolution de l'intensité d'un pic très caractéristique de l'état de dégradation du matériau à savoir celui concernant l'évolution de la quantité de fonctions esters (à  $1713\text{ cm}^{-1}$ ). Malheureusement, nous avons observé sur nos spectres infrarouges la présence d'un phénomène de réflexion diffuse sur de nombreuses bandes, qui ne nous a pas permis même après correction d'obtenir un tracé représentatif de ce que nous observons réellement sur les spectres, et de comparer les échantillons de façon absolue. Ce que nous remarquons, en comparant les spectres, c'est une diminution avec le nombre de cycles d'extrusion des pics liés à la présence de liaisons  $\text{CH}_2$  et esters, évolution du spectre infrarouge caractéristique d'une dégradation par coupure de chaînes, pour les matériaux recyclés et vierges.

Concernant la cristallinité du matériau et son évolution avec le nombre d'extrusions, il a été possible d'observer, par ces mêmes analyses, l'évolution de conformation des chaînes dans les différentes zones du matériau. Nous avons choisi d'étudier l'évolution de trois pics très caractéristiques de l'évolution des conformations *gauche* et *trans* dans le matériau :

- ♣  **$1370\text{ cm}^{-1}$**  : Conformation *gauche* du groupement éthylénique (chaîne relaxée) ;
- ♣  **$1340\text{ cm}^{-1}$**  : Conformation *trans* du groupement éthylénique (chaîne tendue) ;
- ♣  **$970\text{ cm}^{-1}$**  : Conformation *trans* du groupement éthylène glycol.

L'évolution de l'intensité de ces pics est représentée par les figures 70a et 70b suivantes.



**Figure 70 :** Evolution de l'intensité des principaux pics représentant les conformations du PET pour les échantillons (a) recyclés et (b) vierges en fonction du nombre de cycles d'extrusion

L'écart-type de mesure est de  $0,16 \text{ cm}^{-1}$  (déterminée sur trois échantillons)

$$I_{\text{relative}} = I/I_{\text{référence}}$$

**Remarque :** bien que cette technique ne soit pas quantitative a priori, nous avons considéré que rapporter les intensités des pics obtenus au pic de référence permettait de se faire une idée de l'évolution structurale des polymères au cours de leur dégradation. Ainsi, il faut étudier ces courbes qualitativement et non pas quantitativement.

Nous constatons une différence importante entre le PET recyclé de départ et ceux que nous avons extrudé : puisque le mode de mise en œuvre est différent, la cristallinité est elle-même différente. Sachant que le PET recyclé issu de bouteilles usagées est obtenu par bi-étirage, la perte d'orientation des chaînes de polymère après extrusion est caractérisée par une diminution de l'intensité des pics liés à la conformation *trans* du groupement éthylénique et une augmentation de ceux liés à la conformation *gauche* de ces mêmes groupements. Il est donc plus intéressant de comparer la cristallinité des extrudats entre eux (puisque leur mise en œuvre est identique). Les différences entre cycles d'extrusion sont faibles, puisque le mode d'extrusion est le même et que la structure cristalline évolue peu entre les cycles, excepté pour les deux dernières extrusions où le taux de phase cristalline augmente, liée à une forte dégradation par scission de chaînes de ces matériaux. Il est étonnant de ne pas observer d'évolution progressive des pics liés à la cristallinité du matériau entre la 1<sup>ère</sup> et la 6<sup>ème</sup> extrusion. Nous devons donc prendre en considération l'influence du branchement des chaînes, même en faible quantité, sur la cristallinité du matériau. La perte de mobilité d'une partie des chaînes par réticulation engendre une difficulté de réarrangement moléculaire au cours du refroidissement des chaînes.

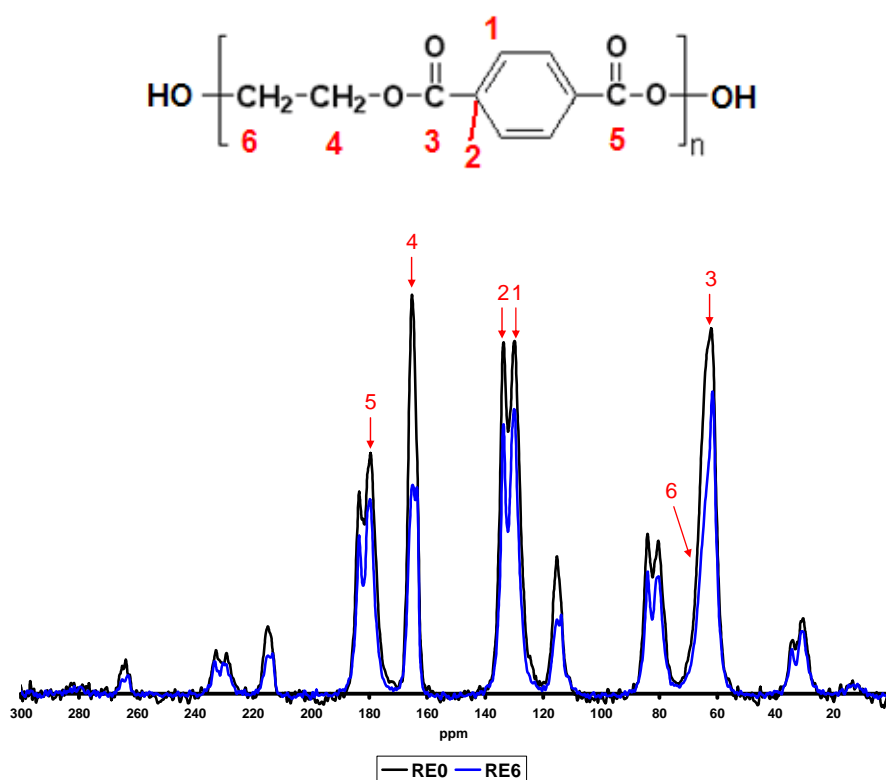
Si l'on compare l'intensité des pics entre les cycles des PET recyclé et vierge, nous pouvons observer une plus grande intensité du pic situé à  $1340 \text{ cm}^{-1}$  et caractéristique de la

conformation *trans* du groupement éthylénique de la chaîne polymère. Il semblerait que la structure cristalline du PET vierge soit plus ‘parfaite’, que celle du PET recyclé. Elle doit contenir beaucoup moins de défauts de structures étant donné l’intensité de ce pic conformationnel. Mais l’intensité de ce pic diminue à partir de la 4<sup>ème</sup> extrusion pour se stabiliser jusqu’à la 6<sup>ème</sup> extrusion. Cela doit être la conséquence de la scission de chaîne qui va favoriser la formation de cristaux plus petits, équivalents à ceux qui se forment dans le PET recyclé après 1 ou 2 cycles d’extrusion. L’intérêt d’une telle comparaison, est de comprendre l’influence de la dégradation par coupures de chaînes ou branchements sur la structure/cohésion cristalline des PET, et d’en déterminer par la suite l’impact sur les propriétés macroscopiques du matériau.

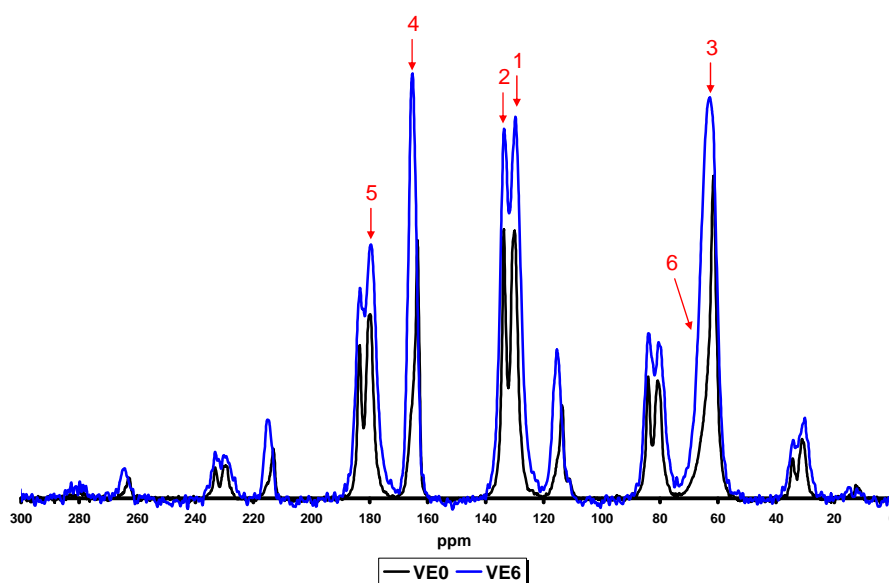
### 1.7- Analyse RMN

Nous avons choisi d’effectuer des analyses <sup>13</sup>C RMN du solide sur un certain nombre d’échantillons afin de déterminer si cette méthode permet ou non une identification des modifications structurales du matériau. Nous avons ainsi comparé les échantillons les plus caractéristiques à savoir les PETRE0, PETRE6, PETVE0 et PETVE6.

Les spectres obtenus par cette méthode sont présentés par les figures 71 et 72.



**Figure 71 :** Spectres <sup>13</sup>C RMN des PETRE0 et PETRE6



**Figure 72 :** Spectres  $^{13}\text{C}$  RMN des PETVE0 et PETVE6

Nous constatons qu'il n'y a pas de différences notables entre les échantillons sauf pour les pics 6 et 4. Etant donné la technique utilisée, seul le déplacement ou l'évolution de la forme des pics (élargissement par exemple) sont caractéristiques d'une modification structurale, non pas leur intensité. Ainsi, pour les pics 4 et 6, le décalage observé est caractéristique d'une évolution des carbones constitutifs des groupements éthyléniques de la chaîne moléculaire. Cela confirme la dégradation du matériau par scission de chaînes ainsi que les résultats obtenus en analyse infrarouge.

### 1.7- Conclusion

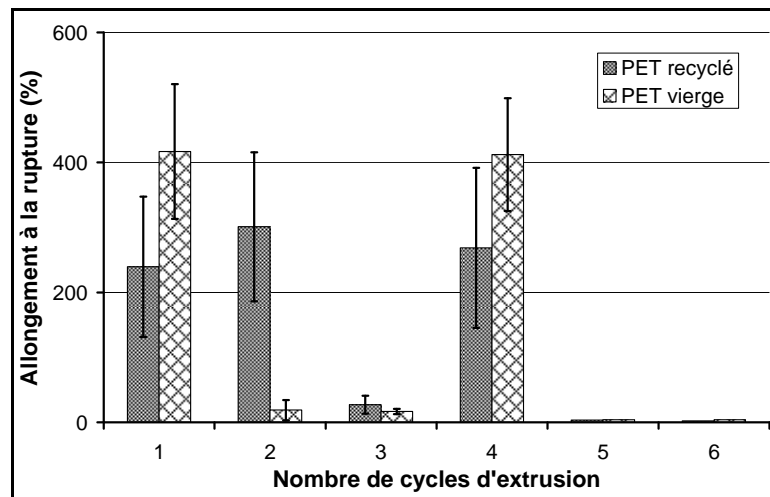
Dans cette partie, nous avons observé une grande différence de comportement des PET recyclé et vierge face à la dégradation au cours des mises en œuvre successives. Il est clair que le PET recyclé est beaucoup plus sensible aux dégradations oxydative et thermique que le PET vierge. Nous avons également démontré en partie la présence de ponts intermoléculaires issus de l'oxydation dans le cas du PET recyclé et à partir de la 4<sup>ème</sup> extrusion. Il est néanmoins clair que la scission de chaînes l'emporte très largement sur la réticulation au cours de l'extrusion. Nous supposons également que le refroidissement en présence d'air est également la cause du gradient d'oxydation dans l'épaisseur des films. Ainsi, la surface du matériau est plus oxydée que le cœur, et de façon beaucoup plus marquée dans le cas du PET recyclé étant donné sa plus faible résistance à l'oxydation.

La partie suivante nous permettra de déterminer l'impact de ces différences de sensibilité face à la dégradation sur le comportement mécanique macroscopique des PET recyclé et vierge.

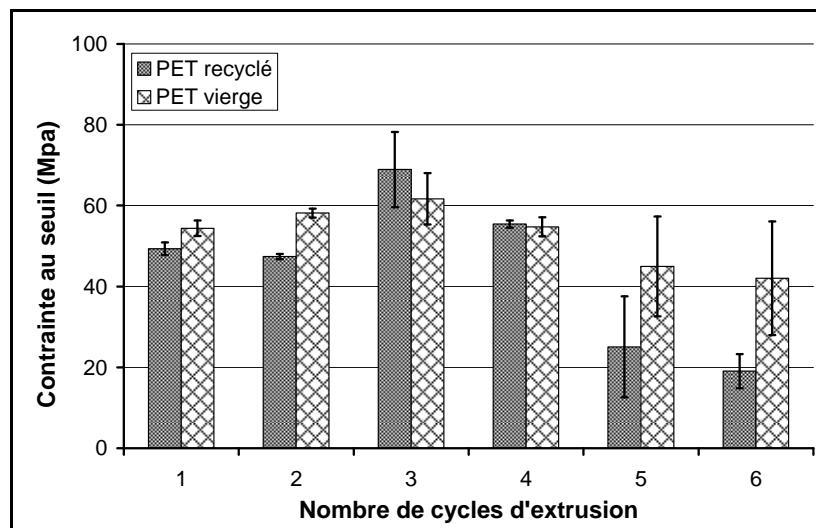
## 2- Evolution des propriétés macroscopiques

### 2.1- Propriétés mécaniques en traction

Pour chaque matériau (recyclé et vierge) et chaque cycle d'extrusion, six échantillons ont été nécessaires à la détermination du module d'Young d'une part, et des propriétés à la rupture d'autre part. Rappelons que ces essais sont menés sur des éprouvettes lanières extraites de bandes de faible épaisseur et découpées au massicot. Les résultats sont exposés dans les graphes ci-après :



**Figure 73 :** Evolution de l'allongement à la rupture déterminé par traction uniaxiale en fonction du nombre de cycles d'extrusion pour les PET recyclé et vierge

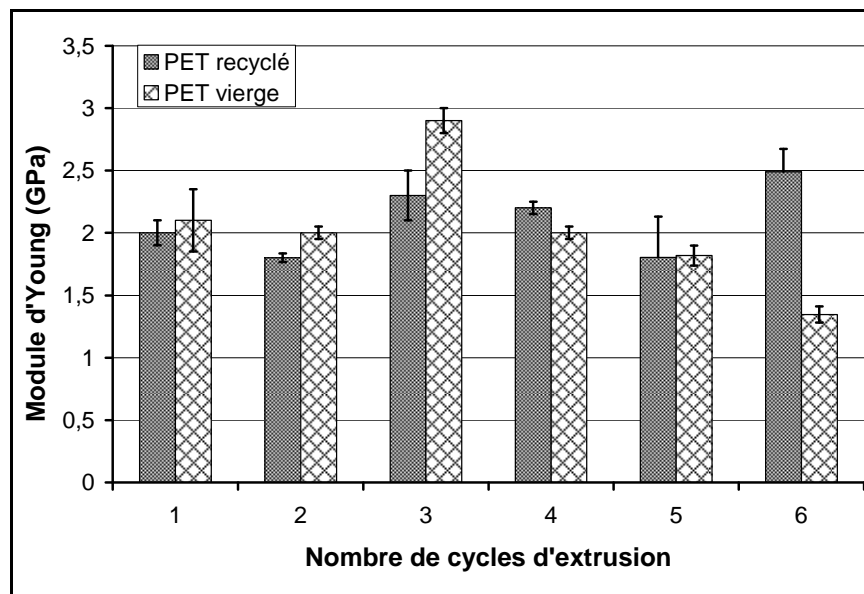


**Figure 74 :** Evolution de la contrainte seuil déterminée par traction uniaxiale en fonction du nombre de cycles d'extrusion pour les PET recyclé et vierge

La striction et la rupture des bandes de PETV ont eu lieu au centre des éprouvettes. Dans le cas du PETR, la striction a lieu au centre de l'échantillon mais la rupture peut avoir lieu au niveau du mors statique. En éliminant ces cas non valides, ces essais conduisent à une grande variabilité des résultats comme en témoigne l'écart type sur l'allongement à rupture. (cf. figure 73). Aussi le caractère aléatoire de ces résultats inhérents au phénomène de localisation d'une part, et au choix de la géométrie d'éprouvette pour étudier le comportement à la rupture d'autre part, rend délicate l'analyse de l'évolution de paramètres à la rupture en fonction du nombre de cycles d'extrusion.

Par ailleurs, l'apparition de la striction semble être un phénomène plus reproductible que la rupture et on peut observer tout d'abord une légère progression du seuil d'écoulement jusqu'au 3<sup>ème</sup> cycle puis une chute progressive en fonction du nombre de cycles. Ce seuil dont on a vu qu'il témoigne d'une contrainte d'activation nécessaire au réarrangement moléculaire, peut être corrélé à l'évolution de la cristallinité mesurée pour ces matériaux (cf. figure 57).

Compte tenu de la plus ou moins grande localisation des déformations engendrées par la striction, la caractérisation de la rupture de nos matériaux doit passer par d'autres techniques d'analyses que celles macroscopiques décrites ici : en effet, les phénomènes observés rendent caduque l'analyse par des essais normalisés qui s'appuie sur l'hypothèse d'un comportement macrohomogène.



**Figure 75 :** Evolution du module d'Young déterminé par traction uniaxiale en fonction du nombre de cycles d'extrusion pour les PET recyclé et vierge

Considérant la précision de ce type de test, l'évolution du module d'Young avec le nombre de cycles d'extrusion (cf. figure 75) n'est pas une information intéressante en ce qui

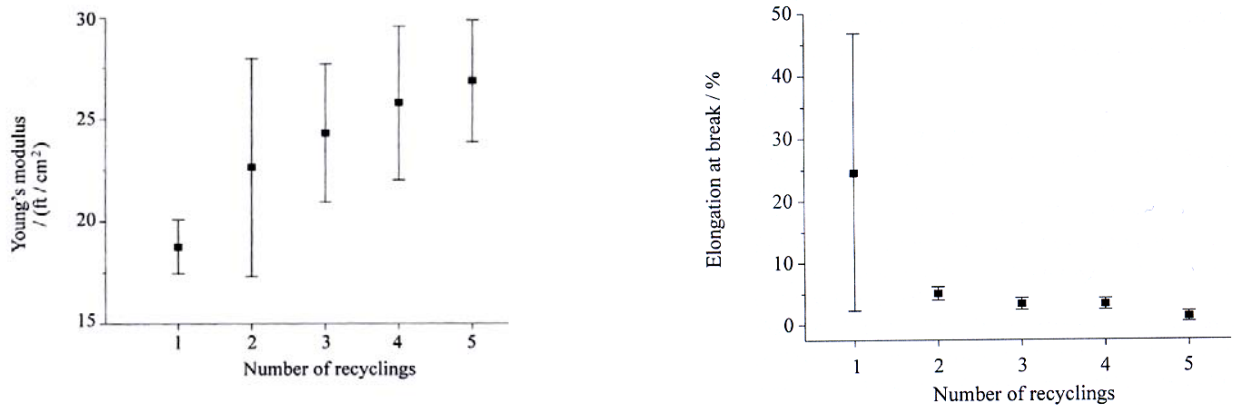
concerne notre étude. En effet, lorsque le polymère se dégrade – notamment par scission de chaînes – il cristallise plus vite puisque la mobilité des chaînes (plus courtes) augmente. Etant donné les faibles évolutions de cristallinité que nous avons observées au bout de six extrusions pour les PET recyclé et vierge, nous pouvons en déduire que le module d'Young évolue peu avec le nombre de cycles d'extrusion, et c'est ce que l'on observe en pratique : nous pouvons nous attendre à une faible variation du module. Or, les variations observées sont loin d'être faibles (entre 1,5 et 3 GPa) L'impact de la dégradation sur le module est très important : une augmentation du module entre les 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> extrusions peut être due à la formation d'une faible quantité de branchements qui vont compenser l'effet de la scission de chaînes. Entre la 4<sup>ème</sup> et la 6<sup>ème</sup> extrusion, la forte scission de chaînes générée par l'extrusion plastifie le matériau, le rend moins résistant à la sollicitation mécanique

Les résultats présentés par les figures 73 et 74 caractérisent l'évolution de la dégradation au cours des cycles d'extrusion des PET recyclé et vierge :

- concernant l'allongement à la rupture, le matériau se fragilise de façon notable avec le nombre de cycles de mise en œuvre excepté pour la 4<sup>ème</sup> extrusion où l'allongement est plus important. La réticulation des matériaux au cours de cette extrusion a provoqué une baisse de leur cristallinité et donc une plus grande flexibilité des chaînes entraînant un allongement à la rupture plus importante. Les points de réticulation doivent être en quantité suffisamment importante pour limiter la cristallisation du matériau et suffisamment faible pour permettre le désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires entraînant une augmentation de l'allongement à la rupture ;

- La contrainte au seuil diminue à partir de la 5<sup>ème</sup> extrusion. Pour les deux dernières extrusions des PET recyclé et vierge, la forte cristallinité provoquée par scission de chaînes fragilise fortement ces matériaux. La capacité d'enchevêtrement des chaînes étant fortement diminuée (la masse moléculaire moyenne en poids de ces matériaux est très faible), la rupture de ces matériaux est très rapide.

Ces observations sont cohérentes avec les études que l'on retrouve dans la littérature. S.D. MANCINI *et al* [96] ont observé le même type d'évolution des propriétés mécaniques sur des échantillons injectés (cf. figure 76).

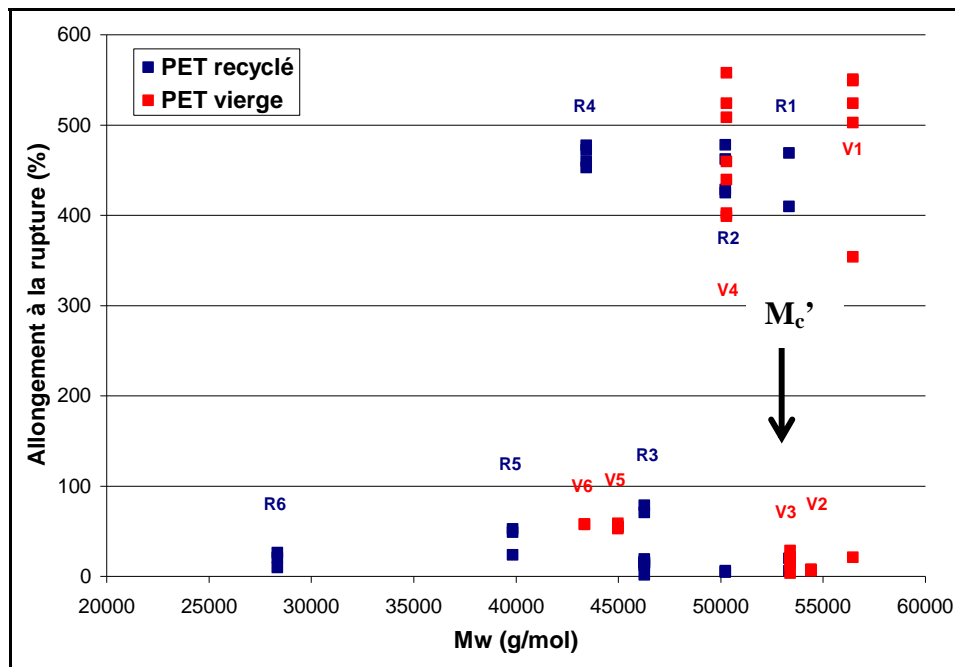


**Figure 76 :** Evolution du module d'Young et de l'allongement à la rupture en fonction du nombre de cycles d'injection du PET recyclé  
D'après S.D. MANCINI [96]

D'autres études concluent à une influence de la dégradation sur le module et l'allongement à la rupture des matériaux recyclés, sans présenter pour autant les écarts-types de mesure susceptibles de contredire leurs observations. Globalement, il existe peu d'études sur l'évolution des performances mécaniques du PET recyclé avec la dégradation. Mais l'évolution globale des propriétés mécaniques des PET recyclé et vierge avec le nombre de cycles d'extrusion comme nous l'avons décrite nous permet d'observer l'effet de la dégradation sur les propriétés macroscopiques de nos matériaux.

Il est possible d'interpréter les résultats précédents d'une façon tout à fait différente : tracer la moyenne des allongements à rupture en fonction de la masse molaire moyenne en poids du matériau pour chaque échantillon. Ce graphique est présenté par la figure 77.





**Figure 77 :** Nuage de points de l'allongement à la rupture en fonction de la masse molaire moyenne en poids pour les PET recyclé et vierge

Cette représentation de l'allongement de la rupture permet de détecter la fragilisation du matériau : nous traçons le caractère fragile du matériau (sa déformation) en fonction d'une donnée caractéristique de son vieillissement ( $M_w$  déterminée par rhéologie à l'état fondu).  $M_c'$  représente la masse molaire critique en dessous de laquelle le matériau est trop endommagé pour être utilisé dans l'application voulue. Voici comment nous pouvons décrire ce paramètre :

- au dessus de cette valeur, les chaînes enchevêtrées du matériau permettent d'atteindre de grandes déformations : le matériau a un comportement ductile

- au dessous, les chaînes sont courtes, les enchevêtrements sont moins actifs, il y a moins de cohésion dans le matériau qui va rompre plus rapidement : comportement fragile

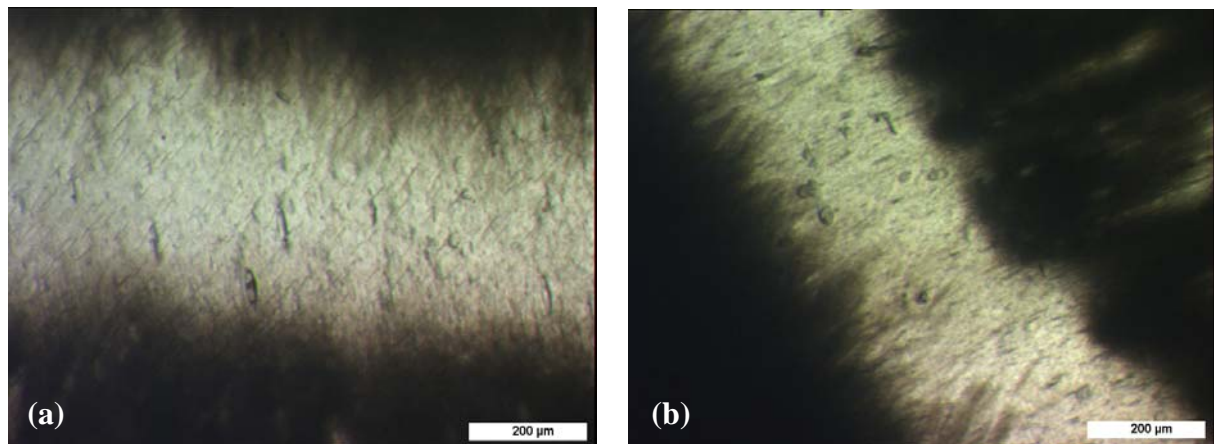
Pour expliquer cela d'une autre façon : les chaînes longues participent à la fois à la phase cristalline et à la phase amorphe, ce qui crée des liens entre les lamelles cristallines. Le module de la phase amorphe étant inférieur à celui de la phase cristalline, lorsqu'on applique une sollicitation, elle se déforme en premier et les lamelles se séparent.

- Lorsque  $M > M_c'$ , le matériau a un certain nombre de longues chaînes permettant de générer des liens entre les lamelles cristallines, les contraintes de la phase amorphe sont transmises et lorsque la contrainte critique de cisaillement des cristaux est dépassée, les plans cristallins glissent, ce qui permet d'atteindre de grandes déformations ;

- Lorsque  $M < M_c'$ , le matériau ne possède pas assez de liens entre ses lamelles cristallines pour transmettre les efforts à la phase cristalline. La cavitation va alors s'amorcer et se propager dans la phase amorphe jusqu'à la rupture.

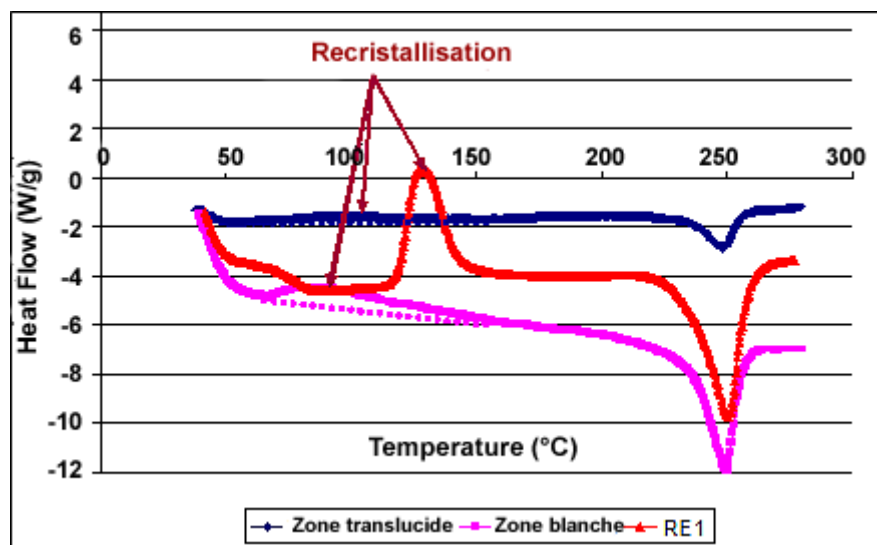
Dans le cas du PET,  $M_c'/M_c \approx 5$  [148] (avec  $M_c$  = masse entre points d'enchevêtrement, pour un critère de masse moléculaire moyenne en nombre) : la fragilisation est liée à la destruction du réseau d'enchevêtrement dans la phase amorphe. Lorsque trop de chaînes élastiquement activées sont rompues, des fissures s'amorcent et se propagent facilement dans la phase amorphe, les chaînes ne peuvent plus s'étirer et s'extraire des cristaux. Le matériau a dans ce cas un comportement fragile. Dans le cas de notre matériau,  $M_c'$ -RE  $\approx$   $M_c'$ -VE  $\approx$  53-54 kg/mol lorsque  $M_c'$  est un critère de masse moléculaire moyenne en poids (d'après la figure 77). Nous observons que la masse critique  $M_c'$  diffère peu pour les deux matériaux. Le critère de fragilisation est équivalent pour les deux matériaux et intervient après la première extrusion pour le PET recyclé et après la 2<sup>ème</sup>-3<sup>ème</sup> extrusion pour le PET vierge. A un cycle de mise en œuvre près, les deux matériaux se comportent de la même façon. Le réseau d'enchevêtrement initial est plus faible dans le cas du PET recyclé qui est issu d'un mélange de PET de différentes natures et qui est, en outre, plus dégradé que le PET vierge. Cette fragilisation du matériau peut poser de réels problèmes notamment lors du recyclage par mélange de matériaux recyclés et vierges (fragiles et ductiles).

Nous avons également remarqué dans le cas du PETR que la striction est accompagnée par un endommagement localisé très particulier, se traduisant par la formation de bandes blanches et translucides de façon alternative. Nous avons effectué une observation au microscope optique (cf. figures 78a et 78b) afin de déterminer le mode d'endommagement de ces bandes. Il semble qu'à un taux d'allongement relativement élevé, l'endommagement soit caractérisé par la formation de craquelures (*crazes*) et de bandes de cisaillement, dans la zone translucide. La partie blanche quant à elle doit être la conséquence d'un réarrangement, d'une orientation des chaînes pendant l'essai conduisant à la cristallisation locale du matériau.



**Figure 78 :** Clichés obtenus par microscopie optique de l'endommagement de bandes de PETR extrudés

Les zones alternées ont été analysées par DSC afin de connaître le type d'arrangement de chacune d'entre elles. Les thermogrammes ci-après montrent clairement que ces zones sont cristallines, leur différence pouvant être la cause d'une orientation différente.



**Figure 79 :** Thermogrammes DSC du PET recyclé une fois (RE1) et des zones blanches et translucides du RE1 étiré par traction uniaxiale

Comparé au matériau non étiré, le pic de cristallisation froide est situé autour de la température de transition vitreuse (il est délimité sur la courbe par une ligne pointillée). Ce pic est très large et suggère une cristallisation à différents niveaux. Si l'orientation des chaînes n'aboutit pas à leur cristallisation, elle permet néanmoins une organisation telle que la montée en température puisse conduire à une augmentation de leur vitesse de cristallisation à l'état d'équilibre [149]. Nous pouvons remarquer que le pic de cristallisation froide est plus faible dans

le cas de la zone blanche que dans celui de la zone translucide. Nous pouvons donc supposer que la zone blanche est constituée de chaînes très orientées alors que la phase translucide est constituée de chaînes partiellement orientées. Cela pourrait expliquer pourquoi après un traitement thermique (à 160°C et dans l'azote liquide), la partie blanche ne soit en rien modifiée. Ces deux structures cohabiteraient dans un premier temps, jusqu'à atteindre un certain seuil en déformation à partir duquel la formation de ces structures serait dissociée.

Une étude de la modification de structure après l'essai de traction uniaxiale a été effectuée par spectroscopie infrarouge afin de caractériser la structure de ces zones. Le tableau 18 ci-dessous présente les résultats obtenus :

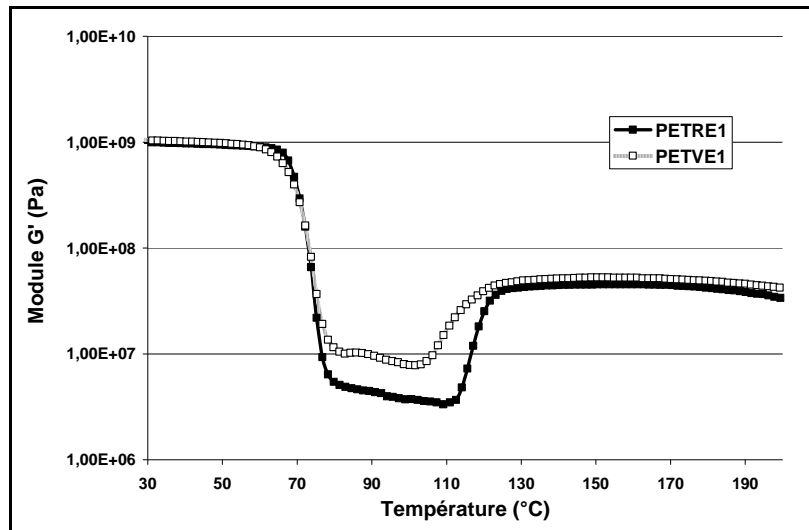
| Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )  | I relative<br>PETRE1 | I relative<br>Zone blanche | I relative<br>Zone transparente |
|--|----------------------|----------------------------|---------------------------------|
| 1370 Conformation <i>gauche</i> du groupement éthylénique (chaîne relaxée) | 0,26                 | 0,13                       | 0,19                            |
| 1340 Conformation <i>trans</i> du groupement éthylénique (chaîne tendue)   | 0,26                 | 0,93                       | 0,76                            |
| 1043 Conformation <i>gauche</i> du groupement éthylène glycol              | 0,29                 | 0,05                       | 0,16                            |
| 970 Conformation <i>trans</i> du groupement éthylène glycol                | 0,04                 | 0,30                       | 0,32                            |
| 898 Caractéristique de la proportion en phase amorphe dans le PET          | 0,07                 | 0,04                       | 0,08                            |
| 845 Conformation <i>trans</i> du groupement éthylène glycol                | 0,07                 | 0,18                       | 0,11                            |

**Tableau 18 :** Intensité relative des pics liés à la structure cristalline des PET recyclé une fois (RE1) et des zones blanches et translucides du RE1 étiré par traction uniaxiale

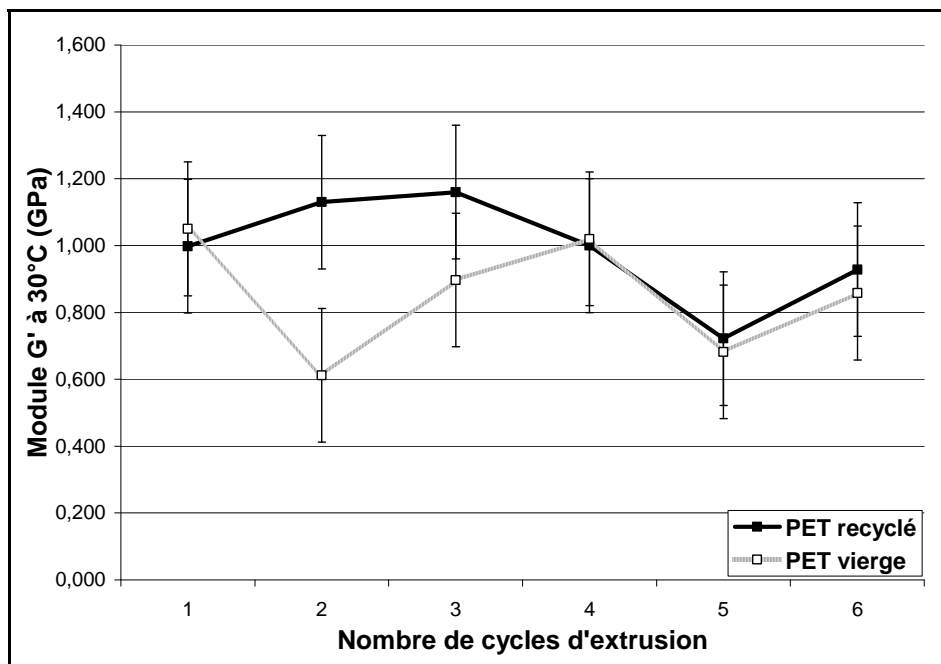
Ces résultats permettent de différencier de façon assez sensible les zones blanches et translucides obtenues. Il semblerait donc que la partie blanche soit constituée de chaînes plus orientées que la partie translucide comme cela a été constaté en DSC. A défaut d'en identifier l'origine, nous avons ici pu analyser et déterminer précisément la nature de ces zones formées au cours de l'essai de traction.

## 2.2- Analyse mécanique dynamique (DMA)

L'analyse mécanique dynamique nous permet d'observer la plastification du matériau (chute du module  $G'$  liée à la présence de chaînes courtes qui facilitent le désenchevêtrement des chaînes) due à la dégradation. L'évolution des propriétés mécaniques de nos échantillons soumis à une sollicitation dynamique est représentée par les figures 80 et 81.



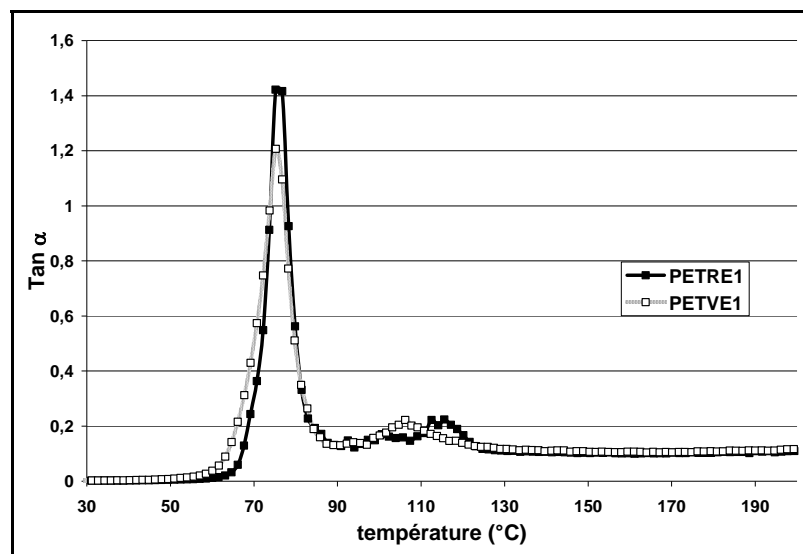
**Figure 80 :** Evolution du module de conservation  $G'$  en fonction de la température pour les PETR et PETV extrudés une fois



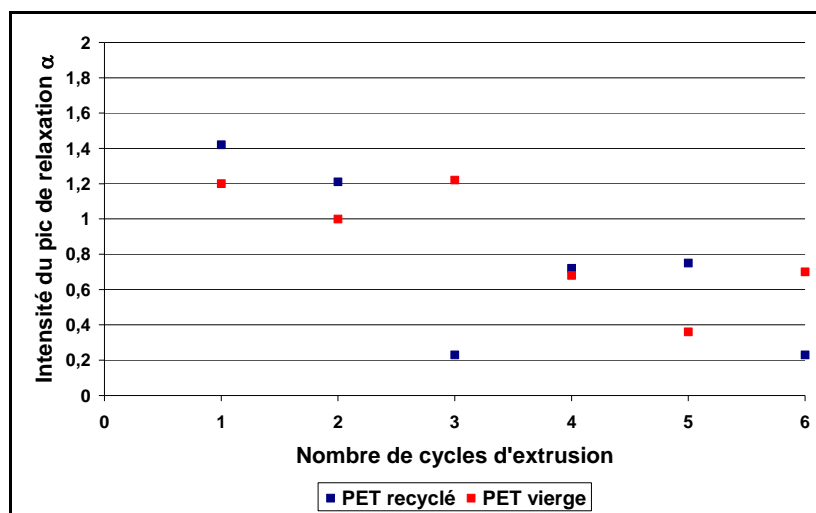
**Figure 81 :** Evolution du module de conservation  $G'$  à 30°C en fonction de la température pour les PETR et PETV au cours des différents cycles d'extrusion. Les écarts-type de mesure n'excèdent pas 0,2 GPa (essais effectués sur 3 échantillons)

Nous avons choisi de présenter les courbes des premières extrusions des PET recyclé et vierge à titre d'exemple afin de décrire l'évolution du module  $G'$  au cours de la montée en température ainsi que les différences de comportement de ces deux matériaux. Ainsi, nous observons une chute importante du module au passage de la transition  $\alpha$  ainsi qu'une augmentation de  $G'$  vers 120°C. Cette augmentation correspond à la cristallisation froide du PET, qui se produit au cours de l'essai. Le réarrangement des chaînes a pour conséquence de rigidifier le matériau, ce qui explique cette augmentation. La température de transition  $\alpha$  est équivalente entre les deux matériaux. Notons que les conditions de sollicitation de l'échantillon doivent rester identiques d'une mesure à l'autre afin de conserver un écart-type de mesure acceptable.

Concernant l'évolution du module  $G'$  à 30°C, il semblerait qu'elle soit semblable à celle de la cristallinité du matériau. Mais considérant l'écart-type de mesure, il est difficile de donner une interprétation de l'évolution de ce module.



**Figure 82 :** Evolution du facteur d'amortissement en fonction de la température pour le PETR et PETV extrudé une fois



**Figure 83 :** Evolution de l'intensité du pic de relaxation  $\alpha$  en fonction du nombre de cycles d'extrusion pour le PETR et PETV. Les écarts-type de mesure n'excèdent pas 0,13 (essais effectués sur 3 échantillons)

Nous avons représenté figure 82 l'évolution de  $\tan \alpha$  dans le cas des PETRE1 et PETVE1. Nous remarquons ainsi que la forme des pics est identique pour les deux matériaux. Le 1<sup>er</sup> pic situé vers 75°C correspond à la relaxation principale  $\alpha$  associée à la transition vitreuse. Le 2<sup>ème</sup> pic de faible intensité qui apparaît autour de 120°C correspond à la cristallisation du matériau au cours de l'essai (comme nous avons pu l'observer sur les courbes de DSC).

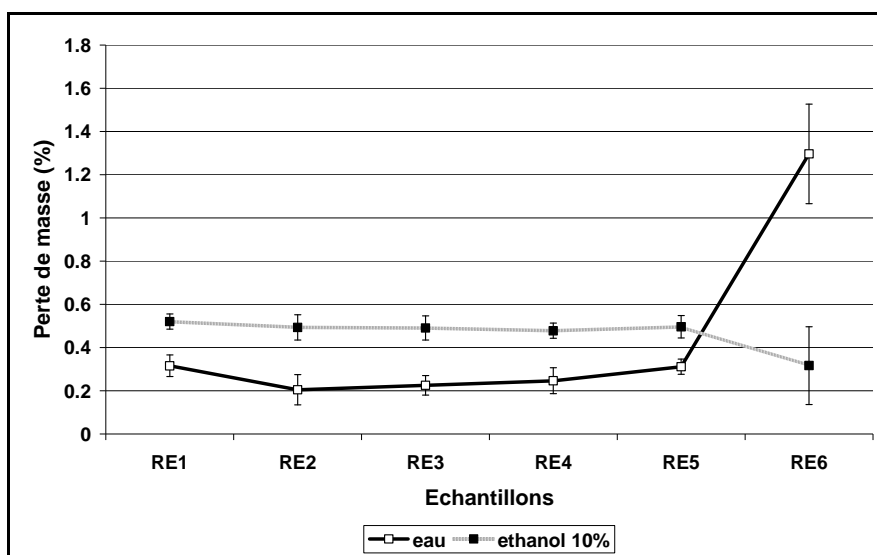
Le pic de transition  $\alpha$  évolue en amplitude et en position d'une extrusion à l'autre. La figure 83 représente l'évolution de l'amplitude de ces pics avec le nombre de cycles d'extrusion pour les PET recyclé et vierge. Nous observons une diminution de l'amplitude des pics avec le nombre d'extrusions pour les deux matériaux. En effet, lorsque la cristallinité augmente, le mouvement des chaînes de la phase amorphe est limité par leur contribution plus forte dans la phase cristalline. Ainsi, la diminution de l'amplitude du pic de transition  $\alpha$  est caractéristique de la diminution de la quantité de phase amorphe et donc de la diminution de mobilité des chaînes, pour ce type de sollicitation mécanique.

Globalement, nous pouvons avancer que la chute de la masse moléculaire moyenne a conduit à la formation d'une quantité de chaînes courtes suffisante pour aboutir à une diminution de la mobilité moléculaire par cristallisation. Nous observons que plus la cristallinité est importante, plus le pic est de faible intensité et large. Ainsi, dans le cas du PETRE3, la forte cristallinité mesurée induit ce phénomène : cela s'explique par une faible mobilité de la phase amorphe due à la présence de zones cristallines (dont les chaînes impliquées sont peu mobiles) qui limite le mouvement libre des chaînes amorphes. Nous observons également, dans le cas du PETRE4, que l'amplitude du pic de transition  $\alpha$  augmente du fait de la présence de points de

réticulation qui pourraient limiter la cristallisation du matériau. Le mouvement moléculaire semblerait être moins gêné par la présence de points de réticulation que par la présence d'une phase cristalline plus conséquente.

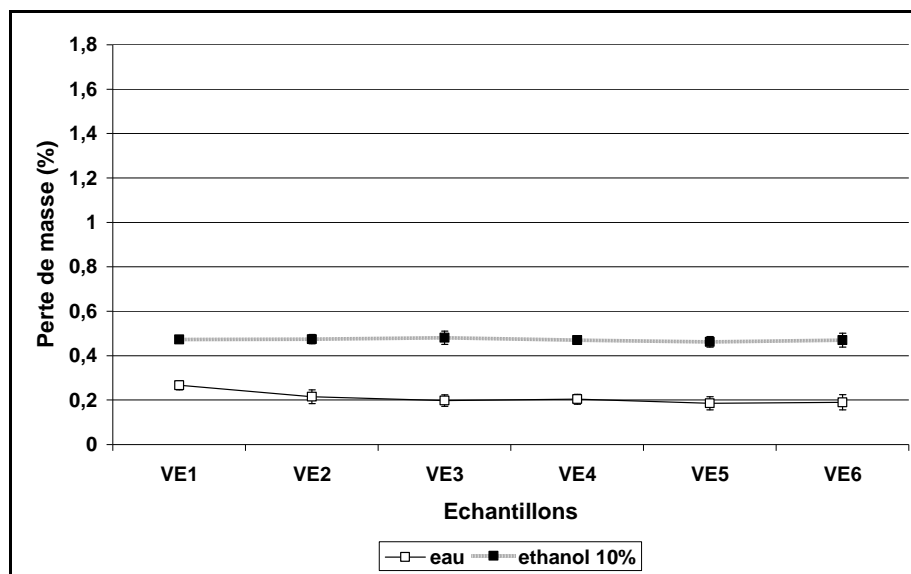
### 2.3- Propriétés barrières des films

Nous avons choisi de déterminer l'évolution des propriétés barrières des films de PET recyclé et vierge, sachant que leur épaisseur est bien plus importante qu'un film alimentaire classique (1 mm pour nos films contre une centaine de microns pour les films alimentaires). La perte de masse induite par le contact avec les simulateurs d'aliment (à savoir l'eau et l'éthanol) est mesurée après trois jours d'exposition. Les courbes ci-dessous (cf. figures 84 et 85) présentent l'évolution de la quantité de migrants contenus dans chaque simulateur.



**Figure 84 :** Evolution de la perte de masse du PET recyclé dans l'eau et l'éthanol 10% en fonction du nombre de cycles d'extrusion





**Figure 85 :** Evolution de la perte de masse du PET vierge dans l'eau et l'éthanol 10% en fonction du nombre de cycles d'extrusion

L'évolution de la perte de masse par migration est peu différente entre le PET recyclé et la vierge, exceptée pour la 6<sup>ème</sup> extrusion.

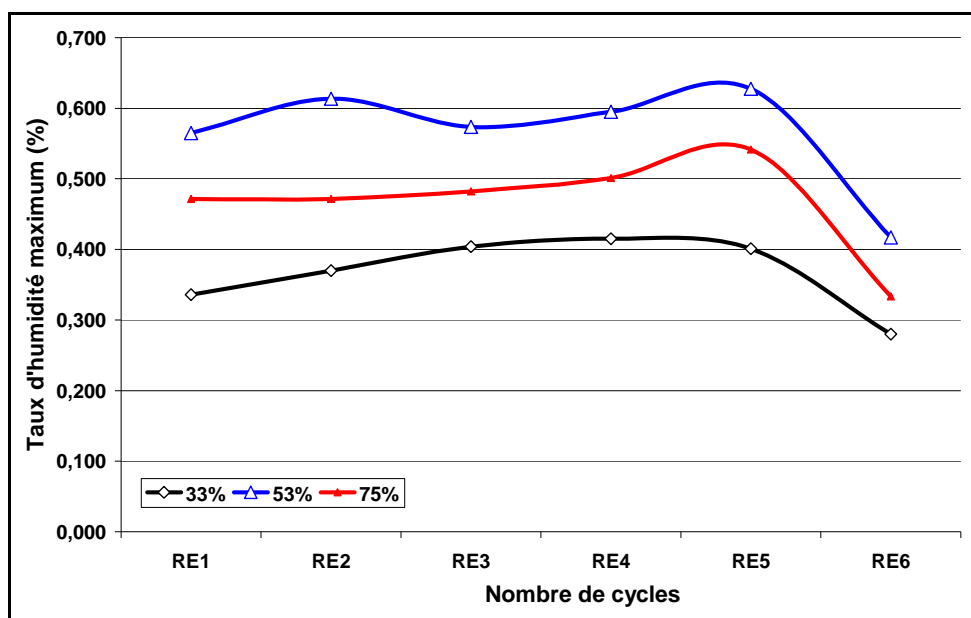
Dans le cas du matériau recyclé, le taux de migration dans l'eau est moins important que celui mesuré dans l'éthanol probablement parce que la nature chimique des molécules migrantes a plus d'affinité avec l'alcool qu'avec l'eau. Cela est vrai pour tous les cycles d'extrusion du PET recyclé sauf pour la 6<sup>ème</sup> extrusion : dans ce cas, le taux de migrants dans l'eau est beaucoup plus important. Le taux de migrants est globalement constant avec le nombre de cycles, que ce soit dans l'eau ou l'éthanol, excepté dans le cas de la 6<sup>ème</sup> extrusion. Dans ce dernier cas, il est probable que les migrants soient différents par rapport à ceux contenus dans les autres extrudats. Malgré sa forte cristallinité, le taux de migrants de la 6<sup>ème</sup> extrusion est important. Pour les premières extrusions, la quantité de migrants est approximativement la même que celle du PET vierge. Cela signifie que les produits de dégradation sont les mêmes à savoir des monomères (acide téréphtalique, éthylène glycol) ou chaînes très courtes qui sont plus solubles dans l'alcool que dans l'eau. Ensuite, il est possible qu'il se forme des composés tels que de l'acétaldéhyde ou du formaldéhyde en grande quantité, très solubles dans l'eau et issus de la dégradation. Nous constatons donc que le PET recyclé atteint un état de dégradation critique à partir de la 5<sup>ème</sup> extrusion. Entre la 1<sup>ère</sup> et la 4<sup>ème</sup> extrusion, la formation de branchements a pu palier au désenchevêtrement des chaînes au sein du matériau par scission de chaînes et à la stabilisation de la cristallinité, qui ralentissent la migration des chaînes courtes vers le simulateur.

Dans le cas du PET vierge, la quantité de migrants est également plus importante dans l'alcool que dans l'eau, et reste constante quel que soit le nombre de cycles d'extrusion. Il semblerait que dans ce cas l'état de dégradation limite n'ait pas été atteint.

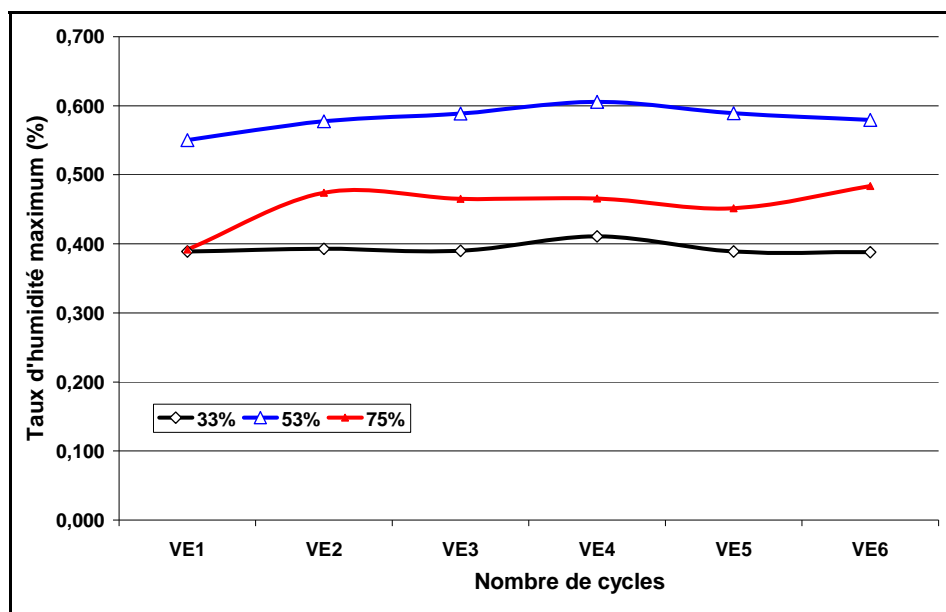
Globalement, les propriétés barrières des films de PETR sont légèrement moins bonnes que celles de films en PETV mais restent acceptables jusqu'à la 5<sup>ème</sup> extrusion. En effet, le taux de migrants admis par la Commission Européenne est de 10 mg/dm<sup>2</sup> (ou 0,7% en poids de migrants pour un matériau de géométrie équivalente à nos feuilles de PET). Au-delà, l'altération de l'aliment est jugée inacceptable même en l'absence d'effet toxicologique. Ainsi, au bout de 6 extrusions, le PET recyclé ne peut plus être utilisé en emballage alimentaire d'après la législation actuellement en vigueur (et qui ne concerne pour le moment que les plastiques vierges).

#### 2.4- Reprise en humidité des films

La reprise en eau des films a été mesurée afin de déterminer l'impact de la dégradation sur la vitesse de diffusion des molécules d'eau dans le matériau. Les courbes ci-dessous (cf. figures 86 et 87) présentent le taux de reprise en eau en fonction du temps et du nombre d'extrusions des PET recyclé et vierge.



**Figure 86 :** Taux de reprise en eau maximum en fonction de l'humidité ambiante pour les PET recyclés extrudés de 1 à 6 fois



**Figure 87 :** Taux de reprise en eau maximum en fonction de l'humidité ambiante pour les PET vierge extrudés de 1 à 6 fois

La reprise en eau des PET vierges suit une évolution relativement simple : il semble que plus le polymère est dégradé, plus la reprise en eau est rapide. Il n'y a pas vraiment de différence de comportement entre les matériaux vierges et recyclés, excepté pour la 6<sup>ème</sup> extrusion. Il existe cependant deux paramètres qu'il faut prendre en considération : la cristallinité ainsi que le taux de réticulation vont avoir pour effet de diminuer le taux de reprise en eau du polymère. Dans le cas du PET recyclé, ces deux paramètres peuvent expliquer l'évolution particulière de la reprise en eau observée (notamment les 4<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> extrusions). Les molécules d'eau ont plus de difficulté à diffuser dans le matériau lorsque l'organisation des chaînes ou la densité d'enchevêtrements (physiques ou chimiques) sont importantes. La diffusion dépend également de la polarité du polymère, donc si le matériau est oxydé, alors la diffusion des molécules sera ralentie par la présence de fonctions oxydées. Il semblerait donc que la 4<sup>ème</sup> extrusion du PET recyclé soit plus oxydée que les précédentes. Il en est de même pour le PETRE6 qui est de plus beaucoup plus cristallin par rapport aux autres extrusions.

Nous remarquons également qu'à 75 % d'humidité, la reprise en eau est plus faible qu'à 53 %. Il semblerait que la diffusion d'humidité dans le matériau soit favorisée autour de 50% d'humidité relative, lorsque les molécules d'eau sont suffisamment présentes dans le matériau pour ne pas modifier les propriétés diélectriques de la surface du film et permettre la diffusion de l'eau. Quoi qu'il en soit, ce test nous a permis de confirmer l'impact de la dégradation sur la diffusion de l'eau dans le matériau, sachant que l'oxydation du matériau entraînant la réticulation du PET recyclé au bout de 3 extrusions est défavorable à la diffusion des molécules d'eau, sans

conduire à une perte importante des propriétés mécaniques du matériau comme présenté en 2.1. Ainsi, un système multicouche PETV/PETR/PETV pourrait avoir de bonnes propriétés barrières face à l'eau ou l'humidité même si le PETR est dégradé par oxydation, et ce à condition que sa cristallinité n'augmente pas.

### 3- Conclusion générale

Nous avons pu analyser, à différentes échelles, le comportement des PET recyclé et vierge au cours des extrusions successives. De ce fait, nous avons observé de grandes différences de comportement entre les PET recyclé et vierge, mais seulement sur certains points très précis, tels que les comportements mécanique, rhéologique ou thermique. Il semblerait que la dégradation de nos matériaux ne diffère que par leur sensibilité à la dégradation thermo-oxydative. En effet, grâce au séchage, la dégradation hydrolytique est très fortement limitée et nous avons pu constater que les effets de la dégradation thermique sont les mêmes sur les deux matériaux (si l'on en croit les résultats du dosage des acides carboxyliques). Ainsi, la sensibilité du PET recyclé face à l'oxydation engendre une accélération de la dégradation de ce dernier et une évolution bien spécifique de sa structure : au bout de 3-4 extrusions (cela dépend de la méthode d'analyse), l'effet du branchement par oxydation a des conséquences directes sur les mesures chimiques et thermiques que nous effectuons, même si la faible quantité formée n'a que peu d'impact sur les propriétés mécaniques et rhéologiques du matériau.

Au bout de la 6<sup>ème</sup> extrusion, nous observons une prédominance très nette de la scission de chaînes (due à la géométrie de l'extrudeuse) caractérisée par une augmentation très importante de la cristallinité du matériau et une chute de ses propriétés macroscopiques (fragilité, viscosité très basse, quantité de migrants importante). Nous avons donc pu constater que la mise en œuvre du PET recyclé est plus difficile que celle du PET vierge, malgré les précautions prises en termes de qualité du lot de PET recyclé choisi.

D'autres méthodes de détermination, notamment par modélisation du comportement du polymère au cours de sa mise en œuvre ou de son comportement sous sollicitation, vont nous permettre de comprendre comment les mécanismes de dégradation évoluent entre la 1<sup>ère</sup> et la 6<sup>ème</sup> extrusion et quelle en est la conséquence en terme d'endommagement du 'produit' au cours d'un essai sous sollicitation mécanique.

# Chapitre IV

# Chapitre IV

## Modélisation des cinétiques de dégradation et du comportement mécanique du PET

---

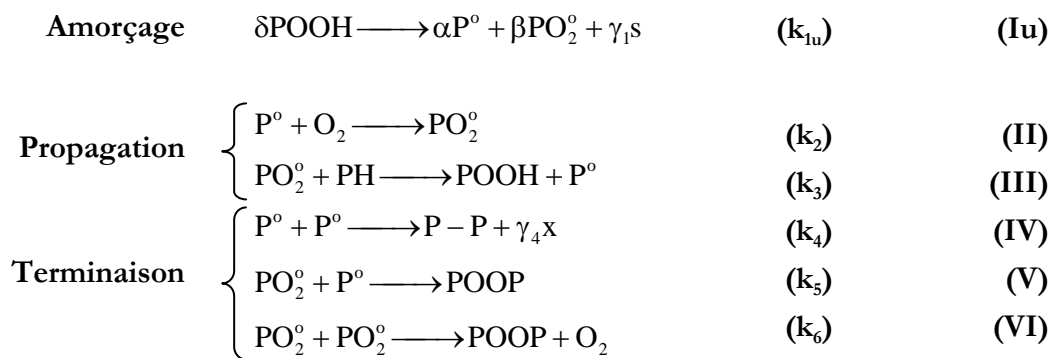
*La modélisation du comportement rhéologique passe par la compréhension des phénomènes de dégradation et de leurs conséquences sur les propriétés macroscopiques du matériau. Nous allons ainsi décrire et justifier dans ce chapitre les protocoles utilisés lors de modélisations et simulations numériques du comportement du PET au cours de sa mise en œuvre et au cours d'essais sous sollicitation mécanique. Cette démarche nous permettra de mieux visualiser et comprendre les résultats obtenus en termes d'analyse microstructurale et de comportement thermomécanique présentés chapitre III.*

### 1- Cinétique de dégradation du PET

#### 1.1- Méthodologie de simulation de la dégradation du PET

A partir des résultats obtenus dans le chapitre III, nous avons élaboré une méthodologie consistant à créer un modèle cinétique de dégradation du PET proche de ce qui se passe au cours d'une mise en œuvre par extrusion monovis. En effet, la simulation de la dégradation nous permettra de déterminer, à partir de caractéristiques connues du procédé (paramètres d'extrusion, géométrie de l'extrudeuse, qualité du PET, etc.) l'évolution de la viscosité du polymère et donc son état de dégradation après mise en œuvre.

Rappelons le schéma global du mécanisme de dégradation oxydative, présenté avec ses hypothèses dans la partie bibliographique (p. 19) :



Avec :

POOH : hydroperoxydes thermiquement instables du fait de la faible énergie de dissociation de la liaison O-O.

P° : macroradical alkyle

PO° : macroradical peroxyde

PH : site actif de la macromolécule

s : scission de chaîne provenant du réarrangement (rapide) des radicaux PO°

x : réticulation issue de la terminaison bimoléculaire des radicaux P°

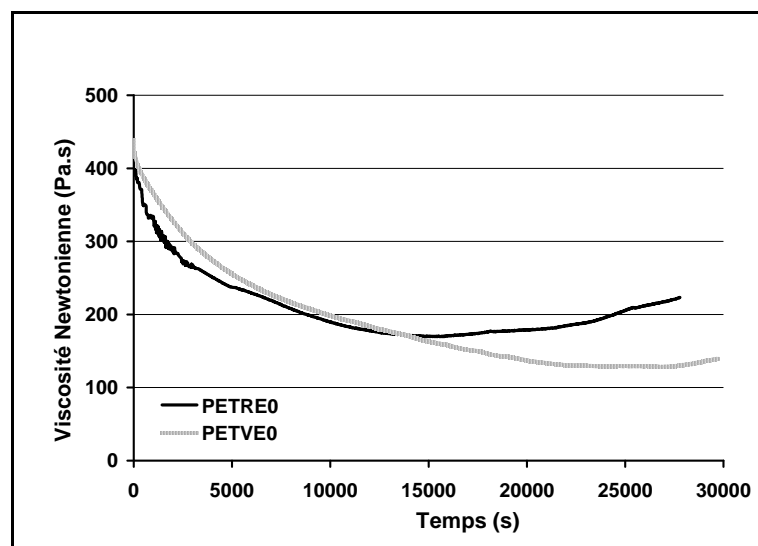
Nous supposons que la décomposition des hydroperoxydes est unimoléculaire :  $\delta = 1$ ,  $\alpha = 2$ ,  $\beta = 0$ .

Un certain nombre d'essais doivent être effectués au préalable afin de confirmer les hypothèses posées par le modèle. Les analyses expérimentales ont été effectuées dans un premier temps sur les échantillons non extrudés (échantillons initiaux recyclé PETRE0 et vierge PETVE0) puisque nous supposons, pour une première approche, que les mécanismes de dégradation oxydative de base n'évoluent pas avec l'état de dégradation du matériau. Seule leur importance dans le schéma de dégradation global évolue. Nous avons donc effectué un certain nombre d'essais rhéologiques en atmosphère variable afin de déterminer le comportement des PET recyclé et vierge en fonction des conditions expérimentales.

### 1.1.1- Essais en atmosphère contrôlée

#### 1.1.1.1-Tests en atmosphère neutre et oxydante

Le comportement des PET recyclé et vierge en milieu oxydant ( $[O_2] \sim 20\%$  de la pression atmosphérique) a été étudié par rhéométrie afin de déterminer l'impact de l'oxydation à plus ou moins long terme sur la viscosité de nos échantillons à l'état fondu ( $T = 280^\circ C$ ,  $f = 10$  Hz). Les courbes rhéologiques sont présentées ci-après (cf. figure 88).



**Figure 88 :** Evolution de la viscosité Newtonienne en fonction du temps des PETRE0 et PETVE0 sous air ( $T = 280^\circ C$ ).  $[O_2] = 20\%$  sous pression atmosphérique

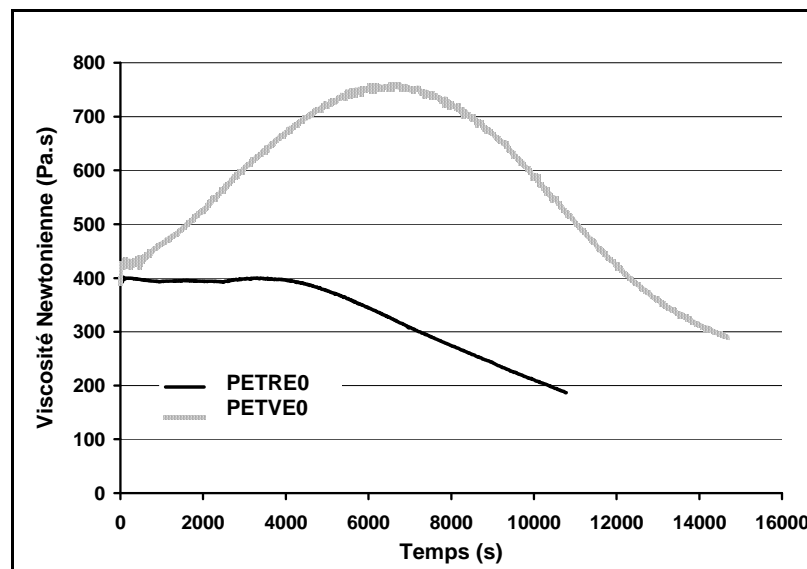
En premier lieu, nous remarquons que le comportement global des deux polymères est le même : dans un premier temps, la viscosité diminue de façon importante, probablement à cause de la scission de chaînes provoquée par la dégradation oxydative. En effet, lorsque la

concentration en oxygène est importante, la scission de chaînes l'emporte sur la réticulation. C'est ce que nous pouvons constater sur ces échantillons. Notons tout de même que le PET recyclé se dégrade plus rapidement que le PET vierge, très certainement parce que des irrégularités de structure (fonctions chromophores, hydroperoxydes etc.) se décomposent au-delà de 250°C. Ces groupements sont plus importants dans le PET recyclé puisque celui-ci a subi un vieillissement (thermique, UV, mécanique, etc.) au cours de son utilisation.

La deuxième partie de la courbe, qui correspond à une augmentation de la viscosité (après environ 5h de sollicitation), peut être attribuée à la condensation d'acides d'ananhydrides. La réaction se produit pour de hautes températures, à un état de dégradation avancé du matériau. Ainsi, pour des temps longs de dégradation sous air, nous observons une augmentation de la viscosité du matériau due à la condensation probable (mais non identifiée analytiquement) d'acides d'ananhydrides.

Le comportement des PET recyclé et vierge est le même sous air, mais leur état structural initial donc leur sensibilité à la dégradation par oxydation étant différents, le PET recyclé se dégrade plus rapidement.

Nous avons effectué un essai avec les conditions expérimentales précédentes mais en atmosphère neutre, sous azote. Les courbes de résultats montrant l'évolution de la viscosité newtonienne avec le temps sont présentées ci-après (cf. figure 89).



**Figure 89 :** Evolution de la viscosité Newtonienne en fonction du temps des PETRE0 et PETVE0 sous azote ( $T = 280^{\circ}\text{C}$ ,  $f = 10\text{ Hz}$ )

L'évolution de la viscosité sous atmosphère neutre est très différente entre les PET recyclé et vierge. Ainsi, dans le cas du PET recyclé, nous observons une stabilisation de la

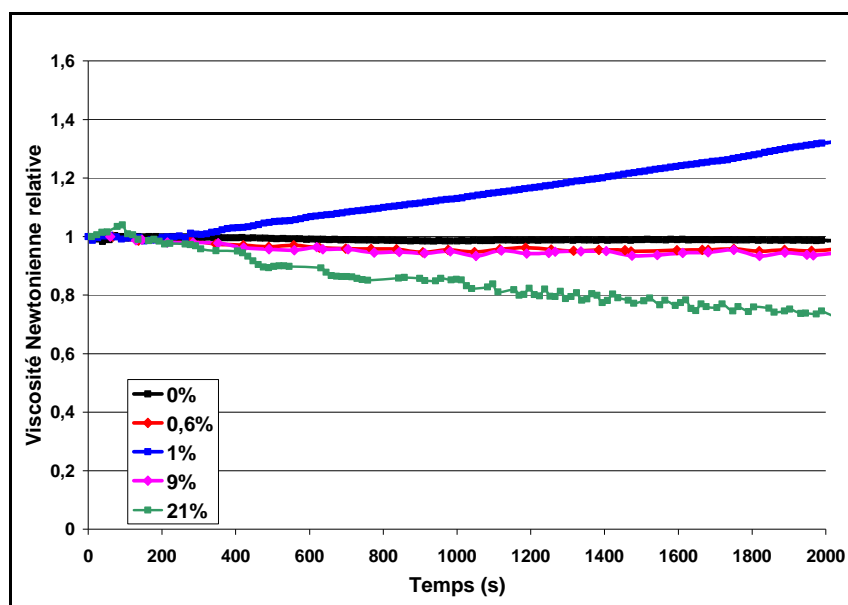


viscosité puis une diminution progressive et relativement lente, due à la dégradation thermique du matériau. Dans le cas du PET vierge, nous observons tout d'abord une augmentation de la viscosité que nous supposons être liée à la polycondensation des fins de chaînes acides carboxyliques et alcools [41], puis une diminution progressive de la viscosité, tout comme cela a été observé pour le PET recyclé, due à la dégradation thermique du polymère. Il est possible que les concentrations en fins de chaînes acides carboxyliques et alcools soient très différentes et ne permettent pas à la polycondensation d'avoir lieu dans le cas du matériau recyclé. Il est très probable que le vieillissement du matériau avant l'essai rhéométrique (au cours de son utilisation) soit responsable de ce déséquilibre entre les concentrations des fins de chaînes acides et alcools.

Ainsi, les comportements des deux matériaux sous air et sous azote diffèrent simplement de par leur état structural initial.

#### 1.1.1.2- Influence de la concentration en oxygène

Des essais en atmosphère oxydante variable (avec différentes concentrations en oxygène) ont été réalisés sur le PETRE0. Les résultats sont présentés ci-après. Un certain nombre de ces courbes avaient été obtenues par R. ASSADI [39,40] à 9 et 0,6% d'oxygène sous pression atmosphérique, sur la même qualité de PET recyclé.



**Figure 90 :** Evolution de la viscosité Newtonienne en fonction du temps de PETRE0 sous atmosphère oxydante variable ( $[O_2] \sim 0-21\%$  de la pression atmosphérique,  $T = 280^\circ C$ )

**Remarque :** sur la figure 90, le temps de mesure est faible puisque la méthode d'essai ne permet pas d'avoir un flux long à concentration d'oxygène contrôlée (utilisation de bouteilles avec concentration en oxygène spécifique) l'appareillage ne permettant pas de changer de bouteille au cours de l'essai.

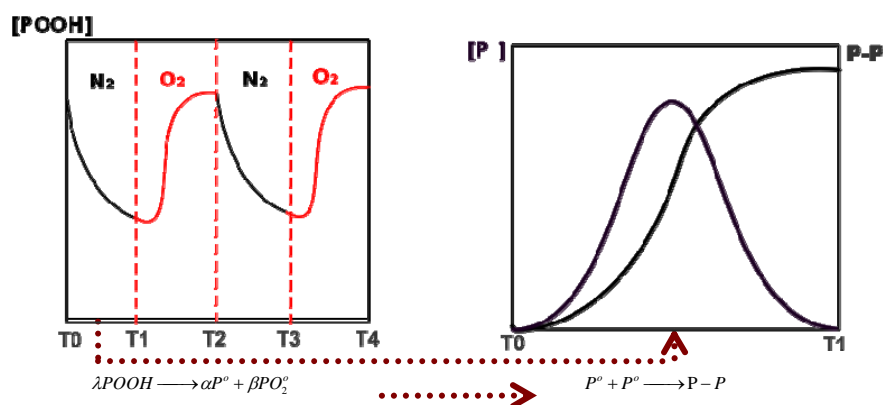
Nous remarquons, comme déjà présenté par R. ASSADI [39,40], que la réticulation l'emporte sur la scission de chaînes pour de faibles concentrations en oxygène, et dans un domaine de concentration assez restreint. Ainsi, à 1% en oxygène nous observons une augmentation de la viscosité du matériau avec le temps (après un temps d'induction relativement long), alors qu'à 9% en oxygène la viscosité redevient stable et qu'à 21% en oxygène elle chute de façon modérée mais s'accélère rapidement comme observé sur la figure 86. Nous pouvons donc avancer que, pour des concentrations en oxygène importantes la viscosité diminue progressivement avec le temps, la scission de chaînes l'emportant sur la réticulation, alors qu'entre 0 et 1% en oxygène la tendance est inversée. L'équilibre entre scission de chaînes et réticulation par dégradation oxydative dépend donc bien de la concentration en oxygène dans le milieu.

#### 1.1.2- Essais séquentiels

Nous avons pu étudier l'influence de l'atmosphère sur l'évolution de la viscosité des PET recyclé et vierge. Mais dans une extrudeuse, les concentrations en oxygène sont variables. Pour connaître le comportement du PET lorsque l'atmosphère évolue dans le temps, nous avons effectué l'étude sur le PET recyclé ayant subi 0 à 6 extrusions successives afin de déterminer la sensibilité de la dégradation inhérente aux extrusions sur le degré d'oxydation du matériau à l'état fondu (les essais, comme constaté précédemment, sont difficiles avec le PET vierge puisque les réactions de polycondensation sont très importantes).

##### 1.1.2.1- Méthode et hypothèses

Les essais séquentiels que nous avons réalisés sur la série du PET recyclé extrudé de 0 à 6 fois nous ont permis de mieux comprendre comment la dégradation du polymère dans un milieu hétérogène en concentration d'oxygène a lieu (cf. figure 91).



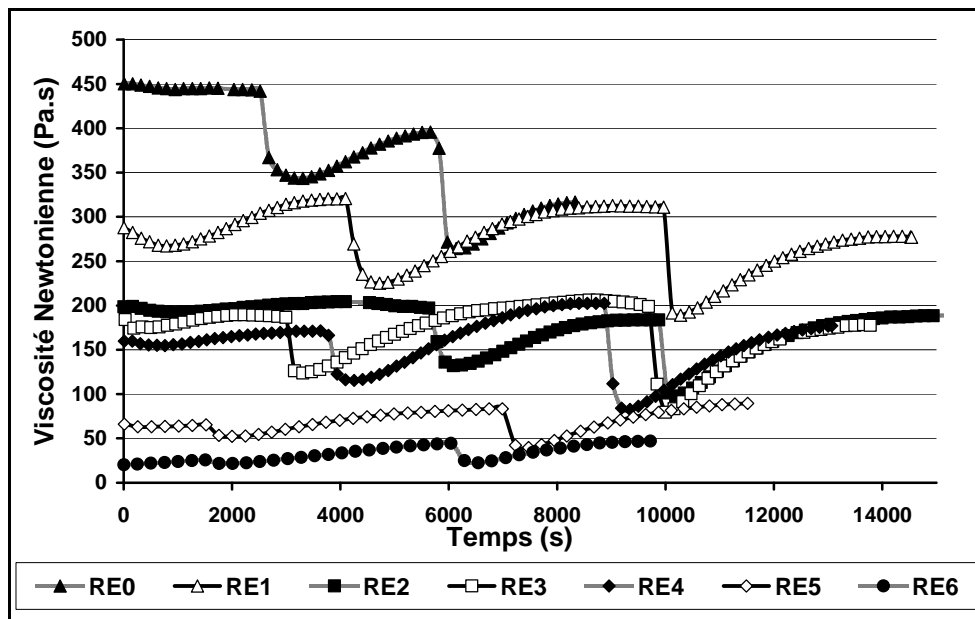
**Figure 91 :** Schémas représentant l'évolution de la concentration en hydroperoxydes au cours des cycles N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et de la concentration en radicaux P° et ponts P-P sous atmosphère inerte et à 280°C

Le test est réalisé par rhéométrie dans les mêmes conditions que les tests précédents, à 280°C. L'atmosphère est tout d'abord inerte, puis, lorsque la viscosité mesurée est constante, le matériau est mis en contact avec une atmosphère oxydante ([O<sub>2</sub>] ~ 20%) pendant 2 minutes puis l'atmosphère est de nouveau inerte. Au cours d'un essai, cette procédure est répétée 3 fois.

Nous obtenons ainsi une répétition de ce qui peut se passer dans une extrudeuse avec des zones très concentrées en oxygène et d'autres très peu concentrées en oxygène. En effet, lorsque l'atmosphère est modifiée, le matériau est mis en contact de façon continue avec une atmosphère évoluant de façon progressive.

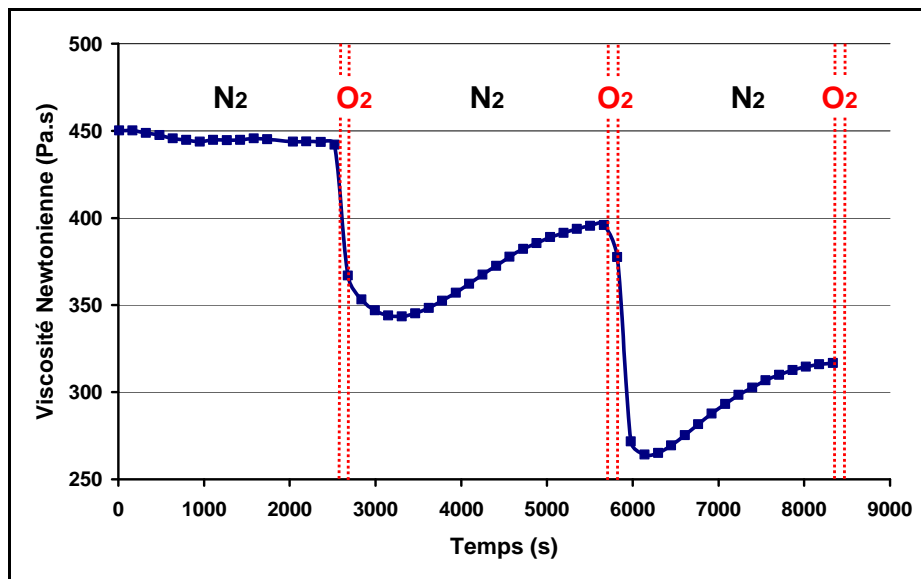
#### 1.1.2.2- Résultats

Les cycles séquentiels N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> effectués sur le PET recyclé extrudé de 0 à 6 fois sont reportés sur la figure 92 suivante.



**Figure 92 :** Evolution de la viscosité newtonienne à 280°C au cours d'un essai séquentiel N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> pour le PET recyclé extrudé de 0 à 6 fois

Comme nous pouvons l'observer, les courbes peuvent être divisées en 3 parties (cf. figure 93) :

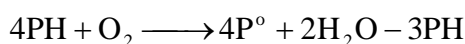
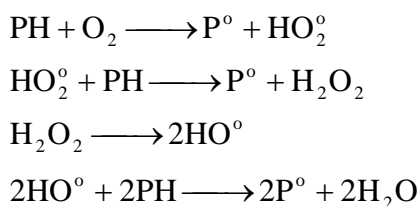


**Figure 93 :** Evolution de la viscosité newtonienne du PET recycle à 280°C au cours d'un essai séquentiel N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Présentation des trois principales parties de la courbe.

(1) La première partie correspond à la stabilisation de la viscosité newtonienne sous azote. Après une légère diminution, qui peut être attribuée à la dégradation thermique de groupements POOH initialement présents dans la structure ou bien d'irrégularités structurales de type diéthylène glycol comme présenté :  $-O-CH_2-CH_2-O-$   $\longrightarrow$   $-O-CH=CH_2 + HO-$

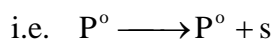
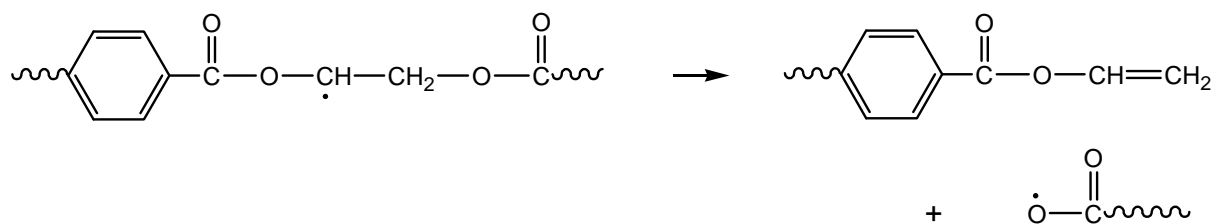
La viscosité newtonienne atteint une valeur asymptotique. Ainsi, la condensation des fins de chaînes acides et alcools peut être négligée pour le PET étudié.

(2) La deuxième partie correspond à une diminution importante de la viscosité newtonienne dans l'air. Dans cette partie, l'azote est remplacé par l'air pendant environ 2 minutes dans la cavité du rhéomètre. L'absence de période d'induction est étonnante puisque tous les groupements hydroperoxydes ont été décomposés dans la partie précédente. Le taux de scission de chaînes est maximum dès que l'oxygène est introduit dans le rhéomètre et, après quelques secondes d'exposition, diminue progressivement, ce qui signifie clairement que ce comportement est contrôlé par la consommation de substrat PH. Il est ainsi nécessaire d'ajouter une seconde réaction d'initiation dans le mécanisme en 'boucle fermée' présenté précédemment. A 280°C, la réaction d'initiation la plus probable est la réaction directe (bi-radical) entre l'oxygène et le polymère [48]. Cela expliquerait à la fois l'absence de période d'induction et le fait que, en dessous d'une certaine consommation de groupements PH (pour lequel l'hypothèse d'état stationnaire perd sa validité) la vitesse de dégradation diminue :



Néanmoins, cette réaction est un arrachement d'hydrogène. Elle ne modifie donc pas la structure macromoléculaire du polymère. Pour expliquer l'évolution de la viscosité newtonienne, il est nécessaire de considérer une réaction supplémentaire impliquant un processus de scission de chaînes : le réarrangement (rapide) des radicaux  $\text{P}^\circ$ .

A 280°C, ce réarrangement est favorisé grâce à la faiblesse des liaisons  $-\text{CH}_2-\text{O}-$  : son énergie de dissociation est  $E_D \leq 325 \text{ kJ.mole}^{-1}$ , contre  $E_D \geq 350 \text{ kJ.mole}^{-1}$  pour les autres liaisons dans l'unité monomère. Ce réarrangement peut être décrit de la façon suivante.



(3) La 3<sup>ème</sup> partie correspond à une augmentation rapide de la viscosité Newtonienne sous azote jusqu'à une valeur asymptotique. Quand l'azote est réintroduit dans la cavité du rhéomètre, la concentration en oxygène diminue progressivement. Au moment de la réintroduction d'azote, la concentration en oxygène est suffisamment élevée ( $C \approx 9,7 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$  [40] soit 20% de la pression atmosphérique) pour que la scission de chaînes l'emporte sur la réticulation, et la viscosité newtonienne diminue lentement. Cependant, après quelques secondes d'exposition la concentration en oxygène atteint une valeur critique ( $C_c \approx 4,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$  [40] soit 9% de la pression atmosphérique) pour laquelle la scission de chaînes et la réticulation s'équilibrent entraînant une stabilisation de la viscosité Newtonienne jusqu'à une valeur minimale. Lorsque la concentration en oxygène devient plus basse que la concentration critique  $C_c$ , la réticulation prédomine et la viscosité Newtonienne augmente. Cette augmentation est ralentie/stoppée probablement lorsque l'oxygène est totalement consommée. La viscosité Newtonienne atteint ainsi une valeur asymptotique.

Selon d'autres auteurs comme F.P. LA MANTIA *et al.* [41], l'augmentation de viscosité observée dans la première partie ne serait pas due à la réticulation mais plutôt à la polycondensation des chaînes, puisqu'il observe que le polymère est soluble à 100%.

Or, il suffit d'une très faible quantité de nœuds de réticulation pour augmenter de façon importante la viscosité newtonienne du matériau, sans pour autant former des insolubles visibles à l'œil nu. Nous avons également remarqué que la légère augmentation de viscosité observée au début de l'essai disparaît si l'on introduit les granulés de PET recyclé sur les plateaux du rhéomètre à température ambiante, comme nous l'avons fait tout au long de cette étude. Nous limitons ainsi le contact entre l'oxygène et le polymère à 280°C au moment de la mise en place de l'échantillon. Nous en avons ainsi déduit que la faible augmentation de viscosité mesurée par F.P. LA MANTIA *et al.* [41] au début de l'essai est simplement due à la mise en contact du matériau fondu avec une faible quantité d'oxygène conduisant à la réticulation du matériau et non à sa polycondensation.

Pour tous les PET recyclés étudiés, les deux dernières étapes (parties 2 et 3) ont été répétées au moins une seconde fois. Voici quelques commentaires et explications que nous inspirent ces résultats :

- Comme prévu, la valeur d'équilibre initiale de la viscosité Newtonienne (1<sup>ère</sup> partie de la courbe) diminue avec le nombre de cycles d'extrusion. Les valeurs correspondantes sont reportées dans le tableau 19.

- Nous constatons aussi que la relaxation de la viscosité se produit à une vitesse et une amplitude qui augmentent avec le nombre de cycles air/azote subi. Ce phénomène est reproductible quel que soit le cycle d'extrusion subi par le matériau ce jusqu'à la 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> extrusion ou le phénomène diminue comme présenté dans le tableau 19. A partir de l'équation 20 peuvent être déduits la masse molaire ainsi que le nombre et la vitesse de chute de la masse molaire en fonction du nombre de cycles air/azote.

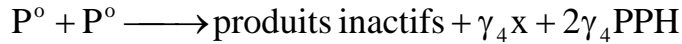
| n | i | $s_i = \frac{1}{Mw_i} - \frac{1}{Mw_{i0}}$ (mole.kg <sup>-1</sup> ) | $(\frac{ds}{dt})_0$ (mole.kg <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) |
|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 2,5x10 <sup>-6</sup>  | 0,78  |
|   | 2 | 4,1 x10 <sup>-6</sup>   | 1,1   |
| 1 | 1 | 3,9 x10 <sup>-6</sup>   | 1   |
|   | 2 | 5,5 x10 <sup>-6</sup>   | 1,1   |
| 2 | 1 | 5,0 x10 <sup>-6</sup>   | 0,64  |
|   | 2 | 9,2 x10 <sup>-6</sup>   | 2,1   |
| 3 | 1 | 5,3 x10 <sup>-6</sup>   | 0,92  |
|   | 2 | 1,3 x10 <sup>-5</sup>   | 2,1   |
| 4 | 1 | 5,3 x10 <sup>-6</sup>   | 0,63  |
|   | 2 | 1,2 x10 <sup>-5</sup>   | 2   |
| 5 | 1 | 3,5 x10 <sup>-6</sup>   | 0,08  |
|   | 2 | 1,2 x10 <sup>-5</sup>   | 0,5   |
| 6 | 1 | 1,9 x10 <sup>-6</sup>   | 0,03  |
|   | 2 | 1,5 x10 <sup>-5</sup>   | 0,3   |

**Tableau 19 :** Vitesse maximale et nombre de scission de chaînes générés par l'admission d'air pour les PET recyclés à 280°C, « i » étant le nombre de cycles

Dans le tableau 19 précédent, les masses sont déterminées respectivement au moment d'introduire l'oxygène dans le four et juste avant de réintroduire l'azote. Cela nous permet de déterminer le nombre de scission de chaînes<sub>i</sub> généré par l'admission d'air.

En effet, puisque le groupement PH est consommé au début de l'exposition sous air à 280°C, la vitesse maximale de scission de chaînes  $(\frac{ds}{dt})_0$  devrait être une fonction décroissante du nombre de cycles. En fait, ce raisonnement pourrait être justifié si les ponts alkyle-alkyle formés à faible concentration d'oxygène étaient thermiquement et chimiquement stables sous air. Mais ils sont constitués de groupes C-H tertiaires, en position β de l'atome d'oxygène. Les atomes d'hydrogènes sont beaucoup plus faciles à arracher que celui du méthylène initial (groupe C-H secondaire) dans l'unité monomère. Nous pouvons ainsi supposer que les ponts alkyle-alkyle sont un second site actif de la structure macromoléculaire qui ont de fortes chances de s'oxyder dès

lors qu'ils sont formés. L'approche la plus rigoureuse consisterait à les distinguer des sites méthylènes initiaux. Ainsi, dans une première approche, la réaction (IV) pourrait être réécrite comme suit :



Il faudrait alors considérer toutes les réactions élémentaires impliquant les sites actifs dans le schéma réactionnel ce qui alourdirait énormément le calcul, et qui constituerait une étude en soi. L'oxydation de ces produits devrait intervenir après l'oxydation des méthylènes. Par soucis de simplification, nous nous intéressons dans cette étude aux faibles taux de conversion. Nous avons donc choisis de négliger ces réactions qui interviennent aux forts taux de conversion. Nous ne considérons pas l'apport de ce deuxième site réactif dans le schéma réactionnel.

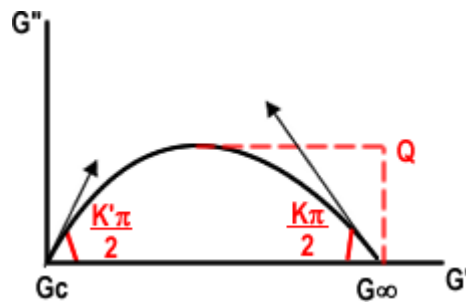
### 1.1.3- Diagramme Cole-Cole

A partir des résultats précédents, nous avons effectué des essais rhéologiques en fréquence sur chaque palier du cycle N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> et représenté G'' en fonction de G' (diagramme de Cole-Cole) à partir des courbes obtenues afin de quantifier les effets de la réticulation et/ou du branchement sur la mobilité des chaînes. Plusieurs modèles ont été décrits et appliqués afin de relier et décrire les évolutions théoriques du module avec les mouvements moléculaires dans la phase amorphe de polymères semi-cristallins et de composites. La description de l'évolution du polymère au cours d'un essai rhéologique doit prendre en considération l'enchevêtrement des chaînes et la contribution des défauts de structure au mouvement moléculaire dans le polymère fondu. Le module complexe G\* peut être exprimé par la relation suivante où tous les paramètres ont une signification physique (modèle biparabolique [150-151]).

$$G^* = G' + iG'' = G_c + \frac{G_\infty - G_c}{1 + Q(|\omega\tau_{mr}|)^{-K} + (|\omega\tau_{mr}|)^{-K}} \quad \text{Equ. 23}$$

Où  $\omega$  est la fréquence,  $G_c$  et  $G_\infty$  les modules respectivement relaxés et non relaxés et  $\tau_{mr}$  correspond au temps de relaxation moléculaire. Les paramètres K, K' et Q sont obtenus à partir du diagramme Cole-Cole (cf. figure 94)

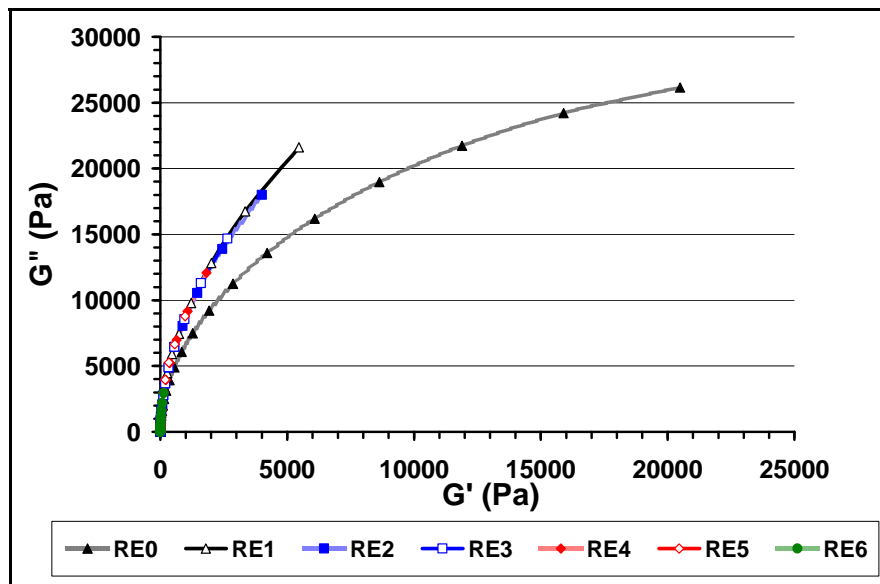




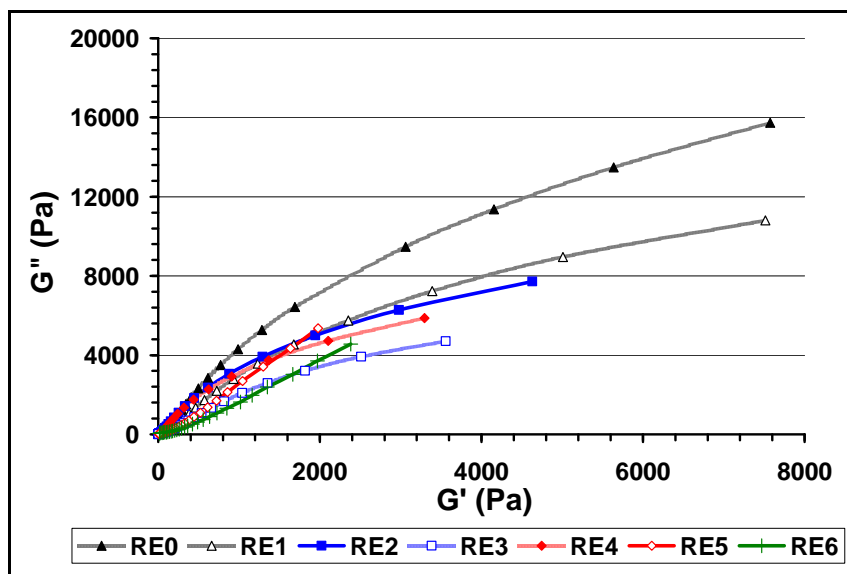
**Figure 94 :** Détermination des paramètres  $K$ ,  $K'$ ,  $G_c$  and  $G_\infty$  par le diagramme de Cole-Cole

La viscosité dynamique est directement liée au module complexe et peut également être décrite par ses composantes réelles et imaginaires qui correspondent respectivement aux comportements visqueux et élastiques de l'échantillon. L'intérêt de ce dernier tracé Cole-Cole est le même : donner des indications sur la mobilité moléculaire au sein du matériau. Mais nous considérons que l'évolution du module complexe est plus sensible à la diminution de ce paramètre.

A l'état fondu, les diagrammes obtenus ne sont pas complets à cause du domaine de fréquence que nous considérons. Néanmoins, il reste possible d'évaluer  $K'$  qui est un paramètre très intéressant relatif à la mobilité moléculaire et à la modification de structure après de successives extrusions. Ce paramètre est lié à la présence de points de jonction comme les structures réticulées par des ponts physiques/chimiques ou les inclusions. Pour déterminer les valeurs caractéristiques de ce paramètre, nous avons tracé le diagramme de Cole-Cole décrit par l'approche de PEREZ [150-151], à partir des essais en fréquence effectués sur le 1<sup>er</sup> et le 3<sup>ème</sup> palier des essais séquencés réalisés sur les PET extrudés de 0 à 6 fois (cf. figures 95 et 96). Ensuite, nous avons déterminé l'évolution de  $K'$  avec le nombre d'extrusions et le nombre de séquences  $N_2/O_2$ , comme présenté dans le tableau 20.



**Figure 95 :** Représentation Cole-Cole pour le PET recyclé en fonction du nombre de cycles d'extrusion et obtenue sur le 1<sup>er</sup> palier



**Figure 96 :** Représentation Cole-Cole pour le PET recyclé en fonction du nombre de cycles d'extrusion et obtenue sur le 3<sup>ème</sup> palier

Les différences observées entre cycles d'extrusion ne sont pas significatives. Par contre, si l'on compare l'effet des cycles  $N_2/O_2$  sur ces échantillons, nous observons qu'elles sont caractérisées par une diminution de l'amplitude des Cole-Cole, liée à la concentration de défauts.

Les valeurs de  $K'$  relatives aux 1<sup>er</sup> et 3<sup>ème</sup> paliers sont reportées tableau 20.

| Echantillon | K' 1 <sup>er</sup> palier | K' 3 <sup>ème</sup> palier |
|-------------|---------------------------|----------------------------|
| RE0         | 0,99                      | 0,79                       |
| RE1         | 0,99                      | 0,78                       |
| RE2         | 0,99                      | 0,75                       |
| RE3         | 0,99                      | 0,75                       |
| RE4         | 0,99                      | 0,69                       |
| RE5         | 0,99                      | 0,75                       |
| RE6         | 0,99                      | 0,74                       |

**Tableau 20 :** Evolution du paramètre K' avec le nombre d'extrusions pour le 1<sup>er</sup> et le 3<sup>ème</sup> palier sous azote des essais séquentiels

Lorsque le paramètre K' est compris entre 0,6 et 0,9, le polymère est considéré comme étant partiellement réticulé ou contenant des nœuds rigides qui limitent la mobilité des chaînes au cours de l'essai rhéologique. La valeur de K' est en-deçà de ces valeurs pour tous les échantillons au premier palier. D'après ces résultats, la scission de chaînes est prédominante au cours de l'extrusion du matériau. Concernant l'effet des séquences N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>, tous les polymères ayant subi 2 séquences (3<sup>ème</sup> palier) ont un paramètre K' entre 0,6 et 0,9. Ils sont donc clairement branchés ou réticulés comme nous le supposions auparavant. Le paramètre K' diminue avec le nombre d'extrusions pour le 3<sup>ème</sup> palier, mettant en évidence l'importance de l'état de dégradation initiale du polymère sur sa sensibilité à l'oxydation au cours des essais et très certainement au cours du procédé de mise en œuvre. A partir de la 5<sup>ème</sup> extrusion, nous constatons une augmentation du paramètre K', semblant indiquer que le nombre de points de réticulation diminue pour les deux dernières extrusions. Cela va dans le sens de ce que nous avons pu observer au Chapitre III, à savoir que pour ces extrusions, la scission de chaînes prédomine très largement sur la réticulation et que pour des masses moléculaires aussi faibles, les points de réticulation formés ont peu d'effet sur le comportement en température du matériau. Le processus de dégradation devient donc différent pour les deux dernières extrusions, la perte de masse devenant très largement prédominante.

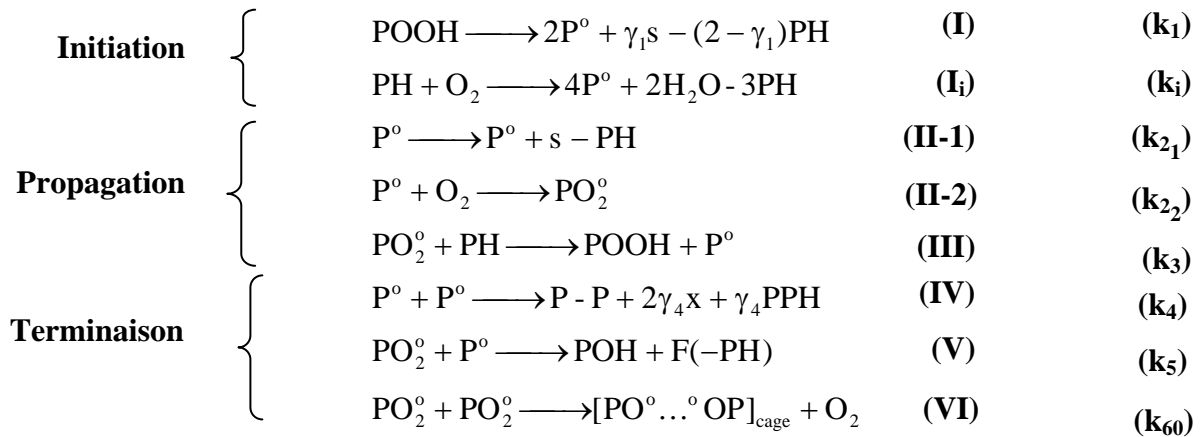
Le diagramme Cole-Cole nous a donc permis de confirmer la nature 'oxydante' de notre *process* (due à la géométrie de l'extrudeuse utilisée) et l'importance de l'état de dégradation initiale du matériau sur sa sensibilité à la dégradation oxydative et notamment à la réticulation et/ou au branchement. Ainsi, nous pouvons avancer que le procédé d'extrusion que nous utilisons est équivalent à un essai séquentiel avec un temps d'admission en oxygène plus long.

## 1.2- Mise en place du modèle

Après avoir déterminé le comportement des PET recyclé et vierge sous différentes atmosphères, et identifié les mécanismes de dégradation, nous avons mis en place un modèle cinétique permettant de simuler la dégradation des PET au cours d'un essai rhéologique classique et séquencé.

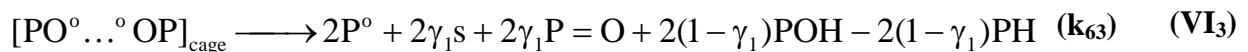
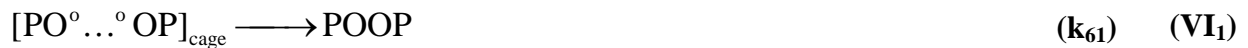
## 1.2.1- Détermination des paramètres

Le modèle a été réalisé en considérant les hypothèses et la théorie standard détaillée dans la partie bibliographique (cf. p. 19) ainsi que les essais rhéologiques interprétés précédemment. Les équations bilans et leurs constantes de vitesse correspondantes sont présentées ci-après :



Où F représente une double liaison.

Nous avons discuté dans la partie bibliographique des possibilités de décomposition de la « cage » :

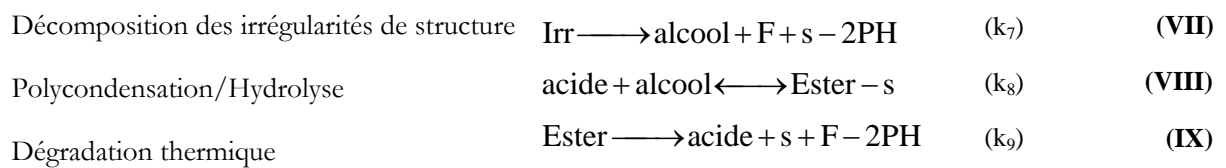


Notons que concernant la réaction (I<sub>i</sub>), l'équation bilan obtenue est la conséquence de deux processus élémentaires, décrits p.142. L'utilisation de ce produit de réaction est justifiée par le fait que le radical HO<sub>2</sub><sup>0</sup> est connu pour être beaucoup plus réactif que le dioxygène.

Les expériences en milieu neutre ont permis de confirmer l'existence de :

- (1) la faible diminution de la viscosité due à la décomposition thermique des hydroperoxydes POOH ainsi que des irrégularités structurales présentes dans le matériau (à savoir les groupements diéthylène glycol) ;
- (2) la condensation des fins de chaînes alcools et acides carboxyliques dans le cas du PET vierge ;
- (3) la diminution progressive de la viscosité, après quelques minutes, due à la scission de chaînes par dégradation thermique.

Tous ces processus non radicalaires ont été pris en considération dans le modèle et les réactions suivantes ont été ajoutées au mécanisme réactionnel précédent :



En utilisant un système d'équations différentielles à partir des équations cinétiques inhérentes à ces réactions chimiques, il est possible de modéliser l'évolution de la viscosité et les modifications de structure liées à l'oxydation du matériau. Ainsi, le modèle conduit aux bilans cinétiques suivant :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{P}^0]}{dt} &= 4k_1[\text{O}_2][\text{PH}] + 2f.k_1[\text{POOH}] + 2f.k_{63}[\text{Cage}] - k_{22}[\text{O}_2][\text{P}^0] + k_3[\text{PH}][\text{PO}_2^0] - 2k_4[\text{P}^0]^2 - k_5[\text{P}^0][\text{PO}_2^0] \\ \frac{d[\text{PO}_2^0]}{dt} &= k_{22}[\text{O}_2][\text{P}^0] - k_3[\text{PH}][\text{PO}_2^0] - k_5[\text{P}^0][\text{PO}_2^0] - 2k_{60}[\text{PO}_2^0]^2 \\ \frac{d[\text{POOH}]}{dt} &= -f.k_1[\text{POOH}] + k_3[\text{PH}][\text{PO}_2^0] + k_5[\text{P}^0][\text{PO}_2^0] \\ \frac{d[\text{Cage}]}{dt} &= k_{60}[\text{PO}_2^0]^2 - k_{62}[\text{Cage}] - f.k_{63}[\text{Cage}] \\ \frac{d[\text{PH}]}{dt} &= -4k_1[\text{O}_2][\text{PH}] - (2 - \gamma_1)f.k_1[\text{POOH}] - f.k_{21}[\text{P}^0] - 2(1 - \gamma_1).(f.k_{63}[\text{Cage}]) - k_3[\text{PH}][\text{PO}_2^0] \\ &\quad - f.k_5[\text{P}^0][\text{PO}_2^0] - 2f.k_7[\text{Irr}] - 2f.k_9[\text{Ester}] \end{aligned}$$

La fonction hyperbolique  $f$  permet d'éviter les problèmes de calcul entraînant l'apparition de valeurs de concentration négatives, excepté lorsque le taux de conversion est élevé. Avec :

$$f = \frac{[\text{PH}]}{[\text{PH}] + \varepsilon} \quad \text{et} \quad \varepsilon = 10^{-3} \cdot [\text{PH}].$$

Avec cette relation, il n'y a pas vraiment de modification de

l'équation sauf pour des taux de conversion très élevés.

Les expériences en atmosphère variable nous ont permis de déterminer ces systèmes d'équations, en précisant un certain nombre de processus de dégradation sous air.

L'évolution de la viscosité newtonienne qui nous intéresse est liée à celle de la masse moléculaire en poids  $M_w$ , d'après l'équation de O. SAITO [152].

$$\frac{s}{2} - 2x = \frac{1}{M_w} - \frac{1}{M_{w0}} \quad \text{Equ. 24}$$

Avec

s : nombre de scission de chaînes (mole/g)

x : nombre de points de réticulation (mole/g)

$M_w$  : masse molaire moyenne en poids à l'instant t (g/mole)

$M_{w0}$  : masse molaire moyenne en poids initiale (g/mole)

A partir des relations précédentes, nous pouvons en déduire la relation suivante :

$$\frac{d[\text{Irr}]}{dt} = -k_7[\text{Irr}]$$

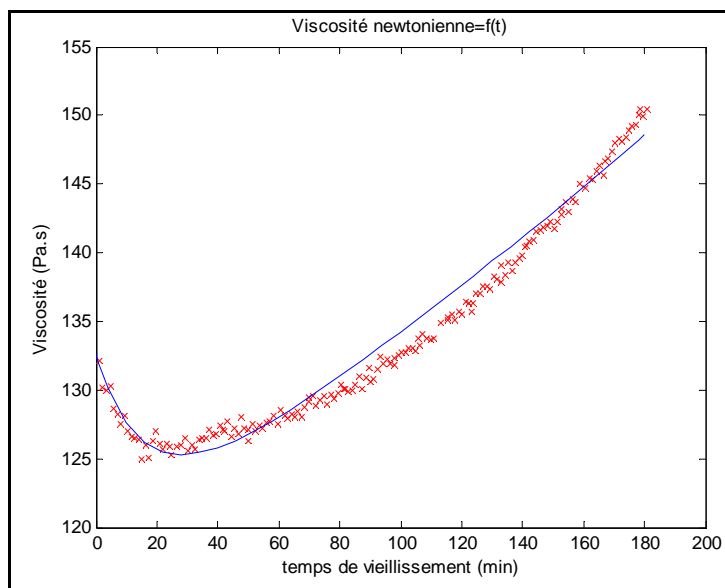
Ainsi, les taux de scission de chaînes et de réticulation sont exprimés de la façon suivante :

$$\frac{ds}{dt} = \gamma_1 \cdot f \cdot k_1[\text{POOH}] + k_7[\text{Irr}] - k_8[\text{Acide}][\text{Alcool}] + k_9[\text{Ester}]_0 \quad \text{et} \quad \frac{dx}{dt} = \gamma_4 k_4 [P^\circ]^2$$

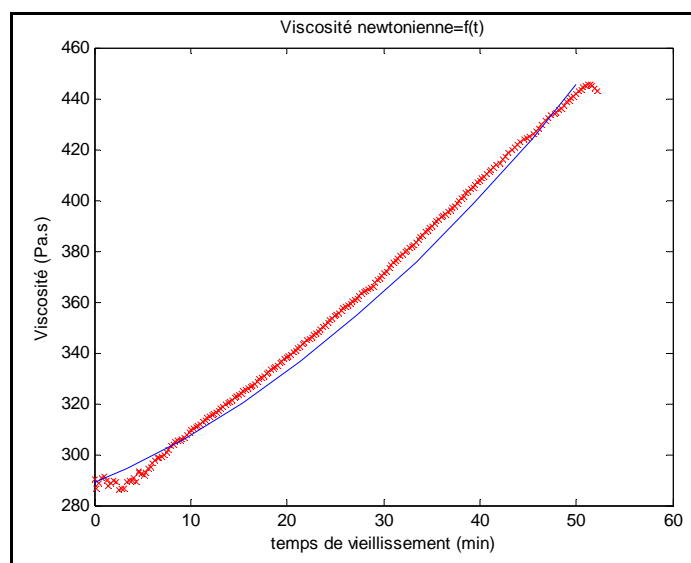
Ces équations différentielles n'ayant pas de solutions analytiques, une résolution numérique a été réalisée sous Matlab®. Cette résolution est couplée à une optimisation des paramètres cités dans ces équations. Le modèle a été utilisé en méthode inverse pour simuler au mieux certaines courbes expérimentales obtenues dans le chapitre précédent. Le problème reste néanmoins le grand nombre de paramètres impliqués dans cette résolution, à savoir la résolution de 5 équations différentielles dépendantes de 6 paramètres. En effet, les autres paramètres (comme un certain nombre de vitesses cinétiques) ont été déterminés soit grâce aux essais expérimentaux et dosages effectués sur les échantillons, soit grâce aux données fournies par la littérature. Ainsi, nous avons pu fixer les constantes de vitesse  $k_1$ ,  $k_{22}$ ,  $k_3$  et  $k_{60}$ ,  $k_{62}$ ,  $k_{63}$ , grâce aux données concernant l'oxydation du polyéthylène, en considérant que les réactions correspondantes sont proches en termes de cinétique de celles du PE [48]. Les autres constantes :  $k_{21}$ ,  $k_4$ ,  $k_5$ ,  $k_7$ ,  $k_8$ ,  $k_9$  ont été déterminées par méthode inverse.

Etant donné la mobilité des radicaux  $P^\circ$  et  $POO^\circ$ , nous sommes dans le cas où  $k_4 > k_5 \gg k_{60}$ . Ainsi, ayant fixé les valeurs de  $k_{60}$ ,  $k_{62}$  et  $k_{63}$ , nous avons pu déterminer  $k_4$  et  $k_5$  en recalant le modèle cinétique sur les courbes d'évolution viscosimétrique obtenues pour différentes concentration en oxygène (figure 84-86).

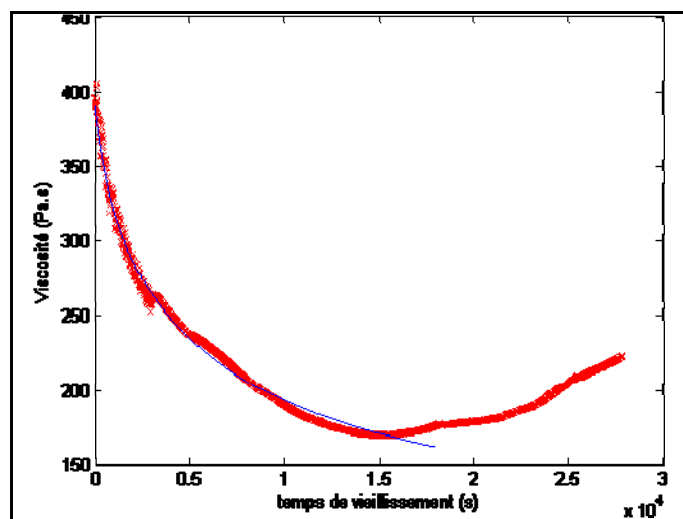
Une comparaison entre modèle cinétique et expérience est reportée sur les figures 97-99.



**Figure 97 :** Evolution de la viscosité en fonction du temps du PETRE0, déterminée expérimentalement (x) et à partir du modèle (•).  
 $T = 280^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{O}_2] = 0,6\%$  (à pression atmosphérique)



**Figure 98 :** Evolution de la viscosité en fonction du temps du PETRE0, déterminée expérimentalement (x) et à partir du modèle (•).  
 $T = 280^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{O}_2] = 1\%$  (à pression atmosphérique)



**Figure 99 :** Evolution de la viscosité en fonction du temps du PETRE0, déterminée expérimentalement (x) et à partir du modèle (o).  
T = 280°C, [O<sub>2</sub>] = 20% (à pression atmosphérique)

Les courbes de R. ASSADI ([O<sub>2</sub>] = 0,6%) ainsi que les nôtres issues de la modélisation ([O<sub>2</sub>] = 1%) sont tracées avec les mêmes paramètres cinétiques. Seules les masses moléculaires moyennes en poids initiales et les concentrations en irrégularités structurales diffèrent, puisque ces résultats sont obtenus avec des lots de PET recyclés différents.

Il a été possible d'effectuer ces simulations sur les courbes réalisées en milieu oxydant partiel. Nous pouvons ainsi constater que les courbes obtenues grâce au modèle sont bien superposées aux courbes expérimentales. Néanmoins, la dernière partie des courbes réalisées sous air ([O<sub>2</sub>] ~ 20%) n'est pas bien simulée (cf. figure 99). Cela va dans le sens de notre hypothèse selon laquelle le polymère sous air se dégrade fortement avant de créer des ponts anhydrides par condensation des acides, et non des ponts P-P comme cela avait pu être supposé dans un premier temps. Cela n'ayant pas été pris en compte dans le modèle, les deux courbes représentées ne se superposent pas sur cette dernière partie de courbe. Mais l'utilisation de temps d'exposition aussi longs au cours d'une mise en œuvre à l'état fondu n'étant pas réaliste, nous n'avons pas considéré ce mécanisme dans l'élaboration du modèle.

Le tableau 21 suivant présente les valeurs des paramètres cinétiques utilisés dans le modèle à 280°C.

La valeur obtenue pour la constante de vitesse  $k_4$  peut paraître forte pour ceux considérant que la vitesse de diffusion limite est liée à la vitesse de diffusion des espèces réactives comme les radicaux. Mais il faut également prendre en considération dans le cas des polymères le



transfert d'hydrogène par migration de valence (comme présenté précédemment) dont la vitesse n'a pas été isolée et étudiée de façon indépendante.

|  |  |                      |   |
|--|--|----------------------|---|
| Fraction volumique de la phase cristalline | $\chi_c$ (%)                                     | 33                   | c |
| Densité de la phase amorphe                | $\rho_a$ (kg.l <sup>-1</sup> )                   | 1,33                 | b |
| Constantes de vitesse                      | $k_1$ (s <sup>-1</sup> )                         | 0                    | b |
|  | $k_i$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )    | 1.6                  | a |
|  | $k_{21}$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) | 0                    | b |
|  | $k_{22}$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) | 1x10 <sup>8</sup>    | b |
|  | $k_3$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )    | 1,8x10 <sup>3</sup>  | b |
|  | $k_4$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )    | 4x10 <sup>11</sup>   | a |
|  | $k_5$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )    | 2,9x10 <sup>9</sup>  | a |
|  | $k_6$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )    | 2,2x10 <sup>9</sup>  | b |
|  | $k_7$ (s <sup>-1</sup> )                         | 1x10 <sup>-3</sup>   | a |
|  | $k_8$ (l.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )    | 0                    | a |
| $k_9$ (s <sup>-1</sup> )                   | 2,7x10 <sup>-8</sup>                             | a                    |   |
| Constante de Bueche                        | K (Pa.s.(mol.kg <sup>-1</sup> ) <sup>3,4</sup> ) | 3,4x10 <sup>-4</sup> | b |

a: Paramètres déterminés par le modèle en utilisant la méthode inverse

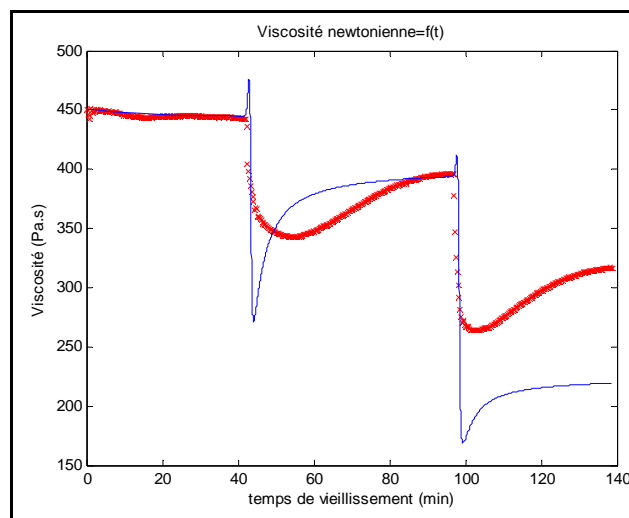
b: Paramètres déterminés à partir de la littérature

c: Paramètres déterminés expérimentalement

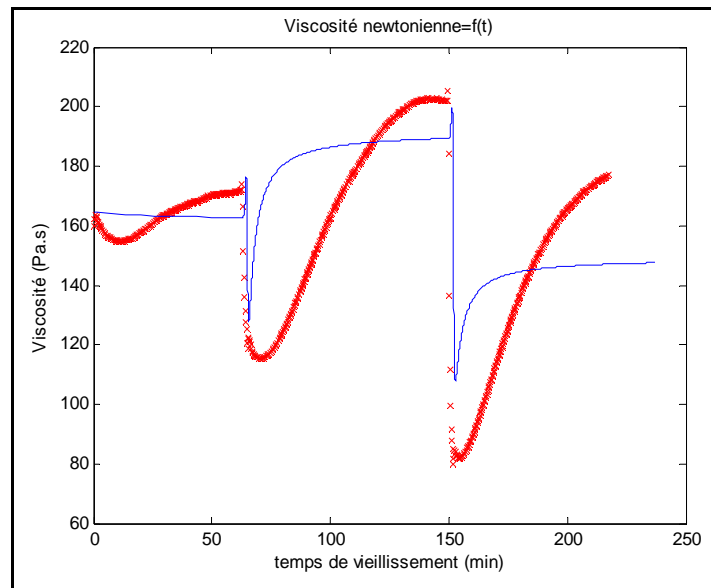
**Tableau 21 :** Paramètres cinétiques utilisés dans le modèle,  
Exemple du PETR (pour les paramètres expérimentaux)

### 1.2.2- Modélisation des essais séquentiels

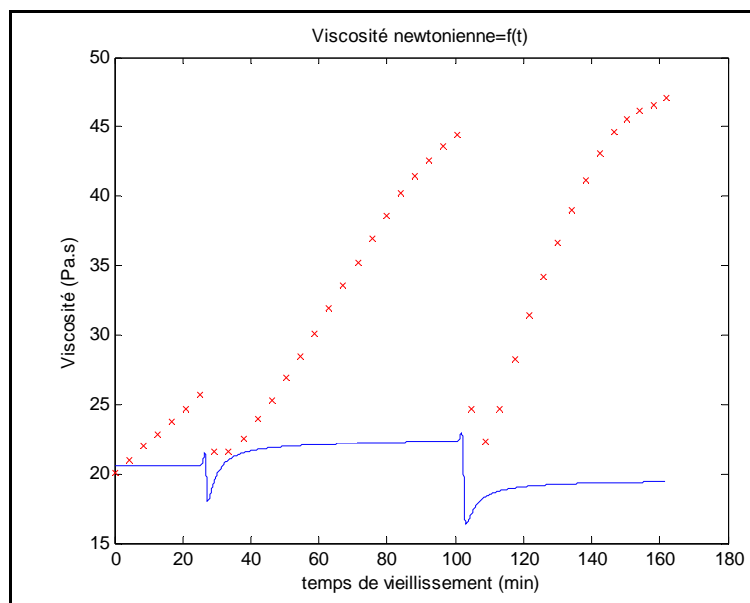
Ensuite, nous avons voulu simuler avec les mêmes paramètres (déterminés précédemment) l'évolution de la viscosité au cours d'essais séquentiels. Les résultats sont présentés ci-après.



**Figure 100 :** Evolution de la viscosité en fonction du temps du PETRE0,  
sous essais séquentiels N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> déterminée expérimentalement (x) et à partir du modèle (•).  
T = 280°C



**Figure 101 :** Evolution de la viscosité en fonction du temps du PETRE4, sous essais séquentiels  $N_2/O_2$  déterminée expérimentalement (x) et à partir du modèle (•).  
 $T = 280^\circ C$

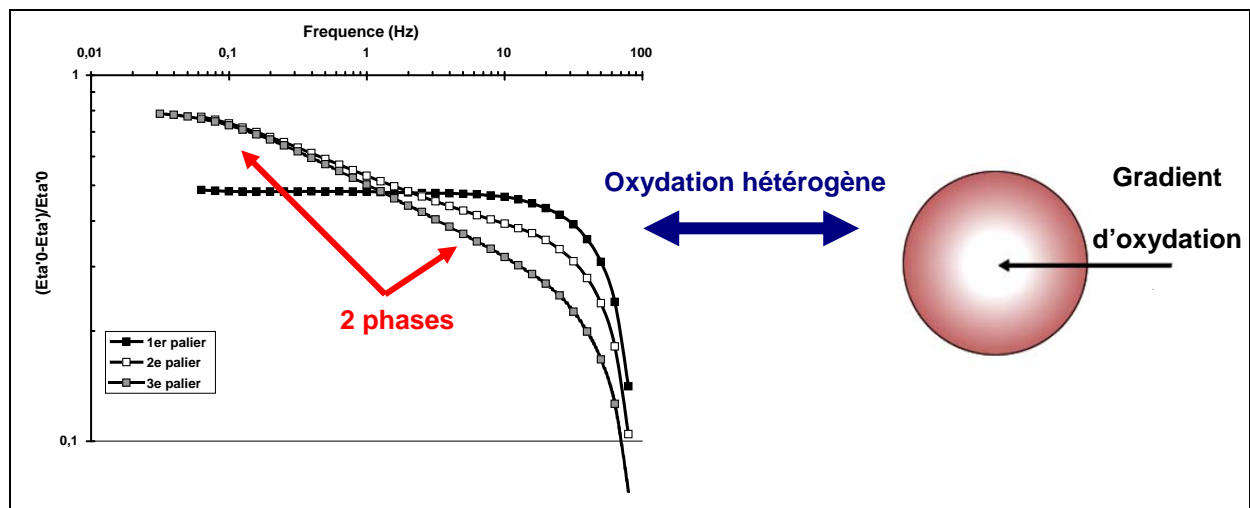


**Figure 102 :** Evolution de la viscosité en fonction du temps du PETRE6, sous essais séquentiels  $N_2/O_2$  déterminée expérimentalement (x) et à partir du modèle (•).  
 $T = 280^\circ C$

Le modèle cinétique appliqué aux essais séquentiels fonctionne dans le cas du PET recyclé, quel que soit le nombre d'extrusions considéré. Les tendances expérimentales, comme le montre les figures 100 à 102 sont bien suivies par les courbes cinétiques calculées par le modèle.

Les courbes sont obtenues en ne modifiant que les caractéristiques du matériau (cristallinité, masse moléculaire moyenne en poids initiale, concentration en irrégularités structurales). Il est intéressant de constater qu'avec un même modèle, il nous est possible de suivre l'évolution de la viscosité du matériau au cours de ces essais cycliques quel que soit le nombre de cycles d'extrusion. Il serait probablement possible d'effectuer une telle modélisation sur le PET vierge, en ajoutant les paramètres liés à sa post-polycondensation. Il faudrait dans ce cas déterminer pour chaque cycle d'extrusion la valeur de ces paramètres, puisque le phénomène de post-polycondensation s'affaiblit avec l'état de dégradation du matériau.

Nous avons dû introduire dans le modèle un certain nombre de paramètres liés à la modification de l'atmosphère ambiante dans le rhéomètre, comme le débit d'air dans le rhéomètre. La comparaison modèle-expérience valide le principe de cette modélisation cinétique : les phases de relaxation et d'évolution asymptotique de la viscosité sous azote sont bien reproduites même si le modèle présente des écarts à la fois en amplitude et en cinétique. En effet, comme présenté sur la figure 97 (p. 152), nous avons utilisé une modélisation homogène, qui se prête bien au mode de mise en œuvre par extrusion. Cependant les essais rhéologiques ont montré l'importance du caractère hétérogène de la distribution radiale de la dégradation oxydative subie par le matériau (formation de couches oxydées de l'extérieur au centre du plateau rhéologique), comme nous le montre la figure 103 suivante.



**Figure 103 :** Evolution de la viscosité newtonienne relative du PET recyclé avec la fréquence, à 280°C au cours d'un essai séquentiel N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> au niveau des 3 paliers (cf. figure 93)  
Schéma du gradient d'oxydation observé sur le plateau du rhéomètre

Au cours des essais séquentiels, nous avons remarqué que l'oxydation n'était pas homogène (cf. figure 103). Le polymère fondu est oxydé aux extrémités du plateau sur lequel est effectué l'essai rhéologique. Nous observons ainsi que le polymère fondu après essai est constitué d'une couronne très oxydée de couleur marron et d'un centre faiblement oxydé légèrement jaune.

En effectuant des essais en fréquence à chaque palier sous azote (qui sont au nombre de 3), nous avons observé l'apparition – vraisemblable mais non vérifiée – de deux populations au sein du matériau : une population de forte masse (probablement réticulée, et située au niveau de la couronne externe du plateau) et une population de plus faible masse située au centre du plateau. Cela montre une certaine hétérogénéité dans la dégradation oxydative du matériau au cours d'un essai rhéologique alors que l'extrusion est un milieu où l'oxydation peut être considérée comme homogène.

Il faudrait donc probablement ajouter une partie dans le modèle considérant la diffusion de l'oxygène dans le polymère fondu (estimée par modélisation moléculaire plutôt que mesurée). Le modèle doit donc bien sûr être amélioré mais il est clair que les mécanismes de dégradation supposés sont justifiés ici par une bonne estimation de la tendance des courbes. Cependant améliorer ce modèle en considérant la diffusion en oxygène dans le polymère au cours de l'essai rhéologique serait un aspect additionnel aux phénomènes rencontrés réellement dans l'extrudeuse. Aussi la modélisation envisagée de la dégradation du PET au cours de multiples mises en œuvre par extrusion nécessiterait le développement d'un essai rhéologique simplifié de ce point de vue. La modélisation à partir d'essais rhéologiques est très intéressante parce qu'elle permet de mieux comprendre les multiples processus de dégradation en fonction du taux d'oxygène, mais elle a ses limites comme nous l'avons présenté précédemment.

Nous sommes conscients qu'une modélisation aussi complexe nécessite une étude beaucoup plus approfondie et entièrement dédiée. Néanmoins, nous avons pu présenter ici un modèle relativement complet, assez différent de ce qui a été proposé par R. ASSADI *et al.* [39,40] (bien que la méthode décrite ici en soit inspirée), puisque les bases même du modèle sont différentes.

### 1.3- Conclusion

Cette partie nous a permis d'identifier à travers un certain nombre d'essais rhéologiques, les mécanismes de dégradation du PET recyclé au cours d'une mise en œuvre par extrusion. Ainsi, nous avons établi que la vitesse de dégradation oxydative du matériau dépend fortement de son état de dégradation initial ainsi que de la géométrie de l'extrudeuse (importance des zones

dites 'oxydantes' par exemple). A partir de ces constatations, nous avons utilisé un modèle cinétique permettant de simuler l'évolution de la viscosité du matériau au cours d'un essai rhéologique séquencé, assimilable à une extrusion. Les hypothèses de cinétiques de dégradation évoquées tout au long de cette partie ont été confirmées par la correspondance relativement bonne entre données expérimentales et données du modèle cinétique.

Il serait intéressant de poursuivre l'étude des cinétiques de dégradation et d'améliorer le modèle ici présenté afin qu'il puisse simuler de façon plus précise l'évolution de la viscosité du matériau au cours d'une extrusion, en fonction de son état de dégradation initial et en y incluant les paramètres liés à la géométrie de l'extrudeuse et/ou, par exemple en utilisant un « modèle composite » qui décompose chaque état de dégradation du polymère dans le rhéomètre. L'une des perspectives de cette étude, serait donc d'améliorer le modèle en utilisant une extrudeuse « idéale » où tous les paramètres seraient parfaitement contrôlés.

## 2- Modélisation du comportement mécanique

Le but de notre démarche concernant la modélisation du comportement mécanique des PET recyclé et vierge avec le nombre d'extrusions, a été exposé dans le chapitre II (p. 63). Notre méthodologie consiste en effet à étudier le comportement mécanique du PET en utilisant trois approches complémentaires :

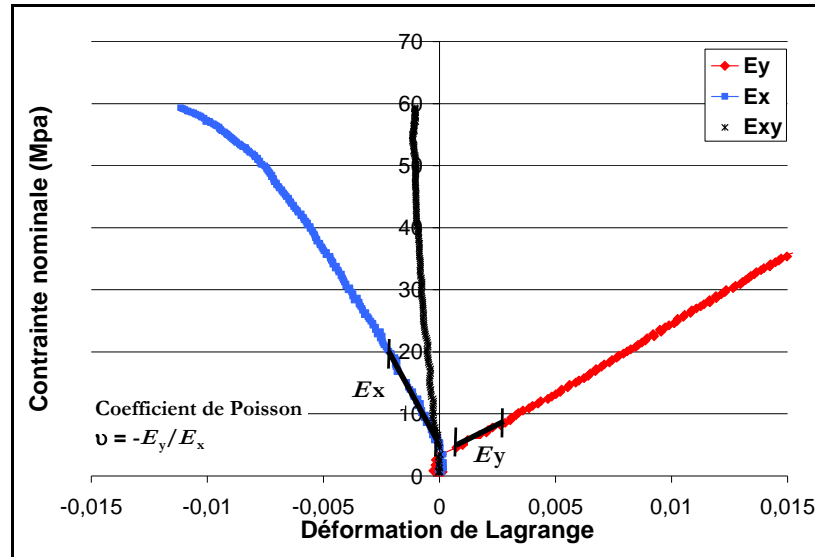
- Une approche macrohomogène qui permet d'analyser le comportement macroscopique avant le seuil d'instabilité plastique des matériaux et son évolution avec le degré de dégradation.
- Une approche locale du phénomène de striction qui permet une analyse statistique des profils de déformations et de l'évolution du comportement au point de déformation maximal
- La modélisation d'un essai de striction par la méthode des éléments finis et identification du comportement endommageable par recalage de ce modèle [109].

. Nous pouvons ainsi parler de « méthode hybride » alliant instrumentation photomécanique et simulation de l'essai à l'aide d'un code aux éléments finis permettant la résolution de notre problème d'identification mécanique, et nous donnant accès à des mesures de champs en contrainte et déformation.

### 2.1- Approche Globale - Caractérisation des paramètres élastiques

Dans un premier temps, nous avons identifié le comportement élastique du matériau en réalisant des essais de traction sur les PET recyclé et vierge extrudés une seule fois sous forme

haltère selon la norme EN ISO 527. Cette première analyse du comportement mécanique, va nous permettre de comparer le comportement élastique de nos matériaux. Nous avons donc représenté les déformations de Lagrange en fonction de la contrainte nominale mesurée en parallèle (cf. figure 104).



**Figure 104 :** Evolution des déformations de Lagrange  $E_{xx}$ ,  $E_{yy}$  et  $E_{xy}$   
Selon la norme EN ISO 527 (module déterminé entre  $[5.10^{-4} - 25.10^{-4}]$  en déformation)  
Cas du PETRE2

En traction uniaxiale – coordonnées cartésiennes, comportement élastique linéaire isotrope – nous considérons les relations suivantes :

$$\sigma = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_y & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \text{ et } \varepsilon = \begin{bmatrix} -\frac{\nu}{E}\sigma_y & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sigma_y}{E} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{\nu}{E}\sigma_y \end{bmatrix} \quad \text{Equ. 25}$$

Soit :

$$\varepsilon_{xx} = -\frac{\nu}{E}\sigma_y \text{ d'où } \sigma_y = E_x \cdot \varepsilon_{xx} \text{ avec } E_x = -\frac{\nu}{E}; \quad \text{Equ. 27}$$

$$\varepsilon_{xy} \cong 0; \quad \text{Equ. 26}$$

$$\varepsilon_{yy} = \frac{\sigma_y}{E} \text{ d'où } \sigma_y = E_y \cdot \varepsilon_{yy} \text{ avec } E_y = E; \quad \text{Equ. 28}$$

Nous considérons que la déformation  $E_{xy}$  est nulle comme cela est observable figure 104, les variations observées étant liées au positionnement de l'éprouvette dans les mors ou de la correspondance entre le repère de la sollicitation et le repère de la caméra. Ainsi, considérant ce

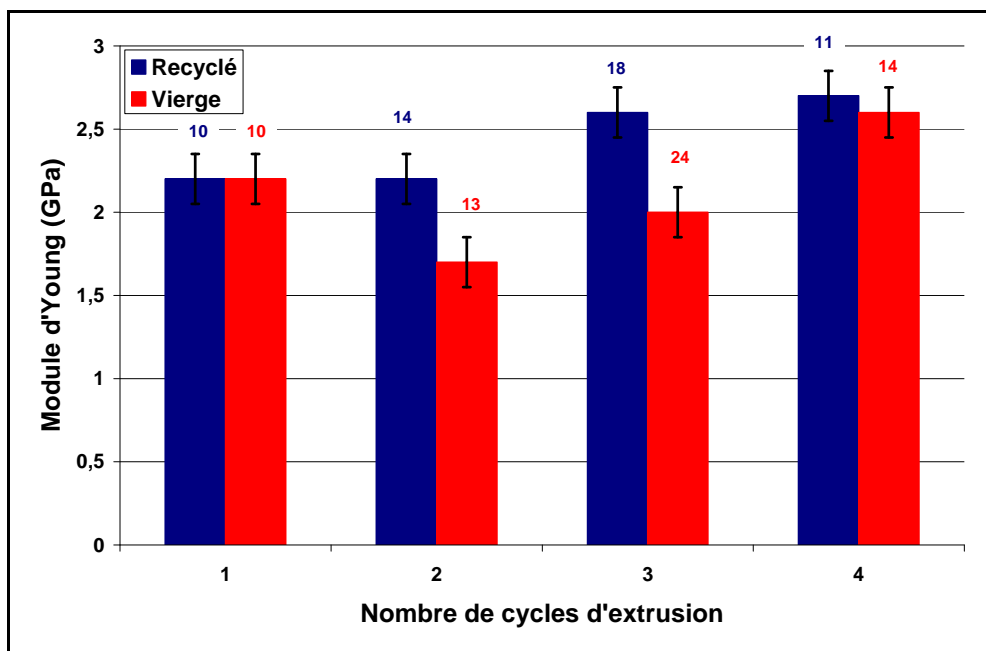
point, nous pouvons nous limiter aux états de contraintes et de déformations dans un repère dit principal.

Quoique le comportement élasto-plastique observé soit fortement conditionné par la vitesse de sollicitation, un calcul de raideur apparente réalisé pour de faibles taux de déformation [0,05% - 0,25%] permet de considérer, en première hypothèse, l'absence de sensibilité de la réponse élastique à cette vitesse de sollicitation. Cela pourrait être lié à la part de viscosité dans la réponse globale du matériau, qui est peut être faible. Des essais séquencés pourraient sans doute confirmer ce point.

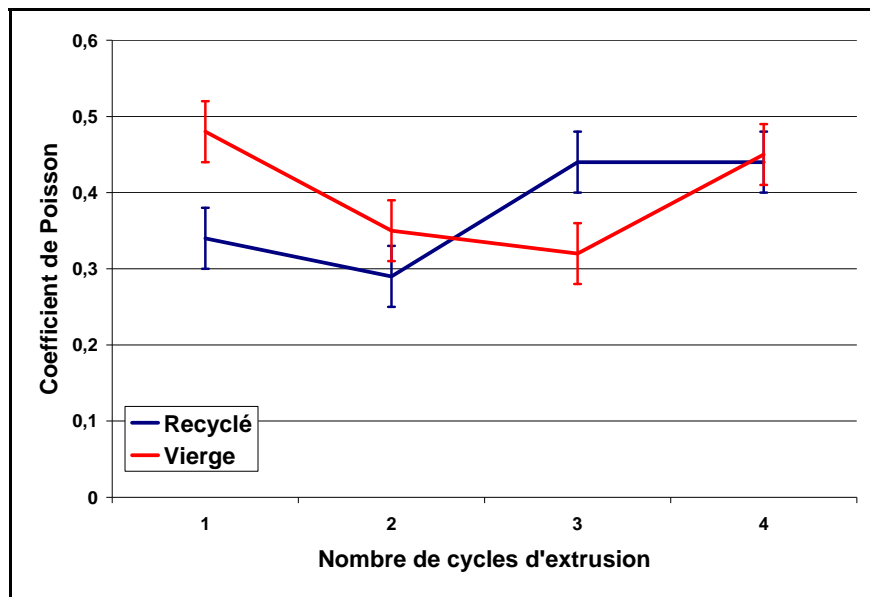
Nous avons ainsi voulu comparer les paramètres élastiques déterminés par cette méthode en fonction du degré de dégradation du matériau (cf. tableau 22, figures 105 et 106). Le paramètre permettant d'évaluer l'état de dégradation du matériau est le taux de cristallinité, caractéristique de l'évolution structurale du matériau (cf. figure 105).

| PET                                  | RE1  | RE2  | RE3  | RE4  | VE1  | VE2  | VE3  | VE4  |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| <b>E (GPa) <math>\pm</math> 0,15</b> | 2.2  | 2,2  | 2,6  | 2,7  | 2.2  | 1,7  | 2    | 2,6  |
| <b><math>\nu \pm 0,04</math></b>     | 0,34 | 0,29 | 0,44 | 0,44 | 0,48 | 0,35 | 0,32 | 0,45 |

**Tableau 22 :** Module d'Young et coefficient de Poisson des PETR et PETV extrudés de 1 à 4 fois  
Résultats obtenus avec une vitesse de sollicitation de 10%/min (éprouvettes haltères)



**Figure 105 :** Evolution du module d'Young et de la cristallinité des PET recyclés et vierges en fonction du nombre de cycles d'extrusion

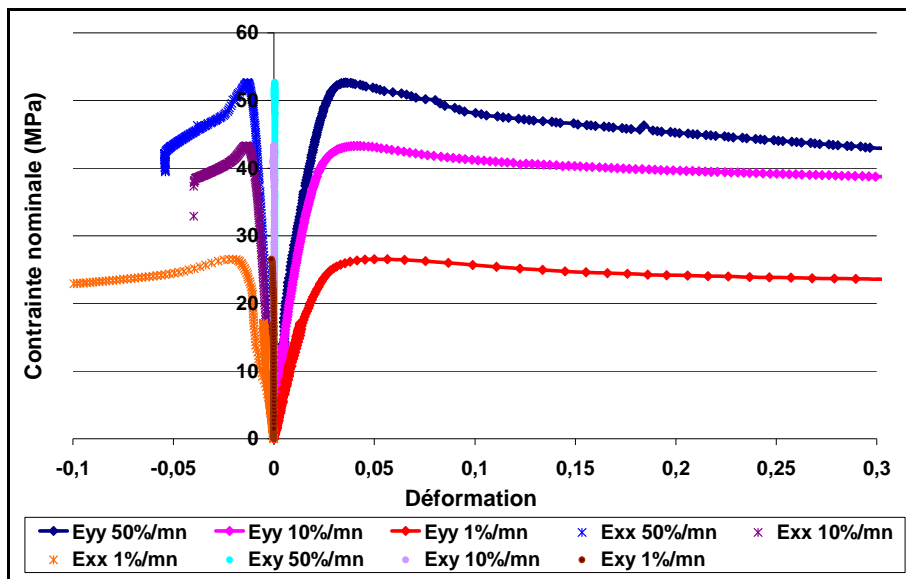


**Figure 106 :** Evolution du coefficient de Poisson apparent des PET recyclés et vierges en fonction du nombre de cycles d'extrusion

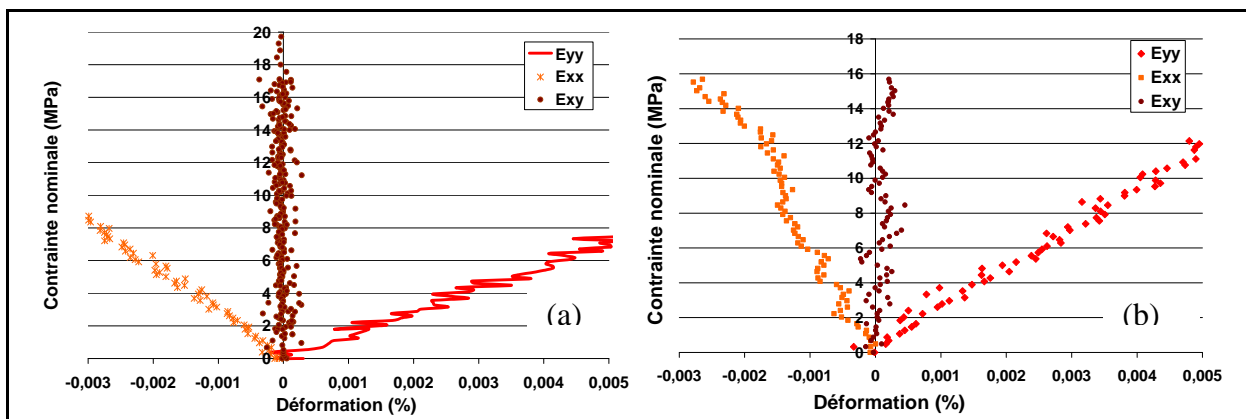
Nous observons une augmentation du module d'Young avec le nombre de cycles d'extrusion pour les PET recyclé et vierge. Ce type d'évolution a également été observé par MANCINI [96] sur des éprouvettes haltères, comme présenté dans le chapitre III. Cette augmentation du module est due, selon ces auteurs, à l'augmentation de cristallinité générée par la dégradation du matériau par scission de chaînes au cours de la mise en œuvre. Or, dans le cas de la 4<sup>ème</sup> extrusion, le taux de cristallinité diminue mais le module d'Young augmente. Nous attribuons cela à la formation de structures branchées et/ou réticulées qui, d'un côté, limitent la formation de cristallites au cours du refroidissement du matériau, et de l'autre, génèrent un réseau (de faible ampleur), augmentant ainsi la résistance mécanique du matériau. La formation de ces ponts de réticulation n'a pas pu être formellement prouvée par analyse. Cela reste donc hypothétique mais fortement probable si l'on en croit les analyses rhéologiques réalisées au chapitre IV-1.

Nous avons ensuite observé le comportement mécanique des PET recyclé et vierge extrudés une fois en fonction de la vitesse de sollicitation, afin de vérifier un certain nombre d'hypothèses qui seront considérées dans le modèle phénoménologique choisi (cf. figures 107 à 110 et tableau 23).

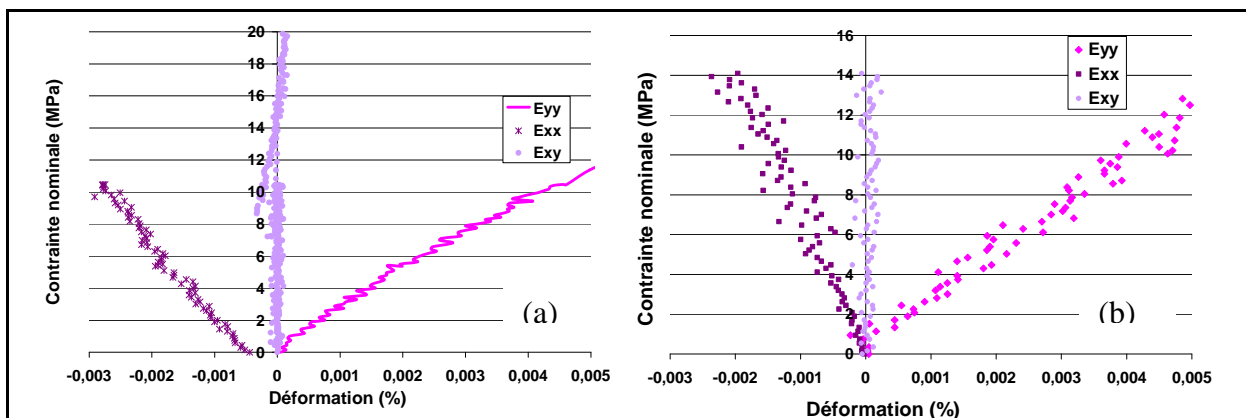




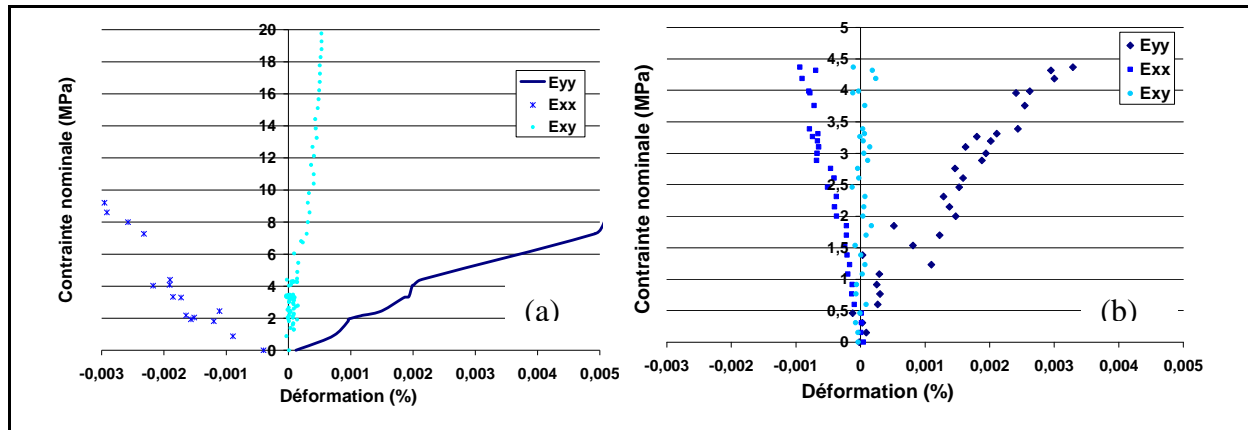
**Figure 107 :** Courbes contrainte/déformation à différentes vitesses de sollicitations, Cas du PETVE1 – éprouvettes haltères



**Figure 108 :** Zoom des courbes contrainte/déformation (dans la zone élastique) obtenues à une vitesse de sollicitation de 1%/min, pour (a) VE1 et (b) RE1 – éprouvettes haltères



**Figure 109 :** Zoom des courbes contrainte/déformation (dans la zone élastique) obtenues à une vitesse de sollicitation de 10%/min, pour (a) VE1 et (b) RE1 – éprouvettes haltères



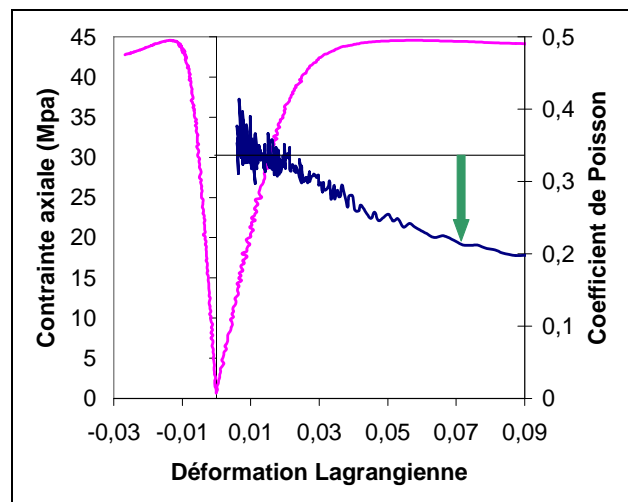
**Figure 110 :** Zoom des courbes contrainte/déformation (dans la zone élastique) obtenues à une vitesse de sollicitation de 50%/min, pour (a) VE1 et (b) RE1 – éprouvettes haltères

Les figures ci-dessus présentent les déformations  $E_{yy}$ ,  $E_{xx}$  et  $E_{xy}$  des PETVE1 et PETRE1 en fonction de la contrainte nominale, pour des vitesses de sollicitation allant de 1 à 50%/mn. Ces courbes nous permettent de calculer le module d'Young et le coefficient de Poisson de ces matériaux en fonction de la vitesse de sollicitation et du cycle d'extrusion considéré comme présenté dans le tableau 23. L'évolution de la déformation de cisaillement  $E_{xy}$  nous permet de vérifier que nous sollicitons bien le matériau en traction uniaxiale ( $E_{xy} \rightarrow 0$ ).

| Vitesse de déformation | PETVE1  |       | PETRE1  |       |
|------------------------|---------|-------|---------|-------|
|                        | E (GPa) | $\nu$ | E (GPa) | $\nu$ |
| 1 %                    | 2       | 0,42  | 2,2     | 0,36  |
| 10 %                   | 2,2     | 0,48  | 2,2     | 0,34  |
| 50 %                   | 2,1     | 0,49  | 2,1     | 0,36  |

**Tableau 23 :** Coefficient de Poisson et module d'Young déterminés à partir des essais sur éprouvettes haltères pour différentes vitesses de déformation

Au delà de cette caractérisation dans le domaine élastique, on peut tracer les évolutions du coefficient de contraction et du tenseur plan des déformations. A titre d'exemple ces évolutions sont tracées figure 111 pour le cas du PETVE1 sollicité à 10%/min au-delà de 1% de déformation



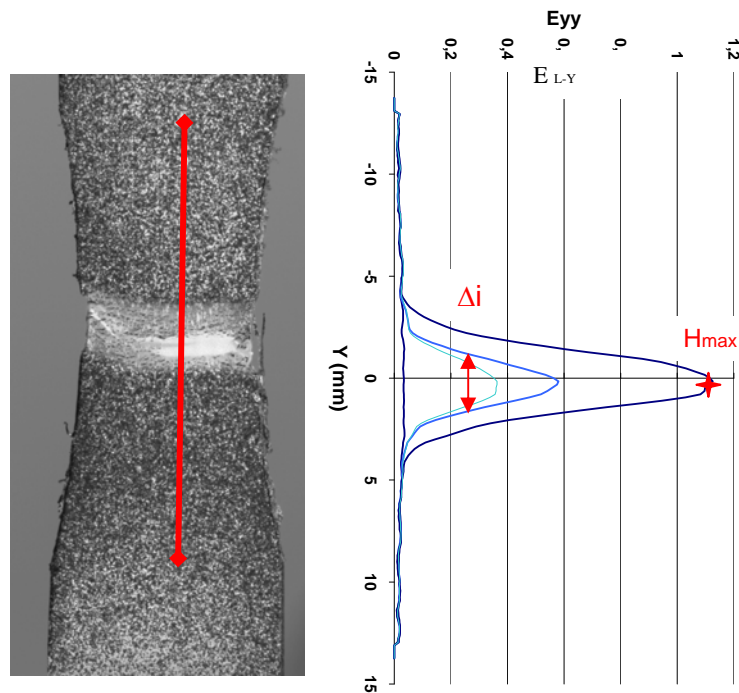
**Figure 111 :** Evolution de la contrainte axiale et du coefficient de Poisson en fonction de la déformation lagrangienne Cas du PETVE1

Le coefficient de contraction diminue de façon significative et ce avant le seuil d'instabilité qui précède la striction. Ce phénomène a déjà été observé par G'SELL *et al.* [69], et expliqué par le développement du processus d'endommagement. Ce comportement est très éloigné de l'hypothèse d'une déformation isochorie (= isovolume) correspondant à une réponse purement élasto-plastique du matériau.

## 2.2.- Approche locale

### 2.2.1- Profils des déformations

La méthode optique présentée dans le chapitre II (cf. p. 63) permet une analyse locale des champs de déformation. Cette approche considère le mode de dépouillement local exposé dans la méthodologie dont on rappelle qu'elle permet une mesure locale de la déformation selon une longueur de jauge égale à 2 mm (contre environ 8,5 mm avec l'approche précédente). Outre l'évolution de profils longitudinaux qui nous donneront accès à une analyse de la distribution des déformations autour de la zone de striction, il s'en suivra une analyse de la déformation du point de déformation maximale (cf. figure 112).



**Figure 112 :** Schéma expliquant l'évolution de la déformation locale du matériau au cours d'un essai de traction uniaxiale

Les essais sont réalisés sur des éprouvettes issues de feuilards extrudés et calandrés comme expliqué dans la méthodologie.

Les profils sont obtenus à l'aide du traitement de corrélation évoqué lors de la présentation de l'approche locale : la distance entre les points situés sur l'axe longitudinal est de 4 px (soit 133  $\mu\text{m}$ ). A partir des profils ainsi obtenus, nous avons déterminé la valeur de la déformation maximale (ou hauteur «  $H_{\text{max}}$  » du pic), la largeur du pic à mi-hauteur ( $\Delta i$ ). Ces mesures nous permettent de considérer des indicateurs statistiques comme le coefficient d'aplatissement (CA).

$$CA = \frac{\left( \frac{\Delta i}{H_{\text{max}}} \right)}{\left( \frac{\Delta i}{H_{\text{max}}} \right)^{\sigma_y}} \quad \text{Equ. 29}$$

Avec

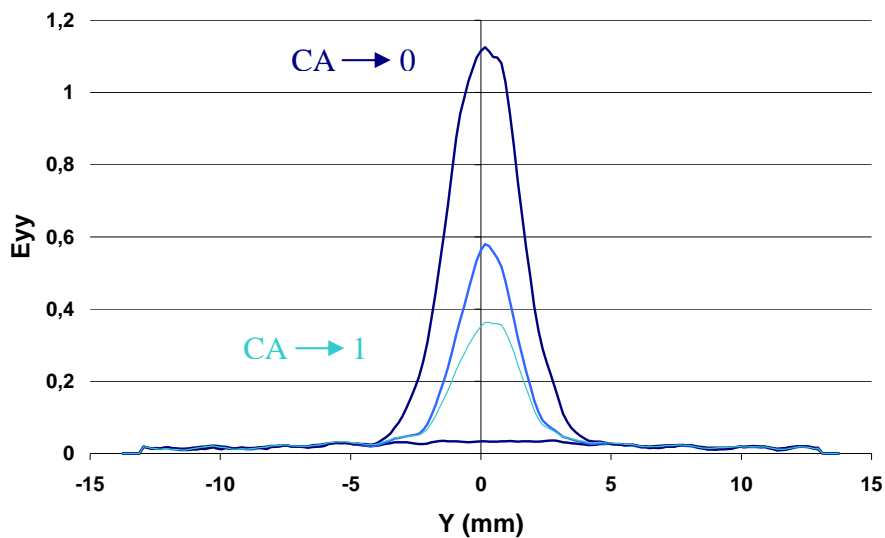
$H_{\text{max}}$  : hauteur maximale du pic (ou déformation maximale)

$\Delta i$  : largeur à mi-hauteur du pic

$\sigma_y$  : contrainte axiale du point étudié

Le coefficient d'aplatissement (CA) est un bon indicateur de la distribution du pic de la déformation longitudinale dans la zone de striction. Son évolution traduit soit une extension de la zone de striction (CA augmente), soit une localisation croissante (CA diminue).

Ainsi, nous avons tracé l'évolution de ce coefficient en fonction de la déformation maximale pour chaque échantillon.



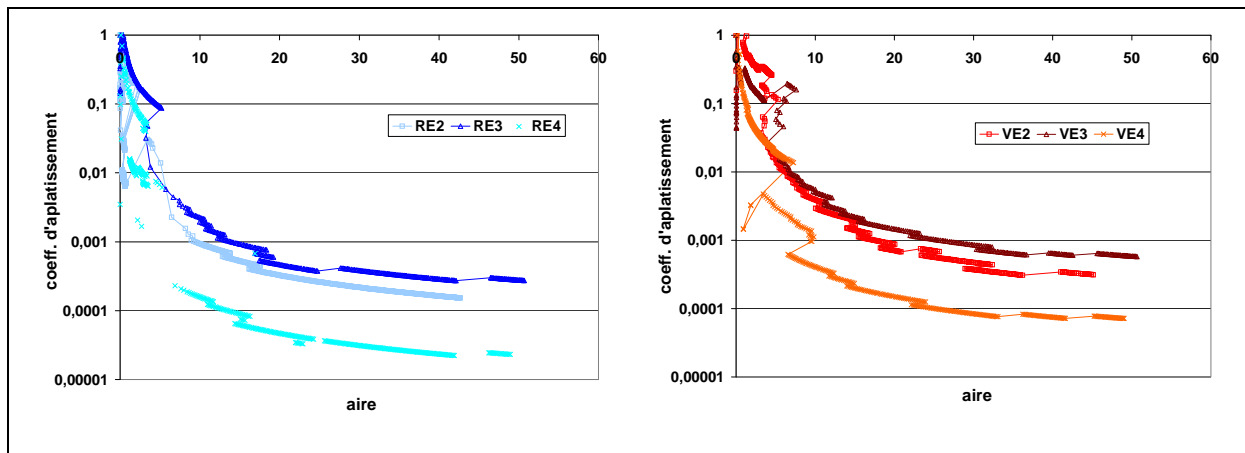
Cas 1 : CA => 0 : déformation peu étendue et intense

Cas 2 : CA => 1 : déformation étalée, développement homogène de la striction

**Figure 113 :** Schéma expliquant la signification des courbes de déformation et du CA correspondant

Le coefficient d'aplatissement nous informe sur la capacité du matériau à uniformiser la déformation dans la zone de striction ou bien à localiser la déformation au point central. Ainsi, en observant la forme du pic, il est possible de déterminer le comportement du matériau au cours de la striction : plus le pic est étroit, plus le phénomène de localisation est important.

Nous avons représenté sur les figures 114a et 114b l'évolution des coefficients d'aplatissement des PET recyclé et vierge avec le nombre d'extrusions.

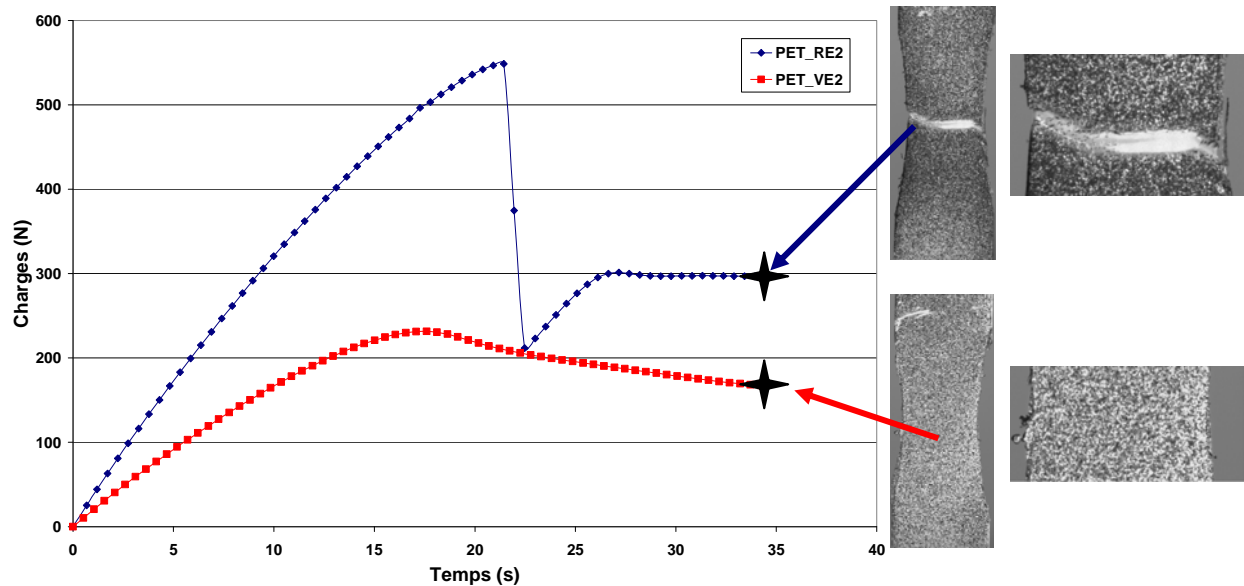


**Figure 114 :** Evolution du coefficient d'aplatissement en fonction de l'aire des courbes des PET recyclé et vierge extrudés de 2 à 4 fois

D'après les courbes précédentes, il semblerait que l'évolution du CA avec le nombre de cycles soit le même pour les PET recyclé et vierge. Nous constatons une diminution de ce paramètre dans un premier temps jusqu'à la 3<sup>ème</sup> extrusion, caractéristique d'une plus grande facilité d'extension de la striction dans le matériau. Malgré l'augmentation de la cristallinité du matériau entre la 1<sup>ère</sup> et la 3<sup>ème</sup> extrusion, l'extension de la zone de striction n'est pas gênée dans le matériau. En revanche, la diminution de cristallinité observée dans le cas de la 4<sup>ème</sup> extrusion (due à la présence en faible quantité de molécules réticulées) entraîne un développement plus brutal de la striction au sein du matériau. En ce qui concerne la différence globale entre PET recyclé et vierge et pour un même nombre de cycles d'extrusion, le CA est toujours plus important dans le cas du PETR, caractéristique d'une striction toujours plus brutale. Cela doit être lié à la structure même de ce matériau, à la distribution en masse molaire ( $I_p$ ) qui doit être plus importante que celle du PET vierge et bien sûr à la présence de défauts de structure en plus grand nombre dans le cas du matériau recyclé (irrégularités de structure comme évoqué chapitre IV-I, p. 135). Ces résultats sont donc cohérents avec l'analyse structurale des matériaux effectuée au Chapitre III : la présence de points de réticulation joue un rôle capital dans l'évolution du comportement mécanique du matériau au cours des extrusions successives. Elle apporte de l'hétérogénéité dans la structure du matériau, entraînant un comportement mécanique à striction beaucoup plus brutal. Ces défauts de structure sont très probablement, considérant le mode de mise en œuvre, distribués de façon homogène dans le matériau. Ils introduisent ainsi un comportement endommageable homogène au cours de l'essai de traction uniaxiale. Nous pourrions mieux visualiser ce comportement au cours de la présentation des cartes d'endommagement modélisées à l'issue de la 3<sup>ème</sup> phase de cette étude.

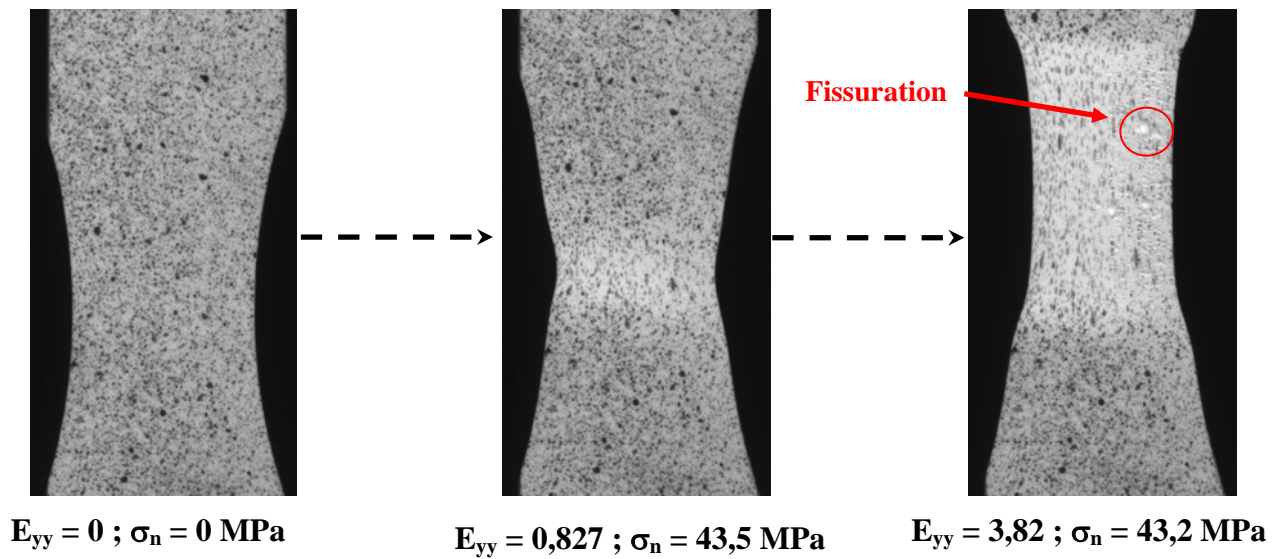
### 2.2.2 Caractérisation du point de déformation maximale - Etude de la déformation volumique

Nous avons analysé la zone de déformation correspondant à l'apparition de la striction des matériaux étudiés. Les essais sont ici réalisés sur des éprouvettes lanières extraites de feuillards de PET et usinées pour introduire une réduction de section à l'origine de la striction dans la zone d'observation.

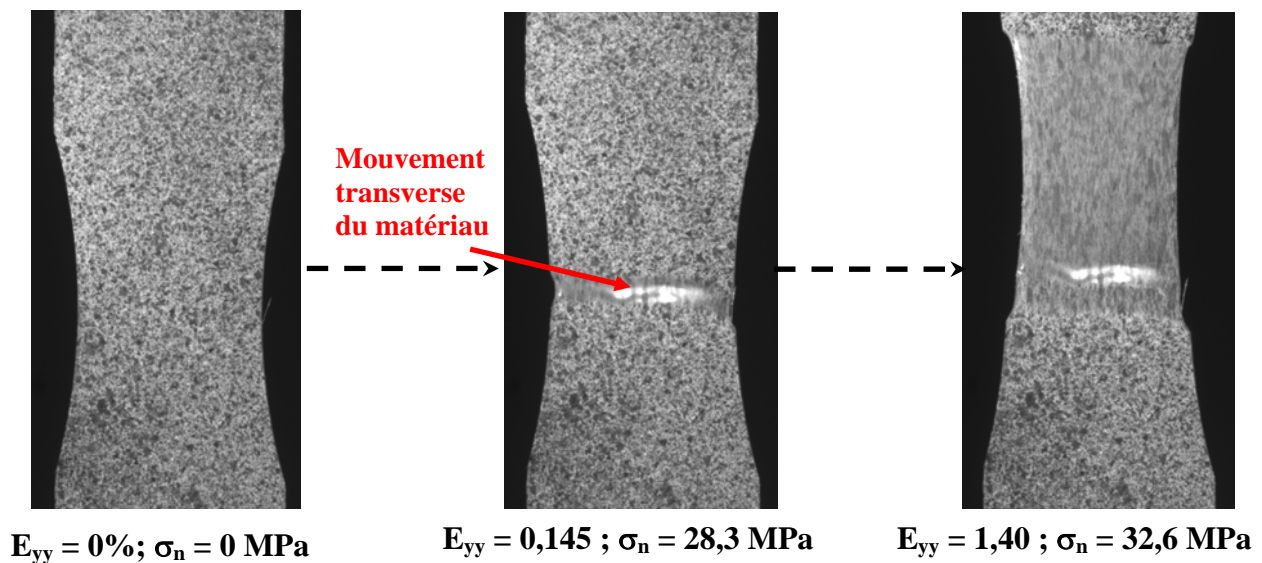


**Figure 115 :** Courbes charge/temps des PETRE2 et PETVE2 avec photos associées (à la striction)  
Vitesse de déformation constante : 10%/min, fréquence d'acquisition d'images : 10 im/s

La figure 115 ci-dessus présente de façon claire les différences en termes d'instabilité à striction des PET RE2 et VE2. Nous observons en effet que le PET montre une instabilité plastique après striction, suivie d'une stabilisation. Un certain nombre d'études ont été publiées concernant la contribution quantitative des mécanismes d'endommagement aux grandes déformations [153-154]. Afin d'établir une modélisation juste de ces phénomènes de dissipation, G'SELL *et al* [69] ont évalué quantitativement l'évolution de la déformation volumique en traction uniaxiale et ont revisité l'hypothèse de plasticité isochorie. L'instabilité plastique est bien plus brutale dans le cas du PET recyclé, cela étant très probablement lié à une différence de structure relativement importante entre ces deux matériaux (comme observé au chapitre III), en termes de distribution de masse, de cristallinité (structure et distribution des cristallites) et de présence de branchements.



**Figure 116 :** Clichés de l'essai de traction d'une éprouvette de PETVE1  
Déformation de Lagrange  $E_{yy}$  et contrainte nominale  $\sigma_n$  correspondante  
(a) état initial (b) striction (c) endommagement



**Figure 117 :** Clichés de l'essai de traction d'une éprouvette de PETRE1  
Déformation de Lagrange  $E_{yy}$  et contrainte nominale  $\sigma_n$  correspondante  
(a) état initial (b) striction (c) endommagement

Les clichés ci-dessus (figures 116 et 117) permettent de visualiser avant calcul les différences de comportement du PETRE1 et du PETVE1 pendant l'essai de traction uniaxiale. La question est de savoir si ces comportements seront différents du point de vue mécanique, en particulier dans la détermination des mécanismes d'endommagement.



A partir de ces observations et de l'analyse statistique des profils de déformation, nous avons pu identifier le point de déformation maximale et effectuer une analyse de l'endommagement en ce point.

Les évolutions de la variation volumique et du taux d'endommagement en fonction de la déformation logarithmique longitudinale ont été calculées à partir du tenseur plan des déformations de Lagrange mesuré précédemment.

La variation volumique et le taux d'endommagement sont déterminés à partir des relations suivantes :

$$\text{Déformation logarithmique} \quad \mathbf{E}_L = \frac{1}{2} \times \ln(2E+1) \quad \text{Equ. 30}$$

Cette relation n'est valable qu'en l'absence de cisaillement.

$$\text{Variation volumique} \quad \mathbf{E}_{L-V} = \mathbf{E}_{L-Y} + 2 \mathbf{E}_{L-X} \quad \text{Equ. 31}$$

Avec :

$E_L$  : déformation logarithmique

$E_{L-x}$  : déformation logarithmique axiale

$E_{L-y}$  : déformation logarithmique longitudinale

$E_{L-V}$  : déformation logarithmique volumique

En l'absence d'une mesure de l'évolution de l'épaisseur, nous considérons que nous sommes dans le cas d'une isotropie transverse, c'est-à-dire que les déformations mesurées en x sont les mêmes que celles mesurées en z (dans l'épaisseur). Cette hypothèse forte (compte tenu du procédé de mise en œuvre des éprouvettes à partir de feuillards) sur la réponse du matériau pourrait être confirmée en utilisant en plus de l'extensométrie optique, un extensomètre mécanique mesurant les déformations dans l'épaisseur ; la géométrie d'éprouvette utilisée étant susceptible de remettre en cause cette hypothèse, compte tenu de la forte différence entre largeur et épaisseur.

**Taux d'endommagement**, correspondant à la pente dans le domaine plastique de la courbe

$$E_{L-V} = f(E_{L-y})$$

$$D = \frac{\partial E_{L-V}}{\partial E_{L-y}} \dot{E}_{L-y} \quad \text{Equ. 32}$$

et

$$\mathbf{D} = 1 - 2 \mathbf{v}_\tau \quad \text{Equ. 33}$$

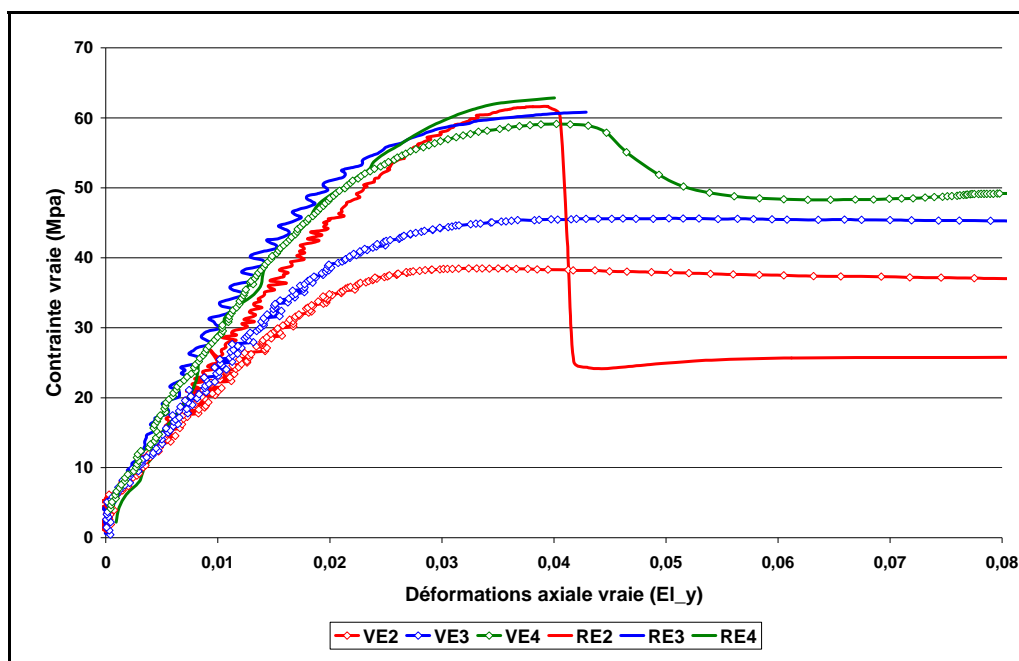
Avec

$\dot{E}_{L-y}$  : vitesse de déformation longitudinale

$\nu_T$  : coefficient de Poisson tangent obtenu par dérivation des déformations à partir du taux d'endommagement.

L'utilisation de la déformation logarithmique est préférée, car elle permet une meilleure lisibilité des phénomènes impliqués lors de l'essai aux grandes déformations.

Les courbes de comportement ci-après présentent l'évolution de la déformation longitudinale pour les PETR et PETV au cours des extrusions successives (figure 118).

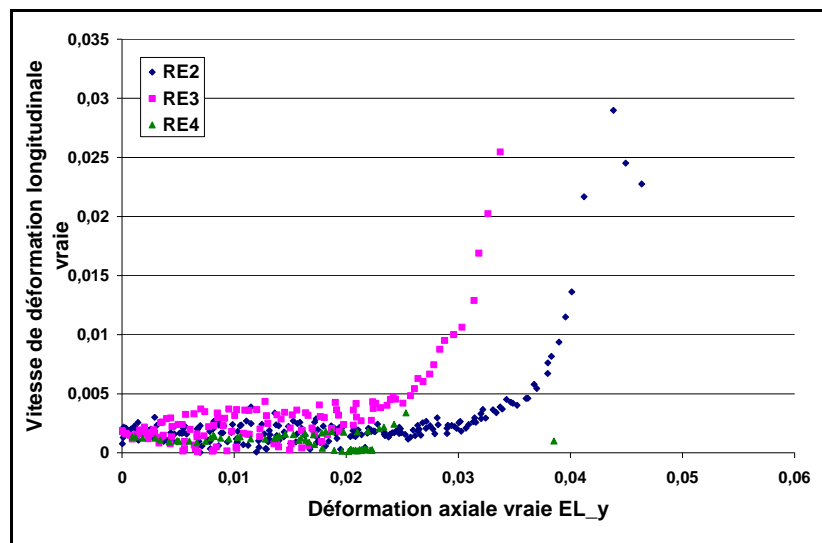


**Figure 118 :** Evolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation axiale vraie  
Cas des PETRE2, RE3, RE4, VE2, VE3 et VE4

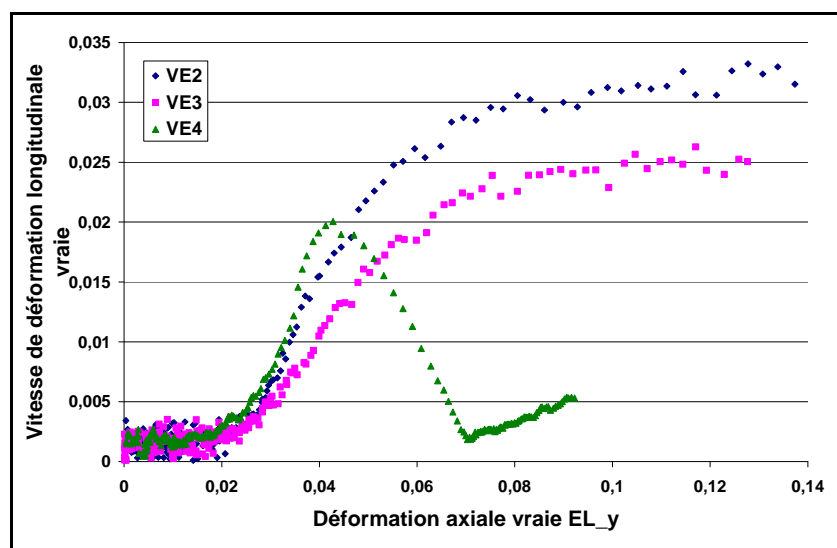
Nous constatons que dans le cas du PET recyclé, la localisation est très marquée entraînant ainsi une chute de la contrainte après le seuil de striction. Par ailleurs la réponse du matériau avant seuil semble être identique quel que soit le nombre de cycles d'extrusion. Dans le cas du PET vierge, nous constatons une évolution du comportement avant seuil très marquée avec le nombre de cycles d'extrusion : au départ, la striction est diffuse puis se localise avec le nombre de cycles. Cela signifie que plus le matériau est dégradé, moins le phénomène de localisation est progressif.

Grâce à l'équation 32 il nous est possible à partir des courbes ci-dessus de différencier l'endommagement des PETR et PETV extrudés au niveau de la section minimale (zone étudiée). Le calcul du paramètre D s'entend, à priori, avec l'hypothèse d'une vitesse de déformation

longitudinale constante. Ces essais étant réalisés à une vitesse de déplacement constante (10mm/mn), il est clair que l'apparition du phénomène de striction conduit en l'hétérogénéité du champ des déformations de nature à remettre en cause cette hypothèse. Ainsi, s'il est clair que la vitesse de déformation n'est pas constante au cours d'un essai, on peut montrer que pour l'ensemble des matériaux traités les vitesses de déformations sont identiques dans les phases de comparaison du dommage. Aussi nous avons tracé la vitesse de déformation longitudinale en fonction de la déformation axiale vraie pour les deux types de PET (cf. figures 119 et 120 ci-dessous).



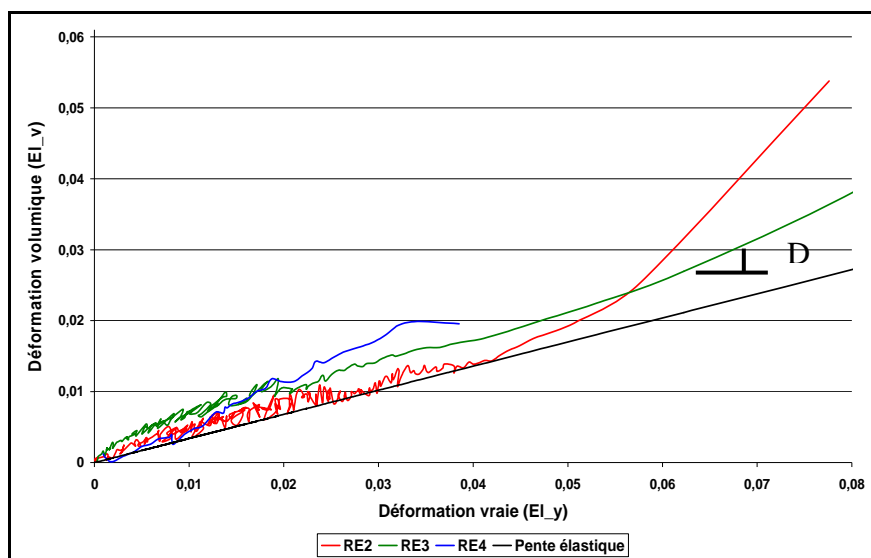
**Figure 119 :** Evolution de la vitesse de déformation longitudinale vraie en fonction de la déformation axiale vraie  
Cas des PETRE2, RE3 et RE4



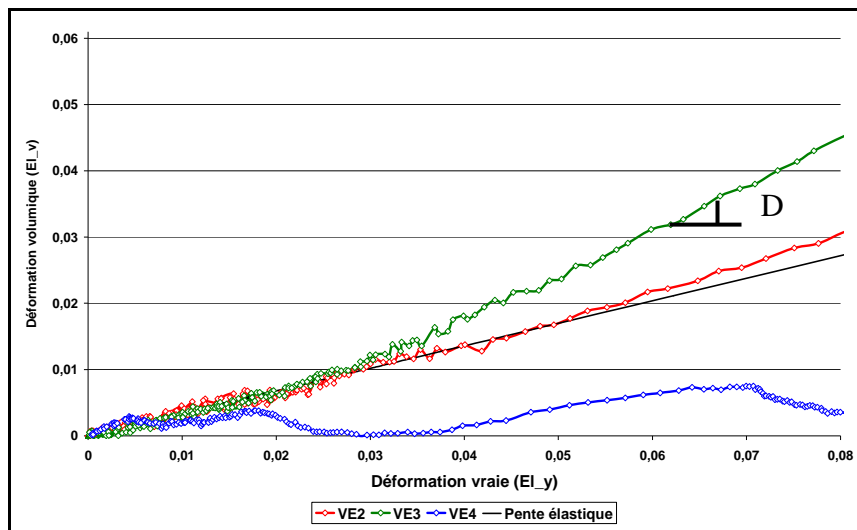
**Figure 120 :** Evolution de la vitesse de déformation longitudinale vraie en fonction de la déformation axiale vraie  
Cas des PETVE2, VE3 et VE4

Les courbes précédentes montrent clairement que la vitesse de déformation longitudinale est constante dans le domaine élastique pour tous les matériaux, mais devient très variable après striction : elle devient différente d'un matériau à l'autre, signifiant bien un mode de déformation différent. Certains, comme le PETRE4, se déforment beaucoup plus vite après striction, du moins au niveau de la section minimale, zone ici étudiée. Les essais menés ne conduisant pas à des vitesses de déformation longitudinales locales similaires après l'apparition de la striction, il est alors difficile d'interpréter l'évolution de leur endommagement à l'aide du seul paramètre  $D$ .

A partir de ces observations, nous avons tracé l'évolution de la déformation volumique en fonction de la déformation longitudinale pour ces mêmes matériaux. Les figures 121 et 122 présentent les résultats obtenus. La comparaison des courbes donnant la variation volumique suggère que ces matériaux présentent bien une variation volumique conforme à leur réponse élastique : la variation de volume dans le domaine élastique s'obtient en remplaçant  $v_T$  par leurs coefficients de poisson (identifiés lors de la phase précédente) dans l'équation 33. L'ensemble des PETRE marque une correspondance de leur déformation volumique avec la réponse élastique jusqu'à des taux de déformation longitudinale allant jusqu'à 6% ce qui traduit une absence d'endommagement avant rupture par striction. Pour les PETVE, au contraire, on observe un écart rapide inhérent à l'apparition d'un dommage progressif avant striction (notamment pour le PETVE3).



**Figure 121 :** Evolution de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie des PET recyclés extrudés de 2 à 4 fois



**Figure 122 :** Evolution de la déformation volumique en fonction de la déformation vraie des PET vierges extrudés de 2 à 4 fois

Si nous détaillons ces courbes, nous observons un endommagement croissant dans le cas du PET recyclé avec le nombre de cycles (représentée par la pente D de la courbe). Dans le cas du PET vierge, l'endommagement semble très variable avec le nombre de cycles excepté dans le cas de la 4<sup>ème</sup> extrusion, où l'on observe une compaction avec seuil après 2% de déformation longitudinale, probablement due à la cristallinité qui permet une plus grande mobilité moléculaire (cristallinité plus faible que les 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> extrusions) et sans doute l'apparition d'une forme de plasticité.

Notons que les variations du taux d'endommagement du PETR sont caractéristiques de la formation de microfissures à la surface du matériau. Ces microfissures se forment sur toute la surface de la zone endommagée, c'est pour cela que nous pouvons l'observer même après localisation de la déformation. Dans le cas du PETV, bien que la formation de ces microfissures soit observable, elle reste très localisée.

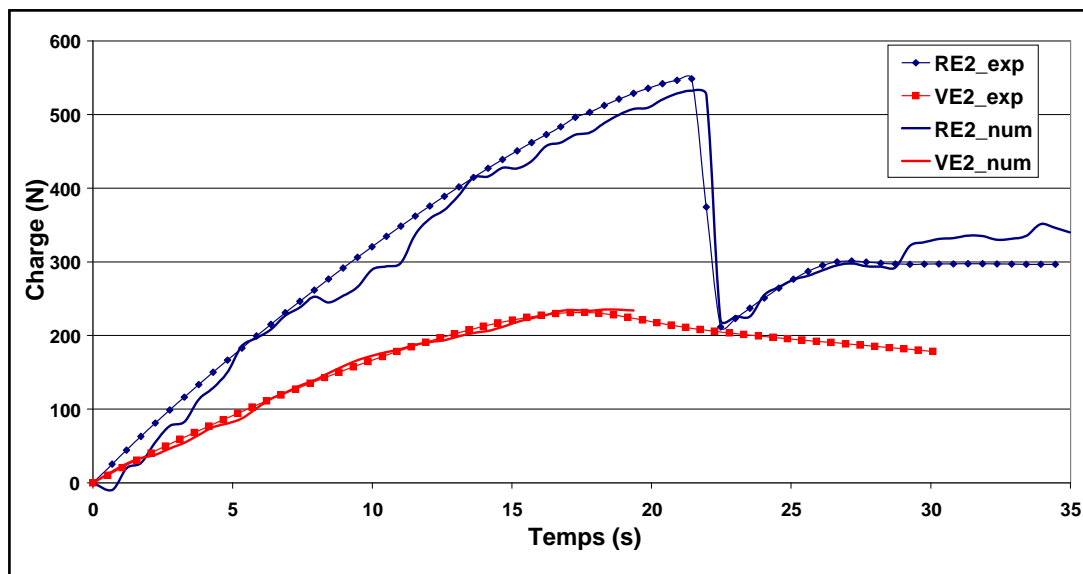
L'analyse locale de la déformation nous donne donc des informations très intéressantes en particulier concernant l'évolution de l'endommagement avec le nombre de cycles d'extrusion. Ainsi, nous constatons que plus le matériau est dégradé, plus le phénomène de localisation de l'endommagement est important. Cela nous apporte une comparaison entre les matériaux étudiés que nous ne pouvions obtenir avec des essais mécaniques normalisés associés à une extensométrie macroscopique.

### 2.3- Approche numérique – recalage d'un modèle aux éléments finis

Dans cette partie, la fonction dommage est identifiée à partir d'une distribution de dommage sur l'ensemble des mailles entourant la striction. Ceci confère une meilleure appréciation de l'évolution du dommage dans ces matériaux, permettant ainsi une comparaison de l'état d'endommagement entre les formulations. Ainsi, grâce à cette approche, nous pouvons décrire la contribution quantitative de l'endommagement local sur l'instabilité globale du matériau au cours de l'essai mécanique. Tandis qu'un endommagement uniforme est observé dans le cas du PET vierge, un phénomène de localisation se développe et propage la striction au sein du matériau recyclé.

Nous rappelons que lors de cette phase est recalée la fonction dommage en minimisant une fonctionnelle porteuse de l'information des champs de déplacements mesurés et décrivant ainsi l'apparition du phénomène de striction.

La figure 123 représente l'évolution des forces expérimentales et numériques en fonction du temps pour les PETRE2 et PETVE2. Comme expliqué chapitre II (p. 81), nous avons choisi le maillage permettant une meilleure correspondance entre données expérimentales et numériques.



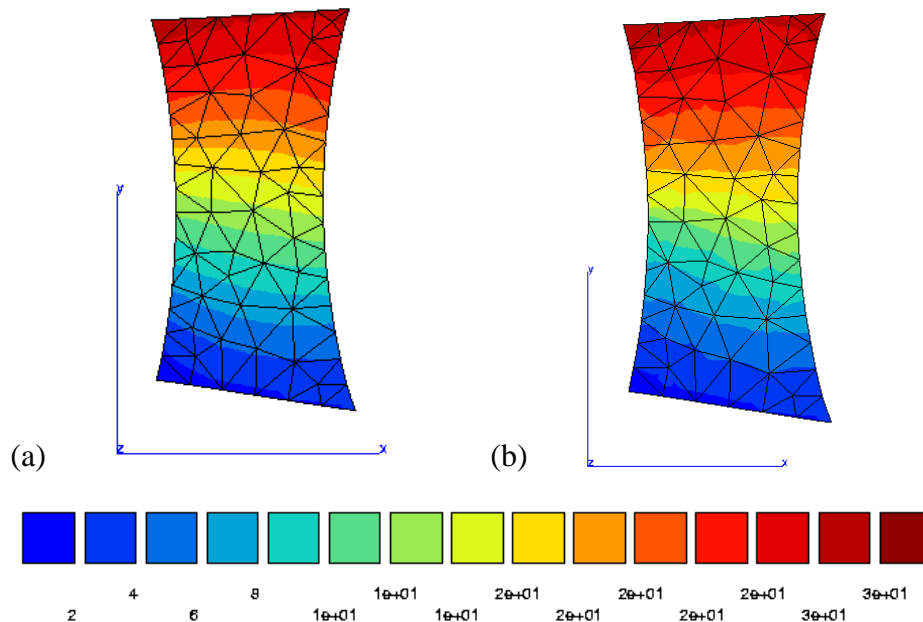
**Figure 123 :** Evolution des charges expérimentales et numériques en fonction du temps pour les PET RE2 et VE2. Le maillage utilisé est constitué de 250 nœuds

D'après la figure 123, la chute de charge observée au moment de la striction pour les PET recyclé est bien reproduite par le modèle. A partir de ces courbes, nous avons réalisé un certain nombre de cartographies des déplacements, contraintes et endommagements déterminés

expérimentalement et numériquement (cf. figures 124 à 132). La comparaison de ces cartographies est essentielle à la reconsidération des résultats numériques par rapport aux résultats expérimentaux.

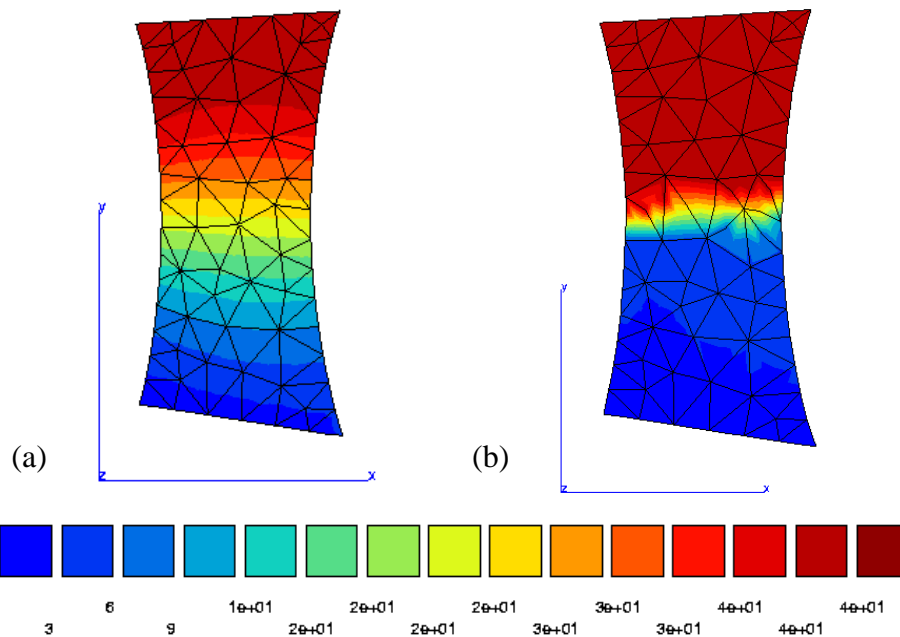
**Remarque :** les contraintes précisées dans la légende des figures suivantes sont extraites des courbes macroscopiques

Les figures 124-125 suivantes montrent la comparaison entre les déplacements numériques et déplacements expérimentaux à la base de l'identification du dommage pour le PET recyclé extrudé 2 fois avant et après striction. Si les différences entre données numériques et expérimentales sont proches avant striction, nous constatons un phénomène de localisation plus marqué après striction expérimentalement.

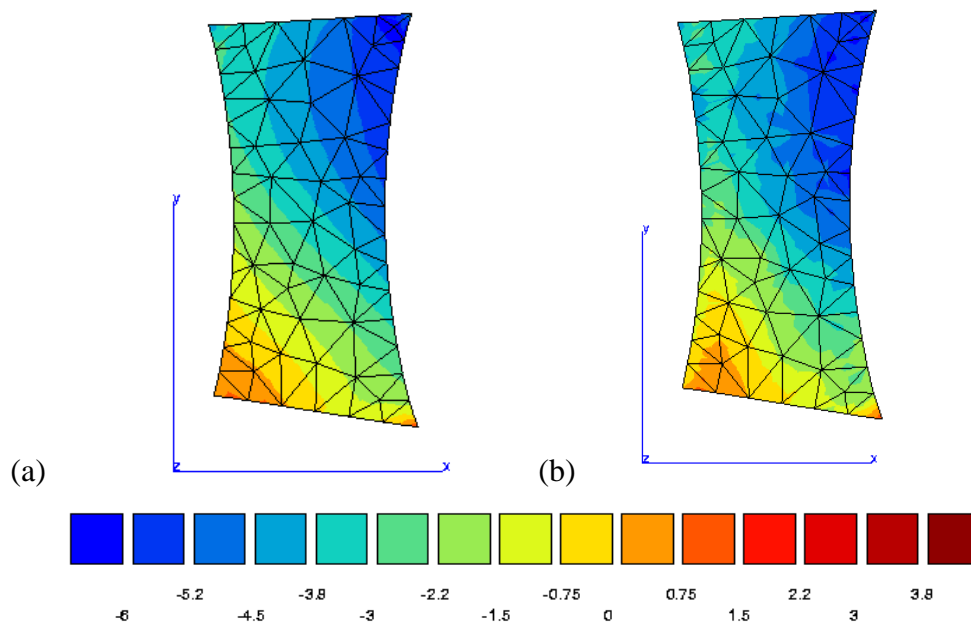


**Figure 124 :** Cartographies des déplacements (en pixel) longitudinaux (a) numérique et (b) expérimental pour le PET RE2 déterminées avant striction ( $\sigma = 59,5$  MPa)

Après striction (cf. figure 125), les résultats obtenus sont également très proches. Nous retrouvons les mêmes profils de déplacement longitudinaux même si les déplacements numériques sont graduellement répartis. La correspondance entre déplacement expérimental et déplacement numérique nous permet, à ce stade de l'étude de considérer le modèle choisi et les hypothèses formulées comme justes et adaptées aux matériaux étudiés.



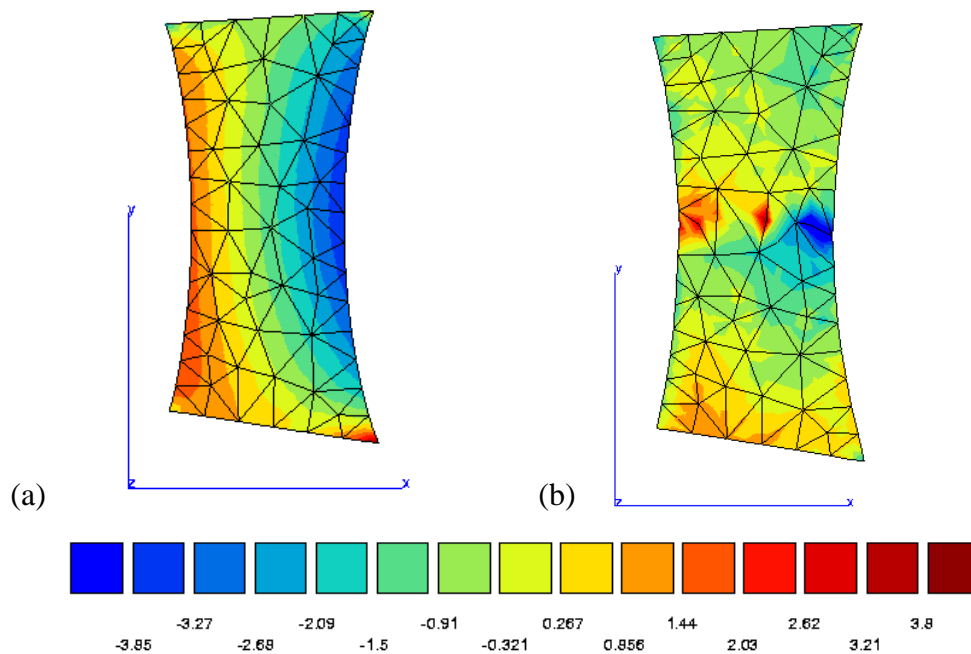
**Figure 125 :** Cartographies des déplacements (en pixel) longitudinaux (a) numérique et (b) expérimental pour le PET RE2 déterminées après striction ( $\sigma = 23,5$  MPa)



**Figure 126 :** Cartographies des déplacements (en pixel) axiaux (a) numérique et (b) expérimental pour le PET RE2 déterminées avant striction ( $\sigma = 59,5$  MPa)

Dans le cas du déplacement axial, l'observation est la même que précédemment : avant striction (cf. figure 126) la correspondance entre déplacement axial expérimental et déplacement axial numérique est correcte. Après striction (cf. figure 127), la correspondance entre les cartographies est beaucoup moins nette, mais ces déplacements restent très faibles (maximum 4 pixels) comparés aux déplacements longitudinaux (maximum 40 pixels).

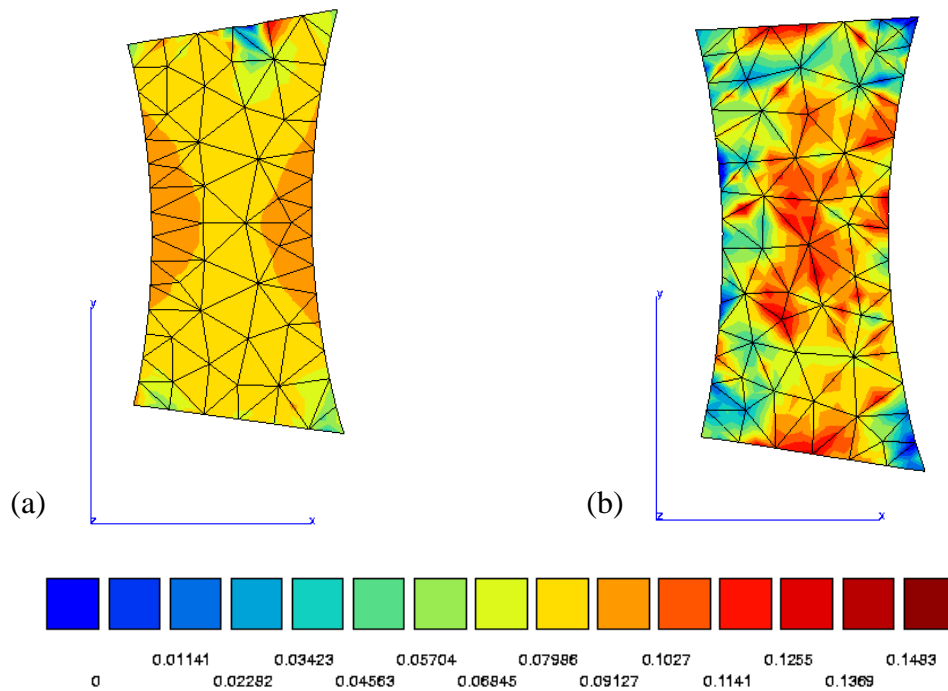




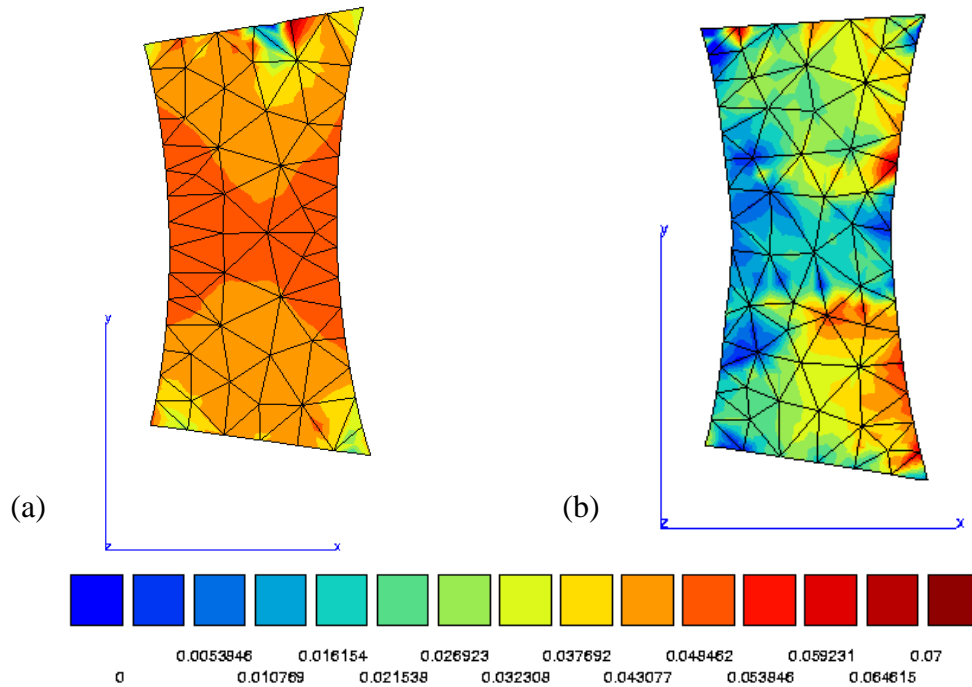
**Figure 127 :** Cartographies des déplacements axiaux (a) numérique et (b) expérimental pour le PETRE2 déterminées après striction ( $\sigma = 23,5$  MPa)

Nous avons reproduit ici le comportement jusqu'à striction notamment dans le cas des PET recyclés, prenant ainsi en considération les analyses réalisées en approche locale.

Nous avons donc choisi de ne présenter que les résultats obtenus par modélisation numérique pour les 2<sup>èmes</sup> extrusions. Dans un premier temps, nous avons représenté les cartographies de la contrainte au sein du matériau avant et après striction (cf. figures 128 et 129). Nous constatons, dans un premier temps, une différence nette entre la distribution de contraintes dans les PETRE2 et PETVE2. Dans le PET vierge, la contrainte est distribuée de façon plus homogène, alors que dans le PET recyclé, nous observons des zones très hétérogènes même avant striction. Ces différences sont représentatives d'une réelle divergence de comportement de ces matériaux exclusivement due à leur structure (cristallinité, défauts de structures) comme évoqué dans la présentation des profils de déformation (partie II-2).



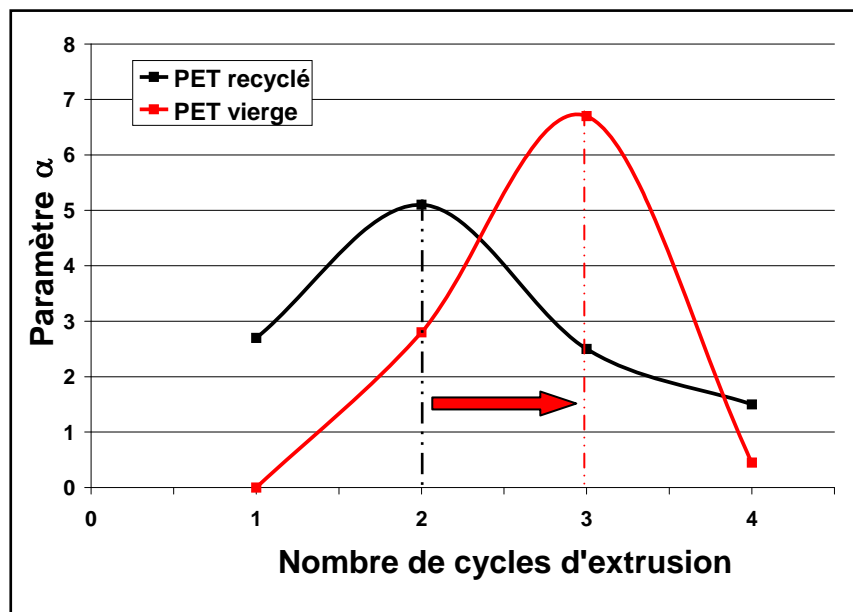
**Figure 128 :** Cartographies numériques de la contrainte (N/px<sup>2</sup>) pour les PET (a) VE2 ( $\sigma = 31,1$  MPa) et (b) RE2 ( $\sigma = 59,5$  MPa) déterminées avant striction



**Figure 129 :** Cartographies numérique de la contrainte (N/px<sup>2</sup>) pour les PET (a) VE2 ( $\sigma = 30,1$  MPa) et (b) RE2 ( $\sigma = 23,5$  MPa) déterminées après striction

Après striction, nous observons une concentration de contrainte au centre du matériau dans le cas du PET vierge alors que le PET recyclé semble tout simplement s'écouler, si l'on en croit la très faible concentration de contrainte observée au centre du matériau. Le PET vierge semble beaucoup plus « visqueux » que le PET recyclé. Son écoulement est plus difficile, la striction est beaucoup plus diffuse dans le temps, tandis que celle du PET recyclé est très brutale, quel que soit son état de dégradation.

Nous avons ensuite comparé l'endommagement obtenu pour ces matériaux suite à la procédure de recalage du modèle aux éléments finis. Nous avons ainsi tracé l'évolution du paramètre d'endommagement ( $\alpha$ ) en fonction du nombre d'extrusion subies pour les deux matériaux étudiés (cf. figure 130). Ce paramètre qualifie l'endommagement de toute la zone de striction. Il permet donc une appréciation globale de l'endommagement au moment de la striction.

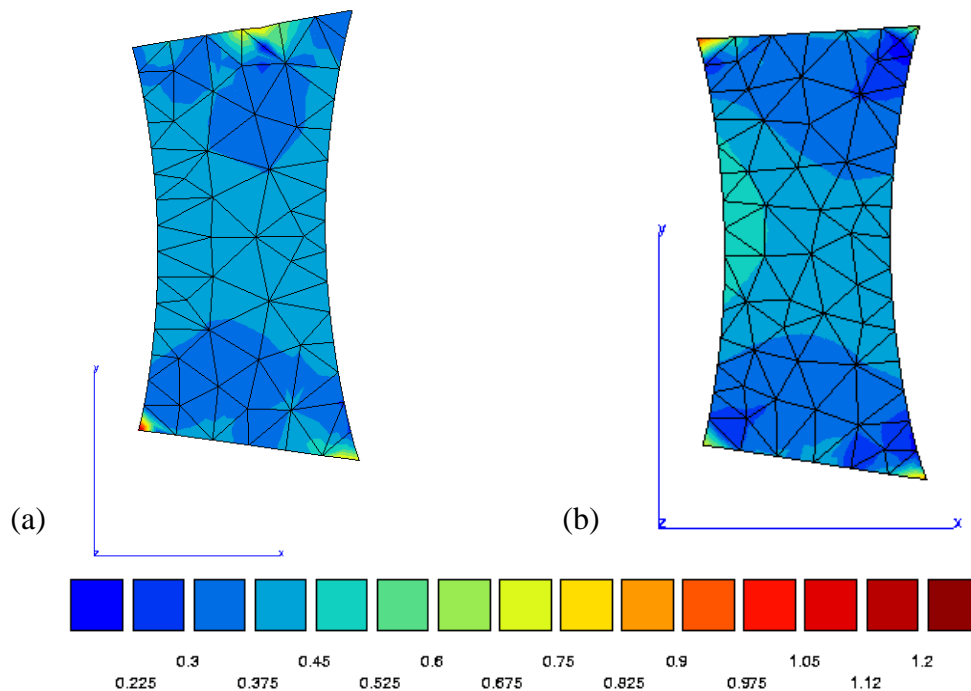


**Figure 130 :** Evolution du paramètre d'endommagement  $\alpha$  (déterminé par calcul numérique) des PET recyclé et vierge extrudés de 1 à 4 fois

Nous demeurons prudents quant à l'interprétation de l'évolution de ce paramètre avec le nombre de cycles d'extrusion comme expliqué précédemment. Notons simplement que les valeurs obtenues pour les PET vierge sont équivalents à celles des mêmes PET recyclés extrudés une fois de plus. Ainsi, le paramètre  $\alpha$  du PET RE2 est proche de celui du PET VE3. L'augmentation de la valeur du paramètre  $\alpha$  est caractéristique de l'évolution de l'endommagement du matériau calculé par le modèle (cf. équation 15, p. 79, chapitre II) c'est-à-

dire d'une augmentation de volume après striction par la formation de microfissures. Ainsi, correspondent à l'évolution de l'endommagement déterminée par approche locale (cf. équation 33 p. 70 et figures 121 et 122 p. 173) avec le nombre de cycles d'extrusion.

La figure 131 présente les cartographies de l'endommagement calculé avant striction. Nous observons que pour les deux matériaux, l'endommagement est très faible dans le domaine élastique mais non nul.

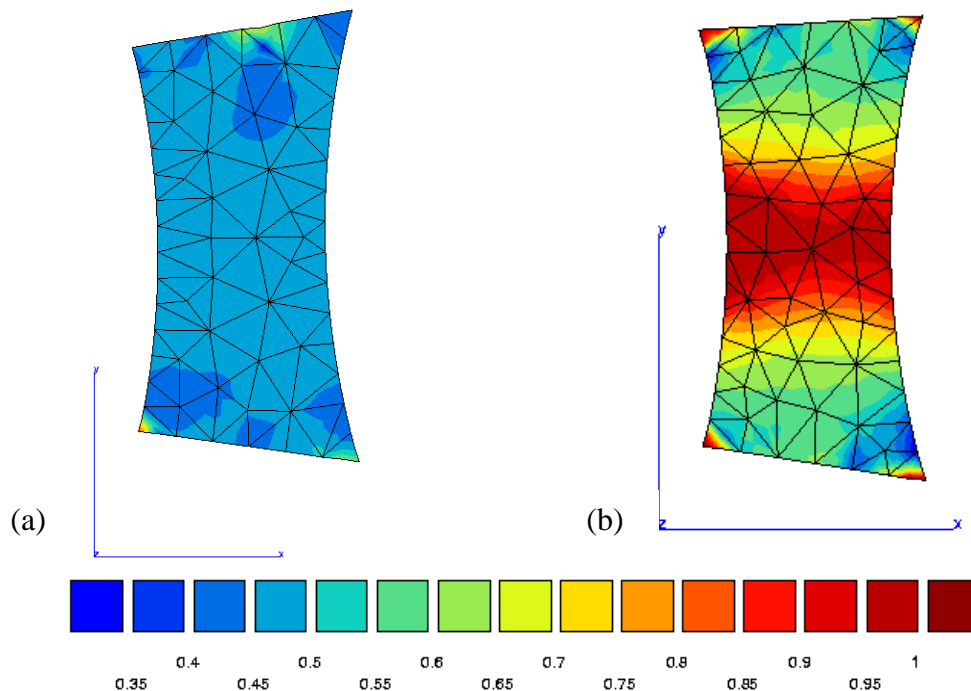


**Figure 131 :** Cartographies numériques de l'endommagement des PET (a) VE2 ( $\sigma = 31,8 \text{ MPa}$ ) et (b) RE2 ( $\sigma = 59,5 \text{ MPa}$ ) déterminées avant striction

Après striction (cf. figure 132), nous observons une grande différence de comportement entre les PET RE2 et VE2 : le PET vierge garde un endommagement relativement faible et homogène dans toute la zone étudiée, tandis que le PET recyclé témoigne d'un endommagement hétérogène, qui se concentre principalement dans la zone de striction, au centre de l'éprouvette.

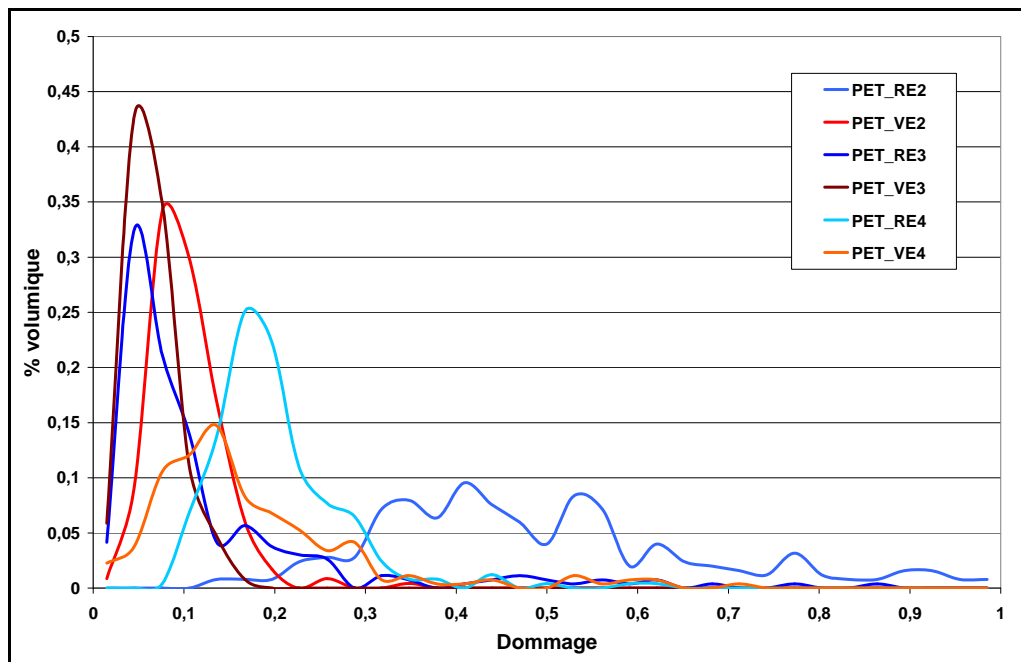
Nous avons ainsi pu, par cette méthode numérique, comparer le comportement mécanique des PET recyclé et vierge extrudés 2 fois sous traction uniaxiale. Les résultats présentés montrent qu'il est possible d'affecter au matériau un paramètre d'endommagement que celui-ci témoigne d'une localisation très marquée ou bien d'un endommagement plus homogène (striction diffuse). Il s'agit bien sûr d'une première approche de cet endommagement qui reste tributaire d'une étude du comportement élastoplastique de ces matériaux qui devra être plus approfondie et à la base d'une campagne expérimentale comprenant notamment des essais

séquencés. L'hypothèse forte d'un comportement élastique endommageable ne repose que sur quelques constatations macroscopique et d'une volonté de simplifier le modèle. Les différences obtenues entre les matériaux étant très importantes, nous avons effectué une analyse statistique de l'endommagement de chacun d'eux.



**Figure 132 :** Cartographies numériques de l'endommagement des PET (a) VE2 ( $\sigma = 30,08$  MPa) et (b) RE2 ( $\sigma = 23,5$  MPa) déterminées après striction

La distribution de l'endommagement local estimé par cette simulation de l'essai avec un calcul par éléments finis peut être analysée statistiquement pour chaque étape de l'essai. Dans la figure 133, sont tracés des histogrammes dont chaque point correspond à une aire effective pour laquelle le taux d'endommagement est le même. Les histogrammes sont tracés pour la même déformation axiale macroscopique atteignant 3% pour l'ensemble des matériaux. Cette approche est une bonne façon de comprendre la formation de l'endommagement de façon locale. Les larges pics observés pour le PETRE2 traduisent le développement d'un endommagement hétérogène dans le matériau, induisant la striction. Les pics fins avec un taux d'endommagement faible – observé pour le PETVE3 – témoignent d'une plus grande progressivité du développement de la striction et de l'endommagement dans le matériau.

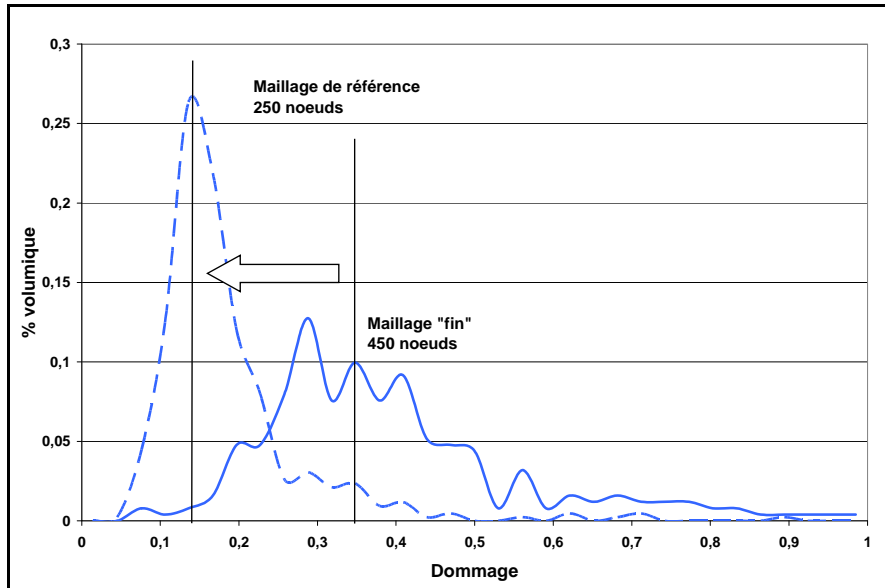


**Figure 133 :** Evolution de l'endommagement des PETR et PETV extrudés de 2 à 4 fois pour une déformation axiale macroscopique de 3%

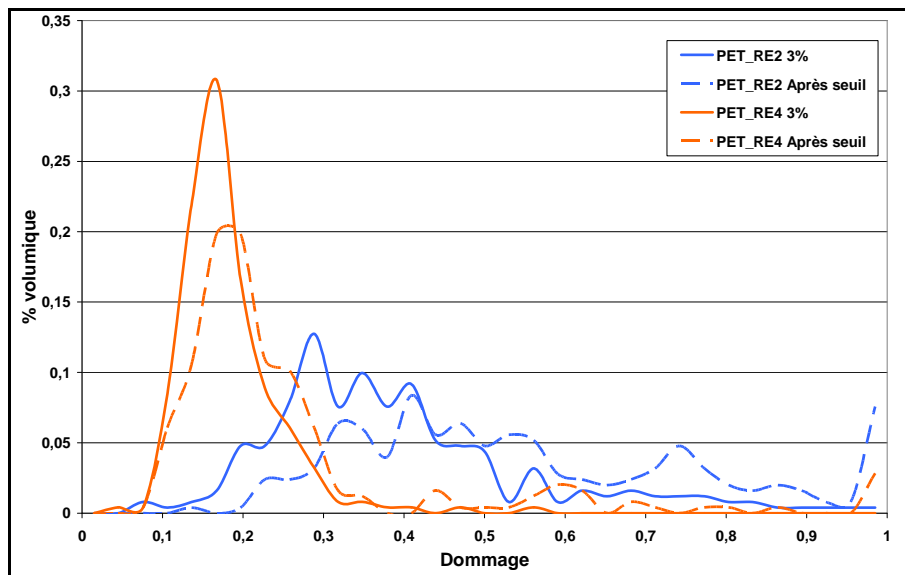
Il est très difficile à partir des résultats précédents de donner une explication précise de la façon dont l'endommagement évolue au sein du matériau par cette méthode avec le nombre de cycles d'extrusion. Plusieurs paramètres entrent en jeu, et leurs interactions sont mal connues : il y a compétition entre compaction (plasticité avec alignement des chaînes) et dilatation (endommagement par formation de craquelures) du matériau. Le premier phénomène l'emporte quand la mobilité moléculaire est grande. Ainsi, lorsque le taux de cristallinité ou le taux de réticulation augmentent fortement, la quantité de craquelures formées augmente également puisque ces phénomènes entraînent une diminution de la mobilité moléculaire. L'influence de la présence au sein du matériau de défauts de structure est importante puisque ces défauts sont autant de points d'amorce de craquelures et donc d'endommagement au sein du matériau. Il est également notable que la formation de craquelures augmente lorsque le taux d'enchevêtrement diminue. Ainsi, les différences observées entre tous ces matériaux ne peuvent être expliquées qu'à partir de ces seules hypothèses mais avec la compréhension de leurs interactions.

Notons qu'un certain nombre de facteurs peuvent également avoir un impact sur la détermination de l'endommagement de ces matériaux. Par exemple, les résultats sont sensibles à la résolution des mesures et ce variablement selon que l'on étudie les PET recyclés (forte localisation) ou vierges (gradient plus modéré). Ce point déjà expliqué lors de la présentation de la méthodologie peut être illustré sur le graphe donnant l'évolution de la distribution du dommage avec la finesse du maillage pour un même jeu de paramètres traduisant le

comportement élastique endommageable (cf. figure 134). Dans tous les cas, nous continuons à travailler sur cette méthode de comparaison des matériaux, certes complexe mais intéressante car elle permet de s'interroger sur l'effet des modifications de structures sur l'endommagement local du matériau.



**Figure 134 :** Evolution de l'endommagement du PETRE2 à maillage fin et grossier pour un déplacement axial macroscopique de 3%



**Figure 135 :** Evolution de l'endommagement des PETRE2 et RE4 pour un déplacement axial macroscopique de 3% et après striction

Dans la figure 135, l'endommagement local est tracé après le point de striction. Nous observons qu'après ce point, certains nœuds atteignent un niveau critique d'endommagement.

Cela coïncide avec l'apparition de pics à de hauts niveaux d'endommagement pour les deux matériaux. Néanmoins, l'endommagement dans la zone observée semble peu évoluer après striction, l'allure globale des courbes est la même qu'avant striction, la position également, il n'y a que l'apparition de points au niveau d'endommagement critique ( $D=1$ ) qui font une réelle différence. Ainsi, nous pouvons en déduire que la striction apparaît de façon très localisée, représentée sur ces courbes par une augmentation brutale de l'endommagement pour quelques points seulement du maillage.

#### 2.4- Conclusion

Nous avons développé une méthodologie appropriée permettant de caractériser le comportement mécanique du PET au moyen d'une extensométrie bidimensionnelle sans contact couplée à des tests de traction homogène et non-homogène. Une modélisation élastique et endommageable est proposée phénoménologiquement. La procédure adoptée nous a permis de développer, par étapes successives un premier modèle prédictif de la réponse mécanique locale des PET recyclés et vierges en fonction de leur état d'endommagement.

La réponse mécanique du PET dégradé doit être liée à son évolution structurale au cours des extrusions successives. Nous supposons que l'augmentation du module d'Young avec le taux de dégradation est induite par la dégradation thermique et oxydative, puisque plus les chaînes sont courtes, plus la cristallisation du polymère est importante. Par contre, une diminution de ce paramètre est caractéristique de la dégradation critique du matériau par réticulation qui empêche la cristallisation du polymère.

En ce qui concerne les perspectives de cette étude, nous constatons aujourd'hui qu'un certain nombre d'essais ou d'analyses nous permettraient d'avancer un peu plus dans la simulation des propriétés locales de feuilles de PET :

- les essais de charge/décharge doivent être exploités de façon plus poussée ;
- le développement d'un modèle en grande déformation peut également être l'objectif d'une future étude ;
- l'identification in-situ des phénomènes de déformation (analyse RX, essais mécaniques sous MEB) semble être indispensable afin de confirmer ou de préciser les hypothèses formulées dans cette partie.

La comparaison des propriétés mécaniques locales des PET recyclés et vierges dégradés est loin d'être simple, d'où la nécessité de développer ce modèle ainsi que les hypothèses formulées dans le cadre d'une étude dédiée.



### **3- Conclusion générale**

Nous avons choisi de mettre en place deux modélisations bien distinctes des cinétiques de dégradation du PET au cours de sa mise en œuvre et de l'évolution de ses propriétés mécaniques avec le nombre de cycles d'extrusion.

Ces deux problématiques se rejoignent, puisque nous souhaitons dans les deux cas déterminer l'influence du procédé de mise en œuvre et de la répétition des cycles d'extrusion sur la structure et le comportement mécanique du matériau.

Ces modèles ont permis de mettre en évidence ou de confirmer des processus de dégradation qui ne sont pas détectables par des analyses physico-chimiques classiques (comme la présence de points de réticulation ou de branchements en très faible concentration. Elles nécessitent bien entendu deux études distinctes complémentaires, entièrement dédiées, permettant un développement numérique plus poussé, associées à des analyses de structure complémentaires (diffraction des RX, essais de traction sous MEB, mise en place d'un système de mise en œuvre totalement contrôlé).

# Chapitre V

## Chapitre V

# Application industrielle : systèmes multicouches PET recyclé / PET vierge

---

*Après avoir étudié le comportement des PET recyclé et vierge, nous avons voulu évaluer l'intérêt industriel d'une telle étude. Pour cela, nous avons travaillé avec l'entreprise VITEMBAL, fabricant d'emballage alimentaires et notamment d'emballages semi-rigides en PET. L'intérêt économique de l'utilisation industrielle du PET recyclé dans l'emballage alimentaire est indéniable. Mais comme nous avons pu le voir au cours de l'étude, la mise en œuvre du PET recyclé est beaucoup moins évidente. Ainsi, nous allons comparer ici l'impact d'une mise en œuvre industrielle sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques d'emballages multi-couches constitués de PET recyclé externe (issus de la collecte de bouteilles usagées) ou de PET recyclé interne (rebus de production). L'utilisation de multi-couches est pour le moment indispensable étant donné la législation à venir concernant l'utilisation de polymères recyclés dans la fabrication d'emballages alimentaires.*

### 1- Cadre de l'étude

L'objectif de cette étude est de réaliser un certain nombre de caractérisations pour la société VITEMBAL (Tarascon) qui produit des emballages plastiques en PET et qui souhaite avoir un certain nombre de précisions sur les points suivants :

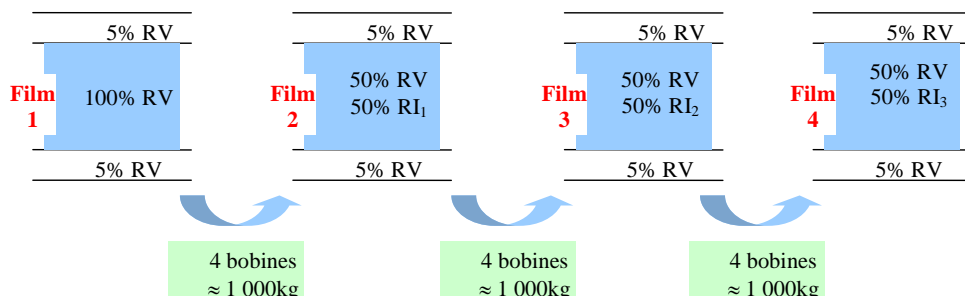
- d'une part, déterminer l'influence de l'utilisation de recyclés externes issus de rebuts de bouteilles sur les produits fabriqués pour être en position de répondre à la future réglementation relative à l'utilisation de recyclés externes en alimentaire ;
- et d'autre part, caractériser le procédé de mise en œuvre actuel qui utilise des recyclés internes.

Comme nous avons pu le déterminer auparavant, les conditions de mise en œuvre dépendent beaucoup des caractéristiques du matériau de départ : son état de dégradation, sa structure (distribution de masse moléculaire, présence de branchements). Ils dépendent également beaucoup des caractéristiques de l'extrudeuse, à savoir la longueur de la zone de pressurisation, comme expliqué au chapitre IV. C'est pour cela que cette étude est importante, elle nous permettra de répondre aux problématiques suivantes : doit-on modifier les caractéristiques de mise en œuvre lorsque le PET utilisé provient d'une source de matière première recyclée ? Ces modifications sont-elles suffisantes pour un nombre de cycle de mise en œuvre important ?

L'étude consiste donc à étudier 2 séries de produits, la première pouvant être considérée comme série de référence.

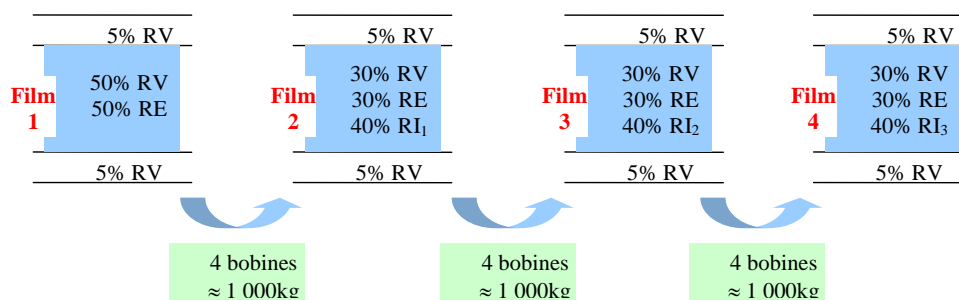
Il a été choisi de réaliser à grande échelle sur les lignes actuelles de production de la société VITEMBAL 2 séries d'essais :

Légende : RV = résine vierge, RI = recyclé interne



**Figure 136 :** Détail de la première série de mise en œuvre

Légende : RV = résine vierge, RE = recyclé bouteille externe, RI = recyclé interne



**Figure 137 :** Détail de la seconde série de mise en œuvre

Le PET recyclé externe est constitué de paillettes de recyclés bouteilles de qualité intermédiaire SOREPLA.

Le PET recyclé interne est constitué de rebus d'emballage de la société VITEMBAL, récupéré au cours de la mise en œuvre et broyés. Ils sont donc considérés comme étant issus d'un PET vierge extrudé une seule fois.

Le remplissage du cristallisateur alimentant les lignes de production nécessite l'utilisation de 6 tonnes de recyclés pour la réalisation des 2 séries d'essais. Entre chaque étape de mise en œuvre les films sont broyés de la même façon.

Comme présenté figures 136 et 137, les emballages réalisés sont des tri-couches constitués d'un film central recyclé (interne et/ou externe) et de 2 films constitués de PET vierge. Pour chaque mise en œuvre, 4 bobines (environ 1000 kilos) de films ont été fabriqués et après chaque mise en œuvre, un prélèvement d'échantillon est effectué sur ces bobines.

**Conditions de mise en œuvre :** pour des raisons de confidentialité, le procédé de mise en œuvre industriel n'a pas été décrit. Nous pouvons simplement préciser que le séchage des

granulés est effectué dans un silo à 120°C, sous air sec et pendant 4 heures. Nous avons démontré qu'un séchage de ce type était suffisant pour limiter les processus d'hydrolyse au cours de la mise en œuvre. Seulement, le séchage sous air peut entraîner un certain nombre de complications au cours de l'extrusion puisque nous avons observé que le PET recyclé est plus sensible à l'oxydation que le PET vierge. L'extrusion est réalisée avec une extrudeuse monovis industrielle, entre 260 et 280°C, et disposant d'un système de dégazage sous vide au centre de la vis.

Pour chaque étape ci-dessus, des prélèvements de matière sont effectués au niveau des doseurs et les analyses suivantes sont réalisées sur ces prélèvements :

- ✓ Granulés des différentes matières (RV, RI, RE) avant traitement :
  - Analyses chimiques par dosage des acides carboxyliques
  
- ✓ Réalisation d'analyses physico-chimiques sur les prélèvements réalisés :
  - Echantillons de films pour DSC, IR, essais rhéologiques, viscosité intrinsèque
  - Echantillons des broyés correspondants pour analyses chimiques par dosage des acides carboxyliques
  - Broyage du reste des bobines pour l'étape suivante : le film 1 devient Ri1, etc.

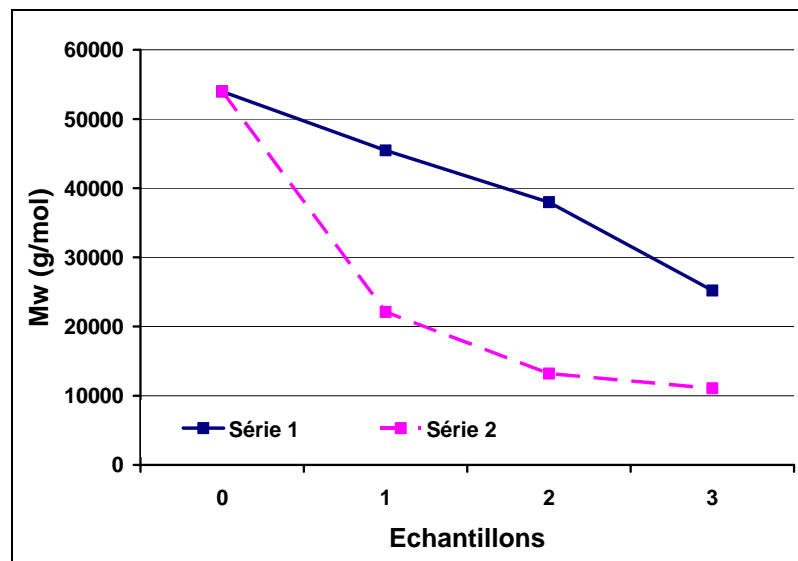
Les techniques expérimentales utilisées pour cette étude sont les mêmes que celles utilisées au cours des chapitres précédents.

## 2- Analyse expérimentale

### 2.1- Evolution de viscosité des échantillons

#### 2.1.1- Viscosité intrinsèque

L'analyse de la dégradation du PET est effectuée de différentes manières afin de déterminer la structure du polymère et expliquer son évolution au cours des cycles de mise en œuvre. En premier lieu, nous avons déterminé l'évolution de la viscosité intrinsèque des séries 1 et 2 avec le nombre de cycle d'extrusion (cf. figure 138).



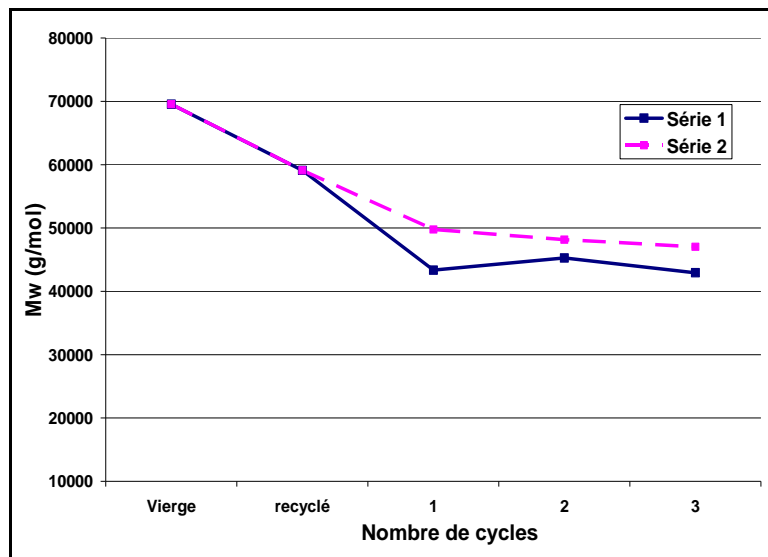
**Figure 138 :** Evolution de la masse molaire moyenne déterminée par viscosité intrinsèque.  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Les écarts-types moyens n'excèdent pas 3,7 kg/mol (déterminés sur 3 essais par solution)

Nous pouvons remarquer dans un premier temps que les échantillons contenant du PET recyclé externe se dégradent plus rapidement avec le nombre de cycles d'extrusion, puisque la chute de viscosité est très importante. Malgré l'ajout de PET vierge entre chaque cycle, la viscosité ne cesse de diminuer. Cela implique une influence du PET dégradé et des fins de chaînes acides par exemple formées au cours de la mise en œuvre sur la dégradation du PET vierge. Il est probable également que le PET recyclé utilisé contienne une quantité de contaminants importante (le PET recyclé choisi est de qualité moyenne) qui accélèrent les processus de dégradation thermique du matériau.

### 2.1.2- Viscosité Newtonienne

Nous avons également voulu déterminer la viscosité à l'état fondu des échantillons afin de visualiser la processabilité des mélanges. Les masses molaires moyennes des échantillons sont présentées figure 139.



**Figure 139 :** Evolution de la viscosité newtonienne en fonction du nombre de cycle.

$T = 280^{\circ}\text{C}$ , sous azote.

Les écarts-types de mesure ne dépassent pas 2,1 kg/mole (obtenue sur 3 essais par solution)

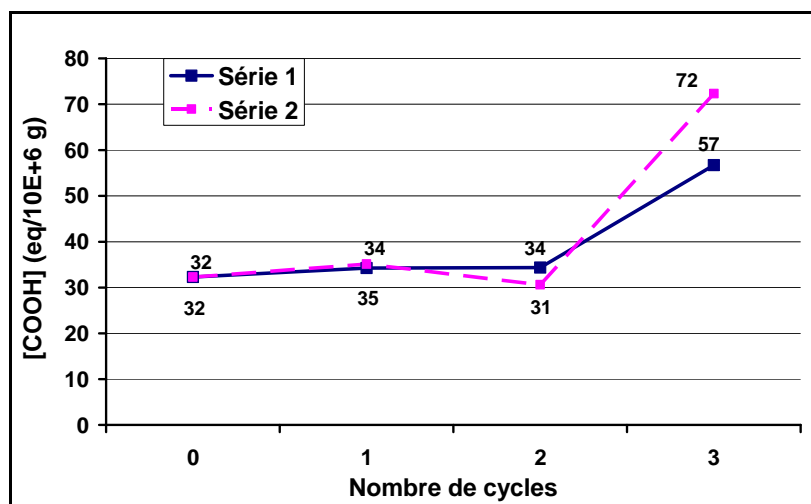
Il apparait clairement suite à l'analyse rhéologique des mélanges que la viscosité à l'état fondu des échantillons évolue différemment avec l'origine du PET recyclé utilisé. Apparemment, l'ajout de PET recyclé externe va avoir pour effet d'augmenter légèrement la viscosité newtonienne du mélange (et donc la masse molaire moyenne calculée s'en retrouve de la même façon augmentée) au cours de la mise en œuvre. Cela est probablement une conséquence de la présence de structures branchées dans le PET recyclé externe qui se trouvent déjà dans la constitution de ces PET issus d'emballages de boissons (de nature et conception différentes selon les marques) ou se forment pendant l'extrusion. En effet, il est possible que, le PET recyclé externe étant plus sensible à la dégradation que le PET interne, le séchage sous air sec ait pour effet de créer des fonctions oxydées sur les chaînes de PET et de façon plus marquée sur les chaînes de PET recyclé externe qui très souvent sont constituées de fin de chaînes modifiées très oxydantes. Ainsi, les branchements vont permettre une extrusion plus facile du PET recyclé externe mais restent tout de même le signe d'une sensibilité à la dégradation plus importante. Il existe également un risque pour que les extrusions successives génèrent une grande quantité de branchement par réticulation qui peuvent gêner la mise en œuvre voire bloquer l'extrudeuse.

Notons également que la viscosité intrinsèque est moins sensible à la perte de masse de la première extrusion (série 2) probablement parce que la montée en température engendre des

coupures de chaînes supplémentaires dans le rhéomètre due à la présence de structures instables issues de la dégradation du matériau au cours de son extrusion.

## 2.2- Dosage des fins de chaînes acides carboxyliques

La détermination de la concentration en fins de chaînes acides carboxyliques nous donne une indication sur la dégradation du polymère au cours de sa mise en œuvre. En effet, si la quantité de fins de chaînes acides carboxyliques augmente, cela signifie que les chaînes se sont dégradées par scission. La figure 140 représente l'évolution de la concentration en acides carboxyliques pour les séries 1 et 2.



**Figure 140 :** Evolution de la concentration en acide carboxyliques en fonction du nombre de cycle.  $T = 25^{\circ}\text{C}$ . Les écarts-types n'excèdent pas  $5 \text{ eq}/10^6 \text{ g}$

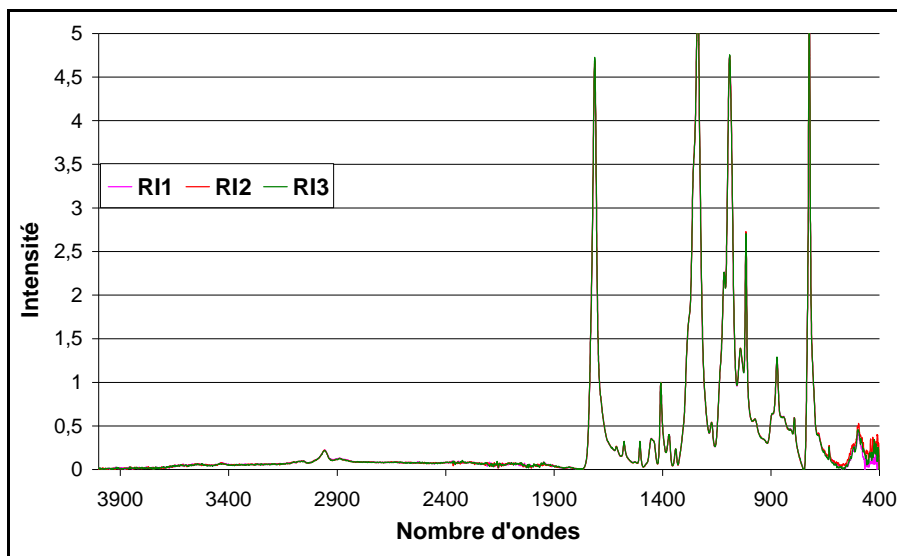
La concentration en acides carboxyliques évolue peu avec les premières extrusions, probablement grâce aux mélanges effectués avec du PET vierge et/ou recyclé entre chaque cycle. A partir du 3<sup>e</sup> cycle, l'augmentation de fins de chaînes acides est plus importante. Cela est due, soit à une dégradation plus importante du polymère induisant des coupures de chaînes, soit à une oxydation de fins de chaînes alcools. Quoiqu'il en soit, les concentrations en acides carboxyliques restent faibles et les différences sont peu importantes entre les séries sauf à partir de la 3<sup>e</sup> extrusion.

Il est tout de même très probable que l'augmentation du nombre de cycles de mise en œuvre permette la différenciation encore plus marquée de ces mélanges. La présence de contaminants dans le PET recyclé externe est en effet susceptible d'accélérer les processus de dégradation.

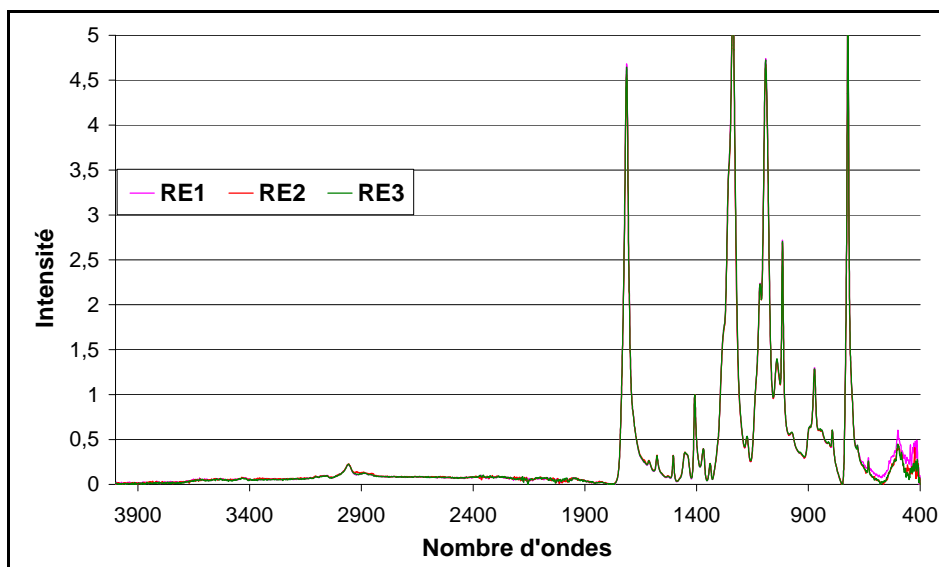


### 2.3- Analyse Infrarouge

L'analyse structurale des échantillons a été effectuée par spectroscopie infrarouge. Cette méthode nous permet de déterminer la nature et l'impact de la dégradation subit par le polymère au cours de la mise en œuvre. Nous avons choisi de présenter dans un premier temps le spectre complet (cf. figures 141 et 142).



**Figure 141 :** Spectre infrarouge de la série 1 représentant l'intensité relative du faisceau en fonction du nombre d'onde



**Figure 142 :** Spectre infrarouge de la série 2 représentant l'intensité relative du faisceau en fonction du nombre d'onde.

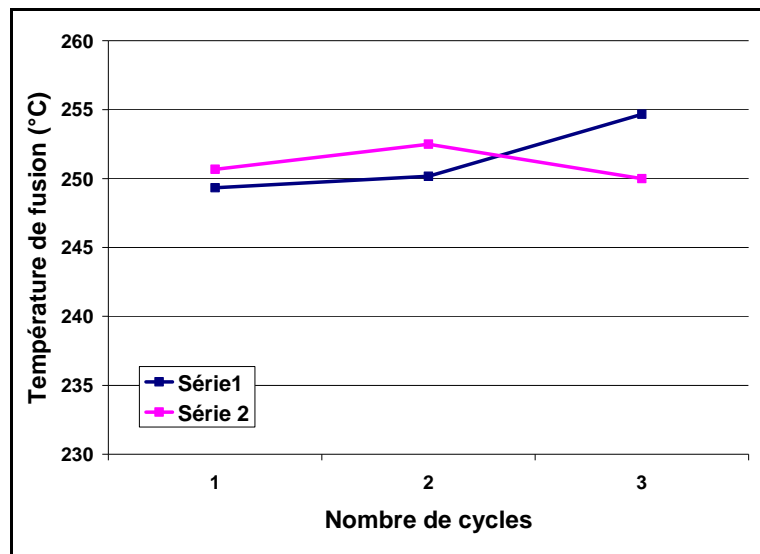
Considérant des résultats obtenus, nous pouvons en déduire qu'il n'y a aucune évolution de structure majeure entre les échantillons, qu'ils soient recyclés interne ou externe. Même en regardant de plus près chaque pic du spectre, il est impossible de les différencier de façon significative.

Les modifications de structure des chaînes de PET ne sont pas visibles, peut être parce qu'elles sont très faibles. Il en est de même pour l'évolution du pic situé à  $1715\text{ cm}^{-1}$  dont l'évolution d'intensité est fortement liée à la variation de groupements carbonyles, notamment acides carboxyliques. Il semble donc que la structure chimique des mélanges n'évolue pas avec le nombre de cycles. Nous pouvons ainsi supposer que les dégradations oxydatives qui sont les plus susceptibles de générer des modifications chimiques au sein du matériau sont limitées au cours de la mise en œuvre, probablement parce que l'extrusion est effectuée avec des zones anaérobies.

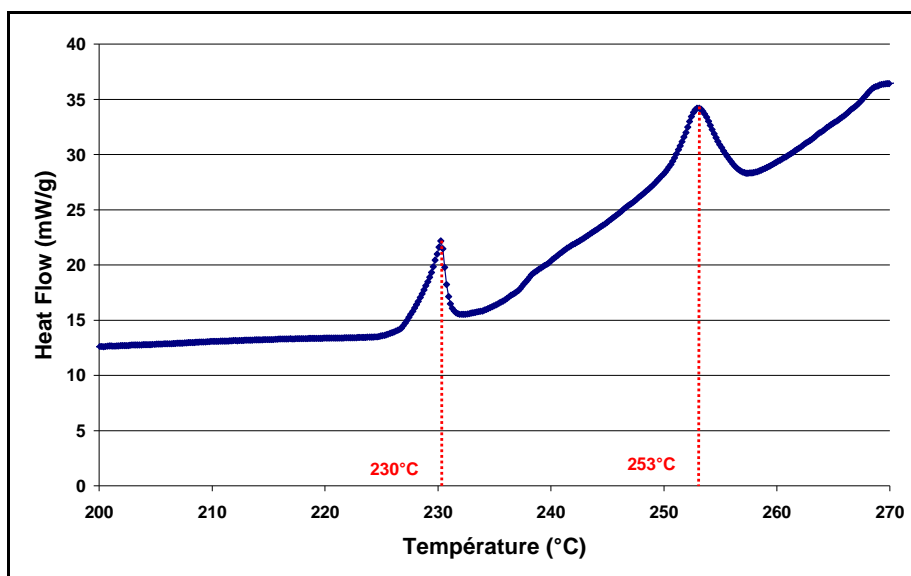
En ce qui concerne la cristallinité des matériaux (qui peut être déterminée en termes de structure par infrarouge), il semblerait que les paramètres de refroidissement aient permis de garder une structure cristalline parfaitement identique.

#### 2.4- Détermination de la cristallinité par DSC

L'analyse thermique des séries 1 et 2 nous a permis de déterminer l'évolution de la cristallinité du PET avec le nombre de cycles d'extrusion, en supposant que les paramètres liés au *process* sont identiques d'un échantillon à l'autre. Les résultats obtenus sont présentés figures 143 à 145.



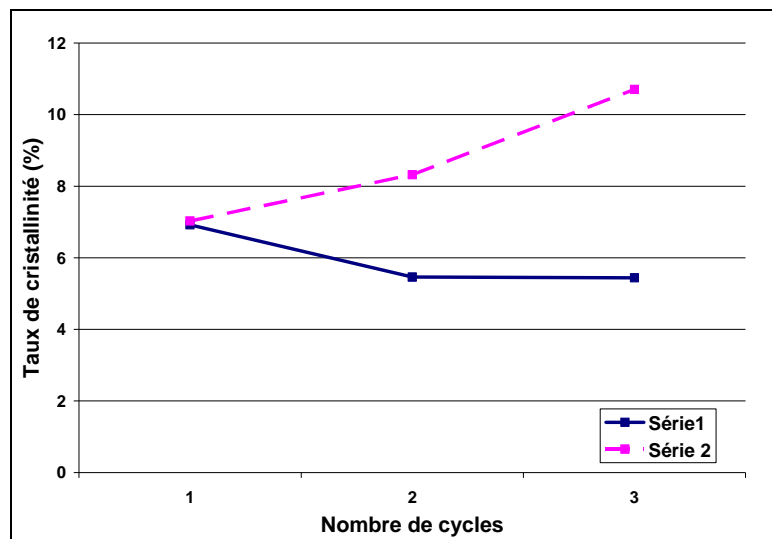
**Figure 143 :** Evolution de la température de fusion des séries 1 et 2 en fonction du nombre de cycle.  
Ecart-types moyens de 4°C



**Figure 144 :** Thermogramme DSC de RE2 présenté entre 200 et 270°C

L'évolution de la température de fusion des matériaux est très faible, quelle que soit la série considérée. Notons que la deuxième extrusion de la série 2 (contenant donc du PET recyclé externe) présente un 2<sup>ème</sup> point de fusion à 230°C (cf. figure 144).

Cela signifie que ce matériau cristallise de deux façons différentes : nous pouvons supposer que les chaînes dégradées contribuent à la formation de petites cristallites, alors que les chaînes de PET ajoutées entre la 1<sup>ère</sup> et 2<sup>e</sup> extrusion contribuent à la formation de cristallites plus grosses [4]. Nous n'observons ce phénomène que dans le cas de cet échantillon. Dans les autres cas, la taille des chaînes étant intermédiaire, toutes contribuent à la formation de cristallites intermédiaires. Cela ressemble donc à une sorte de séparation moléculaire au cours de la cristallisation du matériau lorsque son état de dégradation est suffisamment avancé pour que la proportion de macromolécules courtes soit importante et permette une cristallisation hétérogène. Mais il est également possible que ce pic soit en fait caractéristique de la dégradation en température de peroxydes formés au cours de l'oxydation du matériau. Nous n'avons pas pu démontrer cette hypothèse au cours de cette étude, mais il serait intéressant d'approfondir les analyses afin de déterminer si le séchage par air chaud contribue ou non à une accélération sur le long terme de la dégradation du matériau.



**Figure 145 :** Evolution du taux de cristallinité des séries 1 et 2 en fonction du nombre de cycles.  
Ecart-types moyens de 3%

En ce qui concerne l'évolution du taux de cristallinité (cf. figure 145), nous observons une grande différence entre le comportement des séries 1 et 2 avec le nombre de cycles, sachant que les écarts-types de mesure sont de 4°C pour la température de fusion et de 3 % pour le taux de cristallinité.

- *Série 1* : le taux de cristallinité n'évolue pas d'un cycle d'extrusion à l'autre, probablement parce que les dégradations sont faibles et que l'ajout de matière première vierge permet de garder une certaine homogénéité de constitution dans le matériau qui se traduit par une cristallinité relativement faible (due aux paramètres de refroidissement et non pas à l'évolution du matériau au cours de l'extrusion)

- *Série 2* : le taux de cristallinité augmente dans ce cas de 7 à 11 %. La formation de chaînes courtes due à la dégradation thermique est plus importante que dans le cas précédent et permet une cristallisation plus importante, qui devient hétérogène au cours de cycles de mise en œuvre.

Nous pouvons relier ces résultats avec la viscosité des mélanges. Ainsi, nous pouvons avancer que la cristallinité plus importante des extrudats de la série 2 est due à une plus grande sensibilité thermique du matériau. La différence de comportement est de taille puisque cette sensibilité engendre la formation d'oligomères qui peuvent migrer en contact avec l'aliment.

### 3- Conclusion

Les analyses effectuées sur les séries 1 et 2 montrent globalement que le procédé industriel utilisé est très intéressant car les PET ne sont dégradés que thermiquement au cours de la mise en œuvre. La dégradation hydrolytique semble inexistante (même si nous n'avons pu effectuer de mesures d'humidité, nous pouvons tout de même conclure de nos résultats que la présence d'eau doit être suffisamment basse après séchage), et la dégradation oxydative limitée. Seule la dégradation thermique, qui est inévitable intervient dans ce procédé.

En ce qui concerne les différences observées entre les séries 1 et 2, il semblerait que l'ajout de PET recyclé externe engendre une accélération de la dégradation du matériau. Cela peut être dû à la présence de contaminants bien sûr, mais également au vieillissement du matériau au cours de son utilisation. La formation d'irrégularités structurales au sein des macromolécules engendre au cours de la mise en œuvre des coupures de chaînes supplémentaires. Mais la dégradation n'a véritablement lieu qu'à partir de la 3<sup>e</sup> extrusion, et de façon beaucoup plus marqué dans le cas de la série 2.

Globalement, nous pouvons conclure de cette étude que l'utilisation de PET recyclé est techniquement possible mais qu'elle accélère la dégradation du mélange. Le problème peut également se poser quant aux propriétés barrières des produits obtenus, même dans le cas de l'utilisation de tricouches dans l'emballage alimentaire. Une étude de vérification est nécessaire. Nous compléterons également cette étude par la détermination des propriétés mécaniques (par compression) des produits, tests qui seront réalisés par VITEMBAL.

## Conclusion Générale

---

L'utilisation du PET bouteille recyclé dans l'emballage alimentaire relève d'un enjeu économique et environnemental important, étant donné l'épuisement global des matières premières issues de l'extraction du pétrole. Les informations bibliographiques que nous avons présentées, indique qu'il existe une différence notable entre la mise en œuvre d'un PET vierge et celle d'un PET recyclé, différence qui n'incite pas actuellement les législations nationales et européennes à autoriser l'utilisation de PET bouteille recyclé dans la fabrication de nouveaux emballages alimentaires. Ainsi, nous avons choisi de réaliser une étude complète du recyclage de ce matériau afin d'évaluer et de comprendre les mécanismes de dégradation des PET vierge et recyclé au cours de multiples extrusions.

La méthodologie adoptée dans cette étude est constituée de trois étapes.

Tout d'abord, nous avons réalisé une analyse multi-échelle de la dégradation des PET recyclés et vierges extrudés et calandrés de 0 à 6 fois sous forme de films. Nous avons ainsi pu différencier le comportement de ces deux matériaux, sur des points très précis comme le comportement mécanique, rhéologique ou thermique. Seule l'analyse du comportement macroscopique de ces matériaux a permis de conclure à une évolution différente de la dégradation de ces deux matériaux au cours des cycles d'extrusion. En ce qui concerne l'analyse structurale, il semblerait que les PET recyclé et vierge soient tout deux différemment sensibles à la thermo-oxydation au cours de leur mise en œuvre. Ainsi, la sensibilité du PET recyclé due à la présence d'oxygène dans l'extrudeuse entraîne une accélération de la dégradation par rapport à celle du PET vierge dans les mêmes conditions et une évolution très particulière de sa structure caractérisée par la formation de points de réticulation et/ou de branchements (à partir de la 3<sup>ème</sup> extrusion). Ce qui est paradoxal dans cette analyse, c'est que l'analyse structurale ne nous a pas permis de mettre en évidence la formation de ces branchements. Seule l'analyse du comportement macroscopique de ces matériaux l'a permise. Il semblerait qu'une très faible quantité de branchements entraîne une évolution extrêmement importante et irréversible du comportement mécanique, rhéologique et thermique du matériau. Au bout de la 6<sup>ème</sup> extrusion, la scission de chaîne l'emporte sur la réticulation (due à la géométrie de l'extrudeuse), phénomène caractérisé par une augmentation de la fragilité du matériau et une évolution structurale très caractéristique (augmentation de la quantité de fins de chaînes acides carboxyliques, de la cristallinité, etc.). Ainsi, cette première partie de l'étude nous a permis de constater une grande

différence dans l'évolution structurale des PET recyclé et vierge à partir de la 3<sup>ème</sup> extrusion (avec la géométrie d'extrudeuse que nous avons choisie).

Dans la deuxième partie de cette étude, nous avons modélisé séparément les comportements rhéologiques et mécaniques des PET vierges et recyclés extrudés de 0 à 6 fois. Nous avons pu démontrer l'importance de la géométrie de l'extrudeuse ou plutôt de la quantité d'oxygène présente dans l'extrudeuse au cours de la mise en œuvre, sur la dégradation des PET recyclés et vierges. Ainsi, grâce à des essais séquentiels O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, nous avons pu observer l'effet de cycles successifs sur les matériaux recyclés extrudés de 0 à 6 fois et leur sensibilité à l'oxygène. Grâce à un certain nombre d'hypothèses, issues de différentes analyses rhéologiques, nous avons modélisé le comportement rhéologique du PET recyclé à 280°C sous différentes atmosphères. La modélisation des essais séquentiels nous a permis d'obtenir une bonne approche des résultats expérimentaux. Il serait donc intéressant de poursuivre cette étude en créant une extrudeuse « modèle » où tous les paramètres de mise en œuvre seraient contrôlables (quantité d'oxygène par zone, température, pression, etc.) ce qui permettrait une meilleure approche des processus de dégradation, notamment sous air. La modélisation pourrait ainsi prendre en compte les caractéristiques géométriques de l'extrudeuse en même temps que les caractéristiques chimiques et structurales du PET à extruder.

Nous avons ensuite développé une méthodologie permettant de modéliser le comportement mécanique des PET recyclés et vierges, grâce à une extensométrie bidimensionnelle sans contact couplée à des tests de traction homogène et non-homogène. Nous avons ainsi décrit le comportement élastique de ces matériaux grâce à des essais homogènes. L'endommagement du matériau au cours des essais a été caractérisé par corrélation d'images, couplée à la simulation par éléments finis et associée à une procédure d'optimisation. Cette procédure permet de prédire la réponse mécanique locale du matériau. Nous avons ainsi observé une relation intéressante entre propriétés mécaniques locales et état structural du matériau : l'augmentation du module d'Young avec le taux de dégradation du polymère est importante. Par contre, une diminution de ce paramètre est caractéristique de la formation de points de réticulation eu sein du matériau qui empêche la cristallisation du polymère. Le modèle peut encore être optimisé, en effectuant d'autres essais mécaniques (notamment séquentiels), et en identifiant les phénomènes de déformation afin de valider les hypothèses formulées dans le modèle.

Ces deux modèles méritent d'être développés de façon distincte, et beaucoup plus poussée. Nous avons ici exploré deux types de modélisation qui nous permettent de déterminer

de façon distincte des caractéristiques structurales et comportementales essentielles à une future utilisation du PET recyclé dans l'emballage alimentaire.

La dernière partie de cette étude a été l'application dans le domaine industriel de l'emballage alimentaire. Avec la société VITEMBAL, nous avons réalisé un certain nombre d'essais sur des films contenant soit du PET recyclé externe (non autorisé actuellement dans la fabrication d'emballage alimentaire), soit du PET recyclé interne (autorisé). Nous avons ainsi pu conclure que l'utilisation de PET recyclé externe permet d'obtenir des films de propriétés physico-chimiques (viscosité, structure cristalline, quantité de fins de chaînes acide carboxyliques, etc.) équivalentes à ceux contenant du PET recyclé interne, même après trois cycles d'extrusion. Ces résultats doivent être validés par une dernière analyse des propriétés mécaniques et barrières de ces films, nécessaire à leur utilisation dans l'emballage alimentaire.

Nous pouvons conclure de cette étude, que l'utilisation du PET recyclé dans l'emballage alimentaire est possible par la maîtrise des paramètres de mise en œuvre, et par le choix du matériau recyclé en termes de contamination. C'est d'ailleurs la contamination de la matière première qu'il faut redéfinir et associer à un procédé de mise en œuvre permettant l'obtention d'un matériau entrant dans les recommandations actuelles de la Commission Européenne, et pour le moment relative à des matières premières vierges.



## Sources bibliographiques

---

- [1] **E. MARECHAL, P.H. GEIL, V.B. GUPTA, Z. BASHIR**, *Handbook of thermoplastic polyesters. Volume 1: Homopolymers and copolymers*, Edité par Stoyko FAKIROV, WILEY-VCH, Allemagne, 2002, 753 p.
- [2] **D.E. KOKKALAS, D.N. BIKIARIS, G.P. KARAYANNIDIS**, « Effect of the Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst on the solid-state postpolycondensation of poly(ethylene terephthalate) », in *Journal of Applied Polymer Science*, volume 55, 1995, pp. 787-791.
- [3] **S. TATE, Y. WATANABE, A. CHIBA**, « Synthesis of ultra-high molecular weight poly(ethylene terephthalate) by swollen-state polymerization », in *Polymer*, volume 34, 1993, pp. 4974-4977.
- [4] **J.M. BESNOIN, K.Y. CHOI**, « Identification and characterization of reaction byproducts in the polymerization of poly(ethylene terephthalate) », in *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Physics*, C29, 1989, pp. 55-81.
- [5] **D.I. YOO, W.S. HA, V. ROSSBACH**, « Formation of cyclic oligo(ethylene terephthalate) », in *Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemists*, volume 6, décembre 1985, pp. 407-414.
- [6] **D.I. YOO, W.S. HA**, « Ester-interchange of poly(ethylene terephthalate) and cyclic oligomer formation », in *Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemists*, volume 26, 1989, pp. 30-35.
- [7] **J.S. CHO, J.H. YOUK, D.I. KO, D.I. YOO, W.S. HA**, « Monte-Carlo simulation on the formation of cyclic oligomer by ester interchange reaction in poly(ethylene terephthalate) », in *Polymer (Korea)*, volume 22, 1998, pp. 99-105.
- [8] **R.P. DAUBENY, C.W. BUNN**, « The crystal structure of polyethylene terephthalate », in *Proceedings of the Royal Society of London*, 226A, 1954, pp. 531-542.
- [9] **P. DUMAZET**, *Cristallisation et comportement rhéologique d'un composite PET/fibres de verres*, Thèse de l'Université Lyon I, 1991, 230 f°
- [10] **F. AURIEMMA, P. CORRADINI, C. DE ROSA, G. GUERRA, V. PATRACCONE, R. BIANCHI, G. DI DINO**, « On the mesomorphic Form of Poly(ethylene terephthalate) », in *Macromolecules*, volume 25, 1992, pp. 2490-2497.
- [11] **W. GABIËLSE, H. ANGAD GAUR, F.C. FEYEN, V.S. VEEMAN**, « Solid-state NMR studies of differently processed poly(ethylene terephthalate) yarns », in *Macromolecules*, volume 27, 1994, pp. 5811-5820.
- [12] **R.S. MOORE, J.K. O'LOANE, J.C. SHEARER**, « Fourier transform infrared characterization of conformational changes in amorphous poly(ethylene terephthalate) during volume recovery », in *Polymer Engineering and Science*, volume 21, N° 14, mi-octobre 1981, pp. 903-906.

- 
- [13] **A. MIYAKE**, « The infrared spectrum of polyethylene terephthalate. I- The effect of crystallization », in *Journal of Polymer Science*, volume 38, 1959, pp. 479-495.
- [14] **F. VILLAIN, J. COUDANE, M. VERT**, « Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate: Study of Polymer Stabilization », in *Polymer degradation and stability*, volume 49, 1995, pp. 393-397.
- [15] **R.P. DAUBENY, C.W. BUNN**, « The crystal structure of polyethylene terephthalate », in *Proceedings of the Royal Society of London*, 226A, 1954, pp. 531-542.
- [16] **B. WUNDERLICH**, « Crystal melting », in *Macromolecular Physics*, volume 3, 1980, p. 68.
- [17] **J.R. ATKINSON, F. BIDDLESTONE, J.N. HAY**, « An investigation of glass formation and physical ageing in poly(ethylene terephthalate) by FT-IR spectroscopy », in *Polymer*, volume 41, 2000, pp. 6965-6968.
- [18] **C. BAI, R.J. SPONTAK, C.C. KOCH, C.K. SAW**, « Structural changes in poly(ethylene terephthalate) induced by mechanical milling », in *Polymer*, volume 41, 2000, pp. 7147-7157.
- [19] **V.G. BARANOV, T.J. VOLKOV**, in *Polymer Science*, série B, volume 10, 1968, p. 222.
- [20] **A. KELLER, G.R. LESTER, L.B. MORGAN**, in *Philosophical Transactions of the Royal Society*, A 271, I, 1954.
- [21] **F.D. HARTLEY, F.W. LORD, L.B. MORGAN**, in *Philosophical Transactions of the Royal Society*, A 247, 23, 1954.
- [22] **M. AVRAMI**, in *Journal of Chemical Physics*, volume 7, 1939, p. 1103 & volume 8, 1939, p. 212.
- [23] **D.R. EVANS**, in *Transactions of the Faraday Society*, volume 41, 1945, p. 365.
- [24] **F. VAN ANTWERPEN, D.W. VAN KREVELEN**, « Influence of crystallization temperature, molecular weight, and additives on the crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate) », in *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, volume 10, 1972, pp. 2423-2435.
- [25] **P.J. PHILLIPS, H.T. TSENG**, « Influence of pressure on crystallization in poly(ethylene terephthalate) », in *Macromolecules*, volume 22, 1989, pp. 1649-1655.
- [26] **T. OZAWA**, « Kinetics of non isothermal crystallization », in *Polymer*, volume 12, 1971, pp. 150-158.
- [27] **S.A. JABARIN**, « Crystallization behavior of polyethylene terephthalate », in *Polymer Engineering and Science*, volume 29, n° 18, 1989, pp. 1259-1264.
- [28] **A. LAUNAY, F. THOMINETTE, J. VERDU**, « Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) : a kinetic study », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 46, 1994, pp. 319-324.

- [29] **H. ZIMMERMANN**, *Degradation and Stabilisation of polyesters*, Developments in Polymer Degradation – 5, N. Grassie. Applied Science, London, 1979, pp. 79-119.
- [30] **A. LAUNAY, F. THOMINETTE, J. VERDU**, «Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 63, 1999, pp. 385-389.
- [31] **A. BALLARA, J. VERDU**, « Physical aspects of the hydrolysis of polyethylene terephthalate », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 26, 1989, pp. 361-374.
- [32] **N.S. ALLEN, M. EDGE, M. MOHAMMADIAN**, « Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate): importance of chain scission versus cristallinity », in *European Polymer Journal*, volume 27, n° 12, 1991, pp. 1373-1378.
- [33] **I. C. MC NEILL, M. BOUNEKHEL**, « Thermal Degradation Studies of Terephthalate Polyesters : 1- Poly(alkylene terephthalate) », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 34, 1991, pp. 187-204.
- [34] **G. MONTAUDO, C. PUGLISI, F. SAMPERI**, « Primary Thermal degradation mechanisms of PET and PBT », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 42, 1993, pp 13-28.
- [35] **F. VILLAIN, J. COUDANE, M. VERT**, « Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate: Study of Polymer Stabilization », in *Polymer degradation and stability*, volume 49, 1995, pp. 393-397.
- [36] **M. DZIECIOL, J. TRZESZCZYNSKI**, « Studies of Temperature Influence on Volatile Thermal Degradation Products of Poly(ethylene terephthalate) », in *Journal of Applied Polymer Science*, volume 69, 1998, pp. 2377-2381.
- [37] **D.I. YOO, W.S. HA**, « Ester-Interchange Reaction of Poly(ethylene Terephthalate) and Cyclic Oligomer Formation », in *Journal of Korean Society of Textile Engineers and Chemists*, volume 26, n° 7, novembre 1989, pp. 30-35.
- [38] **B.J. HOLLAND, J.N. HAY**, « The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis-Fourier transform infrared spectroscopy », in *Polymer*, volume 43, 2002, pp. 1835-1847.
- [39] **R. ASSADI**, *Recyclage du poly(terephthalate d'éthylène)*, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure d'Arts et Métiers (Paris), spécialité Mécanique et Matériaux, 2002, 104 f°
- [40] **R. ASSADI, X. COLIN, J. VERDU**, « Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion », in *Polymer*, volume 45, 2004, pp. 4403-4412.
- [41] **M. PACI, F.P. LA MANTIA**, « Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate) », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 61, 1998, pp. 417-420.

- [42] **G.C. FURNEAUX, K.J. LEDBURY, A. DAVIS**, « Photo-oxidation of thick polymer samples – Part I: the variation of photo-oxidation with depth in naturally and artificially weathered low density polyethylene », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 3, 1981, pp. 431-442.
- [43] **A.V. CUNLIFFE, A. DAVIS**, « Photo-oxidation of thick polymer samples – Part II : the influence of oxygen diffusion on the natural and artificial weathering of polyolefins », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 4, 1982, pp. 17-37.
- [44] **T. SEGUCHI, S. HASHIMOTO, K. ARAKAWA, W. HAYAKAWA, W. KAWAKAMI, I. KURIYAMA**, « Radiation induced oxidative degradation of polymers. I: oxidation region in polymer films irradiated in oxygen under pressure », in *Radiation Physics and Chemistry*, volume 17, 1981, p. 195.
- [45] **K.T. GILEN, R.L. CLOUGH**, « Techniques for monitoring heterogeneous oxidation of polymers », in *Handbook of Polymer Science and Technology*, Ed. M. Dekker, New York, volume 2, 1989, p. 167.
- [46] **L. AUDOUIN, V. LANGLOIS, J. VERDU, J.C.M. DE BRUIJN**, « Review. Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects », in *Journal of Material Science*, volume 29, 1994, p. 569.
- [47] **J.L. BOLLAND, G. GEE**, in *Transactions of the Faraday Society*, volume 42, 1946, p. 236 et 244.
- [48] **X. COLIN, B. FAYOLLE, L. AUDOUIN, J. VERDU**, « About a quasi-universal character of unstabilised polyethylene thermal oxidation kinetics », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 80, 2003, pp. 67-74.
- [49] **D.V. SIECKLE**, « Oxidation of polypropylene in benzene solution », in *Journal of Polymer Science*, volume 10, 1972, pp. 355-368.
- [50] **N. ZOLOTOVA, E. DENISOV**, « Mechanism of propagation and degenerate chain branching in the oxidation of polypropylene and polyethylene, in *Journal of Polymer Science*, volume 9, Part A-1, 1971, pp. 3311-3320.
- [51] **F. GUGUMUS**, « Re-examination of the role of hydroperoxydes in polyethylene and polypropylene: chemical and physical aspects of hydroperoxydes in polyethylene », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 49, 1995, pp. 29-50.
- [52] **A. ROGINSKY**, « Low temperature oxidation of solid polypropylene », in *Developments in Polymer Degradation – 5*, Ed. N. Grassie, Applied Science Publishers, London, chapitre 6, 1984, pp. 193-225.
- [53] **J. CHIEN, H. JABLONER**, « Polymer reactions IV. Thermal decomposition of polypropylene hydroperoxydes », in *Journal of Polymer Science*, volume 6, Part-1-1, 1968, pp. 393-402.

- [54] **G. BOTELHO, A. QUEIROS, S. LIBERAL, P. GIJSMAN**, « Studies on Thermal and Thermo-oxidative Degradation of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(butylene terephthalate) », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 74, 2001, pp. 39-48.
- [55] **Y. KAMIYA, E. NIKI**, « Oxidative degradation », in *Aspects of degradation and Stabilization of Polymers*, Ed. H.H.G. Jellinek Elsevier Scientific Publishing Company, New York, chapitre 3, 1978, pp. 79-147.
- [56] **L. REICH, S. STIVALA**, « Oxidation of simple hydrocarbons in the absence of inhibitors and accelerators », in *Autoxidation of hydrocarbons and polyolefins, Kinetics and mechanisms*, Ed. Marcel Dekker, INC., New York, chapitre 2, 1969, pp. 31-127.
- [57] **L. REICH, S.S. STIVALA**, *Elements of polymer degradation*, McGraw-Hill Book Company, New-York, 1971.
- [58] **X. COLIN B. FAYOLLE, L. AUDOUIN, J. VERDU, X. DUTEURTRE**, *Vieillissement thermo-oxydant des polymères. Un pas vers la modélisation cinétique*, OFTA – Observatoire Français des Techniques, Avancées ARAGO 28, 2003, pp. 65-98.
- [59] **C.F.L. CIOLACU, N.R. CHOUDHURY, N.K. DUTTA**, « Colour Formation of Poly(ethylene terephthalate) during Melt Processing », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 91, n°4, avril 2006, pp. 875-885.
- [60] **M. EDGE, R. WILES, N.S. ALLEN, W.A. MCDONALD, S.V. MORTLOCK**, « Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters – I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate) », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 53, 1996, pp. 141-151.
- [61] **M. EDGE, R. WILES, N.S. ALLEN, W.A. MCDONALD, S.V. MORTLOCK**, « Identification of luminescent species contributing to the yellowing of poly(ethylene terephthalate) on degradation », in *Polymer*, volume 36, n°2 1995, pp. 227-234.
- [62] **A. CHARLESBY, N.H. HANCOCK**, in *Proceedings of the Royal Society*, A 218, 1953, p. 245.
- [63] **L. INCARNATO, P. SCARFATO, L. DI MAIO, D. ACIERNO**, « Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion », in *Polymer*, volume 41, 2000, pp. 6825-6831.
- [64] **J. SCHEIRS**, *Polymer Recycling : Science, Technology and Application*, Ed. John WILEY & SONS (WILEY series in Polymer Science), 1998, England, chapitre 4, pp. 120-182.
- [65] **J. VERDU**, *Vieillissement physique des plastiques*, Techniques de l'ingénieur, Traité Plastiques et Composites, A3150, 1990, 18 p.
- [66] **S.W. ALLISON, I.M. WARD**, « The cold drawing of polyethylene terephthalate », in *British Journal of Applied Physics*, volume 18, 1967, pp. 1151-1164.

- [67] **J.M. HAUDIN, B. ESCAIG, C. G'SELL**, *Plastic Deformation of Amorphous and Semicrystalline Materials*, Les éditions de physique, Les Ullis Cedex, France, 1982, pp. 291-311.
- [68] **J.M. HAUDIN, C. G'SELL**, « Structures et morphologies des polymères semi-cristallins », in *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut national polytechnique de Lorraine, 1995, pp. 97-115.
- [69] **C. G'SELL, J.M. HIVER, A. DAHOUN**, « Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking », in *International Journal of Solids and Structures*, volume 39, 2002, pp. 3857-3872.
- [70] **R. FRANZ, F. WELLE**, « Recycled poly(ethylene terephthalate) for direct food contact applications : challenge test of an inline recycling process », in *Food Additives and Contaminants*, volume 19, N° 5, 2002, pp. 502-511.
- [71] **A.S. MICHAELS, W.R. VIETCH, J.A. BARRIE**, « Solution of gases in poly(ethylene terephthalate) », in *Journal of Applied Physics*, volume 34, 1963, pp. 1-12.
- [72] **A.S. MICHAELS, W.R. VIETCH, J.A. BARRIE**, « Diffusion of gases in poly(ethylene terephthalate) », in *Journal of Applied Physics*, volume 34, 1963, pp. 13-20
- [73] **U. GÖSCHEL**, « Thermally stimulated changes in oriented PET », in *Polymer*, volume 37, N° 18, 1996, pp. 4049-4059.
- [74] **D. PASZUN, T. SPYCHAJ**, « Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) », in *Industrial & Engineering Chemistry Research*, volume 36, 1997, pp. 1373-1383.
- [75] **A.J. MÜLLER, J.L. FEIJOO, M.E. ALVAREZ, A.C. FEBLES**, « The calorimetric and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) from beverage bottles », in *Polymer Engineering and Science*, volume 27, N° 11, juin 1987, pp. 796-803.
- [76] **F. AWAJA, D. PAVEL**, « Recycling of PET », in *European Polymer Journal*, volume 41, 2005, pp. 1453-1477.
- [77] **N. TORRES, J.J. ROBIN, B. BOUTEVIN**, « Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding », in *European Polymer Journal*, volume 36, 2000, pp. 2075-2080.
- [78] **P. FRANCESCO, F. P. LA MANTIA, M. VINCI**, « Recycling poly(ethylene terephthalate) », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 45, 1994, pp. 121-125.
- [79] **E. MISRA, S. BASAVARAJAIAH, K.R. KUMAR, P. RAVI**, « Effect of recycling on the properties of poly(ethylene terephthalate) films », in *Polymer International*, volume 49, 2000, pp. 1636-1640.
- [80] **J. CLARK GRIFFIN**, « Evaluation of PET and recycled PET as replacements for a PETG packaging tray », in *Journal of Plastic Film and Sheeting*, volume 12, 1996, pp. 139-148.

- [81] **M. PACI, F.P. LA MANTIA**, « Influence of small amounts of polyvinylchloride on the recycling of polyethyleneterephthalate », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 63, 1999, pp. 11-14.
- [82] **A. PAWLAK, M. PLUTA, J. MORAWIEC, A. GALESKI, M. PRACELLA**, « Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate) », in *European Polymer Journal*, volume 36, 2000, pp. 1875-1884.
- [83] **G.A. SERAD, T.S. THORNBURG**, *Separation of polyethylene terephthalate and polyvinyl chloride using supercritical carbon dioxide*, brevet 5432973, 31 octobre 1995.
- [84] **T. RIECKMANN**, « Recycling of PET food grade quality on a commercial scale », in *Chemicals Fibers International*, volume 45, 1995, pp. 182-185.
- [85] **H. WIDEN, A. LEUFVEN, T. NIELSEN**, « Identification of chemicals, possibly originating from misuse of refillable PET bottles, responsible for consumer complaints about off-odours in water and soft-drinks », in *Food Additives and Contaminants*, 2005, volume 22, n°7, pp. 681-692.
- [86] **F.L. BAYER**, « The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminants in recycled plastics », in *Food Additives and Contaminants*, volume 14, 1997, pp. 661-670.
- [87] **P.V.S. PRASAD**, « Packaging material of new millenium », in *The Economic Times Polymers*, volume 1, 2000, pp. 8-17.
- [88] **D.-M. FANN, S.K. HUANG, J.-Y. LEE**, « DSC studies on the crystallization characteristics of poly(ethylene terephthalate) for blow molding applications », in *Polymer Engineering and Science*, volume 38, 1998, pp. 265-273.
- [89] **G. GIANNOTTA, R. PO, N. CARDI, E. TAMPELLINI, E. OCCHIELLO, F. GARBASSI, L. NICOLAIS**, « Processing effects on poly(ethylene taraphthalate) from bottle scraps », in *Polymer Engineering and Science*, volume 34, N° 15, mi-août 1994, pp. 1219-1223.
- [90] **D. N. BIKIARIS, G. P. KARAYANNADIS**, « Effect of Carboxylic end groups on Thermooxidative Stability of PET and PBT », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 63, 1999, pp. 213-218.
- [91] **S. JAPON, L. BOUGH, Y. LETERRIER, J-A.E. MANSON**, « Reactive processing of poly(ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives », in *Polymer*, volume 41, 2000, pp. 5809-5818.
- [92] **N. CARDI, R. PO, G. GIANNOTTA, E. OCCHIELLO**, « Chain extension of recycled poly(ethylene terephthalate) with 2,2'-bis(2-oxazoline) », in *Journal of Applied Polymer Science*, volume 50, 1993, pp. 1501-1509.

- [93] **N. TORRES, J.J. ROBIN, B. BOUTEVIN**, « Chemical modification of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing », in *Journal of Applied Polymer Science*, volume 79, 2001, pp. 1816-1824.
- [94] **G.P. KARAYANNIDIS, D. KOKKALAS, D. BIKIARIS**, « Solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft-drink bottles I », in *Applied Polymer Science*, volume 50, 1993, pp. 2135-2142.
- [95] **F. PILATI**, « Solid-State polycondensation », in *Comprehensive Polymer Science*, Eds G. Allen et J. Bevington), Pergamon Press, Oxford, volume 5, 1989, pp. 201-216.
- [96] **S. DONNINI MANCINI, M. ZANIN**, « Recyclability of PET from virgin resin », in *Materials Research*, volume 2, N° 1, 1999, pp. 33-38.
- [97] **P. GODARD, J.M. DEKONINCK, V. DEVLESAVER, J. DEVAUX**, « Molten bisphenol-A polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blends I. Identification of the reactions », in *Journal of polymer Science Part A*, volume 24, 1986, pp. 3301-3313.
- [98] **B. SWOBODA**, *Amélioration du comportement au feu de polyéthylène téréphtalate et d'alliages polyéthylène téréphtalate/polycarbonate recyclés*, Thèse de l'Université Montpellier II, spécialité Chimie des Matériaux, 2007.
- [99] **A.M. ADUR, L.J. BONIS**, « PET-LCP compatibilized alloys : a new unique developments », in *Proceeding FUTURE-PAK'94*, Chicago, IL, 1994, pp. 2.48-2.58.
- [100] **Z. KE, B. YONGPING**, « Improve the gas barrier property of PET film with montmorillonite by in situ interlayer polymerization », in *Materials Letters*, volume 59, 2005, pp. 3348-3351.
- [101] **E. ESTATIEV, S. FAKIROV, B. KRASTEVA, K. FRIEDRICH, J.A. COVAS, A.M. CUNHA**, « Recycling of poly(ethylene terephthalate) as polymer-polymer composites », in *Polymer Engineering and Science*, volume 42, n° 4, 2002, pp. 826-834.
- [102] **D.M. FANN, S.K. HUANG, J.Y. LEE**, « Kinetics and thermal crystallinity of recycled PET. I. Dynamic cooling crystallization studies on blends with engineering PET », in *Journal of Applied Polymer Science*, volume 61, 1996, pp. 1375-1385.
- [103] **G. SADLER**, « Recycled PET for food contact: current status of research », in *Proc. Society of Plastic Engineers Regional Technical Conference*, Schaumburg, IL, USA, novembre 1995.
- [104] **L. DELAMARE, B. VERGNES**, « Computation of the morphological changes of a polymer blend along a twin-screw extruder », in *Polymer Engineering and Science*, volume 36, N° 12, juin 1996, pp. 1685-1683.
- [105] **S.-P. RWEI**, « Properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends », in *Polymer Engineering and Science*, volume 39, N° 12, décembre 1999, pp. 2475-2481.



- [106] **N.S. ALLEN, M. EDGE, J. DANIELS, D. ROYALL**, « Spectroscopic analysis of organic contaminants in terephthalic acid: colour implications in poly(ethylene terephthalate) manufacture », in *Polymer degradation and Stability*, volume 62, 1998, pp. 373-383.
- [107] **X. COLIN, J. VERDU**, *Comptes Rendus Chimie Académie des Sciences Chimie*, vol. 9, no. 11-12, 2006, pp. 1380-1390.
- [108] **J. CRANK, G.S. PARK**, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London, 1968, p. 46
- [109] **P. IENNY, A.-S. CARO-BRETELLE, E. PAGNACCO**, « Identification from measurements of Mechanical fields by finite element model updating strategies : a review », in *European Journal of Computational Mechanics*, 2008, à paraître
- [110] **C. G'SELL, J.M. HAUDIN**, « Lois de comportement mécanique des polymères solides », dans *Introduction à la mécanique des polymères*, in C. G'Sell, J. M. Haudin (Eds), Institut national polytechnique de Lorraine, 1995, pp. 141-168.
- [111] **C. G'SELL, A. DAHOUN**, « Evolution of microstructure in semi-crystalline polymers under large plastic deformation », in *Material Science and Engineering*, A175, 1994, pp. 183-199.
- [112] **F. ADDIEGO**, *Caractérisation de la variation volumique du Polyéthylène au cours de la déformation plastique en traction et en fluage*, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006.
- [113] **J. PEREZ**, *Physique et mécanique des polymères amorphes*, Ed. Techniques et Documentation, Paris, 1992, 384 p.
- [114] **P. COMBETTE, I. ERNOULT**, *Physique des polymères, II Propriétés*, Ed. Hermann, 2006.
- [115] **P.I. VINCENT**, « The necking and cold-drawing of rigid plastics », in *Polymer*, volume 1, 1960, pp 7-19.
- [116] **I.H. HALL**, « The effect of strain rate on the stress-strain curve of oriented polymers, I. Presentation of experimental results », in *Journal of Applied Polymer Science*, volume 12, 1967, pp. 731-738.
- [117] **J. M. ANDREWS, I.M. WARD**, « The cold –drawing of high density polyethylene », in *Journal of Material Science*, volume 5, 1970, pp. 411-417.
- [118] **G. MEINEL, A. PETERLIN**, « Plastic deformation of polyethylene, II. Change of mechanical properties during drawing », in *Journal of Applied Polymer Science: Part A-2*, volume 9, 1971, pp. 67-83.
- [119] **C. G'SELL, J.J. JONAS**, « Determination of the plastic behavior of solid polymer at constant true strain rate », in *Journal of Material Science*, volume 14, 1979, pp. 583-591.

- [120] **J.L. CHABOCHE**, « Formalisme général des lois de comportement: applications aux métaux et polymères », in C. G'Sell, J. M. Haudin (Eds), *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995, pp. 119-140.
- [121] **N. BRUSSELLE-DUPEND, D. LAI, X. FEAUGAS, M. GUIGON, M. CLAVEL**, « Mechanical Behavior of a Semicrystalline Polymer Before Necking. Part I: Characterization of Uniaxial Behavior », in *Polymer Engineering and Science*, volume 41, session 1, 2001, pp. 66-76.
- [122] **C. G'SELL, J.M. HAUDIN** (Eds), *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995, pp. 119-140.
- [123] **M. CHALLIER, J. BESSON, L. LAIARINANDRASANA, R. PIQUES**, « Damage and fracture of polyvinylidene fluoride (PVDF) at 20°C: Experiments and modelling », in *Engn. Frac. Mech.*, volume 73, 2006, pp. 7990.
- [124] **M. BERVEILLER, A. ZAOUI**, « Modélisation du comportement mécanique des solides microhétérogènes », in C. G'Sell, J. M. Haudin (Eds), *Introduction à la mécanique des polymères*, Institut National Polytechnique de Lorraine, 1995, pp. 225-249.
- [125] **A. DAHOUN, M. ABOULFARAJ, C. G'SELL, A. MOLINARI, G.R.CANOVA**, « Plastic Behavior and Deformation Textures of Poly(Etherether Ketone) Under Uniaxial Tension and Simple Shear », in *Polymer Engineering and Science*, volume 35, session 4, 1995, pp. 317-330.
- [126] **A. PAQUIN**, *Modélisation micromécanique du comportement élastoviscoplastique des matériaux hétérogènes*, Thèse de Doctorat, Université de Metz, 1998.
- [127] **B. LEE, D. PARKS, S. AHZI**, « Micromechanical modeling of large plastic deformation and texture evolution in semi-crystalline polymers », in *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, volume 41, n° 10, 1993, pp. 1651-1687.
- [128] **T. PARENTEAU, G. AUSIAS, Y. GROHENS, P. PILVIN**, « Modélisation du comportement cyclique d'un polypropylène semi-cristallin par une approche micromécanique », in *Colloque DEPOS 21, Déformation des polymères solides*, Université des Sciences et Technologie de Lille, 10-12 Octobre 2007
- [129] **O. GUEGUEN, S. AHZI, A. MAKRAZI, S. BELOUETTAR**, « Nouveau modèle '3 phases' pour estimer les propriétés élastiques des polymères semi-cristallins. Application au PET », in *Colloque DEPOS 21, Déformation des polymères solides*, Université des Sciences et Technologie de Lille, 10-12 Octobre 2007
- [130] **M. HORI, S. NEMAT-NASSER**, « Double-inclusion model and overall moduli of multi-phase composites », in *Mech. Mater.*, volume 14, 1993, pp. 189-206.
- [131] **T. KANIT, S. FOREST, I. GALLIET, V. MOUNOURY, D. JEULIN**, « Determination of the size of the representative volume element for random composites: statistical and numerical approach », in *International Journal of Solids and Structures*, volume 40, n° 13-14, 2003, pp. 3647-3679.

- [132] C. CUNAT, « A thermodynamic theory of relaxation based on a distribution of non-linear processes », in *J. Non-Cryst. Solids*, volume 131/133, 1991, pp. 196-199.
- [133] C. CUNAT, « The DNLR Approach and Relaxation Phenomena. Part I - Historical Account and DNLR Formalism », in *Mechanics of Time-Dependent Materials*, volume 5, 2001, pp. 39- 65.
- [134] L. CANGEMI, Y. MEIMON, « A two phase model for the mechanical behavior of semicrystalline polymer », in *Oil & Gas Sci. and thechnology- Rev. IFP*, volume 56, n°6, 2001, pp. 555-580.
- [135] J. LEMAITRE, J.L. CHABOCHE, *Mécanique des Matériaux Solides*, Dunod, 2004.
- [136] S. BERKOWITZ, « Viscosity-molecular weight relationships for poly(ethylene terephthalate) in hexafluoroisopropanol-pentafluorophenol using SEC-LALLS », in *Journal of Applied Polymer Science*, volume 29, 1984, pp. 4353-4361.
- [137] A. MEHTA, U. GAUR, B. WUNDERLICH, « Equilibrium melting parameters of poly(ethylene terephthalate) », in *Journal of Polymer Science : Polymer Physics Edition*, volume 16, 1978, pp. 289-296.
- [138] H.A. POHL, « Determination of carboxyl end groups in a polyester, polyethylene terephthalate », in *Analytical Chemistry*, volume 26, N° 10, octobre 1954, pp. 1614-1616.
- [139] M.-P. FOULC, *Etude du vieillissement hygrothermique de composites polyéthène téréphtalate renforcés par des fibres de verre courtes*, Thèse de l'Université Montpellier II, spécialité Chimie des Matériaux, 2003, 255 f°.
- [140] F. PILATI, M. TOSELLI, M. MESSORI, C. MANZONI, A. TURTURRO, E.G. GATTIGLIA, « On specific factors affecting the crystallization of PET : the role of carboxyl terminal groups and residual catalysts on the crystallization rate », in *Polymer*, volume 38, N° 17, 1997, pp. 4469-4476.
- [141] J.-L. GARDETTE, J. LEMAIRE, « Advantages and limits of hydroperoxide titration methods in solid polymers », in *Polymer Photochemistry*, volume 7, 1986, pp. 409-416.
- [142] J. LACOSTE, D.J. CARLSSON, S. FALICKI, D.M. WILES, « Polyethylene hydroperoxide decomposition products », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 34, 1991, pp. 309-323.
- [143] D.J. CARLSSON, S. JIPA, Z. OSAWA, « Chemiluminescence study on the oxidation of several polyolefins –I. Thermal-induced degradation of additive-free polyolefins », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 60, 1998, pp. 377-383.
- [144] R. SETNESCU, R. BROUSSEAU, D.M. WILES, « Reactions of sulfur dioxide with oxidized polyolefins », in *Polymer Degradation and Stability*, volume 15, 1986, pp. 67-79.
- [145] M. DOI, S.F. EDWARDS, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, 1986.

- 
- [146] **Y.P. KHANNA**, « A barometer of crystallization rates of polymeric materials », in *Polymer Engineering and Science*, volume 30, 1990, pp. 1615-1619.
- [147] **U. ZHANG, H. ZHENG, X. LOU and D. MA**, « Crystallization characteristics of polypropylene and low ethylene content polypropylene copolymer with and without nucleating agents » in *Journal of Applied Polymer Science*, volume 51, 1994, pp. 51-56.
- [148] **W. WANG, A. TANIGUCHI, M. FUKUHARA, T. OKADA**, « Surface nature of UV deterioration in properties of solid poly(ethylene terephthalate) », in *Journal of Applied Polymer Science*, volume 67, 1998, pp. 705-714.
- [149] **Z. ZHANG, S. WU, M. REN, X. XIAO**, « Model of cold crystallization of uniaxially oriented poly(ethylene terephthalate) », in *Polymer*, volume 45, 2004, pp. 4361-4365.
- [150] **J.Y. CAVAILLE, J. PEREZ, P. JOHARI**, *Phys. Rev.*, B 39, 4, 2411 (1989).
- [151] **J. PEREZ** in *Physique et Mécanique des Polymères Amorphes*, Lavoisier, London (1992).
- [152] **O. SAITO**, *J. Phys. Soc. Japan.*, vol. 13, 1967, p. 1451.
- [153] **C. MIEHE**, *European Journal of Mechanics*, volume 34, n°5, 1995.
- [154] **M. MOONEY**, *Journal of Applied Physics*, volume 11, 1940, pp. 582-592.

## **TITRE : Le PET recyclé en emballage alimentaire : approche expérimentale et modélisation**

### **RESUME**

Le poly(éthylène téréphtalate) est un polymère thermoplastique très utilisé dans l'emballage alimentaire. Malheureusement, pour des raisons de sécurité sanitaire, son recyclage dans le même domaine d'application est interdit en France et en Europe. Au cours de cette étude nous avons étudié la faisabilité d'un tel recyclage matière en effectuant une étude en trois parties

- une analyse multi-échelle de la dégradation des PET recyclés et vierges extrudés jusque 6 fois sous forme de films, en comparant la structure de ces matériaux avec leur comportement mécanique, rhéologique et thermique

- la modélisation de leur comportement rhéologique et mécanique, grâce à une étude expérimentale permettant la mise en place d'un certain nombre d'hypothèses à la base du développement : d'un modèle rhéologique permettant de déterminer à partir des caractéristiques de départ du matériau et de l'extrudeuse (pression en oxygène, température, temps) l'évolution de la viscosité du matériau ; d'une simulation des caractéristiques d'endommagement de ces matériaux au cours d'un essai de traction uniaxiale, permettant de relier comportement mécanique du matériau avec sa structure, ce qui n'était pas possible avec des essais mécaniques macrohomogènes classiques.

- Enfin, nous avons réalisé une étude à l'échelle industrielle, qui a démontré que l'utilisation du PET recyclé dans l'emballage alimentaire était possible à condition de respecter un certain nombre de contraintes dans le choix des paramètres de mise en œuvre et des caractéristiques du PET recyclé.

---

## **TITLE: Recycled PET in food packaging : experimental approach and modeling**

### **ABSTRACT**

The recycling of poly(ethylene terephthalate) wastes taken from post-consumer soft-drink bottles is the result of societal pressure to reduce environmental pollution, and industrial pressure to develop a source of cheaper raw materials. In the present research work, we developed a new methodology, in 3 parts, to finally study the use of recycled PET in food packaging films. The 3 parts of our methodology is described by:

- a multi-scale analysis of recycled and virgin PET degradation extruded from 0 to 6 times, comparing the materials structure with their mechanical, rheological and thermal behaviour. We also analysed partially the barrier properties of the film obtained

- a rheological and mechanical behaviour modelling: the previous experimental study has lead to the development of many hypothesis about recycled and virgin PET behaviour. First, a rheological model has been developed taking into consideration the extrusion parameters (oxygen pressure, temperature, time) and the evolution of PET Newtonian viscosity. Then, a simulation of the damage characteristics of these polymers during uniaxiale traction tests has been developed, leading to the linking of mechanical behaviour and material structure.

- an industrial study, which have demonstrated the possible use of recycled PET in food packaging on condition of choosing the best processing parameters and recycled PET characteristics.

---

**MOTS-CLES : poly(éthylène téréphtalate), recyclage, emballage alimentaire, dégradation oxydative, dégradation thermique, modélisation, rhéologie, photomécanique, endommagement, extrusion-calendrage.**

---

### **INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE :**

**Centre des Matériaux de Grande Diffusion, Ecole des Mines d'Alès, Clavières, 30100 ALES cedex**