



HAL
open science

Étude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ses mélanges non-compatibilisés avec le polyéthylène haute densité

Vincent Chaffraix

► **To cite this version:**

Vincent Chaffraix. Étude de l'extrusion du polyéthylène téréphtalate et de ses mélanges non-compatibilisés avec le polyéthylène haute densité. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002. Français. NNT : 2002ENMP1123 . tel-00443716

HAL Id: tel-00443716

<https://pastel.hal.science/tel-00443716>

Submitted on 4 Jan 2010

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.

REMERCIEMENTS

REMERCIEMENTS

Ce mémoire rassemble le travail de trois années de recherche réalisé principalement au Centre de Mise en Forme des Matériaux de l'Ecole des Mines de Paris (CEMEF) et au Centre d'Etude sur le Recyclage des Matières Plastiques (CEREMAP) pour le travail sur la machine de mise en œuvre SCAMIA. Au sein du CEMEF, j'ai eu l'honneur d'appartenir aux groupes Cristallisation et Etudes Structurales des Polymères (CES) et Ecoulements Viscoélastiques (EVE).

Je tiens tout particulièrement à remercier l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) qui a bien voulu financer cette étude et dont les contacts ont toujours été fructueux et intéressants.

Je remercie Monsieur le Professeur Philippe CASSAGNAU et Monsieur Vincent VERNEY, qui ont assumé la lourde tâche de rapporteur de cette thèse, ainsi que Messieurs Jean-Charles CAUDRON et Bruno VERGNES, qui ont accepté de faire partie du jury.

Que Monsieur le Professeur Jean-Marc HAUDIN trouve ici ma reconnaissance pour son encadrement et son suivi quotidien de cette thèse. Son enthousiasme, sa passion pour la recherche et la sympathie dont il a fait preuve, font de lui un exemple à suivre.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur le Professeur Jean-Jacques ROBIN, qui a toujours su être présent au CEREMAP lors de mes passages puis ensuite durant l'année écoulée à écrire mon mémoire. Il ne faillit jamais à sa tâche et en cela je le remercie.

Je remercie sincèrement Monsieur Bernard MONASSE pour ses nombreux conseils sur mon travail de thèse et pour son aide précieuse. Que d'heures passées à discuter, instants quasi-religieux où nous rebâtissions le monde. A défaut de l'avoir changé une fois, nous le conquîmes mille fois (non, à défaut de l'avoir changé mille fois, nous le conquîmes...mille fois, non, ...à défaut de l'avoir changé une fois, nous...).

Je voudrais exprimer le plaisir que j'ai éprouvé à travailler au CEMEF avec des gens qui ont contribué au bon déroulement de cette thèse et tiens à remercier avant tout mes collègues de bureau, Eric Dehaut, pour sa vision de la vie et du temps qui passe, Cédric Roy et ses connaissances sur la formule 1, la photographie, et l'indépendance de la Savoie, Laurent D'Alvise, pour ses fameuses vues philosophiques (l'école belge en fait) et François Frascati, exceptionnel dans l'exubérance.

J'exprime ma vive gratitude aux membres permanents qui ont su m'épauler, Bruno Vergnes, pour la compréhension et la modélisation de ce damné procédé, Edmonde Pelous, pour la découverte en douceur de la DSC, Michel-Yves Perrin, pour ces longues heures d'instruction en salle MEB, Christian Peiti, pour la maîtrise du RMS 800, machine atypique et rebelle, Robert Combarieu, dieu des salles obscures, Noëlle Billon, pour ses prises de positions sur la question, Gilbert Fiorucci, pour son aide au cours des essais mécaniques, et enfin Marie-Françoise, Geneviève, Florence, pour leur gaieté, leur soutien et leur compréhension. Merci également au professeur Xavier, qui a su maintenir en moi un corps d'athlète pendant trois ans et qui aujourd'hui, à l'heure où j'écris ces mots, est retombé dans l'oubli (le corps, pas Xavier, quoique...).

Pour terminer, mon amour va à Agnès, ma femme et compagne, qui a su me soutenir lors de ces quelques dernières années de rédaction et qui porte aujourd'hui notre descendance.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : LE RECYCLAGE DES POLYMERES THERMOPLASTIQUES EN FRANCE</u>	2
I.1 La gestion actuelle des déchets plastiques	2
I.1.1. Les estimations Amont.....	2
I.1.2. Les estimations Aval	4
I.1.3. Conclusion et vue globale	6
I.2 Les directives européennes	6
I.2.1. L'harmonisation européenne	6
I.2.2. La solution française	7
I.3 Les filières traditionnelles d'élimination	7
I.3.1. Les filières non sélectives	7
I.3.2. Les filières sélectives	8
I.4 Les nouvelles structures de valorisation	9
I.4.1. La filière des emballages ménagers : Eco-emballage	10
I.4.2. Les nouvelles voies d'innovation.....	11
I.5 Cas particulier : la valorisation du PET	13
I.5.1. La valorisation chimique.....	14
I.5.2. La valorisation énergétique : l'incinération.....	15
I.5.3. La valorisation matière.....	15
I.6 Objectifs de l'étude	16
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	17
<u>CHAPITRE II : PRESENTATION DES POLYMERES PARENTS ET DE LEURS MELANGES</u>	18
II.1 Présentation des polymères parents	18
II.1.1. Le polyéthylène téréphtalate.....	18
II.1.2. Le polyéthylène.....	25
II.2 Présentation des mélanges PET/PEhd	28
II.2.1. Propriétés mécaniques des mélanges polyéthylène téréphtalate/polyéthylène haute densité	29

II.2.2. Présentation des mélanges étudiés	33
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	34
<u>CHAPITRE III : CARACTERISATION DES POLYMERES PARENTS ET DE LEURS MELANGES AVANT MISE EN ŒUVRE</u>	36
III.1 Techniques expérimentales utilisées	36
III.1.1. Calorimétrie	36
III.1.2. Rhéométrie plan-plan en mode oscillatoire	38
III.2 Etude calorimétrique des polymères parents et de leurs mélanges	39
III.2.1. Analyse enthalpique différentielle des polymères parents	39
III.2.2. Analyse enthalpique différentielle des mélanges	44
III.3 Etude rhéologique des polymères parents et de leurs mélanges	51
III.3.1. Les mélanges de polymères	51
III.3.2. Rhéologie des mélanges	52
III.3.3. Propriétés rhéologiques des mélanges PET/PEhd non-compatibilisés	55
III.3.4. Etude rhéologique des polymères parents	58
III.3.5. Etude rhéologique des mélanges PET/PEhd	62
III.4 Conclusion	66
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	68
<u>CHAPITRE IV : APPLICATION AU PROCEDE DE MISE EN ŒUVRE</u>	70
IV.1 Introduction.....	70
IV.2 Présentation du procédé SCAMIA.....	71
IV.2.1. Description du procédé.....	71
IV.2.2. Problèmes liés à la configuration du procédé.....	73
IV.3 Expériences menées sur le procédé de mise en œuvre SCAMIA : extrudeuse à tête de torpille	74
IV.3.1. Description des paramètres d'extrusion.....	74
IV.3.2. Essais sur des granulés de PEhd.....	74
IV.3.3. Essais sur des flakes de PET	75
IV.3.4. Essais sur les mélanges PET/PEhd.....	77
IV.4 Expériences menées sur le procédé de mise en œuvre SCAMIA : extrudeuse monovis simple.....	79
IV.4.1 Présentation de l'extrudeuse monovis simple	79

Sommaire

IV.4.2. Utilisation d'un nouvel EVA	80
IV.4.3. Essais sur des flakes de PET	82
IV.4.4. Essais sur les mélanges PET/PEhd 90/10	85
IV.4.5. Essais sur les mélanges PET/PEhd 80/20	86
IV.4.6. Essais sur les mélanges PET/PEhd 70/30	87
IV.5 Etude du défaut d'aspect périodique	87
IV.5.1. Procédé d'extrusion	88
IV.5.2. Essais sur des granulés de PET	88
IV.5.3. Essais sur des flakes de PET	92
IV.5.4. Conclusion.....	96
IV.6 Modélisation de l'écoulement de matière dans la filière froide	96
IV.6.1. Modélisation de l'écoulement de type coextrusion.....	96
IV.6.2. Modélisation de l'écoulement de type bouchon.....	110
IV.6.3. Conclusion.....	116
IV.6.4. Perspective	117
IV.7 Conclusion	117
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	119
<u>CHAPITRE V : ETUDE STRUCTURALE DES JONCS OBTENUS APRES MISE EN ŒUVRE : INFLUENCE DU PROCEDE</u>	<u>120</u>
V.1 Etude structurale macroscopique	120
V.1.1. Etude structurale d'un jonc PET recyclé 100 %	120
V.1.2. Etude structurale d'un jonc PET recyclé 90 %/PEhd recyclé 10 %	123
V.1.3. Généralisation aux autres mélanges PET/PEhd recyclés 80/20 et 70/30	126
V.2 Etude thermodynamique	127
V.2.1. Définition de l'étude	128
V.2.2. Etude des proportions réelles des matériaux présentes dans le mélange.....	128
V.2.3. Etude du taux de cristallinité du PET	131
V.2.4. Conclusion	134
V.3 Morphologie des mélanges de polymères	135
V.3.1. Mécanismes d'établissement de la morphologie.....	135
V.3.2. Morphologie des mélanges PET/PEhd non-compatibilisés.....	138
V.3.3. Influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques.....	141

Sommaire

V.3.4. Etablissement de la morphologie lors de l'extrusion de mélanges PET/PEhd par le procédé SCAMIA	142
V.4 Etude structurale microscopique	143
V.4.1. Etude par microscopie optique	143
V.4.2. Morphologie des joncs de mélanges extrudés : aspect expérimental	144
V.4.3. Etude de la distribution de la phase dispersée	146
V.5 Conclusion	153
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	155
<u>CHAPITRE VI : PROPRIETES MECANQUES DES JONCS OBTENUS APRES MISE EN ŒUVRE.....</u>	157
VI.1 Essais de flexion	157
VI.1.1. Présentation de l'essai	157
VI.1.2. Dépouillement des résultats	158
VI.1.3. Etude de tronçons de PET extrudé	159
VI.1.4. Etude de tronçons de mélanges PET/PEhd extrudés.....	161
VI.1.5. Etude des faciès de rupture.....	164
VI.2 Essais de compression.....	170
VI.2.1. Présentation de l'essai	170
VI.2.2. Etude de tronçons de PET extrudé	170
VI.2.3. Etude des différents types de faciès de compression de PET extrudé	173
VI.2.4. Etude de tronçons des mélanges PET/PEhd extrudés	176
VI.2.5. Etude des différents types de faciès de compression des mélanges PET/PEhd extrudés.....	178
VI.3 Essais d'impact.....	179
VI.3.1. Présentation de l'essai	179
VI.3.2. Etude de tronçons de PET extrudé	180
VI.3.3. Etude de tronçons des mélanges PET/PEhd extrudés	182
VI.4 Conclusion	183
<u>CHAPITRE VII : DISCUSSION – INFLUENCE DE LA MISE EN ŒUVRE ET DE LA MORPHOLOGIE SUR LA TENUE MECANIQUE DES MATERIAUX.....</u>	185
VII.1 Influence de la structure cristalline du jonc sur le comportement mécanique.....	185
VII.1.1. Influence du procédé de mise en œuvre.....	185
VII.1.2. Influence sur les propriétés mécaniques	186

Sommaire

VII.1.3. Conclusion	187
VII.2 Influence de la morphologie interne des mélanges.....	187
VII.2.1. Etablissement de la morphologie	188
VII.2.2. Interprétation du nombre capillaire et du rapport des viscosités	188
VII.2.3. Influence de la filière froide sur la morphologie	189
VII.2.4. Influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques	190
VII.3 Influence de la proportion de PEhd dans les mélanges	191
VII.4 Conclusion.....	192
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	193
<u>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</u>	194
<u>ANNEXES.....</u>	

INTRODUCTION

INTRODUCTION

En 2000, la production française de matières plastiques a atteint un niveau record de 6,5 millions de tonnes, soit une progression de 4 % par rapport à 1999. La consommation réelle, estimée à 5,2 millions de tonnes, génère une source de déchets importante qu'il convient de retraiter. Aujourd'hui, du fait des directives européennes, l'élimination de ces déchets par mise en décharge ou incinération n'est plus préconisée et laisse place à la collecte et à la revalorisation chimique ou mécanique. De nombreux efforts sont donc fournis pour trouver de nouveaux procédés capables d'assurer la rentabilité du recyclage.

L'objectif de notre étude a consisté à développer un procédé de mise en œuvre applicable au polyéthylène téréphtalate (PET). Ce matériau est en effet l'une des matières plastiques les plus employées dans le secteur des emballages de produits alimentaires et spécialement dans les secteurs des eaux (minérales, de source,...). Ainsi pour 2002, La Chambre Syndicale des Eaux Minérales prévoit un gisement de 240 000 tonnes de bouteilles de PET collectables et donc recyclables.

Aussi, après avoir présenté le recyclage des matières plastiques en France, nous nous sommes intéressés au recyclage mécanique du PET. Toutefois, en raison de sa faible viscosité, et donc de sa faible extrudabilité, nous avons décidé de l'utiliser en mélange avec un autre polymère, le polyéthylène haute densité (PEhd) qui constitue un autre gisement important de déchets. Nous avons donc développé un procédé d'extrusion de profilés de mélanges PET/PEhd en nous fixant pour objectif de montrer que celui-ci et les paramètres qui le contrôlent pouvaient avoir une incidence déterminante sur la morphologie finale et donc sur les propriétés.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux mélanges PET/PEhd et à leur comportement thermodynamique et rhéologique afin de comprendre les interactions existantes au sein de ces systèmes. Celles-ci déterminent, en effet, la morphologie du matériau final et donc, par suite, les propriétés mécaniques des mélanges.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié le procédé de mise en œuvre en analysant les différents paramètres clés le contrôlant. Notre objectif était de trouver les conditions de mise en œuvre assurant de bonnes propriétés mécaniques aux mélanges extrudés. Cette étude a été guidée par une simulation numérique du procédé.

Enfin, dans un dernier temps, nous avons caractérisé les matériaux obtenus après mise en œuvre. Pour cela, nous avons commencé par étudier leur structure par microscopie puis par analyse thermodynamique. Nous avons ensuite déterminé leurs propriétés mécaniques et étudié finalement le degré d'influence du procédé de transformation sur le produit final.

Nous concluons sur l'intérêt du procédé pour l'obtention de profilés présentant une très bonne résistance en flexion et à l'impact.

CHAPITRE I
LE RECYCLAGE DES POLYMERES THERMOPLASTIQUES EN
FRANCE

CHAPITRE I : LE RECYCLAGE DES POLYMERES THERMOPLASTIQUES EN FRANCE

Les matières plastiques sont devenues en l'espace d'une vingtaine d'années une source indispensable de produits dans pratiquement tous les secteurs de consommation. L'explosion démographique, l'urbanisation effrénée ou bien encore l'amélioration de la qualité de vie ont provoqué une forte croissance de la consommation, générant un flux de déchets très important.

Ainsi, en 2000, la France a consommé 5.2 millions de tonnes de matières plastiques. En 1998, la consommation était de 4,8 millions de tonne pour une production de 3 millions de tonnes de déchets plastiques. Seuls 12 % de ces déchets (soit 360 000 tonnes) avaient été collectés en vue d'être recyclés [1]. Face à cette situation préoccupante, les autorités compétentes ont établi au sein de l'Europe des législations concernant la gestion de ces déchets. Ainsi, les directives européennes 91/56/EEC et 94/62/CE sont deux textes visant à améliorer le recyclage en imposant une réglementation stricte aux états membres de l'union européenne. Il convient, avant de présenter ces deux textes, de nous attarder sur la notion de déchets que ces directives européennes définissent comme "toute substance que le propriétaire abandonne, destine à l'abandon ou se trouve dans l'obligation de se débarrasser".

Nous passerons alors en revue les différentes stratégies pour les éliminer ou les valoriser. La valorisation du polyéthylène téréphtalate (PET), sujet de cette thèse, fera l'objet d'un développement particulier. Enfin, nous présenterons l'objectif de l'étude.

I.1 La gestion actuelle des déchets plastiques

Afin de pouvoir gérer correctement le flux de déchets plastiques, il est nécessaire d'estimer précisément les quantités de déchets générés par les entreprises et les particuliers. Ces informations serviront à dimensionner les moyens de traitement à mettre en œuvre, notamment pour atteindre les objectifs réglementaires.

I.1.1. Les estimations Amont

Pour la France, les estimations Amont consistent en l'étude de données sur les quantités de matières consommées et de produits plastiques produites lors des années précédentes. Ces données proviennent d'études et de suivis des marchés commandés par les industriels du plastique (producteurs comme fabricants) et peuvent être utilisées pour estimer les flux de déchets. Ainsi, des déchets générés à l'année n proviendront de produits fabriqués à l'année $n - durée\ de\ vie$. Il est enfin important de noter que ces données ne portent pas sur les déchets mais sur les produits et indiquent les grandes masses à prendre en compte [2,3].

a) Les matières plastiques

En 2000, la consommation apparente de matières plastiques est évaluée à 5201 kilotonnes (kT). Cette estimation provient des producteurs de matières plastiques (*Tableau 1*).

	Quantités 2000 en kT⁽¹⁾
Production	6500
Importation	3883
Exportation	5182
Consommation apparente	5201

(1) : sans les polyuréthanes estimés à 164 kT/an,

Tableau 1 : Quantités globales de matières plastiques pour la France

Si nous nous intéressons plus précisément à la ventilation de la consommation réelle par application, nous nous apercevons que le secteur de l'emballage représente plus d'un tiers de la consommation de matières plastiques (Tableau 2). La consommation des matériaux plastiques dans le secteur du bâtiment progresse continuellement et devrait atteindre 8000 kT en 2010. Les secteurs du transport, de l'électricité et de l'électronique sont également en croissance.

	Quantités 2000 en kT ⁽²⁾	Part / total
Emballages	2044	38 %
Bâtiment	1293	24 %
Transport	682	13 %
Electricité et Electronique	365	6.5 %
Autres	1007	18.5 %
Total	5391	100 %

(2) : polyuréthanes inclus,

Tableau 2 : Ventilation de la consommation réelle

Ces matières plastiques se répartissent en grandes familles de polymères (Tableau 3).

	Quantités 2000 en kT ⁽³⁾	Part / total
PE et PP	2334	45 %
PVC	751	14.5 %
PS et PSE	411	8 %
PET	330	6.4 %
Autres	1360	26.1 %

(3) : polyuréthanes inclus.

Tableau 3 : Ventilation de la consommation réelle estimée par résine

b) Les déchets plastiques d'emballages

Du fait de la faible durée de vie des produits d'emballages (inférieure à un an), la production de produits d'emballages neufs peut être assimilée à la production de déchets d'emballages. Ainsi, à partir des données classiques exposées précédemment, la répartition du tonnage des emballages peut être réalisée en fonction des différentes grandes familles de matières plastiques (Tableau 4).

	Proportions
Polyoléfines	67 %
PET	14 %
Polystyréniques	10 %
PVC	4 %
Thermodurcissables	1 %
Divers	4 %

Tableau 4 : Consommation des différentes résines pour l'emballage (France)

c) Autres déchets plastiques

- Les déchets plastiques issus du secteur automobile représentent une source de plus en plus importante que l'on retrouve dans les véhicules hors d'usage (V.H.U.). A l'heure actuelle si l'on suppose une durée de vie de dix ans pour un véhicule automobile pour un parc estimé à 2 millions/an, le flux de déchets plastiques est alors estimé à 150 kT/an en 1995 et supérieur à 250 kT/an en 2000.

- Le flux de déchets de produits plastiques électroniques et électriques hors d'usage en 1996 est estimé à 280 kT/an
- Enfin, en 1995, la consommation de matières plastiques pour le secteur agricole était de 170 kT/an. Hormis les tuyaux d'assainissement, la plupart des produits ont une durée de vie courte.

I.1.2. Les estimations Aval

Les estimations Aval consistent en l'étude des quantités de déchets générées par les industriels (déchets d'activités économiques) et les ménages (déchets domestiques). Ces enquêtes sont commandées par des industriels ou par des organismes publics comme l'ADEME. L'estimation définit ainsi la masse annuelle de déchets plastiques générée par habitant et par famille de polymère. L'estimation suivante est tirée d'une enquête nationale reprenant une analyse nommée 'ModecomTM' menée en 1993 et fondée sur la pesée de déchets réels collectés, puis triés et échantillonnés. Cette estimation permet notamment d'estimer la masse de déchets plastiques par an et par habitant suivant différentes catégories de produits plastiques [4].

a) Masse de déchets plastiques par an et par habitant

Cette masse est détaillée en masse brute et masse sèche. Deux hypothèses sont présentées :

- Une hypothèse de production de déchets de 350 kg/an/hab en masse brute,
- Une hypothèse de production de déchets de 450 kg/an/hab en masse brute.

Avec un taux d'humidité identique de 35 %, on obtient soit 227 kg/an/hab, soit 292 kg/an/hab respectivement en masse sèche.

Par habitant	Masse brute		Masse sèche	
	350kg/an	450 kg/an	227 kg/an	292 kg/an
Films polyoléfines PE, PP	20,30	26,10	12,93	16,64
Bouteilles et flacons PE, PP	2,45	3,15	2,04	2,62
Autres déchets PE, PP	2,45	3,15	2,04	2,62
Total PE + PP	25,20	32,40	17,01	21,88
Bouteilles PVC	3,85	4,95	3,40	4,38
Autres emballages PVC	1,05	1,35	0,90	1,16
Autres déchets PVC	0,7	0,9	0,68	0,87
Total PVC	5,60	7,20	4,98	6,41
Emballages PET	1,75	2,25	1,36	1,75
Emballages PS	3,85	4,95	3,17	4,08
Autres déchets PS	1,05	1,35	0,68	0,87
Total PS	4,90	6,30	3,85	4,95
Autres déchets plastiques	1,75	2,25	1,36	1,75
Total emballages plastiques	33,25	42,75	23,80	30,63
Total plastiques	39,20	50,40	28,56	36,74

Tableau 5 : Masse de déchets plastiques par an et par habitant

La production annuelle de déchets plastiques par consommateur français est donc supérieure à 28 kg en masse sèche.

b) Les déchets plastiques ménagers

Le flux des déchets plastiques ménagers par an peut être estimé à un minimum de 1,9 MT/an dont 1,6 MT/an d'emballages en masse sèche. Ce flux contient, en plus des plastiques, une

part importante d'impuretés, et la méthode **Modecom**TM inclut également des déchets d'entreprises qui peuvent fausser les données réelles. Ces déchets plastiques ménagers sont principalement des emballages (83 %) dont plus de la moitié sont des films ; les résines les plus présentes étant les polyoléfines. Enfin, la part du PET a fortement augmenté depuis 1993 au détriment de celle du PVC (Figure 1).

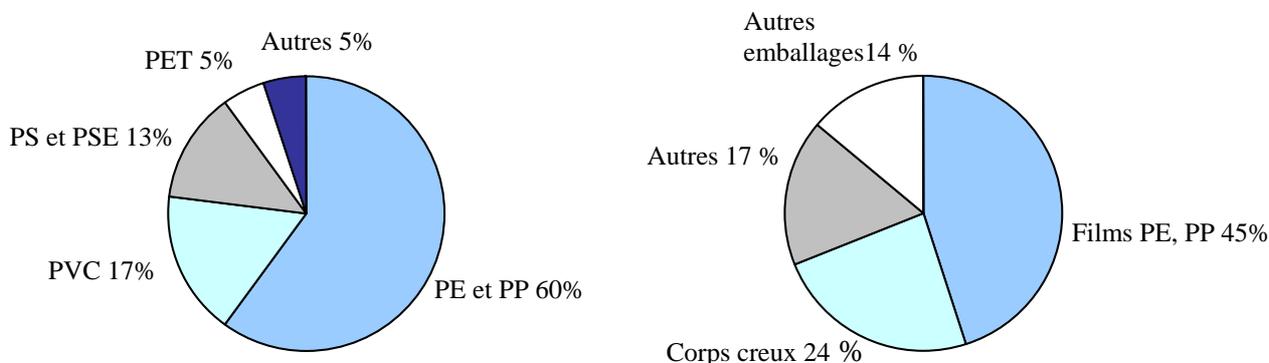


Figure 1 : Répartition de la masse sèche plastique par résine et par application

c) Les données extraites des enquêtes DIB

Depuis 1992, les déchets industriels banals (DIB) ont été l'objet d'études réalisées par l'ADEME en collaboration avec des chambres de commerce et de l'industrie, afin de dégager des flux. Ces estimations sont représentées sur la figure suivante.

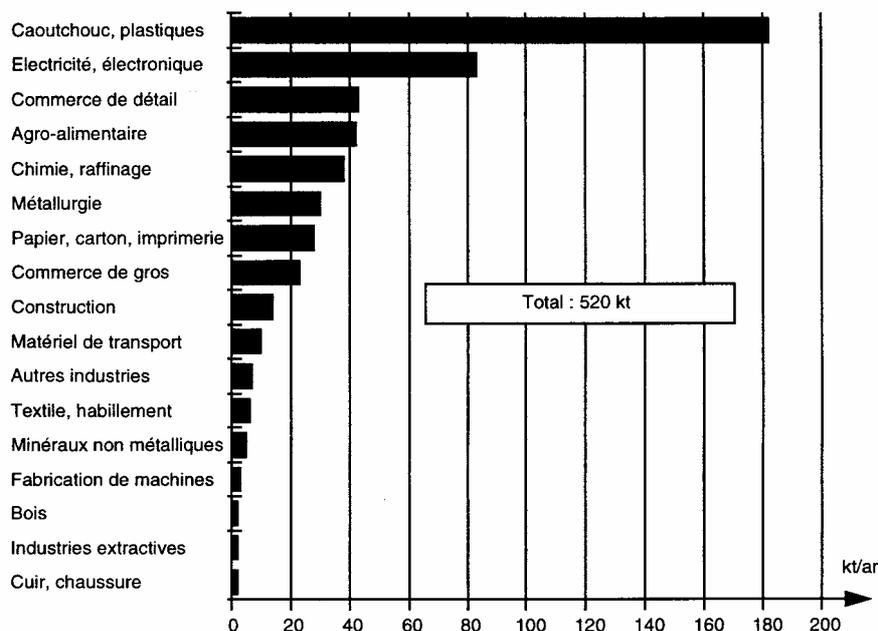


Figure 2 : Estimation du flux national de DIB plastiques par activité

Le tonnage de DIB plastiques détruits sans valorisation (brûlage sans récupération d'énergie) représente environ 16% du tonnage total et reste très important, notamment au regard des contraintes réglementaires. Le recyclage, quand il a lieu, se présente sous la forme d'un recyclage matière (68%), la part réservée à la valorisation thermique restant infime (1%). Le reste du tonnage se retrouve en décharge. Enfin, la part des emballages est élevée mais toutefois inférieure à celle présente dans les déchets ménagers.

d) Les autres déchets plastiques

- L'industrie du recyclage des papiers génère de nombreux déchets, sous forme de films issus de l'emballage de journaux. Ces déchets sont composés à plus de 80 % de PEbd, pour un gisement d'environ 40 kT/an (masse sèche).
- Les matériaux non métalliques issus des véhicules automobiles arrivés en fin de vie sont généralement triés et forment les résidus de broyage automobile (RBA) dont le flux est estimé à 400 kT/an en France. La plupart du temps, ils sont mis en décharge. Une partie des pièces plastiques peuvent échapper aux RBA si elles sont démontées du véhicule avant broyage (ce qui se fait de plus en plus). Enfin, les flux de déchets plastiques automobiles de fabrication et de réparation (pare-chocs) sont certainement supérieurs à 100 kT/an chacun.
- Enfin, la plupart des procédés de fabrication et de mise en œuvre des matières plastiques génèrent des déchets de l'ordre de 12,4 % des tonnages transformés. Plus des trois quarts de ces déchets sont recyclés sur les sites de fabrication. Le reste, les déchets externes, est cédé pour valorisation ou pour mise en décharge en part équivalente.

I.1.3. Conclusion et vue globale

Les estimations présentées dans cette première partie portent sur des ensembles de déchets plastiques. Certaines réserves doivent être prises en compte. La plupart des DIB, par exemple, sont mal connus. La somme des différentes estimations ne constitue donc pas une estimation acceptable du flux global des déchets plastiques en France. Cependant, nous ne pouvons nous risquer à dire que le flux global des déchets plastiques en France en 1996 se situe entre 2,5 et 3 millions de tonnes. Nous observons, également, la prépondérance des déchets d'emballages et en particulier des emballages ménagers. Globalement, la consommation apparente de plastiques en France a augmenté de 42 % entre 1985 et 1994 et continue de croître. Cette croissance du flux de déchet est plus ou moins différée selon la durée de vie des produits.

I.2 Les directives européennes

Avec le renforcement des préoccupations environnementales, des programmes de prévention et de valorisation des déchets d'emballages ont été mis en place en France et en Europe, encadrés par des dispositions réglementaires.

I.2.1. L'harmonisation européenne

La Directive 91/56 EEC définit le terme déchet dans son ensemble. La Directive 94/62/CE est plus relative aux emballages et aux déchets d'emballages. Celles-ci répondent à un double objectif :

- inciter tous les états membres à progresser en matière de prévention et de valorisation des déchets d'emballages,
- encadrer et harmoniser les initiatives afin d'éviter les entraves aux échanges et les distorsions de concurrence à l'intérieur de la communauté.

De nombreux textes définissent ainsi plusieurs exigences essentielles auxquelles les emballages devront satisfaire pour être mis sur le marché. Pour la valorisation, qui recouvre comme nous le verrons plus loin, les recyclages matière et chimique, et la valorisation énergétique, ils fixent des objectifs à atteindre par tous les états membres. Quelques objectifs sont exposés ci-dessous :

- 25 à 45% en 2001 pour les déchets d'emballages, avec un minimum de 15% par matériau,
- 80% en 2006 pour les véhicules hors d'usage,

- 70% à 90% en 2004 suivant la nature des produits électriques et électroniques en fin de vie.

I.2.2. La solution française

La France a choisi d'associer tous les acteurs et toutes les pratiques afin d'optimiser le recyclage des déchets en insistant sur les équipements et les savoir-faire existants. Deux décrets ont ainsi été adoptés :

- *décret du 1^{er} avril 1992* : le producteur, l'importateur ou le responsable de la mise sur le marché d'emballages ménagers est tenu de contribuer ou de pourvoir à l'élimination de l'ensemble de ses déchets d'emballages. Trois possibilités : la consigne, la collecte et l'élimination par l'industriel ou par contribution à un organisme agréé à cette fin.
- *décret du 13 juillet 1994* : les entreprises (industrielles, artisanales, commerciales) productrices de déchets d'emballages non ménagers sont responsables de leur valorisation. Elles doivent les trier et se préoccuper de leur valorisation dans des installations spécialement agréées.

Par ailleurs le décret du 18 novembre 1996 a fixé des minima de recyclage (égaux ou supérieurs à la directive) à respecter dans le cadre de l'élimination des déchets ménagers. Enfin, le décret du 20 juillet 1998 précise que les entreprises doivent maintenant s'intéresser à l'impact futur de nouveaux produits sur l'environnement. Une directive sur les VHU et une directive sur les produits électriques et électroniques est en préparation.

I.3 Les filières traditionnelles d'élimination

Les différentes filières présentées dans cette partie sont des filières classiques d'élimination des déchets plastiques établies avant 1990. Intéressons-nous aux deux voies d'élimination existantes [5] :

- *L'élimination non sélective* :

C'est la voie du stockage et de l'incinération. Cette voie traite des déchets plastiques en mélange avec les autres déchets. Elle regroupe la voie de la valorisation thermique par incinération et la voie de non-valorisation par stockage ou incinération sans récupération d'énergie.

- *L'élimination sélective* :

Cette voie nécessite une séparation minimale des plastiques des autres matériaux présents dans les déchets. La valorisation comporte une étape de collecte sélective, une étape de régénération et une étape de fabrication de nouveaux produits finis. Cette voie inclut aussi le procédé de rénovation qui permet à un produit usagé de retrouver un niveau de qualité synonyme d'une nouvelle utilisation.

- *La collecte*

La collecte des déchets est une étape obligatoire quelque soit le type de traitement envisagé derrière. Celle-ci peut être sélective ou globale mais est présente dans toutes les filières. Son coût réel est assez compliqué à évaluer du fait de l'hétérogénéité des déchets collectés, et de leur distribution sur les lieux de collecte.

I.3.1. Les filières non sélectives

a) Le stockage

Le stockage est une autre voie de la filière non sélective. L'un des points forts reste la facilité de gestion des centres puisque les déchets plastiques sont des matériaux stables. Pourtant, cette voie pose différents problèmes qui sont liés à :

- la densité : la plupart des déchets de matières plastiques occupent généralement un volume plus important proportionnellement à leur masse, ce qui sature les centres de stockage.
- la forte présence visuelle : de par la nature des matériaux et de par leur volume, les déchets plastiques contrastent avec les autres déchets et l'impression visuelle que donne le centre de stockage est donc plus grande que la part réelle en masse ou en volume. De plus les sites de stockage deviennent de plus en plus rares et les coûts de stockage de plus en plus chers.

b) L'incinération

Les déchets plastiques sont issus de polymères qui peuvent être assimilés à des hydrocarbures possédant un certain pouvoir calorifique comme nous le montre le tableau suivant [6].

	Pouvoir calorifique des polymères purs	Pouvoir calorifique des déchets plastiques
Polyéthylène	46 MJ/kg	22 MJ/kg
Polypropylène	44 MJ/kg	-
Polystyrène	46 MJ/kg	20 MJ/kg
Polyéthylène téréphtalate	45 MJ/kg	13 MJ/kg
Polychlorure de vinyle	19 MJ/kg	12 MJ/kg
Fuel	44 MJ/kg	-

Tableau 6 : Pouvoir calorifique des matières plastiques et de leurs déchets

Nous constatons que le pouvoir calorifique des déchets est largement inférieur à celui des polymères purs. Cependant, la part des plastiques dans le pouvoir calorifique des déchets représentant 29%, l'apport énergétique issu de leur combustion est utile à la bonne combustion des autres déchets. De même, l'incinération avec récupération d'énergie n'a un intérêt valable que si l'on valorise l'énergie issue du pouvoir calorifique des polymères (vapeur, électricité, chauffage urbain).

Pour des conditions de combustions normales ($T^{\circ} > 800^{\circ}\text{C}$, O_2), les produits dégagés par l'incinération sont alors de plusieurs types :

- les polymères halogénés, et principalement le PVC. Ils amènent la formation d'acide chlorhydrique et rentrent selon certains auteurs dans la chaîne de formation des dioxines. Le retraitement de ces produits reste lourd et coûteux, et génère des résidus qu'il faudra stocker.
- les polymères classiques. Ils ne produisent que des oxydes de carbone et de l'eau.
- les additifs présents dans les matières plastiques. Ils contiennent des éléments indésirables comme les métaux lourds par exemple ou les mâchefers que nous retrouvons dans les fumées et les cendres.

L'incinération fait donc l'objet de polémiques concernant l'émission des fumées polluantes et pouvant contribuer à l'effet de serre. Les déchets solides formés doivent être stabilisés et stockés, élevant par ce fait le coût du procédé. De nombreux efforts sont à l'heure actuelle réalisés afin de résoudre ces problèmes.

I.3.2. Les filières sélectives

a) Le recyclage matière

Le principe du recyclage classique des matières plastiques est quasiment identique à celui de la fabrication des produits finis en thermoplastiques. La différence vient du fait que l'on remplace tout ou une partie de la matière vierge par de la matière récupérée. Les procédés du recyclage sont donc :

- les procédés non-spécifiques de la transformation des matières plastiques,
- les procédés spécifiques de la préparation des déchets plastiques nécessaires à leur revalorisation.

Les exigences de fabrication regroupent quatre méthodes distinctes reprenant plusieurs étapes de préparation. Les coûts de ces opérations sont difficiles à connaître, puisqu'ils dépendent directement de la nature des déchets plastiques (*Tableau 7*).

Exigence fabrication du procédé	Etat des déchets	Etapas nécessaires à la revalorisation
Tolère mélange de matière broyée + vierge	Homogènes et propres	Broyage
Exige une matière micronisée (PVC)	Homogènes et propres	Broyage puis micronisation
Exige une matière sous forme de granulés	Homogènes et propres ou peu souillés	Broyage puis granulation
Exige une matière sous forme de granulés	Homogènes mais souillés (films)	Broyage + lavage + granulation

Tableau 7 : Exigences de fabrication

Chaque traitement a un coût mais ce coût reste difficile à évaluer. Seuls des ordres de grandeur sont connus (*Tableau 8*).

	Collecte	Tri	Broyage	Micronisation	Granulation	Lavage
Coût €/T	76-2000	76-229	46-152	46-152	152-305	152-305
Facteurs	Distance Densité	Mécanisation Pureté	Polymère Granulométrie Température	Polymère Granulométrie Température	Souillure Polymère Densité	Epaisseur Souillure

Tableau 8 : Coût des traitements nécessaires au recyclage

b) La rénovation

La rénovation s'applique aux produits de type bidons, fûts que nous trouvons dans le milieu industriel. Elle consiste à nettoyer un produit utilisé afin de lui redonner une qualité propre au réemploi. Différentes étapes sont nécessaires :

- l'identification du contenu antérieur,
- la vidange et l'égouttage du contenu,
- le pré-lavage intérieur et extérieur des emballages,
- le lavage sous forte pression (250 bars) à chaud ($T^{\circ} > 60^{\circ}C$),
- le rinçage extérieur et intérieur à l'eau chaude sous faible pression,
- le séchage à l'air chaud, avec passage au caisson de test d'étanchéité à eau.

I.4 Les nouvelles structures de valorisation

Les directives européennes ont imposé des contraintes amenant la création de nouvelles structures de valorisation des déchets, et plus précisément, des déchets d'emballages. Ces structures se classent en deux catégories :

- celles qui garantissent, aux sources de déchets, la reprise à coût nul d'une catégorie de déchets plastiques. Elles garantissent aussi la valorisation des déchets repris.
- celles qui proposent aux sources de déchets des filières de valorisation existantes aux prix du marché sans modifier les circuits physiques ou économiques. Leur action porte surtout sur l'information des sources de déchets.

I.4.1. La filière des emballages ménagers : Eco-emballage

Cette filière de valorisation s'est développée afin de répondre aux objectifs du décret du 1^{er} avril 1992 et concerne les matériaux d'emballages. Elle s'organise autour de trois grands groupes d'acteurs :

- les producteurs de matières plastiques, principaux fournisseurs des fabricants de produits plastiques,
- les conditionneurs qui vendent des matières plastiques sur le marché, et les consommateurs qui les achètent,
- les communes qui gèrent l'élimination des déchets de leurs administrés.

a) les circuits physiques et économiques

La nouvelle filière reprend les principes de la filière traditionnelle du recyclage. Les déchets ménagers vont être collectés, triés, puis la matière sera régénérée pour répondre aux exigences des fabricants de produits plastiques. L'un des principaux problèmes de cette nouvelle filière est la nécessité d'obtenir des résines à plus faible coût que celui des résines vierges. En effet, la réussite de cette solution dépend directement de la compétitivité de la matière régénérée. Cela passe donc par une prise en charge d'une partie des coûts de la filière (collecte, tri, traitement). Ainsi, pour les emballages ménagers, il existe deux sociétés agréées, '**Eco-emballages**' et '**Adelphe**'. Cette création est uniquement due à l'application du décret de 1992 sur les emballages ménagers, imposant aux conditionneurs de prendre en charge la fin de vie des produits qu'ils mettent sur le marché (récupération et valorisation).



Figure 3 : Logo de Eco-emballages

Eco-emballages utilise ces cotisations pour garantir aux communes la reprise de leurs déchets d'emballage triés, en amortissant le coût de la collecte et du tri. Les déchets plastiques collectés sont ensuite revalorisés par la société '**Valorplast**'. Elle impose au centre de tri des prescriptions techniques minimales (PTM) concernant les déchets et permettant de ne sélectionner que les ceux destinés au recyclage. Ces exigences excluent ainsi environ 60% des déchets plastiques ménagers qui seront alors destinés à la valorisation thermique. Enfin, Valorplast et Eco-emballage participent activement au développement des sociétés capables de régénérer la matière récupérée. La figure suivante nous montre le circuit physique des déchets plastiques ménagers (*Figure 4*).

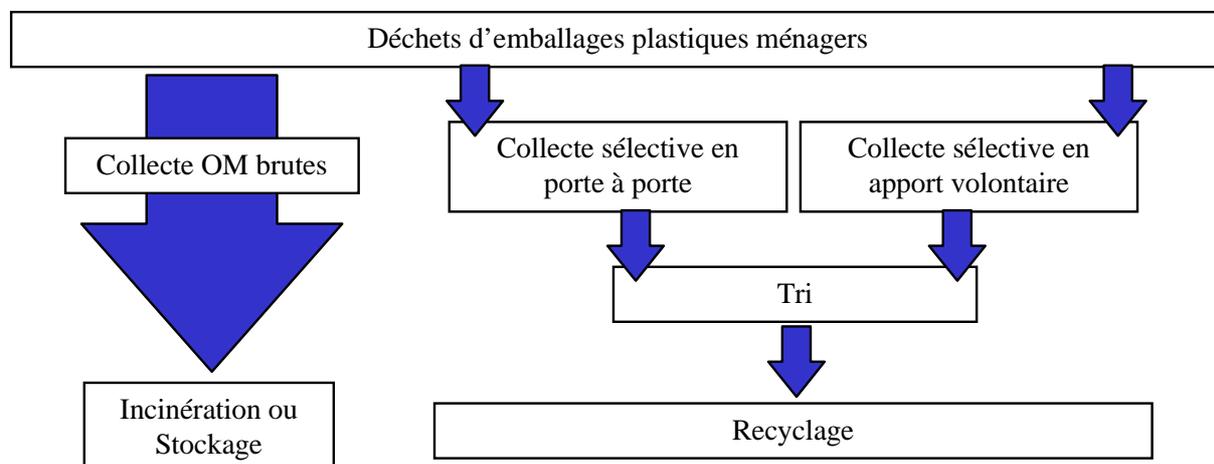


Figure 4 : Circuit physique des déchets plastiques

b) La régénération

Les unités de régénération sont donc des sociétés spécialisées dans le retraitement des déchets plastiques dans le but de les proposer aux fabricants de produits plastiques. Enfin, les déchets plastiques d'emballages, triés par famille, sont tout d'abord prélevés. Ils sont ensuite broyés et lavés à chaud pour enlever les éléments indésirables comme le papier ou la colle.

Les déchets passent alors par des procédés de séparation (flottaison, cyclones) qui vont permettre de différencier les différentes familles de polymères. La dernière étape est alors l'étape de regranulation qui va fournir une matière homogène. Cette matière sera alors retravaillée selon les procédés classiques de transformation des matières plastiques. La figure suivante rassemble tous les acteurs économiques impliqués dans la filière du recyclage des emballages ménagers, les flèches indiquant le sens des transactions financières (Figure 5).

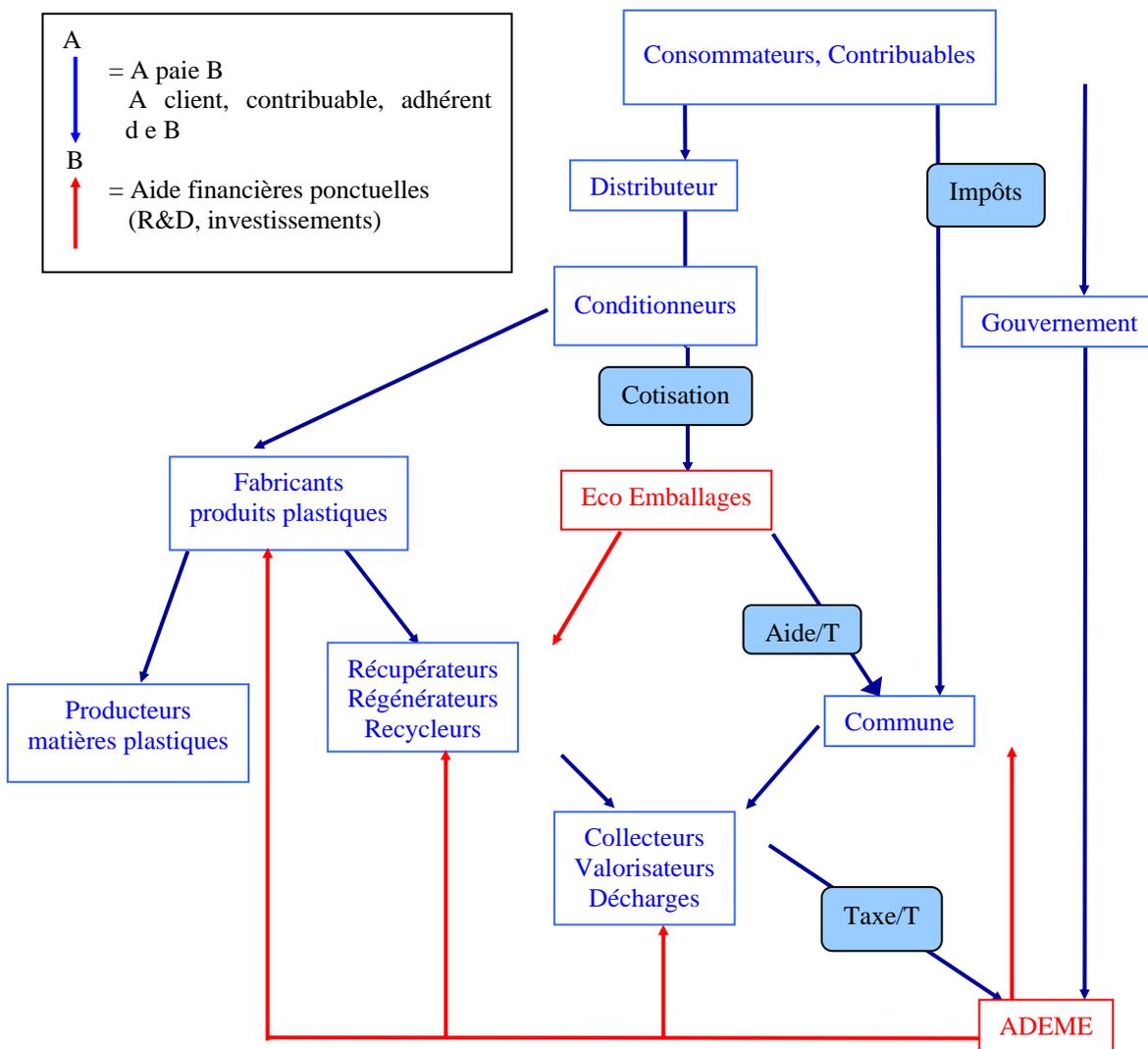


Figure 5 : Les grands circuits économiques entre les différents acteurs

Enfin, d'autres filières du recyclage des emballages plastiques existent mais restent minoritaires.

I.4.2. Les nouvelles voies d'innovation

Comme nous l'avons vu précédemment, l'incinération avec récupération d'énergie valorise un tonnage important. Mais elle devient relativement onéreuse. Le recyclage, à l'opposé, valorise de faibles tonnages mais son succès dépend directement du coût des résines vierges sur le

marché. Aussi, face aux directives européennes, l'innovation technique est une des solutions pour améliorer le recyclage des matières plastiques. Elle permet de développer de nouveaux procédés ou d'optimiser les procédés déjà maîtrisés pour les rendre plus compétitifs. Les voies d'innovation peuvent intervenir de différentes manières :

- par de nouveaux procédés, améliorant ainsi les filières existantes,
- par de nouvelles formulations, améliorant les performances des matériaux ou minimisant les coûts du recyclage,
- par de nouveaux débouchés permettant la création de nouveaux marchés.

a) Les nouveaux procédés de mise en œuvre

La matière recyclée purifiée peut être utilisée de différentes manières suivant la demande des industriels et les débouchés proposés. Trois types de mise en œuvre se développent de nos jours pour développer le recyclage :

- la mise en œuvre thermomécanique, les débouchés sont des matériaux ou des objets,
- la mise en œuvre chimique et thermochimique, les débouchés sont alors des produits chimiques,
- la mise en œuvre thermique dont le débouché est l'énergie.

La figure suivante (*Figure 6*) rassemble ces différents procédés et les classe en fonction de la valeur marchande de la matière après recyclage. La combustion est ainsi le procédé revalorisant le moins efficacement les déchets. Au contraire, une réutilisation de la matière en produit fini permet de revaloriser fortement les déchets.

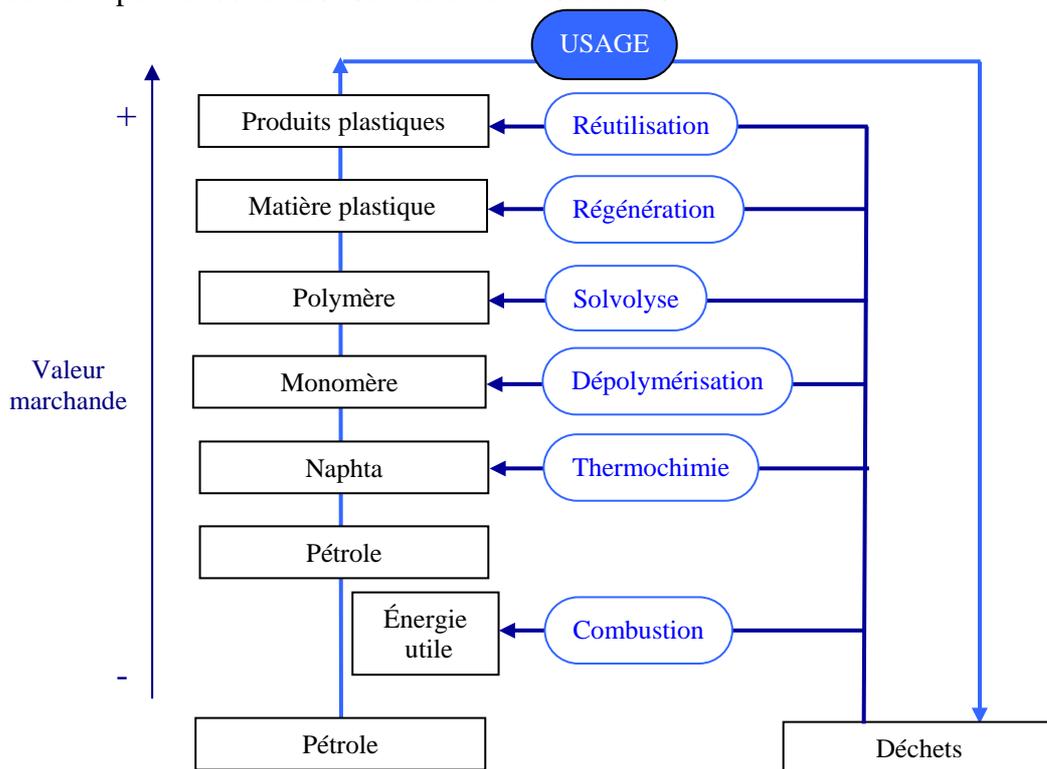


Figure 6 : Variétés potentielles de mise en œuvre

b) Les procédés de purification

L'une des solutions pour améliorer la qualité des matières régénérées est d'améliorer les procédés de purification directement liés à la qualité finale du matériau. C'est pourquoi de nombreux travaux sont réalisés afin d'optimiser ces étapes de purification. La purification passe par des étapes de filtration, de lavage ou bien encore par un nettoyage à sec.

c) Précisions sur les procédés de mise en œuvre chimiques et thermo-chimiques

- la chimiolyse

L'objectif de ce procédé consiste à couper les chaînes macromoléculaires pour obtenir des espèces chimiques à plus forte valeur ajoutée. Selon la bibliographie, seuls certains polymères possédant des fonctions ester ou amide peuvent se prêter à ce type de procédé, plus généralement, tous les polymères synthétisés par polycondensation [6].

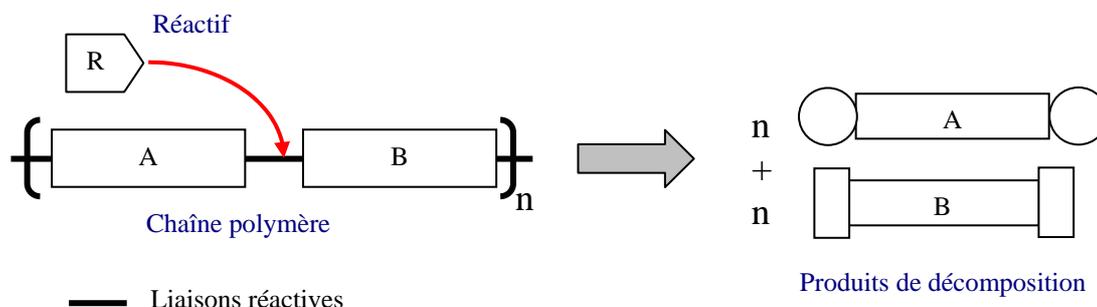


Figure 7 : Mécanisme de chimiolyse

- le recyclage thermo-chimique

La valorisation thermo-chimique se pratique à des températures supérieures à 350°C et consiste à rompre les chaînes macromoléculaires pour obtenir un large éventail de molécules. Le mélange obtenu contient de nombreux hydrocarbures liquides ou gazeux ainsi qu'un résidu solide. Après raffinage, il peut servir à la synthèse de nouveaux produits pour l'industrie chimique. Enfin, contrairement à la chimiolyse, ce procédé peut être appliqué aux mélanges de polymères. On en distingue trois types [7] :

Le craquage thermique est un procédé de décomposition thermique en présence ou non d'oxygène. Il s'effectue entre 400 et 800°C à pression réduite. On obtient un mélange d'hydrocarbures liquides et un mélange d'hydrocarbures gazeux. Ces derniers sont brûlés.

L'hydrocraquage ou hydrogénation catalytique, permet de rompre des liaisons par réaction du di-hydrogène à température et pression élevées (450°C, 200 bars). L'utilisation de différents types de catalyseurs permet d'améliorer la sélectivité de la réaction.

La gazéification permet d'oxyder partiellement les matériaux plastiques (800 à 1500°C). Le résultat est un dégagement de CO₂ et de H₂ accompagné de cendres. L'énergie de la réaction est principalement fournie par la combustion des polymères.

I.5 Cas particulier : la valorisation du PET

Le PET est un des matériaux polymères qui a le plus progressé durant ces cinq dernières années dans le secteur des emballages de produits alimentaires [8]. Ainsi, aujourd'hui, 90% des eaux minérales, eaux de source et boissons carbonatées sont conditionnées dans ce matériau. De plus, de par la faible durée de vie de ces produits, le gisement de PET usagé augmente rapidement. La Chambre Syndicale des Eaux Minérales prévoit ainsi pour fin 2001 un gisement de 240 000 tonnes de bouteilles de PET collectables (Figure 8).

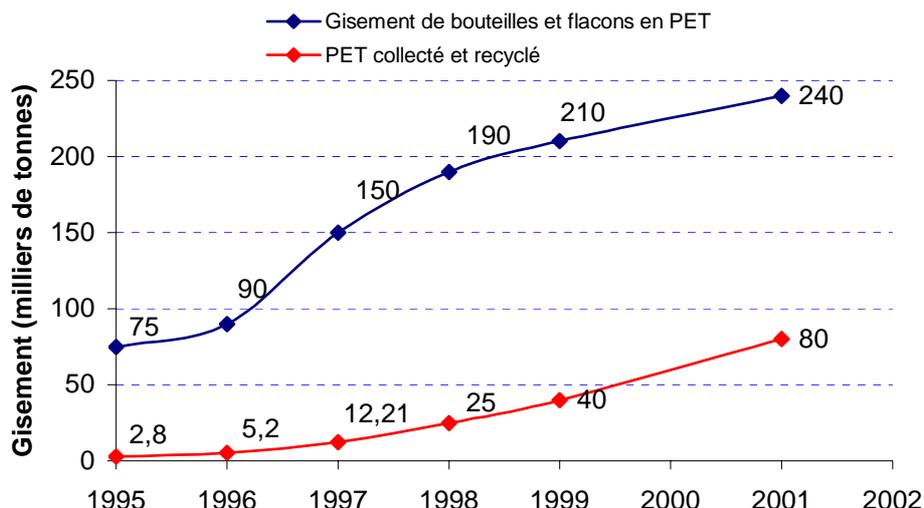


Figure 8 : Le recyclage du PET en France

Actuellement, il existe trois voies de revalorisation pour ce polymère :

- la valorisation chimique : le polymère va subir un traitement chimique qui va fournir de nouveaux monomères,
- la valorisation énergétique : le polymère va fournir de l'énergie par combustion,
- la valorisation mécanique ou matière : le polymère va être retravaillé puis retransformé.

I.5.1. La valorisation chimique

Le PET est un polyester qui, du fait de sa structure chimique et de la réactivité particulière des liaisons ester qui le constituent, peut être valorisé chimiquement. Cette valorisation consiste à faire subir au matériau des réactions chimiques amenant la formation d'intermédiaires réactionnels (α,ω -macrodioles) ou de monomères précurseurs du PET (acide téréphtalique, téréphtalate de diméthyle et éthylène glycol) réutilisables. A l'heure actuelle, trois procédés chimiques existent dans le milieu industriel :

a) La glycolyse

Le procédé consiste à faire réagir un polyol de faible masse molaire (éthylène ou propylène glycol) avec le PET par alcoolyse. Cette réaction s'effectue à des températures comprises entre 180 et 280 °C, en présence d'un excès de polyol et d'un catalyseur de transestérification.

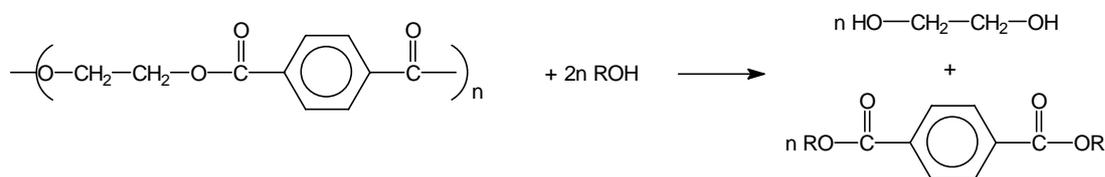


Figure 9 : Glycolyse du PET

Les produits obtenus sont des oligomères de téréphtalate d'éthylène glycol tels que le bis hydroxyléthyl téréphtalate (BHET). Ils peuvent ensuite, après traitement, servir pour reformer de nouveaux composés à forte valeur ajoutée. Du Pont de Nemours, Eastman Kodak, T.B.I. appliquent ce procédé pour recycler leur PET.

b) L'hydrolyse

Elle consiste en une hydrolyse réalisée en température et sous pression amenant la production de glycol et d'acide téréphtalique de grande pureté. Ces derniers produits peuvent être alors utilisés pour former une nouvelle génération de PET. Ce procédé est actuellement peu utilisé.

c) La méthanolyse

Ce procédé provoque la dépolymérisation du PET par réaction de méthanol gazeux sur les chaînes macromoléculaires en présence d'un catalyseur à 185 °C. Cette réaction amène la formation de téréphtalate de diméthyle.

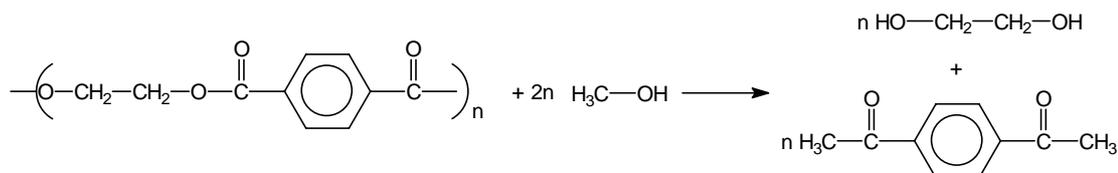


Figure 10 : Méthanolyse du PET

Cette dernière méthode reste cependant limitée par les importantes conditions de pureté imposées aux déchets.

I.5.2. La valorisation énergétique : l'incinération

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la valorisation énergétique par incinération consiste à sécher les déchets et à les soumettre à une combustion totale à des températures comprises entre 800 et 1000°C. Elle produit principalement du dioxyde de carbone CO₂ et de l'eau H₂O. Le PET a un pouvoir calorifique inférieur de 33 MJ.kg⁻¹, voisin de celui du charbon (29 MJ.kg⁻¹). L'énergie dégagée peut donc être récupérée sous forme de chaleur ou d'électricité.

Le dispositif classique d'un incinérateur se compose :

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

Aujourd'hui, ce procédé est en perte de vitesse, les autorités européennes préférant investir dans les valorisations chimiques et mécaniques.

I.5.3. La valorisation matière

Comme nous l'avons vu précédemment, le PET va être récupéré, trié puis régénéré pour pouvoir être réutilisé. Cette technique reprend les grandes étapes de la revalorisation mécanique. Deux procédés nous intéressent dans le cas du PET :

a) le recyclage monomatière

Il consiste à recycler le PET et seulement le PET. Ce procédé exige des étapes de tri et de régénération extrêmement sévères puisque l'on doit obtenir au final une matière d'une qualité égale à celle de la résine vierge. Il a donc un coût pénalisant le cours du PET régénéré par rapport à celui de la résine vierge.

En France, le tri s'organise autour de quatre sites : Wellman International à Verdun, Micronyl Wedco en Seine et Marne et dans le Gard, et Sorela à Neufchâteau.

Les principales applications du PET issu de ce recyclage et concernant les bouteilles post-consommation sont essentiellement la fabrication de fibres courtes destinées au rembourrage de vêtements ou à l'isolation thermique (80 kT produites par Wellman),

D'autres applications sont en voie de développement :

- les paillettes de PET, de grande pureté, destinées au secteur de l'emballage alimentaire,
- les bouteilles multicouches pour des applications alimentaires,
- les fibres longues destinées au textile,
- des feuilles et des plaques destinées au thermoformage,
- des pièces destinées au secteur de l'électronique et de l'électroménager.

Cependant, toutes ces applications ne permettent pas de valoriser l'ensemble des déchets de PET. Aussi, de nombreuses études sont développées pour trouver de nouveaux procédés de recyclage matière.

b) le recyclage multimatière

Il consiste à recycler directement les plastiques en mélanges sans tri préalable. Il faut (la plupart du temps) retravailler les mélanges en rajoutant des produits permettant d'augmenter leurs propriétés (agents compatibilisants, par exemple).

I.6 Objectifs de l'étude

La valorisation matière du Polyéthylène téréphtalate par un procédé de mise en forme passe par la compréhension de son comportement lors de sa transformation. Ainsi, la faible viscosité du PET à l'état fondu ne permet pas de l'extruder sous forme de pièces massives. La matière à l'état fondu ne présente aucune tenue et coule à l'extrémité de la filière. Pourtant, la fabrication de produits, tels que des profilés, permettrait l'ouverture de nouveaux marchés au PET recyclé. Le sujet de l'étude repose sur cette dernière voie.

Afin de résoudre les problèmes de viscosité, la solution retenue dans le cadre de cette étude a été :

- de travailler sur des mélanges PET/PEhd de concentration majoritaire en PET, non compatibilisés,
- de travailler sur le procédé de mise en forme dit SCAMIA constitué d'une extrudeuse et d'une filière froide.

En effet, de précédents travaux [9], réalisés sur des mélanges non compatibilisés PE/PP extrudés par ce procédé, ont montré que le principe de la filière froide associé à l'extrudeuse SCAMIA permettait d'orienter les différentes phases de polymères, parallèles l'une à l'autre en provoquant une amélioration non négligeable des propriétés mécaniques.

Les polymères de base sélectionnés à l'origine du projet proviennent directement de la ligne de tri du CEREMAP et se composent de PET et de PEhd régénérés. Les mélanges devaient respecter des proportions maximales de PEhd de 30%. De plus, en raison d'impératifs économiques, aucun compatibilisant ne leur a été ajouté. Après chacune des étapes de transformation, les polymères parents et leurs différents mélanges ont été caractérisés au niveau de leur rhéologie, de leur morphologie et de leurs propriétés mécaniques. Ceci nous a permis d'évaluer la qualité des produits.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] *Communication privé* (2001)
- [2] *Situation économique des matières plastiques en France* (1996, 1995, 1994). Syndicats des producteurs de matières plastiques
- [3] *Panorama de la plasturgie 1994-1995. Etudes économiques*. Fédération de la plasturgie (1996)
- [4] *Les déchets plastiques en France : Etat des lieux*. ADEME Edition (1997)
- [5] M. le Toullec, *Valorisation des plastiques, Industrie et Technique*, 750, 94 (1994)
- [6] A. Cabanes, *Valorisation énergétique des ordures ménagères par incinération : état des lieux et des projets*. Pollutec Lyon (1992)
- [7] *Le Recyclage Chimique, Plastique Flash*, 271, 58 (1994)
- [8] J.M. Meyer, *Usine Nouvelle*, n° 2659, 38 (octobre 1995)
- [9] I. Hénaut, "*Etude de Mélanges non compatibilisés de Polyoléfines - Application au recyclage*". Thèse. Ecole des Mines de Paris (1998)

CHAPITRE II
PRESENTATION DES POLYMERES PARENTS ET DE LEURS
MELANGES

CHAPITRE II : PRESENTATION DES POLYMERES PARENTS ET DE LEURS MELANGES

Cette partie a pour but de présenter les polymères parents utilisés au cours de l'étude ainsi que les mélanges dont ils sont à l'origine. Les principales caractéristiques de chaque polymère parent seront rappelées et comparées aux résultats obtenus lors de leur caractérisation expérimentale. Les propriétés mécaniques de chacun de ces produits seront décrites ce qui nous amènera à nous interroger sur les propriétés des mélanges.

II.1 Présentation des polymères parents

II.1.1. Le polyéthylène téréphtalate

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polycondensat de la famille des polyesters aromatiques. Sa formule chimique développée se présente sous la forme :

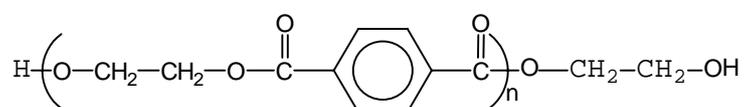


Figure 1: Formule développée du polyéthylène téréphtalate

a) La synthèse du polyéthylène téréphtalate

Ce polymère est synthétisé en trois étapes [1] (Figure 2).

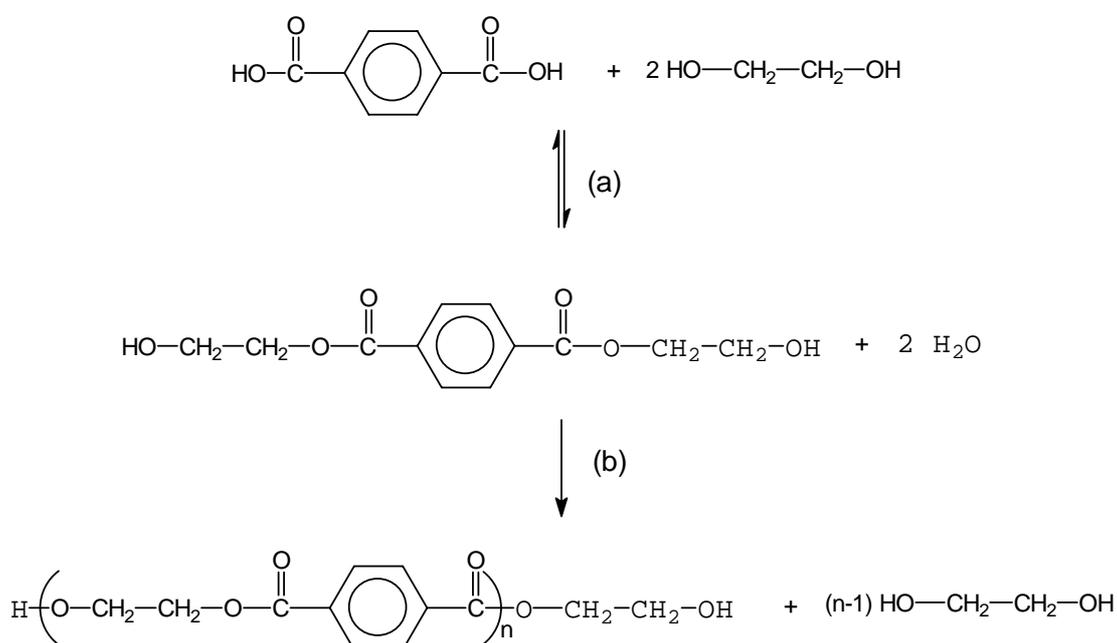


Figure 2 : Synthèse du polyéthylène téréphtalate

- La première étape (a) consiste en une polyestérification directe de l'acide téréphtalique (TPA) avec l'éthylène glycol [2]. Cette réaction s'effectue à des températures voisines de 250°C sous pression atmosphérique. Nous formons alors le bis hydroxyléthyl téréphtalate (BHET). Cette voie est la voie de synthèse la plus utilisée. D'autres voies de synthèse du BHET existent. Ainsi, une voie plus ancienne consiste en la transestérification du téréphtalate de diméthyle (DMT) sur l'éthylène glycol. Le catalyseur de la réaction est alors dans la plupart des cas l'acétate de manganèse.

- La deuxième étape (b) consiste en la polycondensation des extrémités de chaînes du BHET, qui vont réagir entre elles pour former la chaîne de PET et de l'éthylène glycol [3]. Cette réaction se déroule à des températures de l'ordre de 280°C en présence de catalyseurs (système à base d'Antimoine (Sb_2O_3), système mixte Titane-Manganèse [4]). Comme le montre la *Figure 2*, la polycondensation amène la formation d'éthylène glycol qu'il faudra donc soutirer en continu.
Le PET ainsi polymérisé possède une masse molaire de l'ordre de 22 000 $g.mol^{-1}$ en nombre pour une viscosité intrinsèque de 0.6–0.65 $dl.g^{-1}$. Il se présente sous la forme amorphe. Afin d'obtenir une masse molaire plus élevée, il faut envisager une étape supplémentaire : la post-polymérisation en phase solide.
- La post-polymérisation en phase solide (troisième et dernière étape) consiste principalement en une étape de cristallisation. Celle-ci va permettre de maintenir les granulés pendant une vingtaine d'heures à des températures de l'ordre de 210-220°C sous vide (température de post-condensation) [5]. La masse molaire du PET va augmenter et celui-ci présentera alors des taux de cristallinité de l'ordre de 50 à 60%. La viscosité intrinsèque est alors de 0.7–0.8 $dl.g^{-1}$. Le PET est alors prêt à être transformé par injection ou extrusion.

b) Structure cristalline du polyéthylène téréphtalate

Le PET est un polymère qui peut être obtenu sous deux structures différentes :

- Une structure complètement amorphe lorsque le PET subit un refroidissement brutal de l'état fondu à l'état solide,
- Une structure semi-cristalline lorsque le PET est refroidi lentement, le taux de cristallinité maximum atteignant alors 50% à 60%.

Dans la phase amorphe, deux conformations de chaînes sont possibles [6]. Elles peuvent être détectées par des mesures de spectroscopie infrarouge :

- une conformation *trans* (1340 cm^{-1} dans la zone d'absorbance), (*Figure 3a*),
- une conformation *gauche* (1370 cm^{-1} dans la zone d'absorbance), (*Figure 3b*).

Dans la phase cristalline, la minimisation de l'énergie potentielle impose une seule conformation possible : la conformation *trans*.

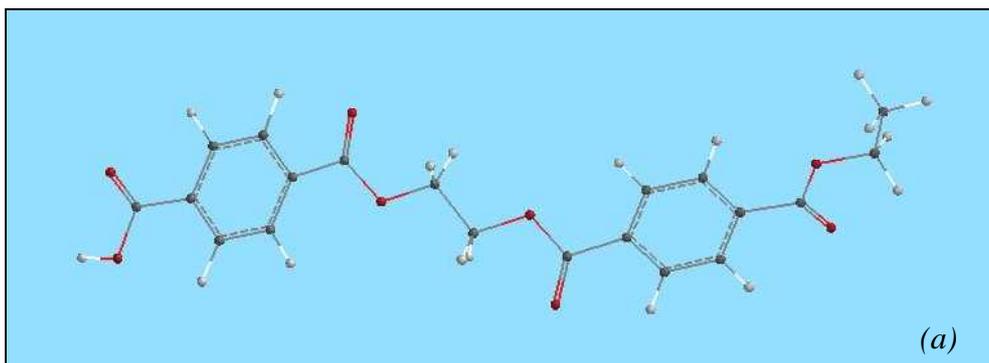


Figure 3(a) : Conformation trans du PET

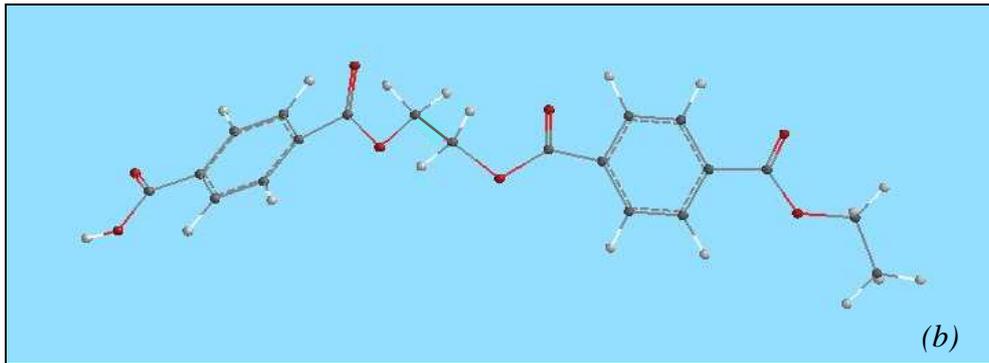


Figure 3(b) : Conformations gauche du PET

Enfin de récents travaux [7] proposent l'existence d'une phase mésomorphe constituée de conformères *trans*.

Dès les années 50, les paramètres de la maille cristalline du PET ont été déterminés par Daubeny et al. [8]. Ainsi la structure cristalline s'organise selon une maille triclinique définie par : $a = 0.456$ nm, $b = 0.594$ nm, $c = 1.075$ nm, $\alpha = 98.5^\circ$, $\beta = 118^\circ$, $\gamma = 112^\circ$

La chaîne macromoléculaire s'oriente parallèlement à l'axe *c* (Figure 4).

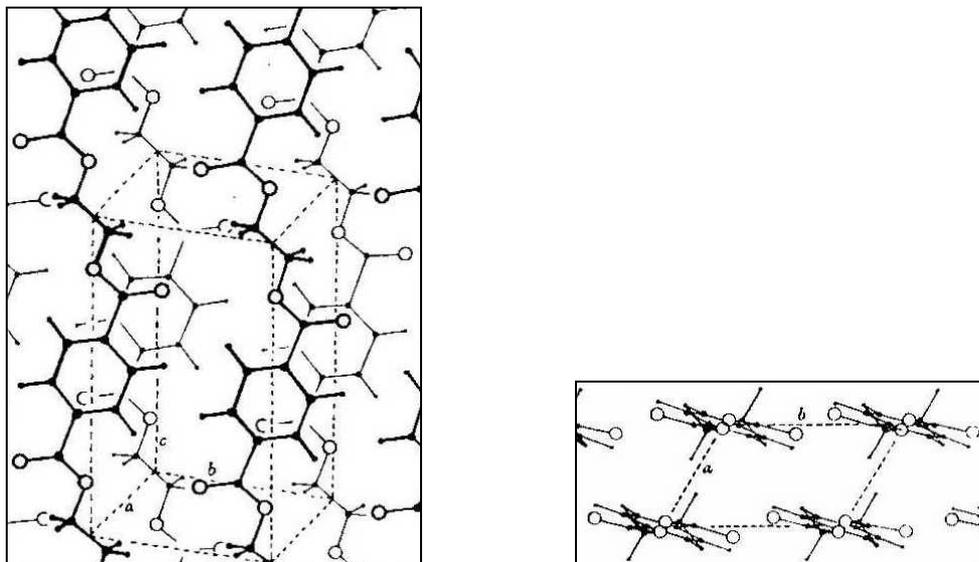


Figure 4 : Représentation de la structure cristalline du PET [8]

Plusieurs auteurs ont depuis corrigé ces travaux [10 & 11]. Hall [9] propose les valeurs suivantes :

$$a = 0.448 \text{ nm}, b = 0.589 \text{ nm}, c = 1.071 \text{ nm}, \alpha = 99.5^\circ, \beta = 117,6^\circ, \gamma = 111,5^\circ$$

c) Propriétés physiques et thermiques du polyéthylène téréphtalate

La cristallinité va directement influencer les propriétés physiques et thermiques du PET. Ainsi, un PET amorphe ne se comportera pas de la même manière qu'un PET semi-cristallin. Le tableau suivant nous présente quelques caractéristiques du PET variant suivant la structure cristalline considérée [12] (Tableau 1).

Propriétés	PET amorphe	PET semi-cristallin
Masse volumique (g/cm ³)	1.335	1.455 – 1.515
Transition vitreuse (°C)	67	81 – 125 (orienté)
Indice de réfraction	1.576 (25°C)	1.64 (23°C)
Température de fusion à l'équilibre thermodynamique (°C)	-	280°C

Tableau 1 : Propriétés physiques et thermiques du PET [12]

d) Propriétés mécaniques du polyéthylène téréphtalate

La structure du matériau, amorphe ou semi-cristallin, ainsi que ces propriétés mécaniques vont dépendre du traitement thermique appliqué au PET. C'est dans les travaux d'Allison and Ward [13] que les premières relations entre les propriétés mécaniques (dans ce cas, les performances en traction) et le taux de cristallinité du PET sont établies. L'influence de la température est également étudiée (Figure 5).

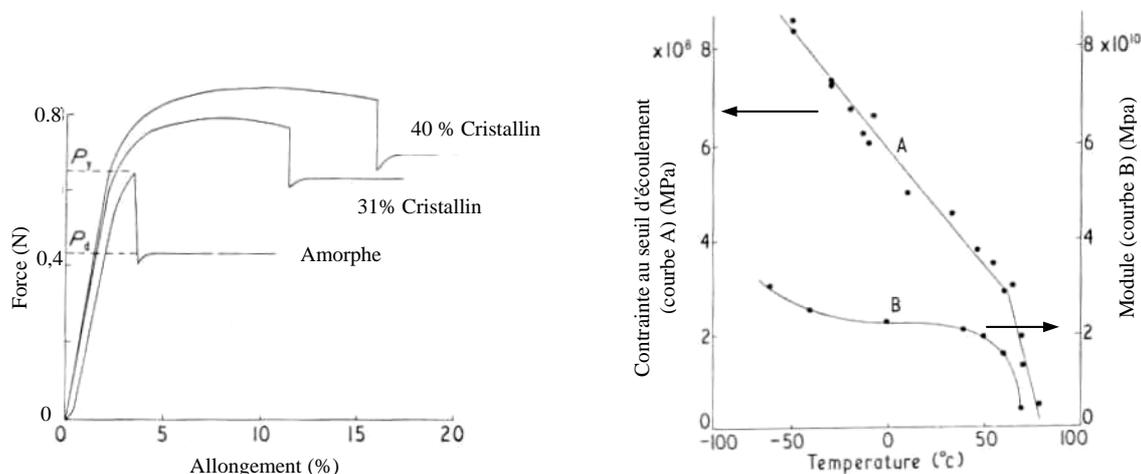


Figure 5 : Comportement en traction de fibres de PET non-orientées en fonction du taux de cristallinité et de la température [13]

Ils révèlent que dans le cas des fibres de PET, l'allongement à la rupture augmente graduellement avec le taux de cristallinité jusqu'à des valeurs de 40%. Pour des taux supérieurs, l'allongement à la rupture diminue et les auteurs observent un comportement fragile du matériau.

e) Propriétés mécaniques du PET structure amorphe

Pour une sollicitation de type traction uniaxiale, cinq modes de déformation ont pu être définis [14], chaque mode étant observé pour des températures d'essai croissantes :

- comportement fragile (Figure 6a),
- comportement ductile homogène (Figure 6b),
- comportement ductile avec striction instable (Figure 6c),
- comportement ductile avec striction stable (étirage à froid) (Figure 6d),
- comportement caoutchoutique (Figure 6e).

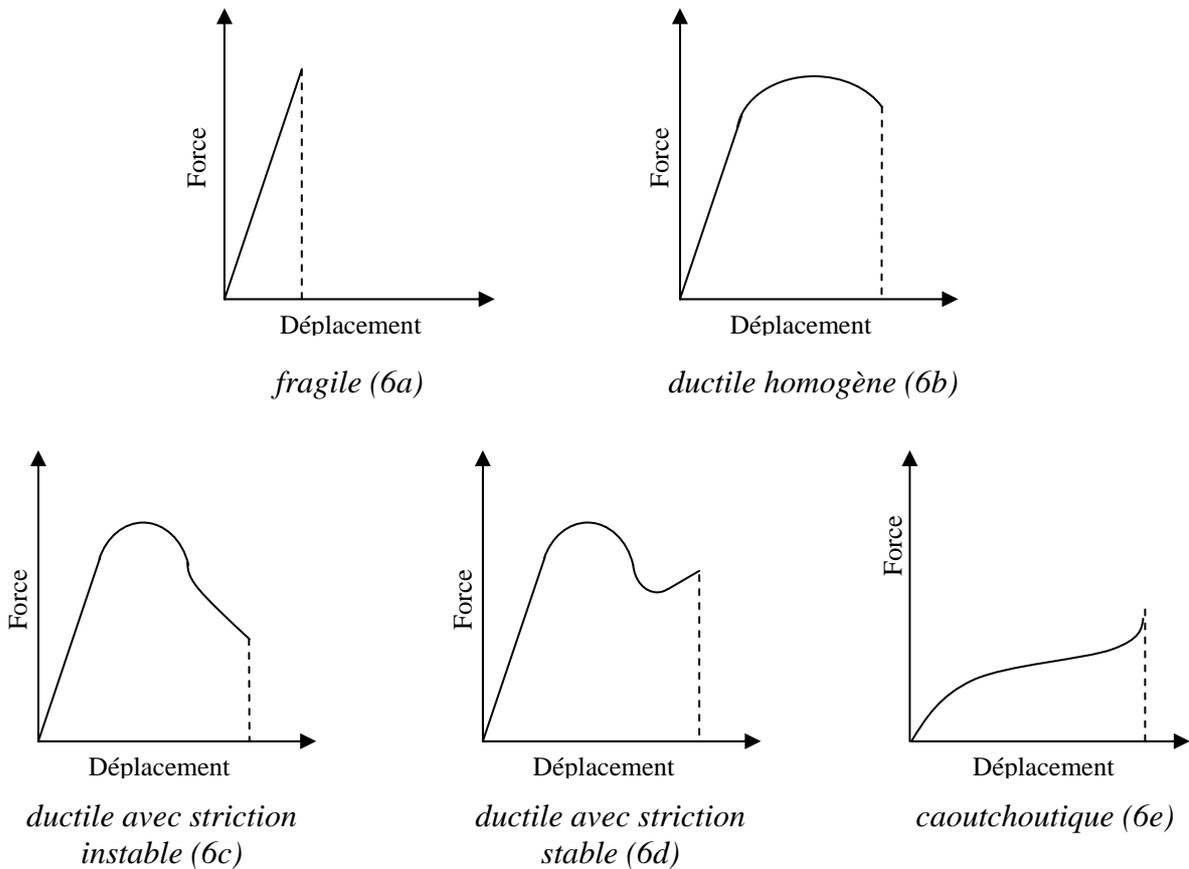


Figure 6 : Représentation schématique des différents modes de déformation du PET amorphe en traction uniaxiale [14]. La température augmente de a à e

Steiner and Ward [14] montrent que la contrainte au seuil d'écoulement est indépendante de la masse molaire (pour des masses moyennes de 11000 à 27000 g/mol en nombre). Cependant, il apparaît que pour observer un comportement ductile, une masse molaire minimale est nécessaire à température ambiante. De même, ils montrent que la contrainte à la rupture fragile est en première approximation indépendante de la température (de -200 à -100°C) et de la vitesse de sollicitation (de 4.10^{-3} à 0.6 s^{-1}) pour des éprouvettes lisses. Pour des éprouvettes entaillées, la contrainte diminue fortement à haute vitesse ou basse température. A l'opposé, les températures de transition fragile / ductile homogène et ductile avec striction instable / striction stable augmentent avec les vitesses de déformation. Enfin, à haute température, le comportement observé est dû à l'étirement du réseau formé par les enchevêtrements, alors qu'à basse température, la rupture fragile est due aux désenchevêtrements de ce même réseau.

f) Propriétés mécaniques du PET semi-cristallin

Le PET semi-cristallin présente de moins bonnes propriétés à la rupture que son homologue amorphe. Parallèlement, un grade nucléé par le talc possède une plus grande résistance, alors qu'à ces faibles concentrations, le talc ne semble pas affecter le PET amorphe [15]. Ce qui rejoindrait l'idée générale qu'une distribution fine de sphérolites améliore les propriétés choc par rapport à un arrangement plus grossier de la matière, pour un taux de cristallisation donné [16]. La masse molaire est également un facteur important [15] puisqu'une augmentation de celle-ci provoque une augmentation des propriétés choc pour le PET amorphe comme semi-cristallin.

Friedrich [16] montre ainsi que pour de faibles taux de cristallinité, associés à des masses molaires élevées, l'allongement à la rupture est important mais le seuil plastique faible. Ces

matériaux ont une faible résistance à la déformation. Dans le domaine fragile, la contrainte à la rupture fragile reste constante pour des taux de cristallinité ne dépassant pas 35%. Au-delà et jusqu'à 44% de cristallinité, la valeur chute. Le *Tableau 2* nous montre l'évolution des températures de transition entre les différents domaines. Celles-ci évoluent en fonction de la masse molaire à taux de cristallinité sensiblement équivalent. Nous pouvons donc conclure que le comportement du matériau semi-cristallin dépendra fortement de la masse molaire du PET.

Masse molaire (en nombre) (g/mol)	Taux de cristallinité (%)	Température (°C) Transition fragile / ductile	Contrainte à la rupture fragile (Pa) (-80°C)
16500	35	-65	21000
16500	43	-30	15500
11000	44	-10	13500

Tableau 2 : Influence de la masse molaire et de la cristallinité sur le comportement du matériau [14]

A l'opposé, un haut degré de cristallinité conduit à de hauts modules et à des valeurs de la contrainte au seuil d'endommagement importantes (*Figure 7*).

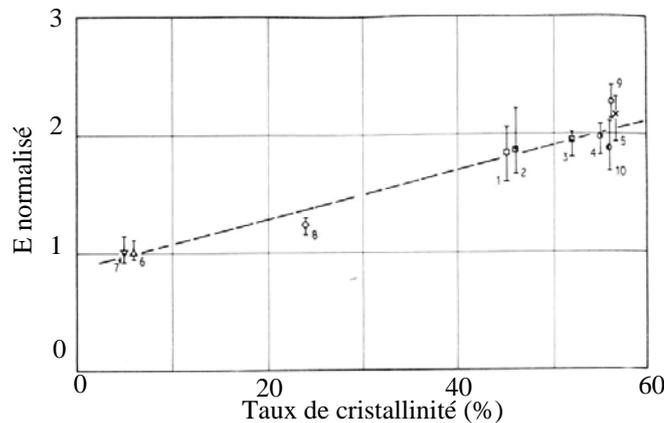


Figure 7 : Evolution du module élastique, E, en fonction du taux de cristallinité [16]

Trois domaines de comportement à la rupture peuvent donc être définis pour le PET semi-cristallin [16] (*Figure 8*).

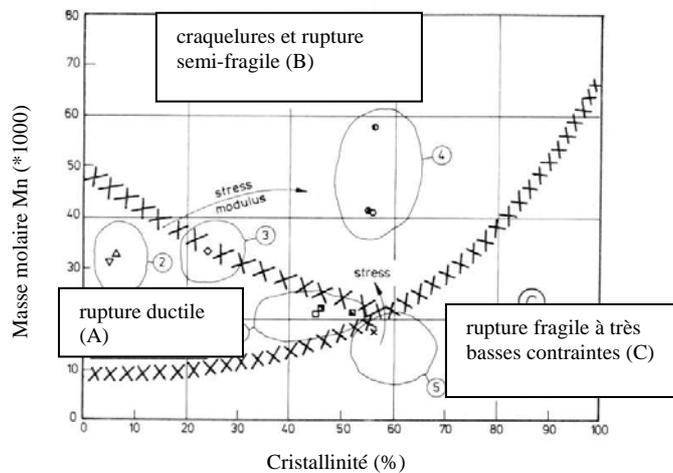


Figure 8 : Domaines de rupture en fonction de la cristallinité et de la masse molaire à température ambiante [16]

g) Polyéthylène téréphtalate utilisé lors de l'étude

Le Polyéthylène téréphtalate que nous avons utilisé au cours de l'étude provient du passage sur la station de triage du CEREMAP d'une balle de déchets collectés. Cette balle a été triée manuellement et a conduit aux résultats suivants :

- Balle **A** totale : poids brut = 146.8 kg
- Balle **A₁** triée : poids brut = 75.387 kg
- Balle **A₂**: poids brut = 71.413 kg

avec : Balle **A** = Balle **A₁** (triée) + Balle **A₂** (non-triée)

La balle de PET a été triée de façon à répartir les bouteilles de PET en trois catégories distinctes : les vertes, les bleues et les blanches, en respectant les prescriptions techniques minimales (PTM). Enfin, la répartition massique a été faite en se basant sur la moitié de la balle. Les prescriptions techniques minimales peuvent se résumer ainsi :

	Teneur en masse
- Emballages visés (bouteilles PVC ou PET, ou flacons PEhd)	> 88 %
- Humidité	< 10 %
- Papier	< 5 %
- Matières minérales ou organiques	< 2 %
- Matières plastiques indésirables	< 5 %
- Dont intrus PET dans PVC ou intrus PVC dans PET	< 2 %

Type de déchets	Balle A ₁	Balle A ₁	Norme
	Masse (kg)	% massique	
Bouteilles vertes	6.8	9	PTM
Bouteilles blanches	24.6	32.6	PTM
Bouteilles bleues	41.6	55.2	PTM
Bouteilles PVC	0.035	0.04	HPTM
PEhd	1.4	2	HPTM
Papier			
Bois			
Cerclage			
Produits ménagers PET	0.124	0.16	HPTM
Bouteilles PE	0.237	0.31	HPTM
Huile PET	0.068	0.09	HPTM
Carton (tetra pack...)	0.055	0.07	HPTM
Emballage alimentaire	0.089	0.12	HPTM
Papier-carton	0.080	0.11	HPTM
Métaux	0.1	0.13	HPTM
Film PE	0.015	0.02	HPTM
Bois	0.184	0.15	HPTM

PTM : Prescriptions Techniques Minimales

HPTM : Hors Prescriptions Techniques Minimales (non recyclables)

Tableau 3 : Distribution de matière dans les balles de PET collecté

Notre matière première est donc constituée de plusieurs types de PET, possédant chacun leurs propriétés propres.

II.1.2. Le polyéthylène

Le polyéthylène (PE) est le polymère de synthèse qui a la structure chimique la plus simple. Il appartient à la grande famille des polyoléfines.

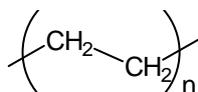


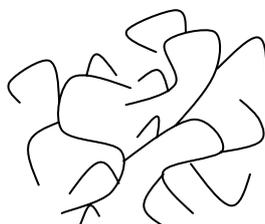
Figure 9 : Motif de répétition du Polyéthylène

Le polyéthylène existe sous trois formes possibles, suivant les voies de synthèse utilisées :

- Le PEhd, polyéthylène haute densité synthétisé sous faible pression par le procédé Ziegler (catalyse organométallique supportée base titane). Il se présente sous la forme d'une chaîne macromoléculaire linéaire régulière. Quelques irrégularités restent présentes (1‰ carbone) et se manifestent sous la forme de courtes ramifications. Sa masse volumique est la plus importante de tous les polyéthylènes et varie entre 0.955 et 0.970 g/cm³ (*Figure 10a*),
- Le PEbd, polyéthylène basse densité synthétisé sous forte pression par polymérisation radicalaire. Contrairement au PEhd, le PEbd présente un nombre élevé de ramifications relativement importantes (de l'ordre de 60‰ carbone) directement responsables de sa faible masse volumique (de 0.915 et 0.935 g/cm³) (*Figure 10b*),
- Le PEbdl, polyéthylène basse densité linéaire obtenu par copolymérisation par catalyse Ziegler ou métallocène d' α -oléfine sous forte pression. La teneur en branchements latéraux ainsi que leur longueur sont contrôlées en fixant le type et la concentration de monomères avant réaction (*Figure 10c*).



PEhd (10a)



PEbd (10b)



PEbdl (10c)

Figure 10 : Structure des différents polyéthylènes

a) Structure cristalline du polyéthylène

Le polyéthylène cristallise dans une structure orthorhombique qui fut caractérisée dès 1939 par Bunn [17]. Les paramètres de maille avaient les valeurs suivantes : $a = 0.742$ nm, $b = 0.493$ nm, $c = 0.2534$ nm, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. De nombreux travaux ont permis d'affiner ces valeurs, en donnant par exemple [18] : $a = 0.7406$ nm, $b = 0.4939$ nm, $c = 0.2547$ nm pour une densité théorique de 0.9998 g/cm³.

Les chaînes macromoléculaires s'organisent selon l'axe c de la maille cristalline (*Figure 11*).

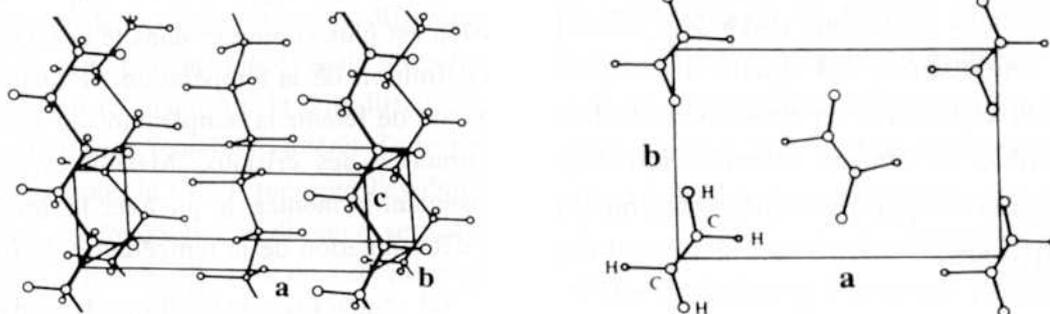


Figure 11 : la structure orthorhombique des polyéthylènes [19]

b) Propriétés physiques et thermiques de quelques polyéthylènes

Quelques propriétés physiques et thermiques sont présentées dans le tableau suivant :

Propriétés	PEhd	PEbd
Masse volumique (g/cm ³)	0.955 - 0.970	0.915 - 0.935
Transition vitreuse (°C)	-110	-110
Température de fusion à l'équilibre thermodynamique (°C)	128 - 135	110 - 120

Tableau 4 : Propriétés physiques et thermiques de différents Polyéthylènes [12]

c) Propriétés mécaniques des polyéthylènes

A la température ambiante, le polyéthylène est un matériau biphasique dont l'une des phases est un élastomère amorphe, l'autre étant constituée de cristallites rigides. Ses propriétés mécaniques à l'état solide vont dépendre de plusieurs paramètres :

- la proportion des deux phases,
- la perfection des cristallites,
- la ténacité de la phase amorphe,
- la cohésion entre les deux phases et entre les cristallites (molécules de liaison).

Ces paramètres sont directement liés à la structure des chaînes, à savoir, à leurs longueurs, à la répartition moléculaire, au nombre de ramifications, à leur nature, leurs longueurs et leurs répartitions. Le taux de cristallinité dépendra donc du taux de ramification de la chaîne. Plus les ramifications seront nombreuses et longues, plus les taux de cristallinité seront faibles, puisqu'elles gêneront la réorganisation des chaînes macromoléculaires.

Le tableau 5 présente les propriétés mécaniques de ces différents polyéthylènes.

Propriétés	PEhd	PEbd		PEbdI	
		Film	Plaquette	Film	Plaquette
Contrainte au seuil d'écoulement - traction - (MPa)	25-30	8-15.5 / 7-10		9-20 / 10-20	
Résistance rupture (MPa)	30 - 35	9-23 / 8-10		20-30 / 10-13	
Allongement rupture %	500-1100	150-1100 / 300-800		600-1200 / 500-700	
Module d'élasticité en traction (MPa)	800-1100	200-500 / 190-280		200-600 / 210-550	
Dureté shore D	66	40-47 / 40-47		46-63 / 46-63	

Tableau 5 : Propriétés mécaniques des Polyéthylènes [20]

A température ambiante, le polyéthylène se trouve au-dessus de sa température de transition vitreuse. La phase amorphe est caoutchoutique et influence le comportement mécanique.

Les propriétés mécaniques des Polyéthylènes sont également dépendantes du taux de cristallinité et de la masse moléculaire. Ainsi, comme nous le montre la *figure 12*, dans le cas d'un PEbd, l'augmentation de la masse volumique, donc de la cristallinité, provoque une amélioration du module en flexion. A l'opposé, cette augmentation provoque une diminution de la ductilité et de la résistance à l'impact.

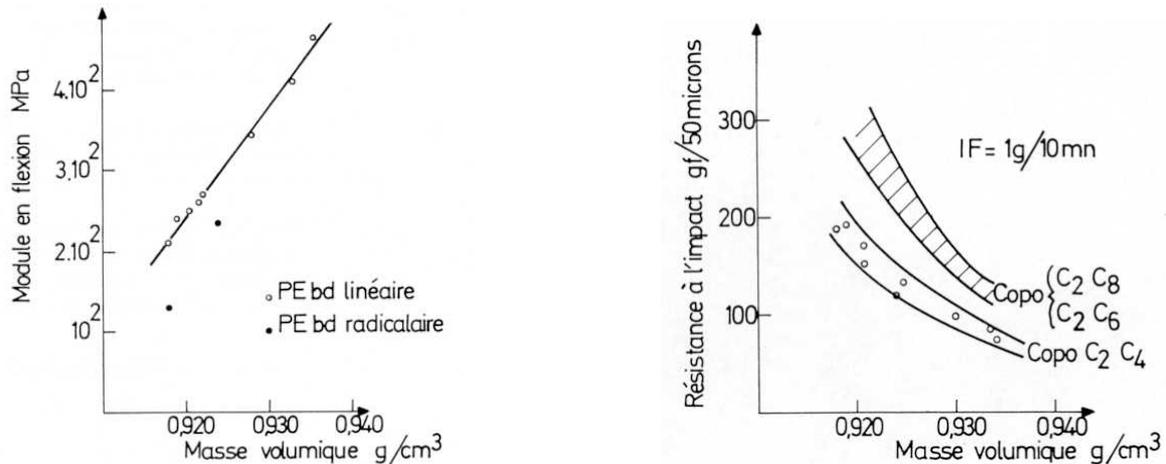


Figure 12 : Evolution de différentes propriétés en fonction de la masse volumique et de la structure du polyéthylène [21]

Le module et la contrainte d'écoulement peuvent être améliorés aux dépens de l'allongement si les chaînes macromoléculaires sont orientées dans le sens de l'effort. Cette orientation est provoquée soit au cours du procédé de mise en œuvre, soit par un traitement de post-étirage.

Nous pouvons donc conclure que :

- Le PEbd est à température ambiante, plus sensible au fluage que le PEhd,
- Le PEbd est souple à température ambiante, ce qui permet la réalisation de gaines, fils, tuyaux, emballages...
- Le PEhd a un module plus élevé que le PEbd mais un allongement à la rupture plus faible,
- Les propriétés mécaniques dépendent très nettement de la masse molaire,
- L'orientation des macromolécules dans la direction de la sollicitation améliore les propriétés mécaniques telles que le module ou la contrainte d'écoulement.
- Les polyéthylènes très cristallins sont plus sensibles au choc que les polyéthylènes trempés.

d) Polyéthylène utilisé lors de l'étude

Les granulés de PEhd utilisés proviennent du lot 8VND424 issu de 'flakes' de PEhd recyclés résultant du tri sélectif de balles de déchets collectés, réalisé sur la ligne de triage du CEREMAP. Leur composition est exposée dans le *tableau 6*. Ces granulés sont donc exempts de toute colle, papier ou de tout autre contaminant.

Nous remarquons donc que la matière recyclée a déjà subi un procédé de mise en œuvre par extrusion pour se retrouver sous la forme de granulés. Cette étape pourra jouer sur les propriétés mécaniques du matériau.

Type de récipients	Balle A	Balle A	Balle B	Balle B	Norme
	Masse (kg)	% massique	Masse (kg)	% massique	
Lessives textiles, assouplissants	43.6	17.3 %	52.4	20.4 %	PTM
Liquides vaisselle, sels régénérants, liquides de rinçage	20.2	8.0 %	21.0	8.2 %	PTM
Produits ménagers	55.0	21.8 %	54.5	21.2 %	PTM
Liquides de sols (cires...)	5.0	1.9 %	4.5	1.7 %	HPTM
Gels et produits WC	0.6	0.2 %	0.2	0.1 %	HPTM
Produits laitiers, soupes, jus de fruits,	91.6	36.2 %	90.2	35.2 %	PTM
Vins, eaux distillées, eaux déminéralisées	28.6	11.3 %	27.4	10.7 %	PTM
Huiles	0.9	0.4 %	0.2	0.1 %	HPTM
Produits phytosanitaires et dangereux	1 bouteille *	–	1 bouteille **	–	HPTM
Corps creux compris entre 250 et 500 ml	1.4	0.5 %	0.8	0.3 %	HPTM
Shampooing compris entre 250 et 500 ml	0.4	0.2 %	0.4	0.2 %	HPTM
Corps creux < 250 ml	0.6	0.2 %	0.4	0.2 %	HPTM
Shampooing < 250 ml	0	0	0	0	HPTM
Corps creux non classés	2.6 *	1.0 %	3.0 **	1.1 %	HPTM
Divers (papier, films, revues, bouchons...)	2.2	0.9 %	1.6	0.6 %	HPTM

* corps creux non classés Balle A = boîtes à sucre (Daddy), 1 bouteille phyto (insecticide).

** corps creux non classés Balle B = boîtes à sucre (Daddy), 1 bouteille phyto (engrais plante), bouteille jus de fruit orange (Joker).

Tableau 6 : Composition du lot 8VND424

II.2 Présentation des mélanges PET/PEhd

Les polyoléfinnes sont des polymères apolaires au contraire des polytéréphtalates d'alkylène qui, de par leurs groupements carbonyles, présentent un caractère polaire évident. De ce fait, les polymères de ces deux familles sont immiscibles et forment lors de leur mise en œuvre des mélanges incompatibles. Leurs propriétés mécaniques sont médiocres mais peuvent être améliorées en contrôlant précisément le degré de dispersion d'une phase dans l'autre. Ceci peut être notamment réalisé en jouant sur les conditions du mélange (vitesse de cisaillement, température...). Par analogie, on peut donc considérer que ces mélanges de polymères se comportent comme des émulsions.

L'ajout d'un copolymère peut permettre de créer de nombreuses liaisons entre les différentes phases, et donc de stabiliser les nodules de la phase dispersée dans la phase 'matrice'. La tension interfaciale entre les deux phases diminue ce qui améliore les propriétés mécaniques des mélanges. Mais pour des raisons de coût, nous n'utiliserons pas de compatibilisants dans nos mélanges.

Afin de mieux appréhender le recyclage des matières plastiques et de mieux comprendre les interactions entre le polyéthylène et le polyéthylène téréphtalate, seuls des mélanges PET / PEhd ont été étudiés.

II.2.1. Propriétés mécaniques des mélanges polyéthylène téréphtalate / polyéthylène haute densité

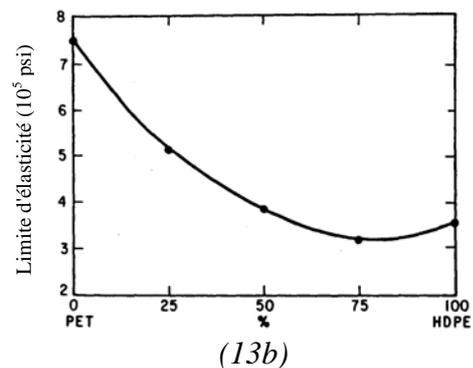
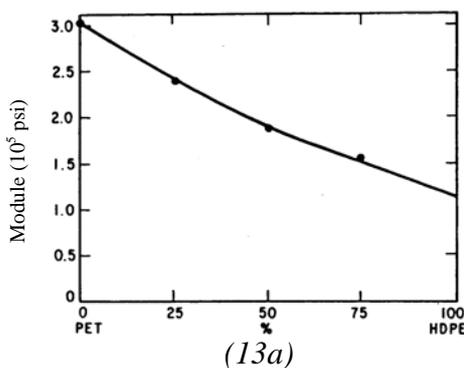
Les propriétés mécaniques des mélanges incompatibles sont le plus souvent médiocres, ce qui s'explique essentiellement par les faibles forces d'adhésion interfaciales entre les différentes phases. Les mélanges de PET/PEhd ne dérogent pas à la règle et présentent de mauvaises propriétés mécaniques ainsi qu'une prédisposition à la délamination.

a) Comportement en traction

Le comportement en traction des mélanges PET/PEhd est globalement mauvais. Pour obtenir des propriétés intéressantes, il faut nécessairement travailler avec des mélanges contenant une quantité très majoritaire d'un des composants (>75%).

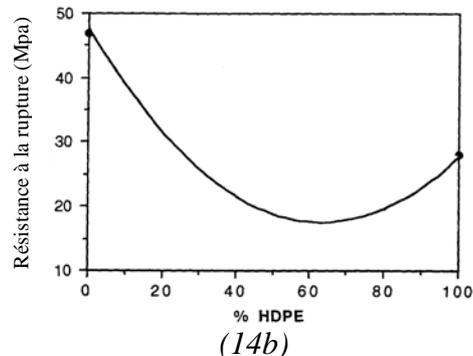
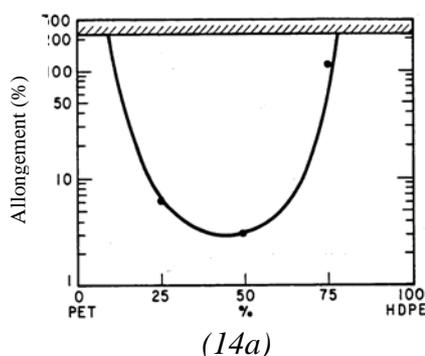
- Pièces injectées

Traugott et al. [22] ont étudié des pièces injectées obtenues à partir de mélanges PET/PEhd. Ils ont montré que le module d'élasticité des mélanges diminuait régulièrement en fonction de la proportion de PEhd (Figure 13a). Ceci s'explique par les propriétés d'élasticité du PEhd inférieures à celles du PET. De même, une chute de la contrainte au seuil d'écoulement a été observée, la courbe passant par une valeur minimale pour un mélange voisin de 80 % en PEhd (Figure 13b).



Figures 13 : Evolution du module d'élasticité (13a) et de la contrainte au seuil de plasticité (13b) en fonction de la proportion de PEhd.

Lors d'essais d'allongement à la rupture réalisés à une vitesse de 2.54 cm/min (1 pouce/min), la rupture est atteinte pour des mélanges dont la composition varie de 10 à 80% en PEhd. En dehors de ce domaine de composition, les pièces injectées possèdent un allongement à la rupture important et ne cassent pas dans les conditions expérimentales.



Figures 14 : Allongement (14a) et résistance à la rupture (14b) de mélanges PET/PEhd en fonction de la proportion de PEhd.

Le diagramme révèle notamment une valeur minimale pour une composition de mélange avoisinant 50 % de PEhd (*Figure 14a*). D'autres travaux [23, 24] confirment ce comportement en traction.

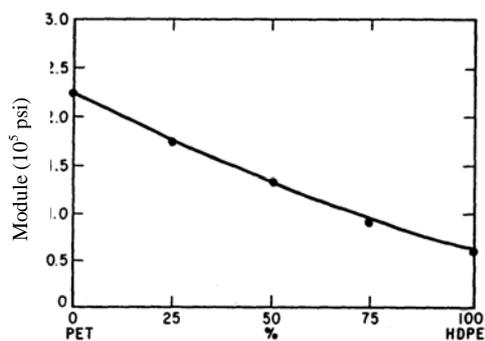
Une autre étude [24] décrit le diagramme 'résistance à la rupture/proportion de PEhd'. Elle confirme le fait que l'ajout de PEhd dans du PET amène un risque de rupture plus important. Une nouvelle fois, le mélange présente un minimum, pour une composition de 60 % de PEhd (*Figure 14b*).

- *Films extrudés*

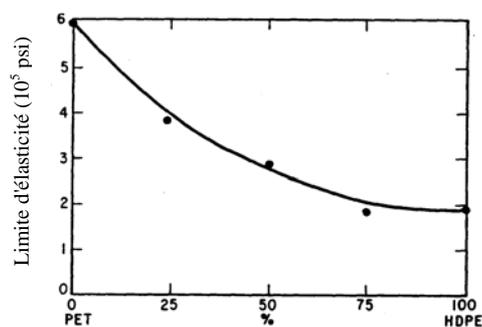
Dans le cas de films extrudés, Sambaru et Jabarín [25] observent que des films contenant de 20 à 40 % de PET présentent une sévère délamination après étirage. Au-dessus de 40%, ce phénomène s'atténue dans un premier temps puis redevient fort pour des proportions de PET supérieures à 85 %.

Afin de déterminer si les procédés et les conditions de mise en forme influençaient les propriétés mécaniques de ces films, Traugott et al. [22] ont étudié le comportement mécanique de deux types d'échantillons :

- des bandes découpées parallèlement à la direction d'extrusion (longitudinale),
- des bandes découpées transversalement.



(15a)

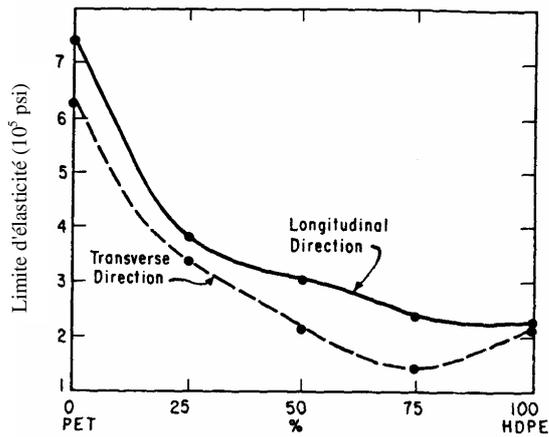


(15b)

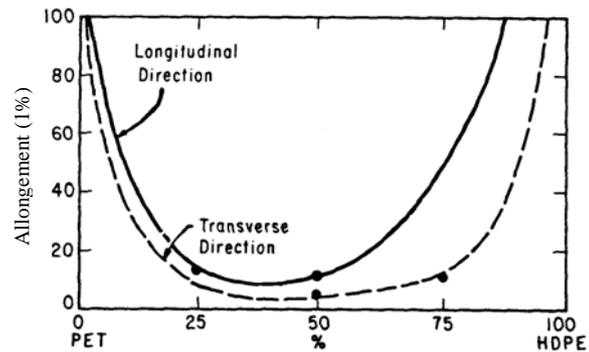
Figures 15 : Evolution du module d'élasticité (15a) et de la contrainte au seuil de plasticité (15b) en fonction de la proportion de PEhd pour des bandes 'longitudinales' de films extrudés.

Le module d'élasticité et la contrainte au seuil de plasticité des films extrudés, qui décroissent avec la teneur en PEhd, ont des valeurs légèrement plus faibles que celles des pièces injectées pour les mêmes mélanges (*figures 15 a & b* par comparaison aux *figures 13 a & b*). Ce comportement s'explique sans doute par un degré d'orientation des molécules dans les films plus bas que celui des pièces injectées.

Plus précisément, la contrainte au seuil de plasticité observée pour des bandes 'parallèles' est plus forte que celle observée pour des bandes 'transversales' (*Figure 16a*). De même, la ductilité des bandes 'parallèles' est plus importante (*Figure 16b*). L'orientation des chaînes dans le sens de l'écoulement justifie ces différences de comportement. Les auteurs notent d'ailleurs que le domaine de fragilité est plus important pour les bandes découpées dans le sens transversal.



(16a)



(16b)

Figures 16 : Evolution, en fonction de la proportion de PEhd, de la contrainte au seuil de plasticité (16a) et de l'allongement à la rupture (16b), suivant les directions longitudinale et transversale.

Cela nous confirme donc que les propriétés mécaniques des films extrudés telles que le seuil d'écoulement ou la ductilité dépendent de la direction de l'écoulement et donc des procédés de mise en œuvre.

b) Comportement à l'impact

L'étude du comportement révèle une diminution progressive de la résistance à l'impact en fonction de la proportion de PEhd. Cette propriété passe par une valeur minimale pour des mélanges de composition en PEhd voisine de 50 %. Dans un second temps, la résistance à l'impact réaugmente brutalement pour des proportions de PEhd supérieures à 75 % (Figure 17).

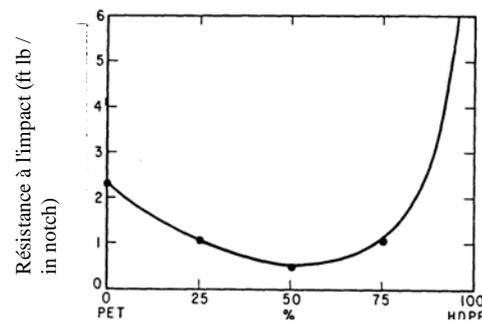


Figure 17 : Evolution de la résistance à l'impact de mélanges PET/PEhd en fonction de la proportion de PEhd

c) Forces d'adhérence

Les forces d'adhérence semblent jouer un rôle important dans les propriétés mécaniques des mélanges.

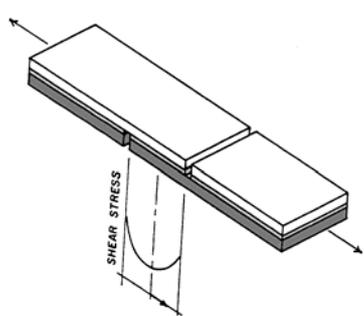


Figure 18 : Dispositif expérimental pour la mesure des forces d'adhérence [22].

Traugott et al. [22] ont imaginé un dispositif permettant d'estimer ces forces (Figure 18). Cette méthode consiste à former des éprouvettes plates, rectangulaires et possédant une entaille de chaque côté, par compression d'une couche de polymère entre deux couches d'un

second polymère dans un moule, dans le domaine des températures de fusion des composants (Figure 22).

Par ce procédé, la force d'adhérence d'une couche de PET sur une couche de PEhd a pu être quantifiée par la mesure de la résistance moyenne à l'arrachement. Elle se révèle très faible. Cependant, cette valeur reste indicative car tous les paramètres de fabrication ne sont pas contrôlés.

d) Comportement en flexion

Peu de travaux ont concerné le comportement en flexion. Un brevet européen [26] revendiquant la formulation de certains mélanges PET/PEhd compatibilisés, expose néanmoins les résultats d'essais en flexion de mélanges non-compatibilisés de compositions majoritaires en PET. Une bonne tenue en flexion de ces mélanges est observée et peut être associée au pourcentage de PET présent dans le mélange, les valeurs étant voisines de celle du PET pur (Tableau 7).

Mélanges	PET %	PEhd %	Module de flexion MPa
1	100	0	3009
2	95	5	3005
3	85	15	2922
4	80	20	2812
5	75	25	3009

Tableau 7 : Module de flexion de mélanges PET/PEhd [26]

En première approximation, ces modules semblent peu influencés par l'ajout de PEhd dans les mélanges. Pourtant, il semblerait dans un premier temps que l'ajout de PEhd fasse diminuer le module de flexion. Pour des proportions de PEhd supérieures à 25 %, on remarque que les valeurs réaugmentent.

e) Influence des conditions de mise en forme

Nous avons vu précédemment l'influence des procédés de mise en œuvre sur les comportements en traction des matériaux extrudés et injectés issus des mélanges. Intéressons-nous maintenant à l'influence de la vitesse de refroidissement dans ces procédés.

Le PET et le PEhd sont des polymères semi-cristallins. Lors de la mise en œuvre de leurs mélanges, la cristallinité du PEhd ne change pas significativement, alors que celle du PET est modifiée notablement par les variations de la vitesse de refroidissement. Pour des mélanges PET/PEhd (80/20), Ma et al. [27] ont montré en effet que les propriétés mécaniques variaient en fonction de la vitesse de refroidissement. Le module élastique et le module de flexion diminuent sensiblement lorsque le matériau est refroidi rapidement. Inversement, la tenue en traction et en flexion s'améliorent nettement. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que pour des vitesses de l'ordre de 300-400°C/min, le PET ne cristallise pas mais se solidifie dans l'état amorphe, ce qui change la morphologie du mélange.

Une étude plus complète de l'effet du PEhd sur la cristallisation du PET est réalisée dans le chapitre consacré aux propriétés thermiques des mélanges (cf. chapitre III).

f) Conclusion : quelques données sur les mélanges de PET/PEhd recyclés

Park et al. [28] donnent les valeurs des différentes résistances pour des mélanges (80/20) de PET/PEhd et de PET/PEhd recyclés (Tableau 8).

Matériau	Résistance à la traction (MPa)		Résistance à l'impact (MPa)		Résistance à la flexion (MPa)
	moulé	recuit	moulé	recuit	
PET vierge	59.4	82.4	-	-	101.3
PEhd vierge	27.3	-	-	-	34.1
Mélange vierge (80/20)	38.2	41.2	29	17	69.5
PET recyclé	54.7	77.1	-	-	99.9
PEhd recyclé	22.4	-	-	-	37.0
Mélange recyclé (80/20)	36.9	47.5	28	15	71.0

Tableau 8 : Résistance de mélange PET/PEhd à différentes sollicitations mécaniques [28]

Nous nous apercevons rapidement de l'intérêt d'utiliser du PET recyclé car celui-ci, après revalorisation, garde de bonnes propriétés en flexion. De même, il semblerait que pour deux mélanges de mêmes proportions, le mélange de produits recyclés présente de meilleures propriétés de flexion que celui issu de produits vierges.

II.2.2. Présentation des mélanges étudiés

Afin de respecter les objectifs de l'étude, seuls des mélanges à fortes proportions de PET ont été étudiés (Tableau 9). Ces mélanges ont été réalisés dans les conditions optimales de l'extrudeuse SCAMIA (cf. Chapitre IV) et ne contiennent aucun compatibilisant comme l'a exigé l'étude.

Mélange	PET	PEhd
-	100 %	0 %
1	90 %	10 %
2	80 %	20 %
3	70 %	30 %

Tableau 9 : Liste des mélanges étudiés

a) Etude rhéologique

Pour l'étude des propriétés rhéologiques, trois mélanges de PET/PEhd de différentes proportions ont été préparés au moyen de l'extrudeuse bi-vis CLEXTRAL, et à partir de granulés de PEhd recyclé et de granulés de PET recyclés et séchés. Ces derniers ont été obtenus par transformations de flakes par un procédé d'extrusion bivis. Ceci représente une étape de transformation supplémentaire pouvant jouer sur les propriétés rhéologiques du matériau. Les granulés de mélanges alors obtenus, se présentent sous la forme de granulés trempés, amorphes, de couleur gris-anthracite et à l'aspect rugueux. Enfin, afin de pouvoir les mettre en œuvre, ils ont subi une phase de séchage et de cristallisation qui a permis d'augmenter leur masse molaire ainsi que leur degré de cristallinité.

b) Mise en œuvre des mélanges

La mise en œuvre des mélanges par le procédé d'extrusion en filière froide SCAMIA a été réalisée sur des mélanges de matériaux se composant de :

- Une proportion de copeaux de PET issu du déchiquetage de bouteilles de PET, séchés pendant 6 heures à 160°C,
- Une proportion de granulés de PEhd de couleur gris-anthracite issus de la régénération d'un gisement de déchets composé essentiellement de bouteilles de lait.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.Bikales, O.Menges, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2^{ème} Edition, vol.12, 217 (1988)
- [2] P.Gesche, "Polycondensation des polyesters saturés", *Techniques de l'Ingénieur*, Série Procédés Chimiques Unitaires, tome J, 5850 (1990)
- [3] K.Othmer, "Fibers, Polyesters", *Encyclopedia of Chemical Technology*, 4^{ème} Edition, vol.10, 662 (1993)
- [4] S.A. Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 85 (1987)
- [5] E.Bollet, *PET'97, Maack business conference* (1997)
- [6] A. Douillard, Ph Dumazet, B. Chabert et J. Guillet, *Polymer*, 34, 8, 1702 (1993)
- [7] A. Ajji, K.C. Cole, M.M. Dumoulin, et J. Brisson, *Polymer*, 37, 16, 3707 (1996)
- [8] R. Daubeny, C.W. Bunn, C.J. Brown, *Proc. Roy. Soc.*, A226, 531 (1954)
- [9] I.H. Hall, *Structure of Crystalline Polymers*, Elsevier Applied Science Publishers (1984)
- [10] S. Fakirov, E.W. Fischer and G.F. Schmidt, *Makromol. Chem.*, 176, 2459 (1975)
- [11] Y. Kitano, Y. Kinoshita and A. Tamaichi, *Polymer.*, 36, 10, 1947 (1995)
- [12] M. Rule, *Polymer Handbook* (1987)
- [13] S.W. Allison, I.M. Ward, *Brit. J. Appl. Phys*, 18, 1151 (1967)
- [14] J.M. Stearne, I.M. Ward, *J. Mater. Sci.*, 4, 1088 (1969)
- [15] E.R. Dickson, J.B. Jackson, *J. Mater. Sci.*, 3, 464 (1968)
- [16] K.Friedrich, S. Fakirov, *J. Mater. Sci.*, 20, 2807 (1985)
- [17] C.W. Bunn, *Trans. Faraday. Soc.*, 35, 482 (1939)
- [18] R.P. Swan, *J. Polymer Sci.*, 56, 403 (1962)
- [19] G. Natta, P. Corradini, *Del Nuovo Cimento*, 15, 10, 40 (1960)
- [20] M. Hert, *Propriétés physiques et mécaniques des Polyéthylènes, Chapitre II, Initiation à la chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*, 59 (1982)
- [21] J.P. Machon, B. Seguela, R. Wirth, *Polymères de grande diffusion, Chapitre 5.1, Les référentiels Dunod – Novembre 1991*, 4 (1991)

- [22] T.D. Traugott, J.W. Barlow, D.R. Paul, *J.Appl.Polym.Sci.*, 28, 2947 (1983)
- [23] A. Khelifi, F.Lai, *ANTEC '88*, 1824 (1988)
- [24] B. Boutevin, J.M. Lusinchi, Y. Pietrasanta, J.J. Robin, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 879 (1996)
- [25] P. Sambaru, S.A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 827 (1993)
- [26] *European Patent Application*, N° 0481 471 A1 (1991)
- [27] W.G. Ma, F.P. La Mantia, *Polymer Recycling*, 1, 69 (1995)
- [28] H.D. Park, K.O. Park, W.J. Cho, C.S. Ha, *Polymer Recycling*, 2, 283 (1996)

CHAPITRE III
CARACTERISATION DES POLYMERES PARENTS ET DE LEURS
MELANGES AVANT MISE EN OEUVRE

CHAPITRE III : CARACTERISATION DES POLYMERES PARENTS ET DE LEURS MELANGES AVANT MISE EN ŒUVRE

Avant mise en œuvre, il est impératif de connaître les comportements thermodynamiques et rhéologiques des matériaux. Leur caractérisation permettra, par la suite, de définir les conditions satisfaisantes à la bonne marche du procédé. Aussi, dans un premier temps, nous nous sommes appliqués à caractériser le comportement thermodynamique des matériaux parents, mais aussi des mélanges en essayant d'évaluer l'influence de l'un sur le comportement de l'autre. Dans un second temps, un travail identique a été mené sur leur comportement rhéologique.

III.1 Techniques expérimentales utilisées

III.1.1. Calorimétrie

a) Principe de la DSC

L'analyse enthalpique différentielle (ou DSC : *Differential Scanning Calorimetry*) est une technique permettant de détecter les changements d'état physique de la matière lors de chauffages ou de refroidissements, en reliant la puissance calorifique apportée par l'appareil aux variations d'enthalpie du matériau. Cet appareil va ainsi déceler tout changement d'état physique de l'échantillon, soit, en ce qui concerne les polymères semi-cristallins :

- la transition vitreuse de la partie amorphe,
- la température et l'enthalpie de fusion (phénomène endothermique) de la partie cristalline,
- la température et l'enthalpie de cristallisation (phénomène exothermique).

Les analyses calorimétriques ont été réalisées sur un calorimètre PERKIN ELMER DSC7. L'échantillon est enfermé dans une capsule scellée puis placé dans un four sous azote déshydraté afin de limiter toute dégradation des matériaux. Le DSC 7 permet de suivre le comportement thermodynamique d'un matériau soit lors de chauffages ou de refroidissements à des vitesses \dot{T} imposées, soit en conditions isothermes. Afin de tenir compte du gradient thermique entre le four et l'échantillon, toutes les températures sont corrigées selon la formule déterminée expérimentalement au laboratoire :

$$T_{\text{réelle}} = T_{\text{mesurée}} + 0.152 * (10 - \dot{T}_{\text{vitesse}})$$

$\dot{T}_{\text{vitesse}} > 0$ pour un chauffage et < 0 pour un refroidissement

Enfin, avant toute manipulation, il est nécessaire d'étalonner l'appareil en température et en puissance. Pour cela, nous utilisons des échantillons d'indium (température de fusion, $T_f = 156.60^\circ\text{C}$ et enthalpie de fusion, $\Delta H_f = 28.45 \text{ J/g}$) et d'étain ($T_f = 231.88^\circ\text{C}$) placés dans les mêmes conditions que le polymère étudié lors d'un chauffage à $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

b) Préparation des échantillons

- *Echantillons de PEhd*

Le PEhd recyclé se présente sous forme de granulés sphériques de texture homogène et de couleur gris anthracite. Ces granulés sont tout d'abord transformés en film de faible épaisseur (200-400 μm) à l'aide d'une platine chauffante. Les échantillons sont ensuite prélevés à l'aide d'un emporte-pièce cylindrique ($\varnothing = 6 \text{ mm}$). Avant tout refroidissement, le PEhd est maintenu pendant cinq minutes à une température supérieure à sa température d'équilibre thermodynamique : $T = 180^\circ\text{C}$. Ceci efface toute trace de cristallinité au sein du matériau.

- *Echantillons de PET*

Le PET recyclé que nous avons utilisé dans le cadre de cette étude se présente sous la forme de bâtonnets de longueur voisine de 5 mm, de texture homogène et de couleur blanc-vert. Ces bâtonnets sont séchés après extrusion des flakes. En effet, le PET étant hygroscopique, cette étape est nécessaire avant toute mise en œuvre, afin d'éliminer tous les risques de réaction et de mesure liés à la reprise d'humidité. Dans toute cette étude, le PET utilisé a été préparé selon la même technique :

- Cryo-broyage de bâtonnets de PET dans l'azote liquide au moyen d'un moulin à café.
- Séchage de la poudre obtenue pendant 6 heures sous vide à 160°C.

Avant toute manipulation, le PET est maintenu pendant cinq minutes à une température supérieure à sa température d'équilibre thermodynamique : $T = 290^{\circ}\text{C}$.

- *Echantillons de mélange PEhd/PET*

Dans cette étude, les mélanges utilisés ont été préparés selon la même technique que celle employée pour le PET. Le mélange est maintenu pendant cinq minutes à une température supérieure à la température d'équilibre thermodynamique du PET : $T = 290^{\circ}\text{C}$.

c) Effet de l'humidité

Les effets de l'humidité de l'air sur le PET sont connus. Ainsi, il est nécessaire de travailler avec des taux d'humidité inférieurs à 50 ppm pour tout procédé de mise en œuvre du PET. Si le matériau contient un taux supérieur, des phénomènes nuisibles apparaissent pendant la mise en œuvre tels qu'une diminution de la masse molaire entraînant une augmentation de la vitesse de cristallisation [1,2] et donc une évolution des températures de cristallisation. Cette augmentation est principalement due à une augmentation de la vitesse de germination. A l'inverse, la vitesse de croissance des sphérolites semble indépendante du taux d'humidité. De ces résultats, nous pouvons donc penser que l'augmentation de la vitesse de germination (et donc l'augmentation de la température de cristallisation) peut être causée par l'effet plastifiant de l'eau absorbée. Une autre conséquence est la réduction de la température de transition vitreuse. Ainsi, nous remarquons, dans le cas d'échantillons exposés à l'air ambiant, une baisse prononcée des températures de transition vitreuse due à l'absorption d'humidité. Les baisses observées sont quasiment linéaires et indépendantes de la masse molaire [3].

Au contraire, le taux d'humidité n'influence pas ou peu la température du pic de fusion. Enfin, pour de forts taux d'humidité (51%), deux pics de cristallisation sont généralement présents et le rapport des aires des pics varie suivant le temps d'exposition. Cette étude laisse d'ailleurs penser que les variations de la température de cristallisation avec le taux d'humidité sont des variations réversibles [4].

Au cours de notre travail, nous avons tenu compte de l'effet de l'humidité sur le PET en respectant rigoureusement des protocoles de séchage. Dans le cadre de l'étude rhéologique, ce protocole a également été respecté. Plus généralement, avant toute utilisation du procédé SCAMIA, le PET a été soumis à un séchage par balayage d'air chaud, 3 heures à 120°C suivies de 4 heures à 140°C.

d) Influence des vitesses de refroidissement

Notre étude a consisté en une succession de cycles chauffage-refroidissement. Les fusions ont toujours eu lieu à une vitesse de 10°C/min. Cela permet de comparer les thermogrammes de fusion, véritables signatures de l'organisation de la matière à l'état solide initial ou de la réorganisation de cette même matière au cours du traitement.

Le polymère est ensuite refroidi à vitesse contrôlée. Au cours de la descente en température, il cristallise et, à chaque vitesse de refroidissement correspond un pic de cristallisation. Cette

cristallisation se produit à basses températures pour les refroidissements rapides et à plus hautes températures pour les refroidissements plus lents.

III.1.2. Rhéométrie plan-plan en mode oscillatoire

Au cours de leurs écoulements dans les procédés, les polymères subissent des déformations d'élongation et de cisaillement. Des méthodes rhéométriques permettent de caractériser le comportement des polymères fondus vis à vis des sollicitations mécaniques. Nous pouvons ainsi accéder à l'évolution des matériaux dans des écoulements bien déterminés.

Parmi ces méthodes, nous avons utilisé la rhéométrie dynamique plan-plan qui met en jeu une déformation de type cisaillement simple. Nous avons travaillé en mode oscillatoire où nous imposons une déformation sinusoïdale et mesurons le couple à fournir et le déphasage contrainte-déformation.

Nous avons observé le comportement des matériaux parents et des mélanges à travers cette méthode.

a) Principe de la rhéométrie plan-plan en mode oscillatoire

Les expériences ont été réalisées à plusieurs températures avec un balayage en fréquence s'étendant de 10^{-2} à 10^2 rad/s et se divisent en deux catégories :

- la tenue dans le temps à des températures données,
- le balayage en fréquence à des températures données.

La déformation appliquée est de type sinusoïdal ainsi que la contrainte mesurée. Des notations complexes sont alors utilisées :

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \text{ et } \sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \varphi)}, \varphi \text{ étant le déphasage entre la contrainte et la déformation.}$$

Nous avons alors accès à différentes fonctions rhéométriques complexes :

- le module complexe de cisaillement :

$$\mathbf{G}^*(\omega) = \sigma/\gamma = \mathbf{G}'(\omega) + i\mathbf{G}''(\omega)$$

G' : module élastique (énergie stockée et récupérée à chaque cycle)

G'' : module visqueux (énergie dissipée)

- la viscosité complexe en cisaillement :

$$\boldsymbol{\eta}^*(\omega) = \sigma/\dot{\gamma} = \boldsymbol{\eta}'(\omega) - i\boldsymbol{\eta}''(\omega)$$

η' : composante visqueuse

η'' : composante élastique

Les essais permettent donc de tracer le module de la viscosité complexe, η^* , en fonction de la pulsation (ω) ainsi que $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$.

b) Présentation du RMS 800

Les mesures de rhéologie ont été effectuées sur le Rheometrics Mechanical Spectrometer 800. Il s'agit d'un rhéomètre à vitesse de cisaillement imposée, piloté par un ordinateur au moyen du logiciel RHIOS. Ce logiciel permet également d'analyser les résultats. Trois modes de fonctionnement peuvent être utilisés :

- *le mode continu* : il permet de mesurer le couple et la force normale en régime permanent pour différents taux de cisaillement. Nous calculons alors la viscosité et la première différence de contraintes normales de l'échantillon en fonction du taux de cisaillement.
- *le mode transitoire* : il permet de mesurer le couple et la force normale en fonction du temps en imposant un taux de cisaillement constant. En revenant à un taux de cisaillement nul, nous pouvons mesurer la décroissance des fonctions rhéologiques après arrêt de l'écoulement.

- *le mode dynamique* : nous appliquons à l'échantillon une déformation sinusoïdale et nous mesurons une contrainte sinusoïdale ayant une différence de phase avec la déformation.

c) Préparation des échantillons

Les essais de rhéologie ont été menés en géométrie plan-plan à l'aide de plateaux de 25 mm de diamètre à plusieurs températures suivant le type d'échantillon.

- *Echantillons de PEhd*

Des granulés de PEhd ont été transformés en disque ($\varnothing = 25$ mm) de 1.2 à 1.4 mm d'épaisseur au moyen d'une presse chauffée. Tout d'abord, les granulés sont placés dans un moule, chauffés à 180°C puis compressés. Ensuite, ils sont refroidis par la circulation d'un courant d'eau dans la presse. La vitesse de refroidissement évolue de 50°C/min au début du refroidissement à 15°C/min à la fin.

- *Echantillons de PET*

Les échantillons ont été préparés selon le même procédé. Tout d'abord, des bâtonnets de PET ont été placés dans un moule puis compressés à chaud à $T = 270^\circ\text{C}$. Nous noterons que la préparation de ces échantillons a été délicate à cause de la faible viscosité du matériau. Ceux-ci, sont alors refroidis dans les mêmes conditions que précédemment.

- *Echantillons de mélange PEhd/PET*

Dans cette étude, les mélanges utilisés ont été préparés à partir de granulés des mélanges concernés, préparés par extrusion à 270°C, selon le même procédé de préparation que celui des échantillons de PET.

III.2 Etude calorimétrique des polymères parents et de leurs mélanges

Dans un premier temps, nous avons caractérisé chaque polymère parent, PET et PEhd. L'analyse des résultats nous a permis de comprendre le comportement de leurs mélanges. Dans un second temps, nous avons étudié les différents mélanges de polymères, avant et après mise en œuvre par le procédé SCAMIA. L'analyse enthalpique des mélanges après mise en œuvre sera exposée plus en aval dans ce mémoire (cf. Chapitre V).

III.2.1. Analyse enthalpique différentielle des polymères parents

Nous avons réalisé au moyen de la DSC et pour chacun de nos polymères une série de cycles fusion - cristallisation anisothermes sous atmosphère d'azote déshydraté.

Deux modes opératoires ont été suivis :

- Cycle de chauffage et de refroidissement dans un domaine de températures allant de 20 à 180°C (*Cycle I*) sur le PEhd,
- Cycle de chauffage et de refroidissement dans un domaine de températures allant de 20 à 290°C en suivant les mêmes cycles sur le PET et les mélanges (*Cycle II*).

Ces cycles sont organisés autour de fusions menées à 10°C/min et de cristallisations réalisées à différentes vitesses de refroidissement (2.5, 5, 10 et 20 °C/min).

a) Rappel sur les thermogrammes du PET et du PEhd

Les thermogrammes représentés sur la figure suivante (*Figure 1*) sont des thermogrammes issus des travaux de Carté and al. [5]. Ils ont été réalisés à une vitesse de chauffage de 10°C/min et représentent l'allure générale de thermogrammes de PET et de PEhd.

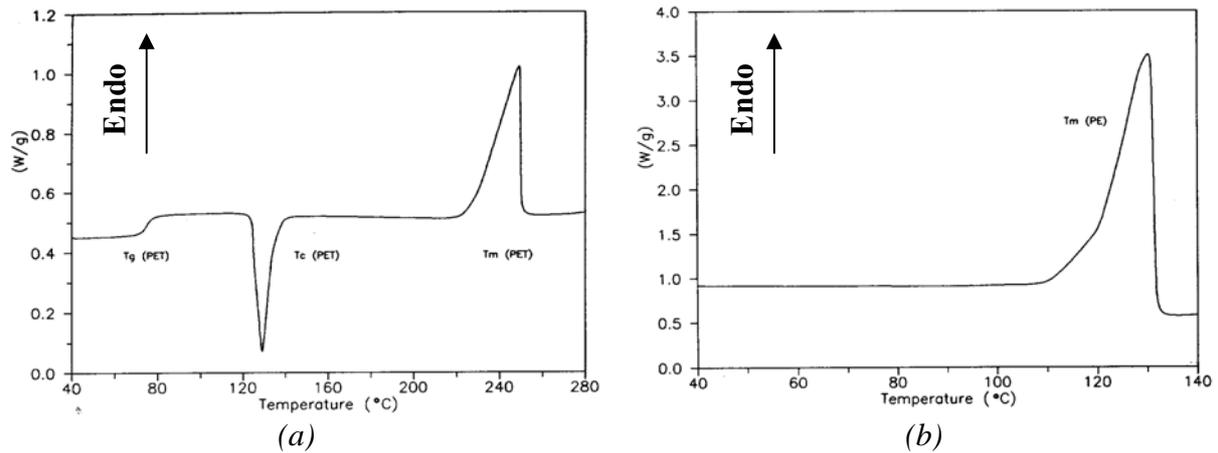


Figure 1 : Thermogrammes du PET (a) et du PEhd (b) purs : vitesse de chauffage 10°C/min

Si le PET est amorphe, le thermogramme révèle trois informations (Figure 1a) :

- une température de transition vitreuse (T_g) à 77°C, plus généralement, un épaulement dans le domaine de températures 70-110°C,
- une température de cristallisation à froid (T_c) à 130°C,
- un pic de fusion (T_m) à 250°C, plus généralement, dans le domaine de températures 230°C-280°C.

Le pourcentage de cristallinité s'obtient en divisant par l'enthalpie de fusion théorique la différence entre l'aire du pic de fusion et celle du pic de cristallisation.

Le thermogramme du PEhd pur donne une température de fusion (T_m) de 130°C (Figure 1b). Cette température de fusion coïncide avec la température de cristallisation à froid du PET. Pour un mélange 50/50, le taux de cristallinité du PET ne peut donc pas être mis en évidence par DSC. La cristallinité peut cependant être connue par diffraction des rayons X aux grands angles et c'est par cette technique que Carté [5] montre que le PET de pièces moulées à partir de ce mélange particulier est amorphe.

b) Etude expérimentale du PEhd recyclé

Comme nous pouvons le voir sur la figure 2a, le premier cycle de chauffage révèle une température de fusion de 131°C, différente de la température de fusion observée lors des autres cycles. A l'opposé (Figure 2b), l'observation des thermogrammes exothermes ne révèle pas de différence entre les températures de cristallisation.

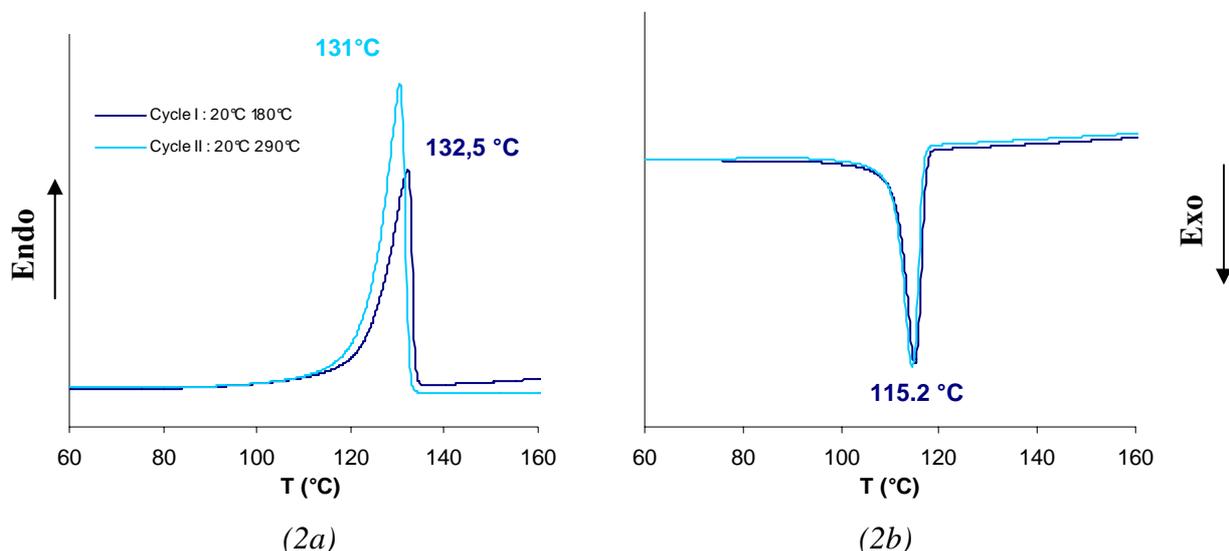


Figure 2 : Thermogrammes du PEhd (10°C/min), fusion (a) et cristallisation (b)

En maintenant la température à 180°C après chauffage nous savons que nous avons effacé le passé thermo-mécanique du matériau. Nous pouvons donc dire que la faible différence de température de fusion observée provient du passé thermo-mécanique de la matière.

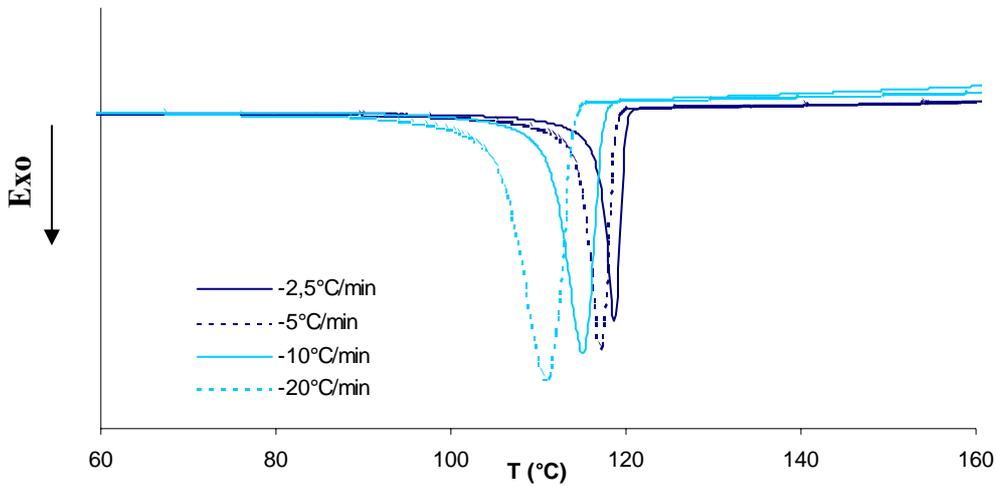


Figure 3 : Thermogrammes de cristallisation du PEhd

La figure 3 montre les thermogrammes de cristallisation obtenus pour différentes vitesses de refroidissement et normalisés par la masse des échantillons. Le domaine des températures de cristallisation d'un PEhd vierge est compris entre 110 et 120°C (Figure 4a). Ces valeurs des températures de cristallisation trouvées au cours de nos travaux appartiennent au domaine donné par la littérature. Enfin, l'enthalpie de cristallisation, et donc le taux de cristallinité, décroît avec la vitesse de refroidissement (Figure 4b).

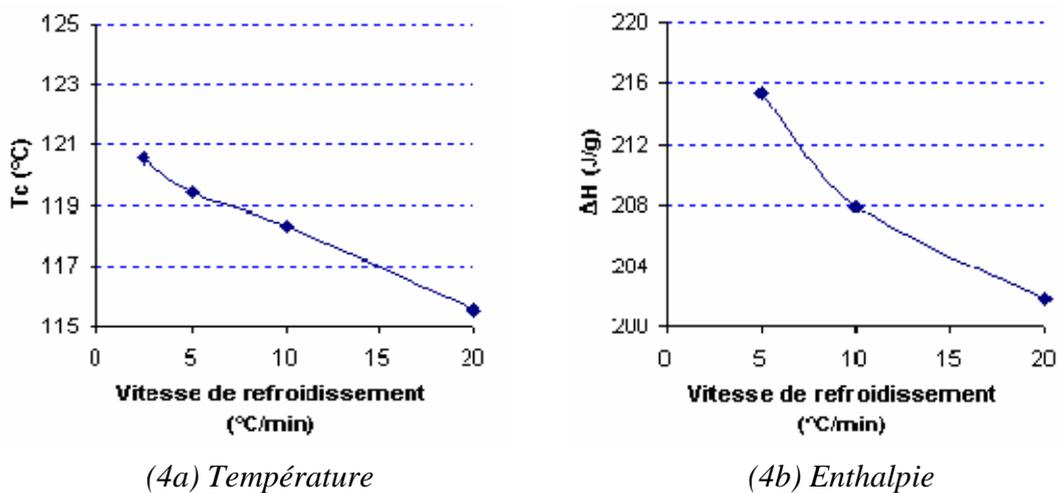


Figure 4 : Evolution de la température et de l'enthalpie de cristallisation du PEhd en fonction de la vitesse de refroidissement

Les propriétés thermiques du matériau ne semblent donc pas avoir été significativement modifiées par son passé thermomécanique.

c) Etude expérimentale du PET recyclé

- Notion de pic mémoire

Lors du premier cycle chauffage-refroidissement, un pic apparaît toujours aux alentours de 160°C. Ce pic correspond au *pic mémoire* du dernier traitement thermique subi par le

matériau. Dans notre cas, il est à environ 160°C puisque notre matière a été séchée à cette température. Ce pic ne doit donc pas être interprété comme un signe d'impureté dans nos échantillons. Lors des traitements thermiques suivants, celui-ci disparaît de cette zone pour se confondre avec le pic de fusion entre 230 et 280°C (Figure 5).

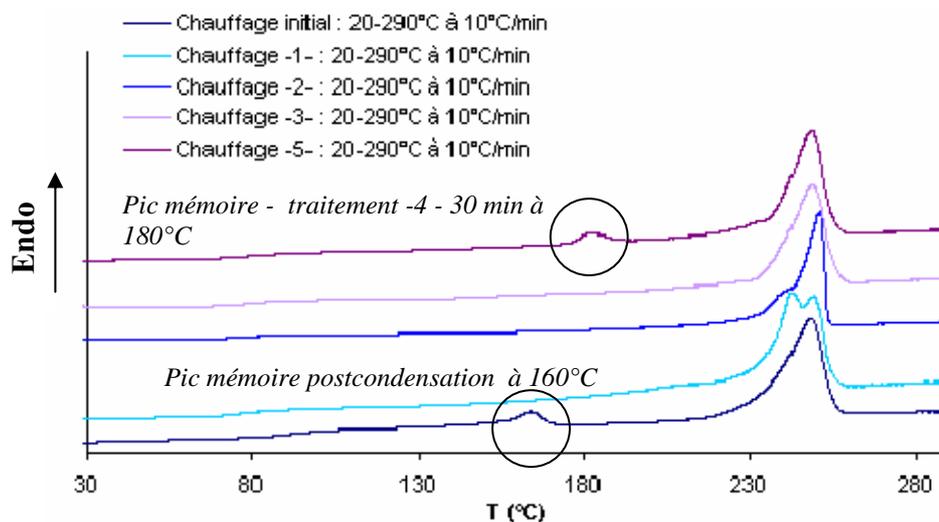


Figure 5 : Mise en évidence du pic mémoire des traitements thermiques à 160 et 180°C

Le détail des différents cycles est exposé dans le tableau suivant (Tableau 1).

Cycle	Initial	1	2	3	4	5
Notes	Apparition du pic mémoire vers 160°C dû au séchage	-	-	-	Traitement thermique 30 min à 180°C	Apparition d'un nouveau pic mémoire à 180°C

Tableau 1 : Liste des cycles thermiques subis par les échantillons de PET

La présence de deux pics de fusion ou d'un pic à '2 sommets' observée lors du second cycle de chauffage, suggère l'existence de deux températures de fusion. Ainsi, lors de la première cristallisation (premier refroidissement), nous aurions eu la formation de deux familles de lamelles d'épaisseur différente.

Une autre hypothèse peut expliquer ce phénomène. Au cours de l'expérience de DSC, les molécules de PET peuvent, suivant la vitesse du refroidissement précédent l'étape de fusion, se réorganiser plus ou moins bien. Le premier pic (à haute température) serait alors issu de la fusion des cristaux 'parfaits' formés à température de cristallisation constante. Le deuxième (à basse température) traduirait la fusion des cristaux moins 'parfaits' formés de façon désorganisée au cours de l'expérience [6].

- Degré de cristallinité

A partir des enthalpies de fusion déterminées précédemment et de l'enthalpie d'un PET 100 % cristallin égale à 117.57 J/g [7], nous pouvons calculer le taux de cristallinité X_c .

$$X_c = \Delta H_f(\text{échantillon}) / \Delta H_f(100\% \text{ cristallin})$$

Lors de chaque montée en température, nous n'avons jamais observé de pic de recristallisation aux alentours de 130°C. Ainsi, le degré de cristallisation, X_c , déterminé est directement lié aux conditions de refroidissement. Les travaux de Muller et al. sur le PET recyclé et plus précisément sur les déchets de bouteilles plastiques indiquent une perte de cristallinité du PET avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement, ce que nous pouvons nous même constater expérimentalement sur la Figure 6 [8].

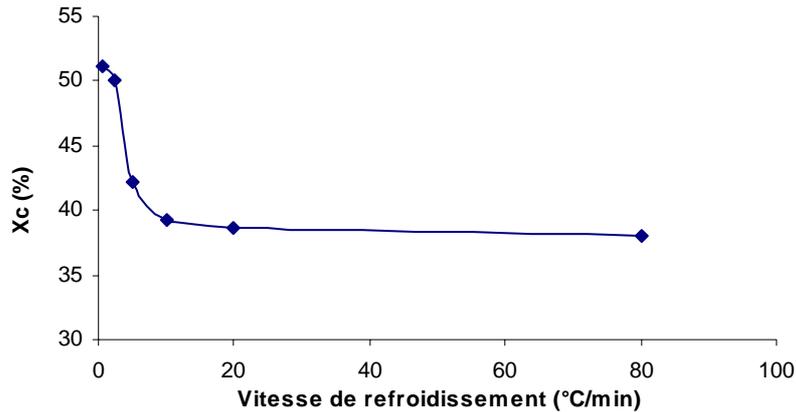


Figure 6 : Variation du degré de cristallinité du PET recyclé en fonction de la vitesse de refroidissement

En effet, pour de fortes vitesses de refroidissement, les molécules n'ont pas le temps de s'organiser correctement pour former des cristaux. Nous obtenons un état plus ou moins désordonné de la matière, ce qui fait chuter le degré de cristallinité. Nous observons ainsi une chute brutale de celui-ci quand nous passons d'une vitesse de refroidissement de 2.5°C/min à une vitesse de 10°C/min. Pour des vitesses plus importantes, le degré de cristallinité continue de diminuer mais beaucoup plus lentement. Enfin, ces valeurs avoisinent les valeurs trouvées dans la littérature, à traitement thermique identique. Les légères différences peuvent provenir de la composition du matériau recyclé ou être liées à des problèmes de reprise d'humidité [8].

- Analyses des thermogrammes exothermiques

Une augmentation de la vitesse de refroidissement provoque une diminution de la température du pic de cristallisation du PET (Figures 7 & 8). Autrement dit, plus la vitesse diminue, plus la température de cristallisation sera proche de la température d'équilibre thermodynamique du matériau. Les molécules auront le temps de s'organiser afin de former des cristaux stables.

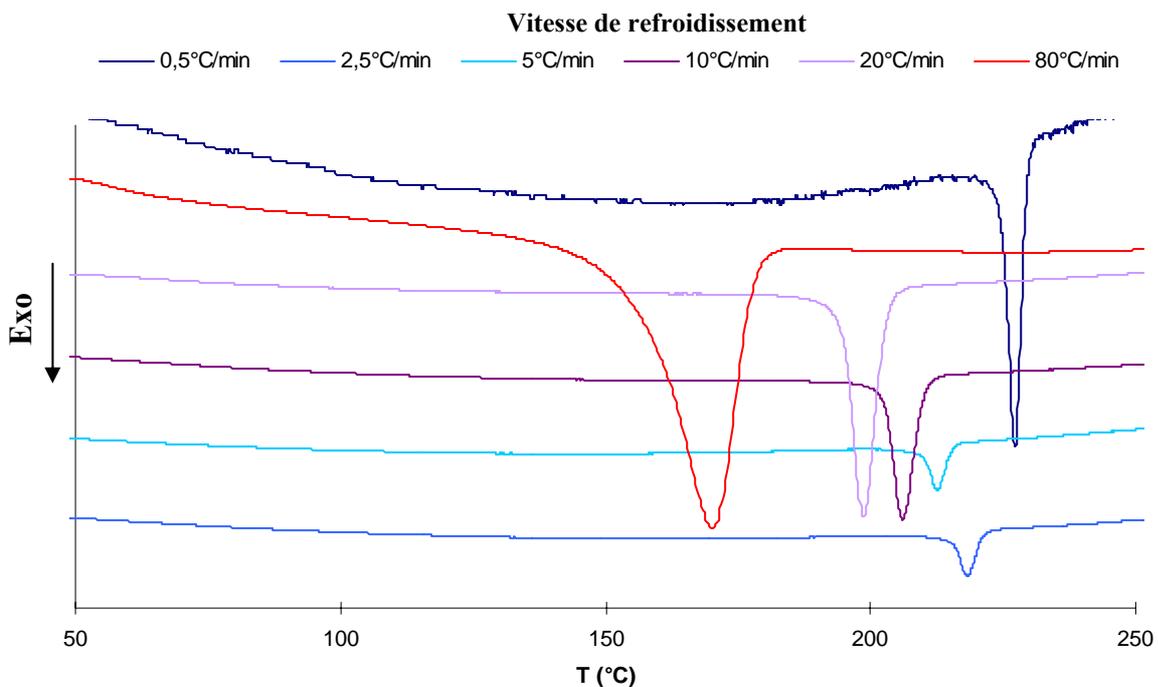


Figure 7 : Thermogrammes de cristallisation du PET recyclé pour différentes vitesses de refroidissement

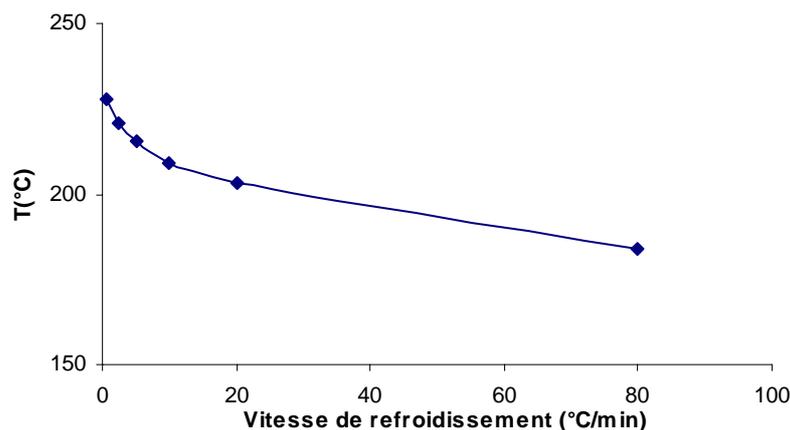


Figure 8 : Températures de cristallisation du PET recyclé pour différentes vitesses de refroidissement

Selon la littérature, la température du pic de cristallisation du PET vierge se trouve dans un domaine de températures de 170 à 210°C [6]. Le PET recyclé possède donc une température de cristallisation plus élevée. On retrouve de semblables températures de pic de cristallisation dans les travaux de Muller [8].

Si nous nous intéressons dans un deuxième temps à la largeur des pics de cristallisation, ceux-ci s'élargissent avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. Ainsi, pour des refroidissements de faibles vitesses, les molécules ont le temps de s'ordonner, ce qui conduit à une distribution réduite de tailles des cristaux. Le phénomène de cristallisation brutale provoqué par de fortes vitesses de refroidissement amène à l'inverse, la formation de multiples cristaux de tailles différentes.

Nous noterons enfin, que l'élargissement de la largeur des pics peut résulter également d'un effet 'instrumental' dû à l'appareil (problèmes de résistance thermique).

- Conclusion

Le PET recyclé semble se comporter comme un PET vierge au niveau de sa cristallisation. Néanmoins, ses températures caractéristiques sont plus élevées, ce qui peut être dû à son état recyclé. En effet, le PET recyclé est issu de la collecte sélective de plusieurs grades de PET ayant leurs propriétés propres. De plus, il peut rester des traces de polluants (papier, glue,...) qui vont directement jouer sur le comportement du matériau.

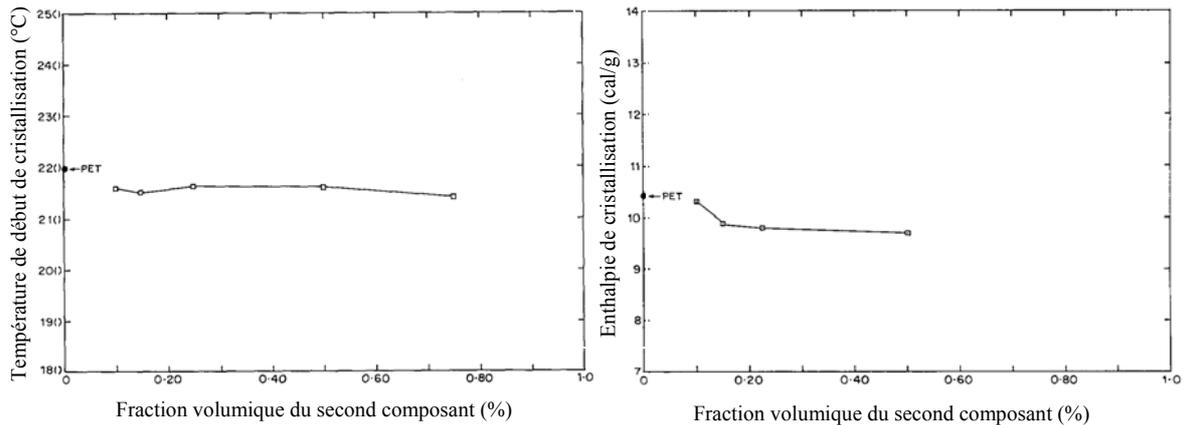
III.2.2. Analyse enthalpique différentielle des mélanges

a) Interactions morphologiques entre les polymères parents : étude bibliographique

- Cristallisation non-isotherme

L'échelle de température commune où l'on observe la cristallisation non-isotherme du PET à partir d'un mélange fondu au repos a pour bornes 170-210°C. Les changements intervenant notamment sur la largeur du pic et sur l'enthalpie de cristallisation sont autant de signes indiquant les effets des mélanges respectivement sur la germination, la vitesse de croissance et sur le degré de cristallinité. Ainsi un déplacement de la température de début de cristallisation peut signifier un comportement différent des molécules lors de la germination. Nadkarni et al. [6] ont ainsi étudié en fonction de la proportion de PEhd présente dans le mélange :

- les variations de la température de début de cristallisation du mélange (*Figure 9a*),
- les variations de l'enthalpie de cristallisation du PET (*Figure 9b*).



(9a)

(9b)

Figure 9 : Evolution de la température de début de cristallisation (a) et de l'enthalpie de cristallisation du PET (b) en fonction de la proportion de PEhd dans le mélange.

On remarque que le PET cristallise à une température légèrement inférieure à celle d'un PET pur. Il semble de plus que celle-ci soit indépendante de la composition du mélange (Figure 9a). De plus, la largeur du pic de cristallisation, révélatrice de la vitesse de cristallisation, varie en fonction de la quantité du second composant. Ainsi, pour des mélanges de composition supérieure à 20 % en PEhd, la largeur du pic décroît linéairement suggérant une accélération de la vitesse de cristallisation du PET. Enfin, la variation de l'enthalpie de cristallisation du PET qui représentent finalement l'étendue de la cristallisation ne varie pratiquement pas pour des proportions supérieures à 15% (Figure 9b) et n'est pas influencée pour des vitesses de refroidissement de 2.5 à 20°C/min. Pour des vitesses plus grandes, la chute de l'enthalpie peut dépendre alors de la cristallisation incomplète du PET.

- Comportement en fusion

Les paramètres pouvant donner des indications sur le comportement en fusion sont la température de début de fusion, relative aux cristaux les moins stables (fins ou imparfaits), la largeur du pic de fusion, relative à la distribution de la stabilité des cristaux et l'enthalpie de fusion, liée au degré de cristallinité.

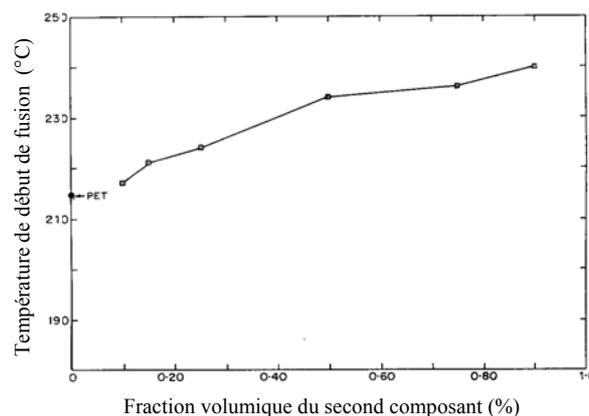
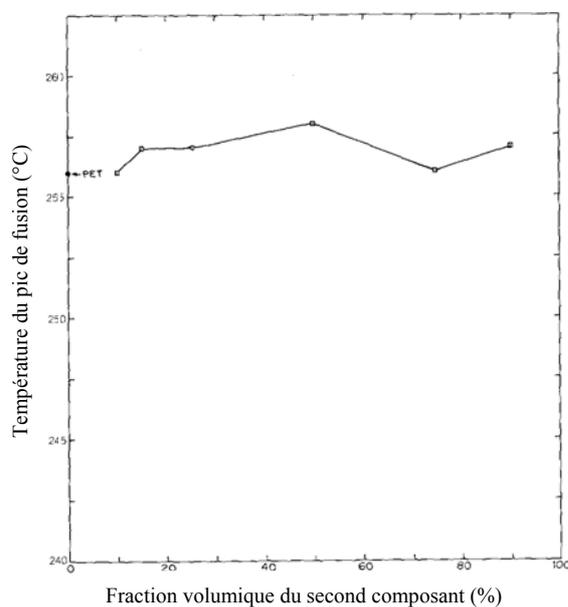


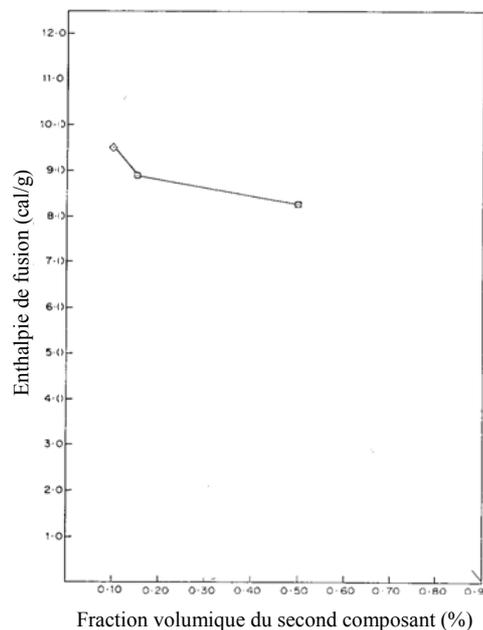
Figure 10 : Evolution de la température de début de fusion du PET en fonction de la proportion de PEhd dans le mélange.

La température de début de fusion augmente régulièrement en fonction de la proportion de PEhd (Figure 10). Cela indique que la stabilité des cristaux augmente avec la proportion de PEhd. Cela peut aussi se traduire par une augmentation de l'épaisseur des cristaux. La largeur du pic de fusion décroît linéairement avec l'augmentation de la proportion de PEhd, ce qui traduit une distribution de tailles des cristaux du PET plus étroite, c'est-à-dire plus homogène.

Enfin, la température du pic de fusion est du même ordre que celle du PET pur et ne semble pas être dépendante de la composition (celle-ci évolue irrégulièrement) (Figure 11a). L'enthalpie de fusion du PET, plus basse que celle du PET pur, diminue légèrement sans grande modification (Figure 11b). Ces résultats confirment l'immiscibilité.



(11a)



(11b)

Figures 11 : Evolution de la température du pic de fusion (11a) et de l'enthalpie de fusion du PET(11b) en fonction de la proportion de PEhd dans le mélange.

- *Cristallisation isotherme*

La cristallisation isotherme du PET a lieu dans une échelle de température 180-230°C. Nadkarni et al. [6] ont montré que la germination du PET était retardée par la présence du PEhd fondu et, dans les cas les plus extrêmes, complètement supprimée, ce qui est en accord avec les résultats de la cristallisation anisotherme.

Les changements de cristallinité dans les mélanges de PET/PEhd peuvent aussi être observés par l'étude de la variation de la densité des mélanges. Cette densité diminue lorsque la vitesse de refroidissement augmente. La densité du PET pur préparé dans les mêmes conditions diminuant également (celle du PEhd restant constante), Nous pouvons donc penser que la diminution de la densité des mélanges est due à celle du PET et aux cavités se trouvant à l'interface.

- *Conclusion*

L'introduction de PEhd dans un PET à l'état fondu ne provoque pas de grands changements dans le comportement de la cristallisation du PET. Cette absence de réaction confirme l'incompatibilité des deux polymères. On remarque cependant que les enthalpies de fusion et de cristallisation du mélange PET/PEhd diminuent légèrement avec la proportion de PEhd. Le degré de cristallinité du PET dans le mélange suit cette tendance.

b) Interactions morphologiques entre les polymères parents : étude des mélanges

Les thermogrammes de fusion d'un mélange peuvent être de deux types :

- Un premier type (type 1) qui expose les pics de fusion du PEhd et du PET sans révéler le pic de cristallisation à froid de ce dernier. Nous trouverons ce type de thermogrammes pour les échantillons post-condensés ou pour les échantillons dont le PET se trouve à l'état semi-cristallin (Figure 12).

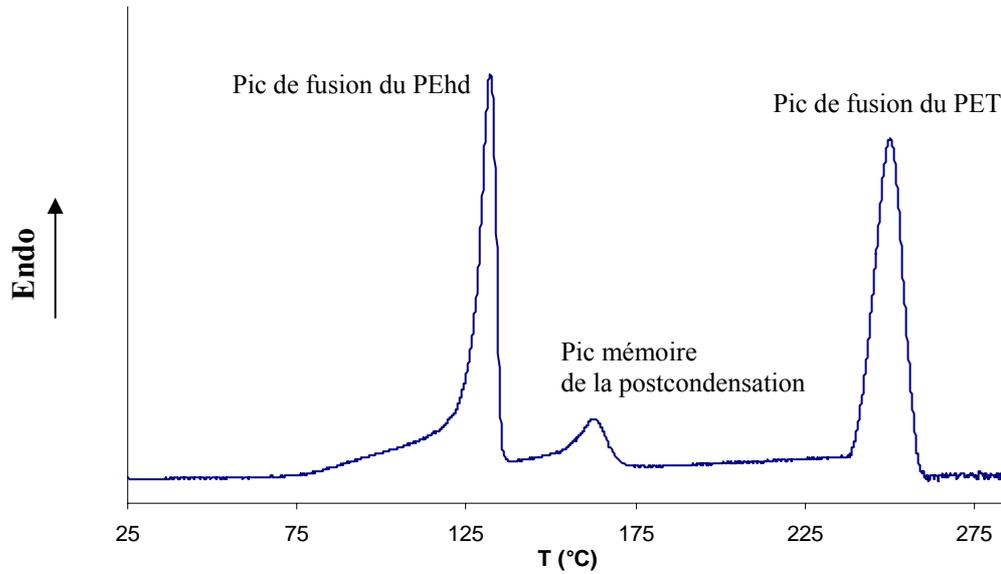


Figure 12 : Thermogramme de fusion d'un mélange PET/PEhd 90/10 type I

L'épaulement à la base du pic de fusion du PEhd, observé dans de nombreux travaux [8], peut provenir d'une éventuelle dégradation du PEhd. Plus simplement, il peut être significatif de la transition vitreuse du PET.

- Un second type (type 2) qui montre tout d'abord le pic de cristallisation à froid du PET, révélateur du caractère initialement amorphe de la matière, puis le pic de fusion du PEhd le chevauchant plus ou moins. Enfin, le dernier signal sera celui du pic de fusion du PET (Figure 13).

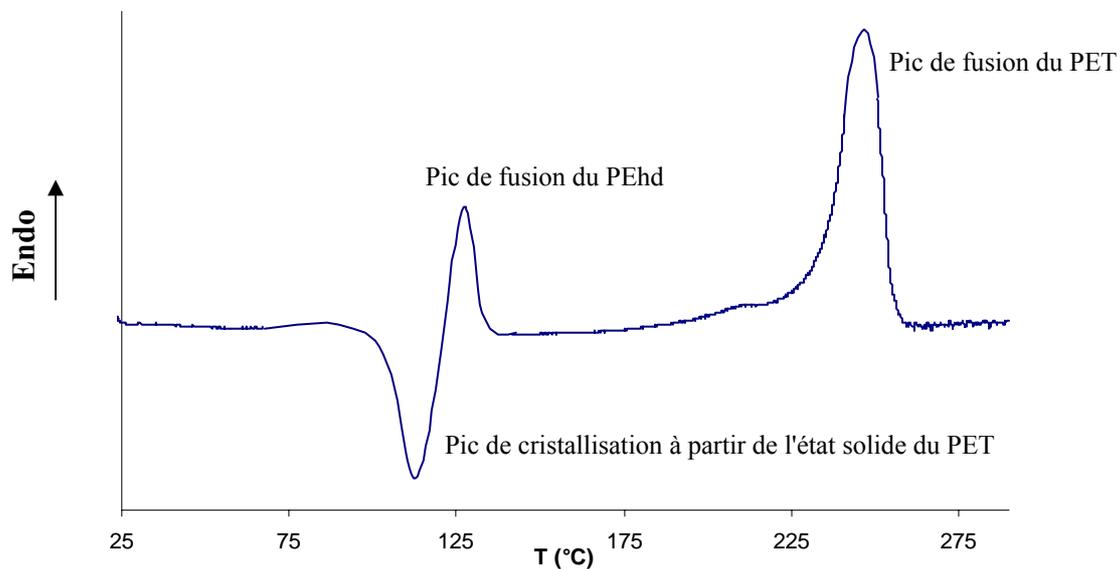


Figure 13 : Thermogramme de fusion d'un mélange PET/PEhd 90/10 type II

La température de fusion du PEhd est proche de la température de cristallisation à froid du PET. Aussi, le pic de cristallisation à froid du PET peut être partiellement caché par le pic de fusion du PEhd. Ceci pourra amener des difficultés dans la détermination des proportions de PET à caractère amorphe dans nos échantillons après mise en œuvre.

L'influence des différentes vitesses de refroidissement sur ces mélanges est la même que celle observée dans le cas du PET. Nous retrouvons les mêmes effets sur les pics exothermes à savoir une diminution des températures de cristallisation et de leurs enthalpies lorsque la

vitesse de refroidissement augmente. Néanmoins, pour le PEhd, l'influence est beaucoup moins visible (Figure 14).

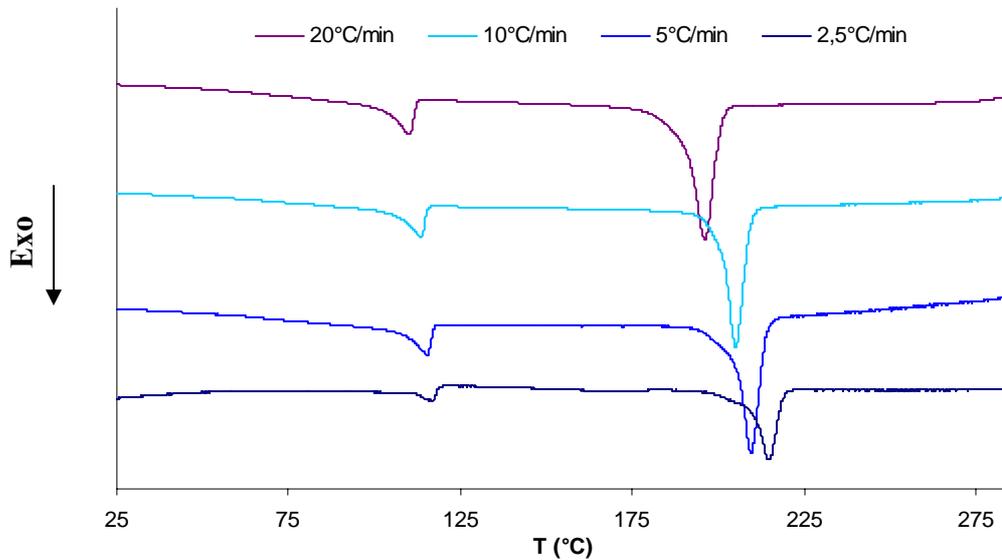


Figure 14 : Effets des différentes vitesses de refroidissement sur un mélange PET/PEhd 90/10

- Température de cristallisation

Comme nous l'avons vu précédemment, l'ajout de PEhd dans une matrice de PET n'influence que légèrement la cristallisation du PET.

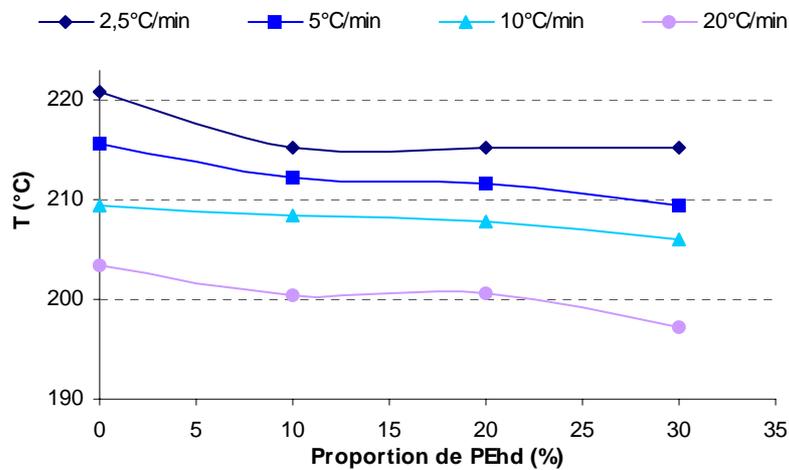


Figure 15 : Evolution de la température de cristallisation du PET en fonction de la proportion de PEhd pour différentes vitesses de refroidissement

La température du pic de cristallisation du PET diminue avec la proportion de PEhd dans le mélange (Figure 15). Dans un premier temps, nous notons une chute de la température de l'ordre de 5 °C pour des mélanges allant de 1 à 10% en PEhd. Puis cette température semble se stabiliser pour des proportions de PEhd variant de 10 à 30%.

Pour une vitesse de refroidissement de 10°C/min, cette variation de température est faible. Le PET contenu dans les mélanges cristallise donc à des températures inférieures à celles observées pour un PET recyclé vierge. Les variations obtenues sont en accord avec la littérature (Figure 9a).

La Figure 16 nous montre que, pour une vitesse donnée, l'enthalpie de cristallisation semble indépendante de la proportion de PEhd. Ce résultat s'inscrit dans la continuité de différents

travaux [8]. Nous pouvons donc assurer que le degré de cristallinité du PET ne semble pas dépendre de la proportion de PEhd dans le domaine 0%-20% (une augmentation de l'enthalpie, en valeur absolue, est observée pour des proportions plus fortes à de faibles vitesses). Le PEhd n'a donc aucun effet nucléant dans ce domaine et pour ces vitesses.

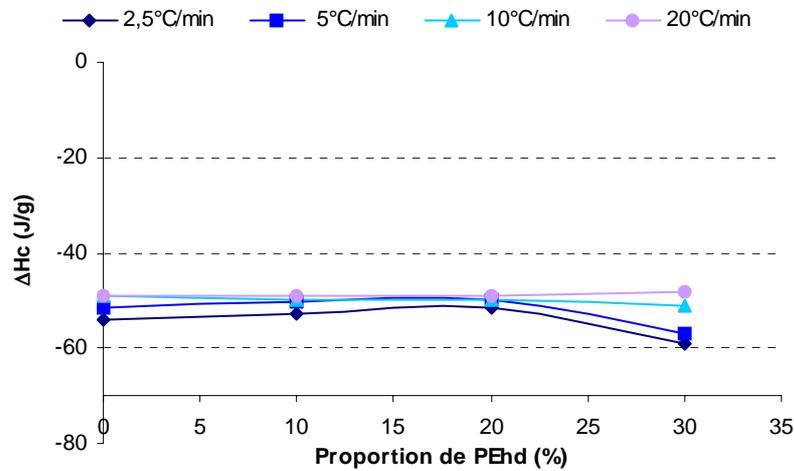


Figure 16 : Evolution de l'enthalpie de cristallisation du PET en fonction de la proportion de PEhd pour différentes vitesses de refroidissement

- Largeur du pic de cristallisation

La Figure 17 montre l'évolution de la largeur du pic de cristallisation du PET dans le cas d'un refroidissement à 10°C/min. Afin de pouvoir comparer les pics entre eux, ceux-ci ont été normés en température et en masse. Le pic de cristallisation du PET semble s'élargir légèrement au fur et à mesure de l'augmentation de la proportion de PEhd. L'addition de PEhd dans une matrice de PET provoquerait donc une augmentation de la distribution de taille des différentes lamelles cristallines formées lors du refroidissement. En gardant l'idée que le PEhd ne joue pas le rôle d'agent nucléant, nous pouvons cependant penser que celui-ci a une influence certaine sur la cristallisation des lamelles.

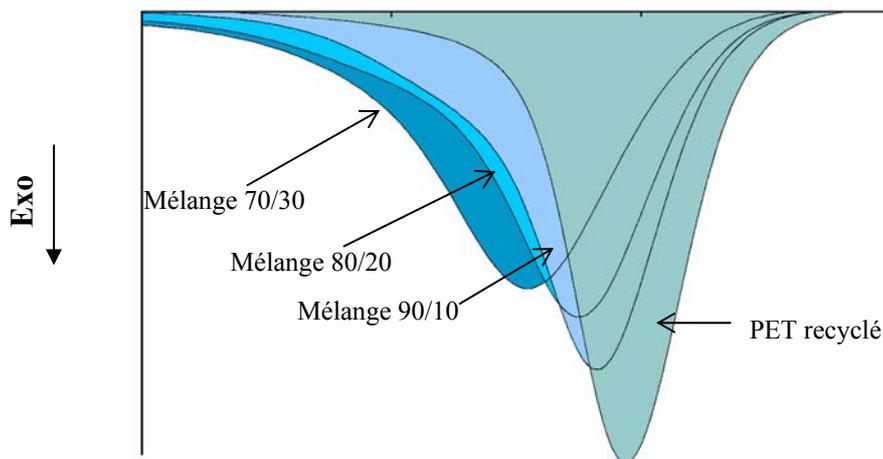


Figure 17 : Evolution de la largeur du pic de cristallisation du PET en fonction de la proportion de PEhd à refroidissement constant 10°C/min

Nadkarni et al. [6] ont observé le phénomène inverse, à savoir une diminution de la largeur du pic de cristallisation avec l'augmentation de la proportion en PEhd. Cependant, leur étude montre une augmentation de la largeur du pic pour des proportions de PEhd comprises entre 0 et 15%, puis une diminution linéaire de celle-ci pour des proportions supérieures. Les

polymères utilisés lors de ces travaux étant tous vierges et issus de grades commerciaux, il est possible que le passé thermomécanique de nos mélanges recyclés nous amène ces résultats différents.

- *Vitesse de refroidissement*

Comme nous nous y attendions, une augmentation de la vitesse de refroidissement provoque une baisse de la température du pic de cristallisation du PET (*Figure 18*).

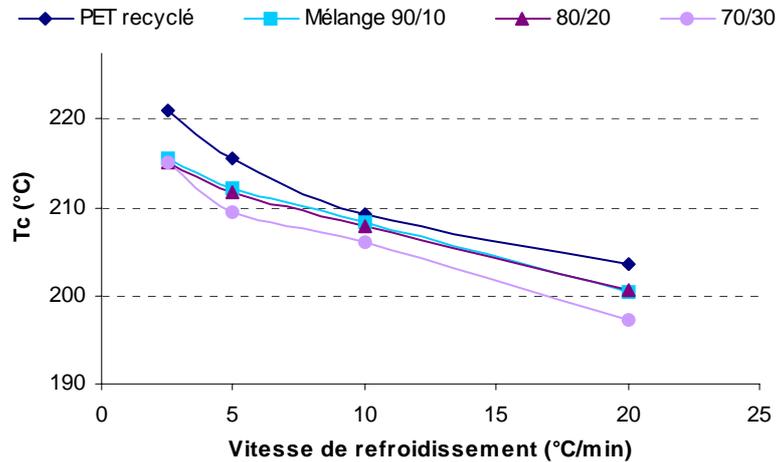


Figure 18 : Influence de la vitesse de refroidissement sur la température du pic de cristallisation du PET

L'enthalpie de cristallisation diminue légèrement pour des domaines de vitesses de refroidissement entre 0 et 10°C/min puis tend à se stabiliser. Ceci peut aussi être observé en traçant l'évolution des degrés de cristallinité (*Figure 19*).

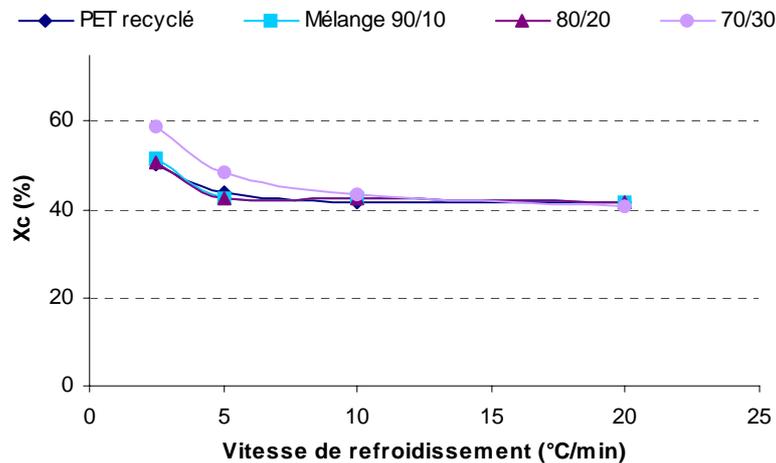


Figure 19 : Evolution du degré de cristallinité du PET en fonction de la vitesse de refroidissement pour différents mélanges

Le degré de cristallinité du PET présent dans le mélange ne dépend pas de la proportion de PEhd. Cependant, pour des proportions de PEhd supérieures à 20%, ces conclusions sont moins évidentes. De plus, nous remarquons une nouvelle fois que ce degré de cristallinité augmente pour des vitesses de refroidissement comprises entre 0 et 10°C/min, confirmant les conclusions de l'étude du PET recyclé seul.

c) Conclusion

L'étude thermodynamique des mélanges PET/PEhd révèle une légère influence du PEhd sur les propriétés thermodynamiques du PET, pour des proportions supérieures à 20% en masse. Pour des proportions inférieures, ces propriétés ne sont pas ou peu modifiées, en accord avec la bibliographie. Enfin, l'étude thermodynamique du PET recyclé confirme que celui-ci se comporte comme un PET vierge avec quelques différences néanmoins dans les valeurs caractéristiques, dues à son état de matériau recyclé.

III.3 Etude rhéologique des polymères parents et de leurs mélanges

III.3.1. Les mélanges de polymères

La plupart des mélanges de polymères sont des mélanges immiscibles. Ils ne forment pas une phase unique, mais se présentent sous la forme de plusieurs. Les zones frontières séparant celles-ci peuvent être nettes ou diffuses. Ainsi, si la frontière est nette entre les deux régions, il n'y a le plus souvent qu'une faible interpénétration des phases, ce qui amène un comportement mécanique faible du matériau dans cette zone. Cette défaillance s'explique par les faibles forces d'adhésion aux frontières. Les propriétés physiques d'un tel mélange sont généralement plus faibles que celles des constituants le composant. Pour améliorer les propriétés de ce genre de systèmes, il est donc nécessaire d'augmenter la force d'adhésion aux interfaces, ce qui peut être réalisé par différents moyens :

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

a) Principe de la miscibilité [9]

Pour que deux polymères se dispersent l'un dans l'autre de manière homogène à une température T et une pression P constantes, il est nécessaire que la différence des enthalpies libres de Gibbs des constituants, notée $\Delta G_{\text{mél}}$, soit négative. Elle se définit selon la relation :

$$\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T\Delta S_{\text{mél}} \text{ avec } \Delta H_{\text{mél}}, \text{ enthalpie de mélange,}$$
$$\Delta S_{\text{mél}}, \text{ entropie de mélange.}$$

L'entropie de mélange d'un mélange de polymères est donnée par Flory [10] dans

$$\Delta S_{\text{mél}} = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \text{ avec } n_1 \text{ et } n_2 \text{ nombres de moles des deux composants,}$$
$$\varphi_1 \text{ et } \varphi_2 \text{ fractions volumiques,}$$
$$R \text{ constante des gaz parfaits.}$$

Les fractions volumiques sont toujours inférieures ou égales à 1, $\Delta S_{\text{mél}}$ est donc généralement positive. Son augmentation contribue à la diminution de $\Delta G_{\text{mél}}$ et donc à la solubilité des matériaux. Mais dans le cas des mélanges de polymères, les masses molaires sont grandes et les nombres de moles petits. $\Delta S_{\text{mél}}$ devient rapidement faible et joue donc peu sur leur miscibilité. Ainsi, celle-ci est contrôlée essentiellement par l'enthalpie des mélanges $\Delta H_{\text{mél}}$. D'après la littérature [11], elle peut s'écrire :

$\Delta H_{\text{mél}} = RT\chi n_1\phi_2$ avec χ 'paramètre d'interaction de Flory' [10]. Il prend en compte les interactions moléculaires et peut être décrit par la relation :

$$\chi = (V_1/RT) [\delta_1 - \delta_2]^2 \text{ avec } \delta_i \text{ paramètres de solubilité.}$$

On s'aperçoit que plus la différence entre les paramètres de solubilité est grande, plus l'enthalpie de mélange sera grande et plus la miscibilité sera faible.

b) Influence de la température

Le paramètre d'interaction χ est inversement proportionnel à la température T . L'augmentation de celle-ci provoque une diminution du paramètre de Flory, donc une baisse du facteur enthalpique, ce qui assure une meilleure miscibilité.

c) Interface de phases immiscibles

La finesse des interfaces entre deux polymères dépend de leur miscibilité, donc du paramètre d'interaction de Flory et des coefficients de solubilité. Une forte différence entre ces coefficients entraîne une interface fine et 'lisse' avec une faible interpénétration des deux phases. Inversement, une interface diffuse avec une forte interpénétration entre phases est observée pour des mélanges où cette différence est faible. Cette interpénétration peut être améliorée comme nous l'avons présenté précédemment mais cela reste délicat car les coefficients de solubilité dépendent directement des polymères.

Les mélanges de polymères sont donc le plus souvent immiscibles et hétérophasés, leur enthalpie libre de mélange étant positive. Nous les classons, néanmoins, en deux catégories :

- les mélanges compatibles qui possèdent de bonnes propriétés mécaniques. Ces propriétés, liées à la qualité de l'interface entre les deux phases, seront le plus souvent comprises entre celles des composants initiaux.
- les mélanges incompatibles qui présentent des propriétés mécaniques médiocres. C'est le cas le plus fréquent.

III.3.2. Rhéologie des mélanges

Dans le cas d'un mélange de polymères, les propriétés rhéologiques permettent de déterminer l'influence des différents composants sur le mélange en commençant par leur miscibilité. Les propriétés rhéologiques des polymères sont aussi les principaux facteurs qui gouvernent l'écoulement. La viscosité des matériaux et leurs propriétés intrinsèques jouent directement sur leur comportement au cours de leur mise en œuvre.

a) Rôle de la composition

La loi d'additivité logarithmique est une loi décrivant le comportement rhéologique des mélanges en fonction de la composition et des propriétés rhéologiques de chaque constituant pris à l'état pur. Elle s'écrit dans le cas d'un mélange à deux binaires :

$$\log(\eta_m) = \phi_1 \log(\eta_1) + \phi_2 \log(\eta_2) \text{ avec } \eta_m, \text{ viscosité du mélange,}$$

η_1, η_2 , viscosités des composés 1 et 2,
 ϕ_1, ϕ_2 , fractions massiques ou volumiques des composants.

Si l'on compare la courbe viscosité en fonction de la composition (avec $\Phi = \phi_2$) tracée en suivant cette loi et la courbe expérimentale, quatre types principaux de courbes se présentent (*Figure 20*) [12,13].

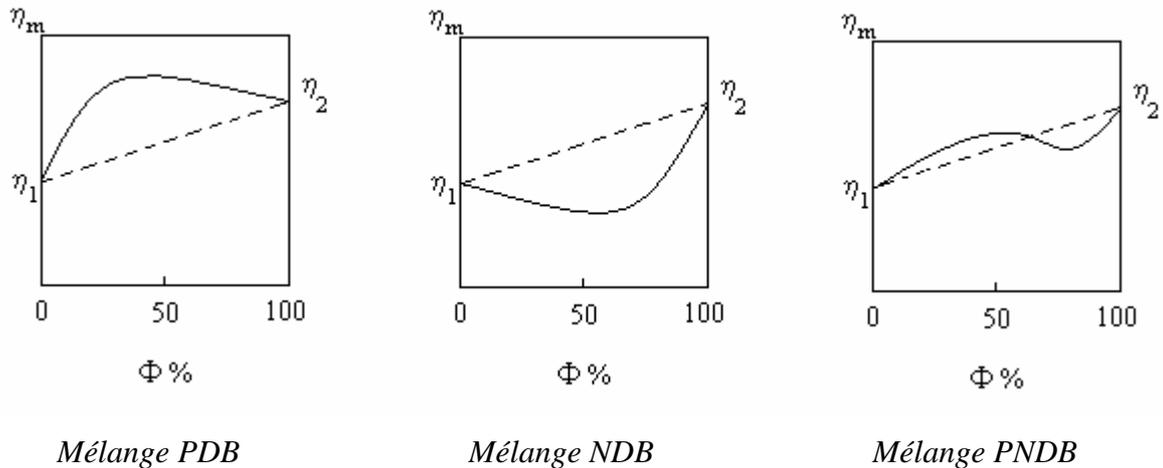


Figure 20 : Principaux types de courbes de viscosité des mélanges

On peut généralement remarquer que :

- Les valeurs expérimentales sont voisines de celles prévues par la loi. La loi s'applique donc à ces mélanges qui sont le plus souvent des mélanges miscibles, en particulier des mélanges de polymères homologues.
- Les valeurs expérimentales sont supérieures à celles prévues. Ce sont des mélanges qui présentent une déviation positive (*Positive Deviation Blend* ou *PDB*). Il peut exister un maximum pour une concentration précise pour laquelle la viscosité du mélange est supérieure à celles des constituants.
- Les valeurs expérimentales sont inférieures à celles prévues. Ce sont des mélanges qui présentent cette fois-ci, une déviation négative (*Negative Deviation Blend* ou *NDB*). Il peut exister un minimum pour une proportion précise pour laquelle la viscosité du mélange est inférieure à celles des constituants. Dans ce cas, les mélanges résistent moins à l'écoulement que les polymères purs, ce qui signifie des économies d'énergie au niveau du procédé.
- Les valeurs expérimentales sont supérieures ou inférieures à celles prévues. Les mélanges présentent donc les deux types de déviation (*Positive and Negative Deviation Blend* ou *PNDB*). La transition d'une déviation à l'autre s'explique par l'inversion de phases.

Han [14] et Utracki [15] ont relié les différents types de comportement à la morphologie du mélange en reprenant de nombreux travaux publiés dans la littérature. Leurs principales conclusions sont les suivantes :

- La déviation positive est liée à une structure globulaire. Ceci est souvent le cas à faibles taux ou contraintes de cisaillement. L'apparition d'une viscosité excessivement élevée est parfois liée à la présence d'une morphologie co-continue.
- La déviation négative est reliée expérimentalement à l'existence d'une structure fibrillaire. Dans le cas où il existe un minimum, c'est-à-dire une viscosité du mélange inférieure à celles des constituants, l'explication reste la même.
- Une déviation positive et négative est reliée, comme nous l'avons dit, à une inversion de phases. Chaque partie de la courbe peut s'expliquer indépendamment.

Les travaux de Ablazova et al. [16] réalisés sur un mélange polyoxyméthylène (POM) / copolyamide (CPA) montrent également l'influence de la morphologie sur la déviation : lorsque la contrainte de cisaillement augmente, la fibrillation augmente, on passe d'un comportement de type déviation positive à un comportement de type déviation négative.

b) Modèles prédictifs de la rhéologie

- Modèles des émulsions

De nombreux modèles issus des théories des émulsions peuvent expliquer une déviation positive [17-20]. En effet, nous pouvons assimiler un mélange de polymères fondus à un système composé de plusieurs liquides dispersés les uns dans les autres, à savoir, des émulsions. Ces modèles prédisent donc une déviation positive, c'est-à-dire une augmentation de la viscosité, quel que soit le rapport des viscosités des deux constituants. Ainsi, Taylor écrit [16] :

$$\eta_e = \eta_m \left(1 + \frac{5p+2}{2p+2} \varphi \right)$$

avec η_e , viscosité de l'émulsion,
 η_m , viscosité de la matrice,
 p , rapport des viscosités (phase dispersée / matrice),
 φ , fraction volumique de la phase dispersée.

Nous voyons donc que l'émulsion a le comportement d'un fluide newtonien de viscosité supérieure à celle de la matrice. Plus tard, Oldroyd [18] a développé un modèle prenant en compte la déformabilité des gouttes et la tension interfaciale. Ce modèle introduit le caractère élastique de l'émulsion et prédit une dépendance de la viscosité au taux de cisaillement (caractère pseudoplastique). Choi et Schowalter [19] ont développé une loi de comportement pour des émulsions moyennement concentrées amenant les mêmes conclusions, à savoir une viscosité de l'émulsion supérieure à celle de la matrice Celle-ci décroît cependant lorsque la taille des inclusions ou le taux de cisaillement augmentent et lorsque diminue la tension interfaciale. Enfin, Palierno [20] a proposé une théorie prenant en compte la viscoélasticité des deux phases et la polydispersité des tailles de gouttes de phase dispersée. Ses résultats sont équivalents à ceux obtenus avec la théorie d'Oldroyd [18]. Ces modèles sont cependant incapables de prédire un comportement de déviation négative.

- Modèles des couches

Les comportements de déviation négative sont toujours liés à la présence d'une structure fibrillaire. Plusieurs travaux [21,22] cherchant à modéliser ce comportement se basent sur des modèles de couches alternées de deux phases supposées newtoniennes, de même densité mais de viscosités différentes. Ils considèrent une contrainte constante dans les différentes couches et une vitesse continue aux interfaces, et définissent alors une viscosité 'effective' :

$$\frac{1}{\eta_E} = \frac{\varphi_1}{\eta_1} + \frac{\varphi_2}{\eta_2}$$

avec η_E , viscosité de l'émulsion,
 η_1, η_2 , viscosités des deux constituants,
 φ_1, φ_2 , fractions volumiques des deux constituants.

Toutes les couches d'un même fluide sont soumises au même taux de cisaillement mais celui-ci diffère selon la nature du fluide. La viscosité effective calculée se situe entre les viscosités des deux constituants, en dessous de la loi d'additivité. Ces modèles expliquent donc un comportement à déviation négative.

- Modèles de glissement

Le glissement à l'interface des constituants d'un mélange est une des explications avancées pour justifier la faible valeur des viscosités. Lin [23] avance un modèle de prédiction de la

viscosité dans ces conditions. Il considère lui aussi un écoulement laminaire de couches et définit une viscosité effective :

$$\frac{1}{\eta_E} = \beta \left(\frac{\varphi_1}{\eta_1} + \frac{\varphi_2}{\eta_2} \right) \quad \text{avec} \quad \beta = 1 - \frac{a_{12} \sqrt{\varphi_1 \varphi_2}}{\sigma_p}$$

avec β , coefficient de glissement responsable de la déviation négative de la viscosité,

σ_p , contrainte à la paroi du tube

a_{12} , coefficient d'interaction entre les deux fluides,

φ_1, φ_2 , fractions volumiques des différents constituants.

- pour $\beta = 1$, on retrouve l'équation du modèle des couches,
- pour $\beta > 1$, la viscosité du mélange sera inférieure à celle prédite par le modèle précédent.

Utracki [24] superpose alors à ces modèles un autre mécanisme pour expliquer le comportement en déviation négative de certains mélanges de polymères. Il reprend les travaux de Lin [23] et établit la relation suivante :

$$\log(\eta_m) = \log(\eta_t) + \Delta \log(\eta^E) \quad \text{avec} \quad \Delta \log(\eta^E), \text{ terme d'excès lié aux modèles d'émulsions,}$$

$\log(\eta_t)$, viscosité de Lin, définie par

$$\log \eta_t = -\log \left[1 + \beta (\varphi_1 \varphi_2)^{\frac{1}{2}} \right] - \log \left(\frac{\varphi_1}{\eta_1} + \frac{\varphi_2}{\eta_2} \right)$$

avec β , coefficient de glissement responsable de la déviation négative de la viscosité

η_1, η_2 , viscosités des différents constituants.

Ce modèle se base ainsi sur l'existence d'un glissement à l'interface des différents constituants. Le coefficient β va dépendre de la température et des masses molaires des deux constituants et sera d'autant plus petit que la compatibilité des deux composants sera meilleure. L'association des ces deux modèles a ainsi permis à Utracki de définir une nouvelle loi d'additivité logarithmique, vérifiée pour une trentaine de mélanges immiscibles. Utracki reste néanmoins réservé quant à la possibilité de prévoir le comportement des mélanges.

III.3.3. Propriétés rhéologiques des mélanges PET/PEhd non-compatibilisés

La rhéologie des mélanges suivant plus ou moins une loi d'additivité, nous pouvons penser, en première approximation, que la viscosité des mélanges PET/PEhd se trouve entre les valeurs des viscosités des polymères parents.

a) Viscosité des polymère parents

Dagli et Kamdar [25] nous donnent les viscosités séparées d'un PET et d'un PEhd à 280°C. Pour ces produits, nous nous apercevons que suivant le taux de cisaillement, la viscosité des deux polymères évolue de telle façon qu'à faible taux de cisaillement, la viscosité du PEhd est plus forte que celle du PET, alors que la situation inverse est constatée pour des taux plus forts (*Figure 21a*). Mais nous pouvons aussi nous interroger sur la température de l'essai.

Alors qu'à 280°C le PET se trouve un peu au-dessus de son point de fusion (265°C), le PEhd qui a un point de fusion beaucoup plus bas (128-135°C) peut très bien avoir réticulé ou s'être dégradé, ce qui provoquerait une variation de sa viscosité. Dans un second temps, Dagli et Kamdar ont suivi l'évolution du rapport de la viscosité du PET sur celle du PEhd à différentes températures. Le graphique de la *figure 21b* montre que ce rapport évolue pratiquement régulièrement en fonction du taux de cisaillement quelle que soit la température.

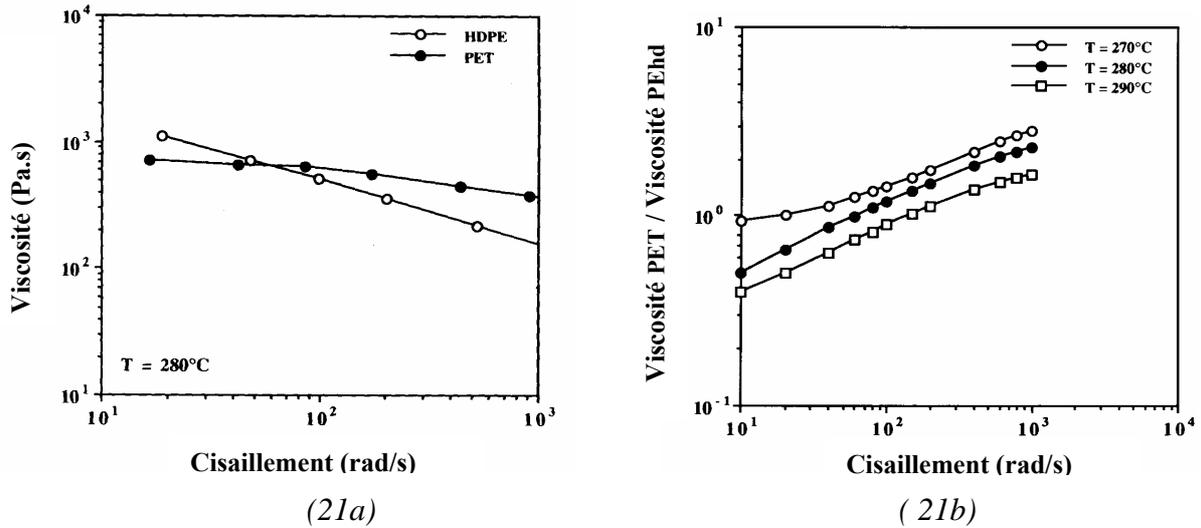


Figure 21 : Evolution de la viscosité du PET et du PEhd en fonction du taux de cisaillement à 280°C (21a)

Evolution du rapport des viscosités PET/PEhd en fonction du taux de cisaillement pour différentes températures (21b)

b) Viscosité de mélanges de composition majoritaire en PET

Dans le cas d'un mélange PET/PEhd (80/20) sollicité à de fortes déformations, en régime permanent, à T=270°C, la viscosité ne semble pas dépendre du taux de cisaillement [26] (Figure 22).

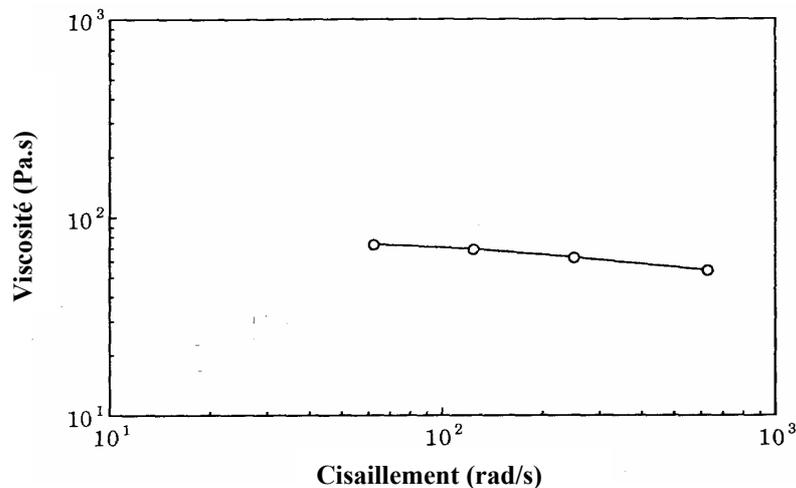


Figure 22 : Evolution de la viscosité d'un mélange PET/PEhd (80/20) en fonction du taux de cisaillement

Park et al. [27] ont étudié la viscosité d'un mélange PET/PEhd (80/20) en mode dynamique et l'ont comparée à celle d'un PET pur. Celui-ci présente une faible viscosité et une faible sensibilité au cisaillement, ce qui permet de conclure à un comportement newtonien. La viscosité du mélange non-compatible se révèle plus forte pour les mêmes fréquences et le mélange est plus sensible au cisaillement (Figure 23a).

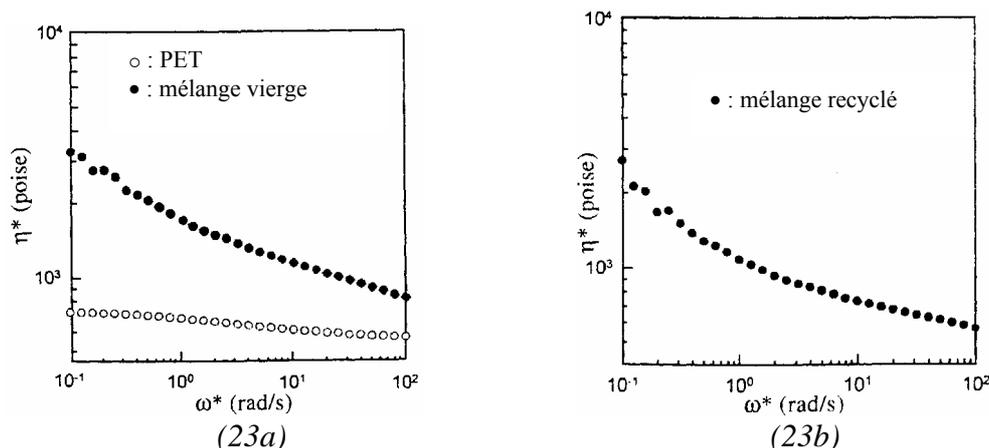


Figure 23 : Viscosité complexe d'un mélange PET/PEhd (80/20) vierges en fonction de la fréquence 280°C (23a)
Viscosité complexe d'un mélange PET/PEhd (80/20) recyclés en fonction de la fréquence à 280°C (23b)

Ces résultats confirment que l'ajout de PEhd dans du PET à l'état fondu provoque une augmentation de la viscosité à faible taux de cisaillement ainsi qu'une plus forte sensibilité à la vitesse de déformation. Dans le cas d'un mélange de matériaux recyclés de mêmes concentrations, nous nous apercevons que la viscosité complexe n'a pas trop été influencée par la nature du matériau. L'extrusion d'un tel mélange recyclé devrait être comparable à celle d'un mélange vierge (Figure 23b).

c) Viscosité de mélanges de composition majoritaire en PEhd

Lorsque le PEhd est la phase majoritaire, le mélange présente une viscosité inférieure à celle du PEhd pur. Son comportement rhéologique suit celui du PEhd, ces mélanges étant sensibles au cisaillement. La viscosité diminue ainsi fortement avec la fréquence de cisaillement [28]. L'ajout de PET réduit donc la viscosité du mélange et amène des valeurs inférieures à celles prévues par la loi d'additivité.

d) Fluidité à chaud

Un autre paramètre caractérisant la viscosité est l'indice de fluidité à chaud (MFI). celui des mélanges de PET/PEhd évolue en fonction de la proportion de PET présente dans le mélange [29]. Il augmente régulièrement pour des proportions grandissantes de PET puis chute brutalement lorsque la composition du mélange atteint 75%, ce qui est dû vraisemblablement à l'inversion des phases dans le mélange (Figure 24).

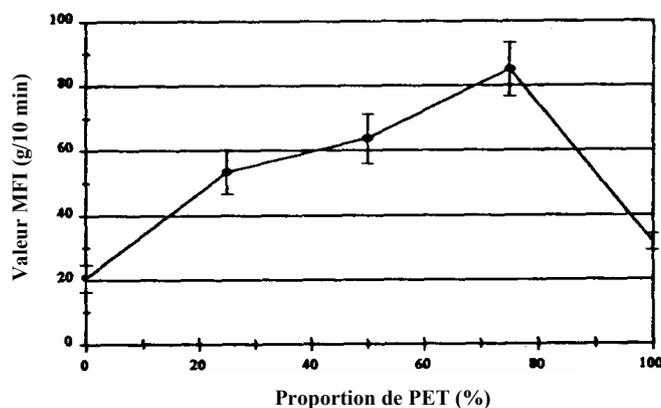


Figure 24 : Evolution de l'indice de fluidité à chaud d'un mélange PET/PEhd en fonction de la proportion de PET.

L'ajout de PET va diminuer la viscosité du mélange, ce qui va entraîner un flux de matière plus important et donc un MFI plus important.

Enfin, Carter [30] a montré qu'il existait une corrélation forte entre la fluidité à chaud des mélanges PET/PEhd et leurs passés thermomécaniques. Il montre, par exemple, l'influence du nombre d'extrusions subies par les mélanges à $T=270^{\circ}\text{C}$ sur leur fluidité à chaud, la diminution de celle-ci étant plus importante pour des mélanges à forte proportion de PEhd.

e) Conclusion

L'ajout de PEhd dans une matrice de PET provoque l'augmentation de la viscosité. Mais, dans le cas d'un mélange à forte concentration de PET ($>80\%$), celui-ci ne possède plus une tenue suffisante pour pouvoir être extrudé correctement (chute de la viscosité). Inversement, des mélanges à forte concentration en PEhd ($>80\%$) ne présentent aucun problème lors de leur mise en œuvre. Enfin, il semblerait que pour travailler sur la mise en forme des mélanges de PEhd/PET, la meilleure plage de température soit $260-280^{\circ}\text{C}$.

III.3.4. Etude rhéologique des polymères parents

Afin de comprendre le comportement rhéologique des mélanges PET/PEhd, il nous faut en premier lieu caractériser celui des constituants et avons donc étudié la rhéologie du PET et du PEhd. De plus, un des objectifs de la thèse est de travailler sur des mélanges PET/PEhd de composition majoritaire en PET ($\geq 70\%$) à des températures d'extrusion comprises entre 270 et 290°C . Ces températures ne sont pas les températures habituelles auxquelles le PEhd est soumis lors de sa mise en forme. Aussi, il nous a paru nécessaire d'étudier son comportement à ces températures extrêmes. Enfin, dans la présentation des résultats, nous nous sommes concentrés sur les courbes maîtresses.

a) Etude expérimentale du PEhd recyclé

Nous avons commencé par étudier le comportement du PEhd recyclé à des températures comprises entre 150 et 210°C (Figure 25).

- températures : $150, 170, 190$ et 210°C
domaine des fréquences balayées : de 10^{-2} à 10^3 Hz

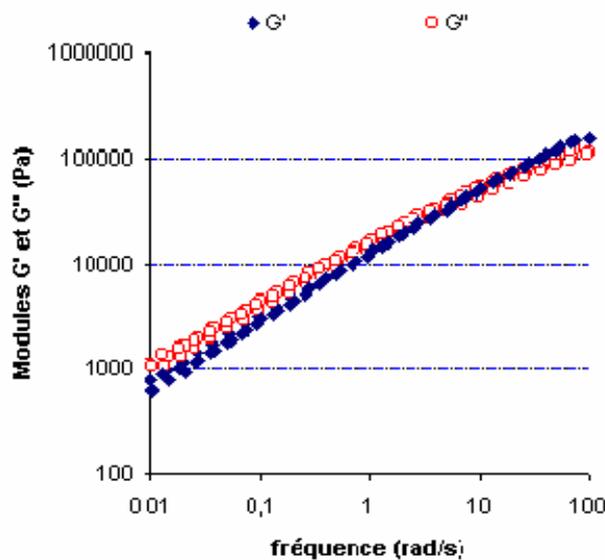


Figure 25 : Modules élastique et visqueux du PEhd dans le domaine $10^{-2}-10^2$ Hz
Courbe maîtresse $T_{ref}=150^{\circ}\text{C}$

Dans le domaine de pulsations (10^{-2} - 10^2 rad/s) à la température de référence de 150°C , l'énergie dissipée est supérieure à l'énergie stockée ($G'' > G'$). Le caractère visqueux y est prépondérant. Lorsque la température augmente, le point de croisement entre les deux courbes évolue vers des pulsations supérieures à celles observées à 150°C .

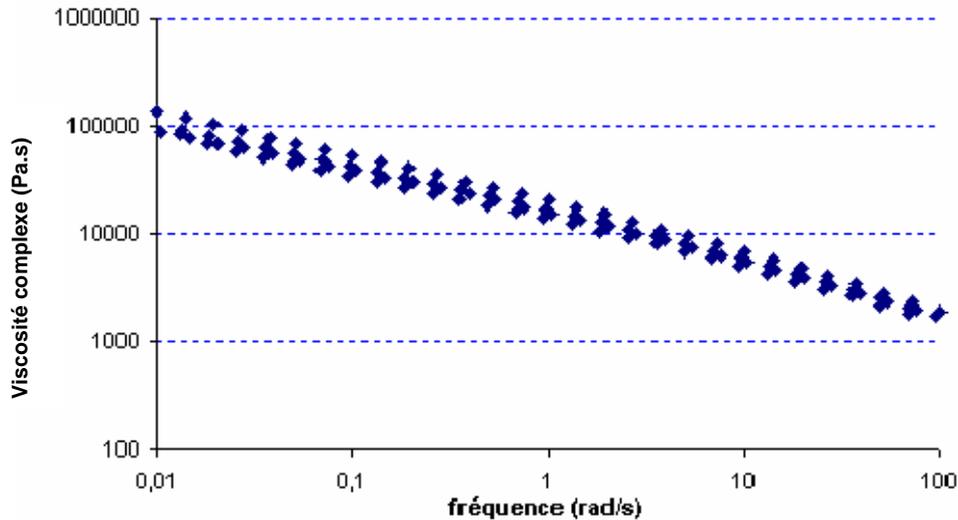


Figure 26 : Evolution de la viscosité complexe du PEhd recyclé en fonction de la fréquence
Courbe maîtresse $T_{\text{réf}}=150^{\circ}\text{C}$

Comme nous le montre la figure 26, la viscosité du PEhd diminue avec la pulsation, ce qui correspond à un comportement pseudo-plastique. Nous n'observons pas de plateau newtonien. Des essais ont alors été réalisés afin d'étudier l'évolution des propriétés rhéologiques du PEhd au cours du temps pour différentes températures de sollicitation se rapprochant des températures de mise en œuvre de nos mélanges (Figure 27).

- températures : 195, 215, 230, 255, 275 et 290°C
fréquences appliquée : 10 Hz

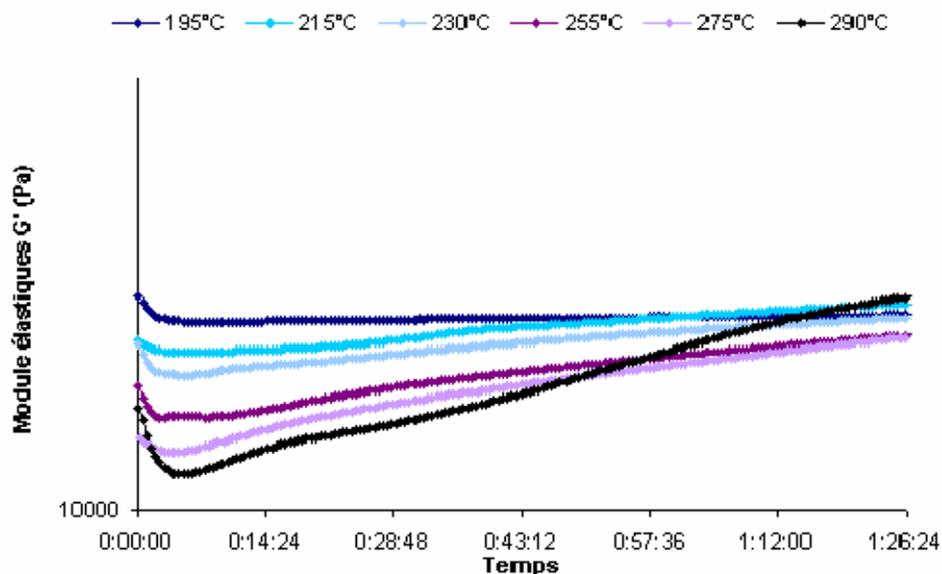


Figure 27 : Evolution du module élastique G' du PEhd en fonction du temps pour différentes températures

A partir de 215°C , nous n'observons plus de stabilité thermique. Les valeurs du module élastique augmentent au cours du temps.

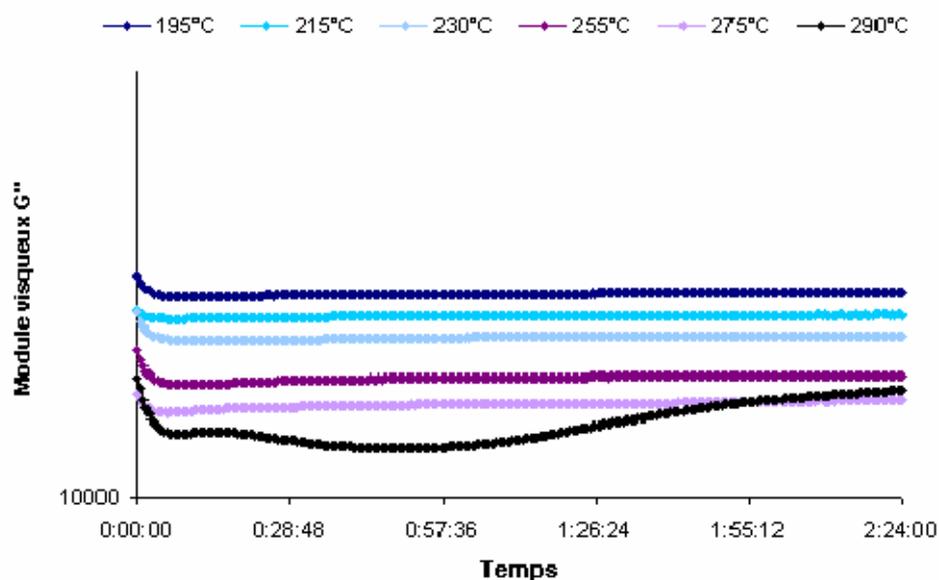


Figure 28 : Evolution du module visqueux G'' du PEhd en fonction du temps pour différentes températures

La valeur du module visqueux au cours du temps est nettement plus stable. Néanmoins, celui-ci augmente également. La structure moléculaire du PEhd se modifie entraînant une modification du comportement rhéologique. Les travaux de Harlin et Heino [31] révèlent ainsi que la dégradation thermomécanique du PEhd lors de la mise en œuvre à haute température (250°C - 300°C) provoque une série de réactions modifiant la structure des chaînes. Ces réactions se divisent en deux catégories :

- les réactions d'addition par branchement ou réticulation,
- les réaction de scission de chaîne.

Les réactions d'addition et de scission ont lieu à des températures proches de 260°C. La réticulation commence à 180°C. A 220°C, elle est accélérée jusqu'à 240°C où les phénomènes de scission apparaissent. A 280 °C, la dégradation est dominée par les réactions de scission plus rapides que les réactions d'addition. Harlin et Heino montrent que ces réactions influencent les valeurs de la viscosité suivant la réaction qui prédomine. Les réactions de scission de chaîne provoquent la diminution de la viscosité. Les réactions d'addition greffent de longs branchements qui forme des enchevêtrements provoquant l'augmentation de la viscosité. A une température donnée, il peut donc y avoir compétition entre les deux phénomènes. L'augmentation des différents modules et de la viscosité du PEhd recyclé au cours du temps à pulsation constante traduit donc un phénomène de réticulation et d'enchevêtrements de chaînes de PEhd. La structure de notre matériau est bien modifiée.

Le PEhd ne se comporte donc pas comme un PEhd vierge d'un point de vue rhéologique. Son passé thermomécanique a transformé la structure de celui-ci rendant difficile la caractérisation précise de ses propriétés rhéologiques.

b) Etude expérimentale du PET recyclé

Nous avons étudié le comportement rhéologique du PET recyclé à trois températures pour un domaine de pulsation précis.

- températures : 265, 275, 285°C
- fréquences appliquées : de 10^{-1} à 10^2 Hz

Nous nous apercevons que les modules visqueux et élastiques sont très faibles. Dans le domaine de pulsation 0.1-10 Hz, les mesures deviennent changeantes et discontinues, particulièrement pour le module élastique. Nous sommes à la limite de sensibilité de l'appareil. Pour des valeurs de pulsation plus élevées, les courbes adoptent à un profil plus régulier. Ce comportement est observé quelle que soit la température (*Figure 29*).

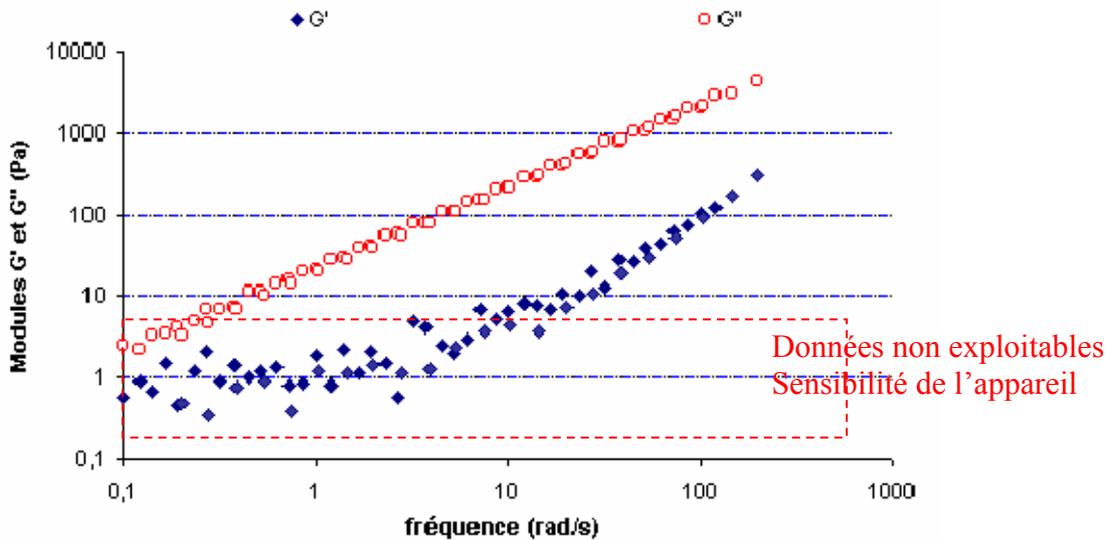


Figure 29 : Module élastique et visqueux du PET dans le domaine 10^{-2} - 10^3 Hz
 Courbe maîtresse $T_{réf}=285^{\circ}C$

L'étude de la courbe de viscosité complexe $\eta^*(\omega)$, révèle que celle-ci est indépendante de la pulsation appliquée (*Figure 30*) et donc par analogie (règle de Cox-Merx), du taux de cisaillement subi lors de la mise en œuvre. Le PET recyclé se comporte comme un fluide newtonien.

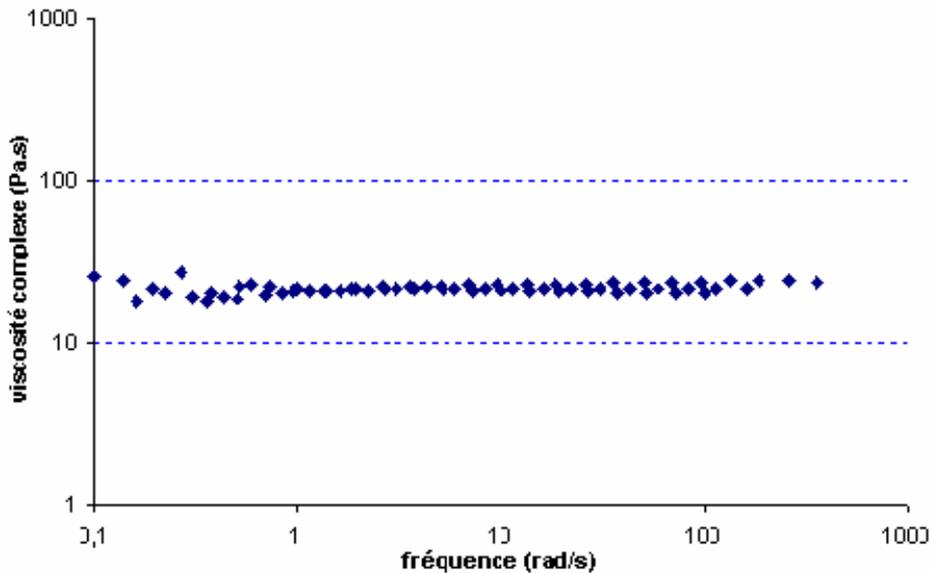


Figure 30 : Evolution de la viscosité du PET recyclé à différentes températures
 Courbe maîtresse $T_{réf}=285^{\circ}C$

Comme nous le montre la *Figure 30*, le PET recyclé possède une très faible viscosité (<100 Pa.s), quelle que soit la température à laquelle nous travaillons. Ces résultats expliquent les problèmes que tout industriel rencontre lors de l'extrusion de PET et l'incapacité à produire des profilés en PET pur (extrusion d'un produit newtonien).

III.3.5. Etude rhéologique des mélanges PET/PEhd

a) Etude rhéologique des mélanges

Afin d'établir des liens entre le comportement rhéologique des mélanges et celui du PET, nous avons fait subir aux mélanges les mêmes tests qu'au PET. Nous avons ainsi étudié les mélanges PET/PEhd 90/10, 80/20 et 70/30 aux 3 températures auxquelles nous avons soumis le PET recyclé, pour un domaine de pulsations allant de 0.1 à 100 Hz.

- température : 275°C
- fréquences appliquées : de 10^{-1} à 10^2 Hz

Ces mélanges se comportent tous les trois de la même façon, aussi dans un premier temps, nous allons commenter l'allure générale d'un seul mélange, à savoir, le 80/20.

Dans le domaine des faibles pulsations (10^{-1} rad/s), nous n'observons plus de zone d'écoulement et le produit présente un plateau. C'est le signe que le PEhd se réticule et forme un réseau, déterminant un comportement de type gel [32]. Cette réticulation a d'ailleurs une influence plus grande sur le module élastique G' . Pour des pulsations plus fortes, l'énergie dissipée devient supérieure à l'énergie stockée ($G'' > G'$) (Figure 31).

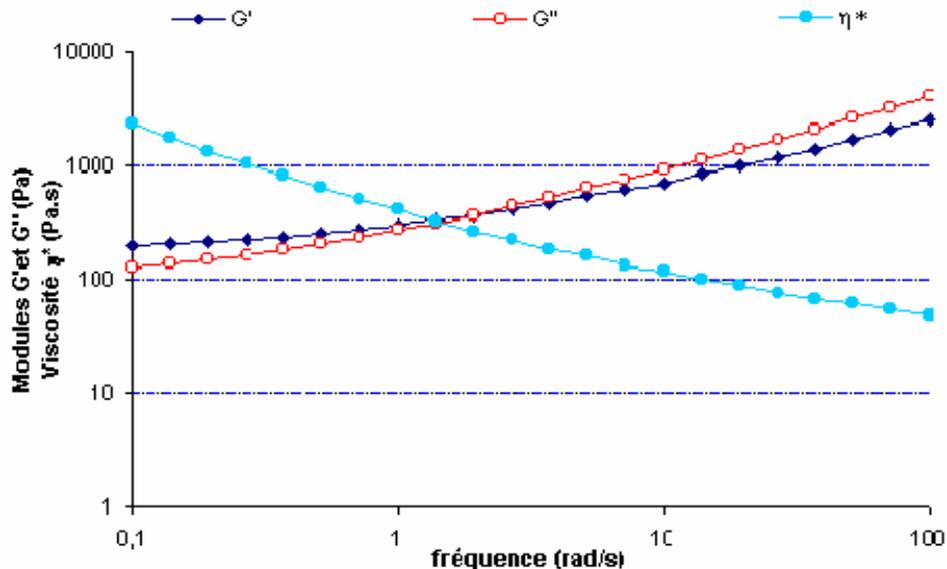


Figure 31 : Modules élastique, visqueux et viscosité complexe du mélange PET/PEhd 80/20 à 275°C en fonction de la fréquence

La viscosité complexe du mélange 80/20 décroît avec la pulsation. Nous notons bien l'influence du PEhd dans le comportement du matériau. Cette influence est aussi visible pour les deux autres mélanges comme nous le verrons plus loin.

b) Influence de la proportion de PEhd sur les propriétés rhéologiques

Nous avons étudié l'influence de la proportion de PEhd sur les propriétés rhéologiques des mélanges. Seuls les résultats des courbes obtenues à $T = 275^\circ\text{C}$ sont exposés.

- température : 275°C
- fréquences appliquées : de 10^{-1} à 10^2 Hz

Les mélanges présentent, dans le domaine de pulsations étudié, des modules élastiques et visqueux supérieurs à ceux du PET (Figures 32 & 33). Ces modules augmentent avec la proportion de PEhd dans le mélange et l'allure des courbes reste sensiblement la même. Néanmoins, ils ne dépassent jamais les valeurs trouvées pour le PEhd recyclé. Nous

constatons donc bien que les valeurs des modules élastique et visqueux sont bornées par les valeurs des matériaux pris séparément.

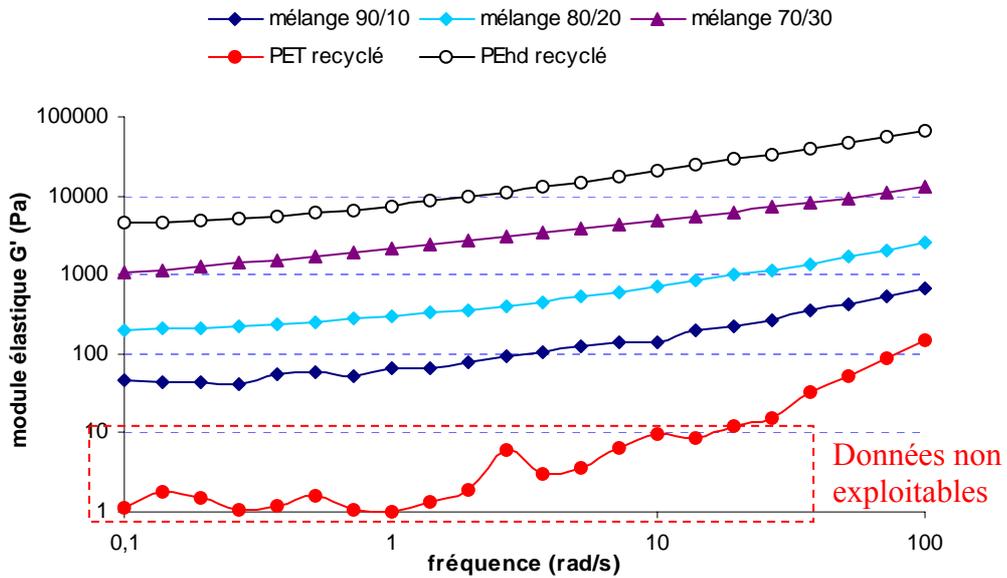


Figure 32 : Evolution du module élastique dans le domaine 10^{-1} - 10^2 rad/s pour différents mélanges à 275°C

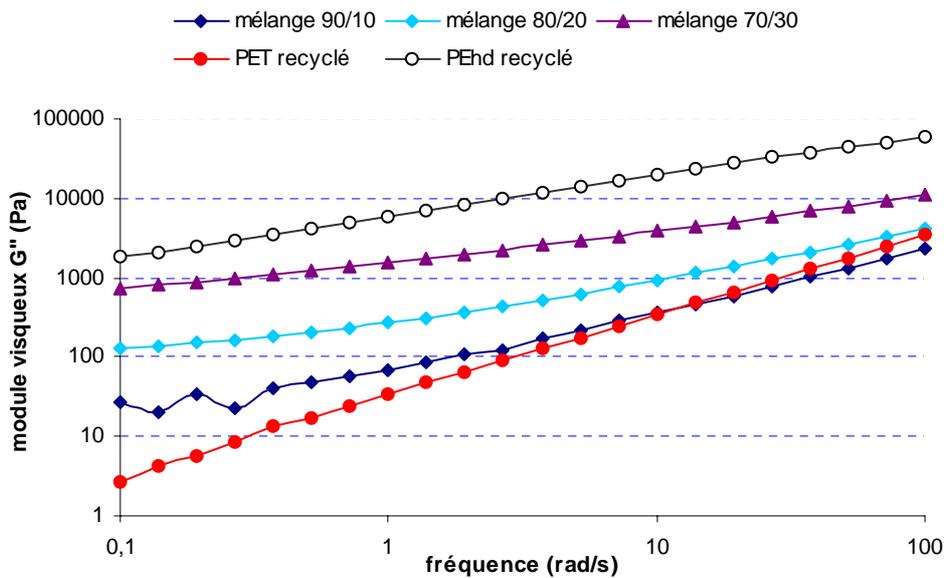


Figure 33 : Evolution du module visqueux dans le domaine 10^{-1} - 10^2 rad/s pour différents mélanges à 275°C

De même, les valeurs de la viscosité du mélange PET/PEhd (80/20) évoluent entre celles des polymères parents (Figure 34). Ces résultats confirment que l'ajout de PEhd dans une matrice de PET à l'état fondu provoque bien une augmentation de la viscosité à faible taux de cisaillement ainsi qu'une plus forte sensibilité à la vitesse de déformation. Les mêmes résultats sont observés dans le cas des deux autres mélanges. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, si nous voulons nous servir du PEhd recyclé pour augmenter la viscosité du PET, il nous faudra travailler avec des procédés de mise en œuvre ne mettant en jeu que de faibles taux de cisaillement.

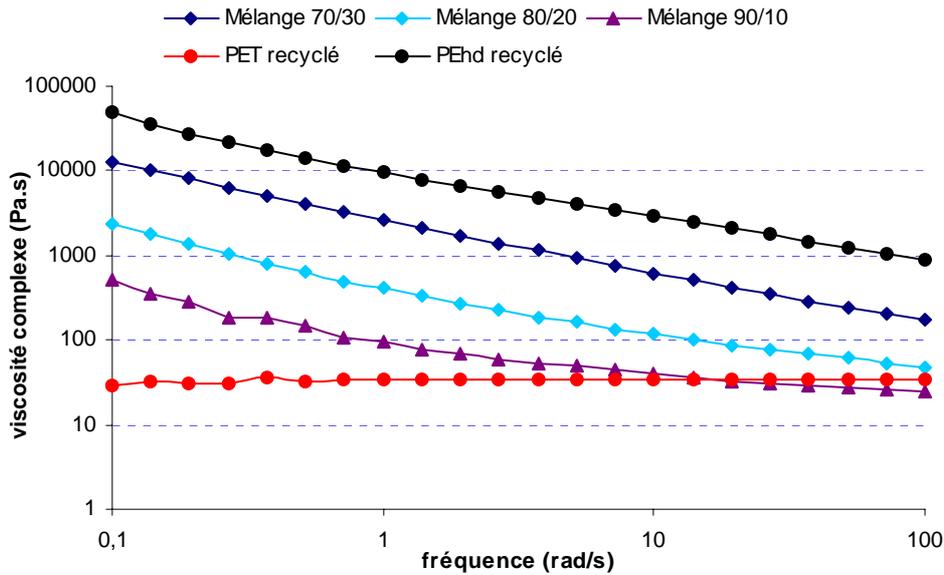


Figure 34 : Evolution de la viscosité complexe dans le domaine 10^{-1} - 10^2 rad/s pour différents mélanges à 275°C

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Park [27] qui a montré que, pour les mêmes taux de cisaillement, la viscosité d'un mélange PET/PEhd majoritaire en PET et non-compatibilisés se révèle plus forte que celle du PET. De plus, le mélange est également plus sensible au taux de cisaillement de telle façon que pour de forts taux, la viscosité de certains mélanges devient inférieure à celle du PET.

c) Influence de la température sur les propriétés rhéologiques

L'étude a également été réalisée à trois températures différentes proches du domaine de températures d'extrusion du PET. Une nouvelle fois, seuls les résultats obtenus pour un mélange PET/PEhd de composition 80/20 sont exposés.

- températures : $267, 277, 288^{\circ}\text{C}$
fréquences appliquée : de 10^{-1} à 10^2Hz

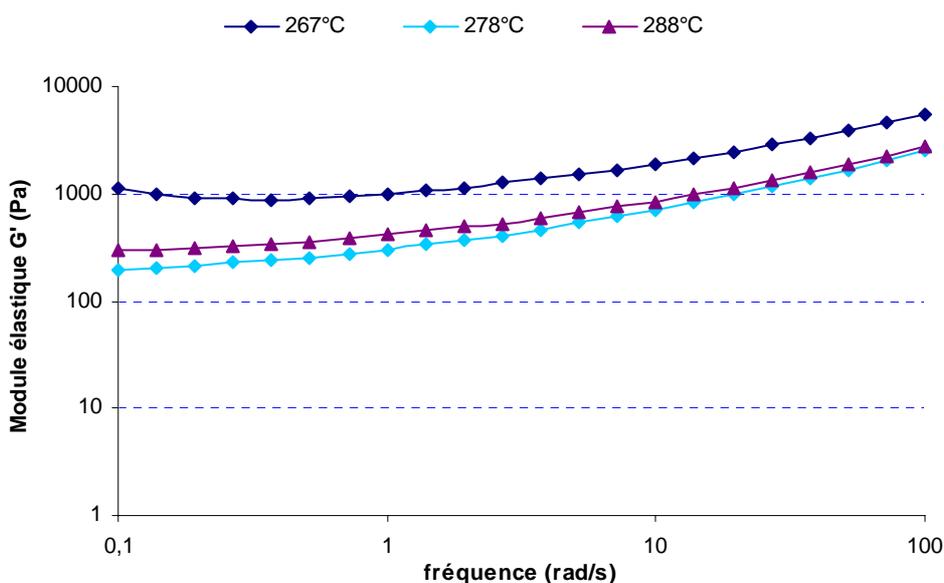


Figure 35 : Variation du module élastique G' dans le domaine 10^{-1} - 10^2 rad/s pour un mélange PET/PEhd 80/20 à différentes températures.

Précédemment, une augmentation de la température du matériau entraînait une diminution des valeurs des modules élastique et visqueux du PEhd et du PET. La superposition temps/température nous permettait de définir une courbe maîtresse représentative du comportement du matériau. Dans le cas des mélanges PET/PEhd, cette superposition temps/température n'est plus possible. Le comportement des mélanges évolue en fonction de la température et il n'est donc pas possible de définir de réelles propriétés rhéologiques (Figure 35).

Plus précisément, le comportement du PEhd évolue, celui-ci réticule, et les propriétés des mélanges PET/PEhd font de même. Les valeurs de la viscosité complexe du mélange 80/20 évolue également avec l'augmentation de la température (Figure 36).

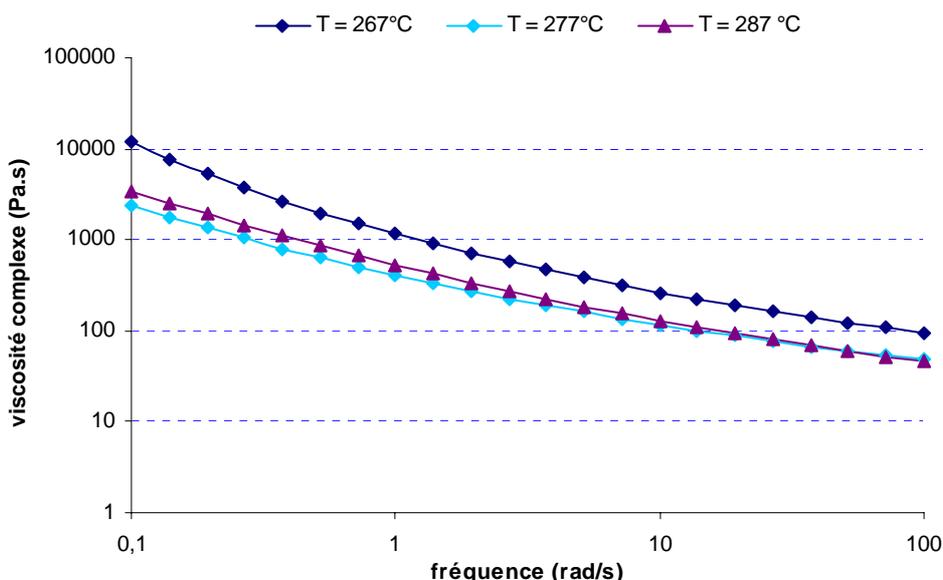


Figure 36 : Variation de la viscosité complexe dans le domaine 10^{-1} - 10^2 rad/s pour un mélange PET/PEhd 80/20 à différentes températures

d) La tenue en température des mélanges

Des essais ont également été réalisés afin d'étudier l'évolution des propriétés rhéologiques des mélanges au cours du temps pour différentes températures de sollicitation proches des températures d'extrusion du PET. Seuls les résultats obtenus à $T=275^{\circ}\text{C}$ sont exposés.

- température : 275°C
fréquence appliquée : 10 Hz

Une nouvelle fois, nous observons une évolution des valeurs des modules des mélanges en fonction du temps (Figure 37). Cette évolution nous confirme bien que le comportement des mélanges aux sollicitations évolue suivant la réticulation du PEhd. Enfin, comme nous le voyons sur la figure 38, la viscosité complexe augmente également avec le temps.

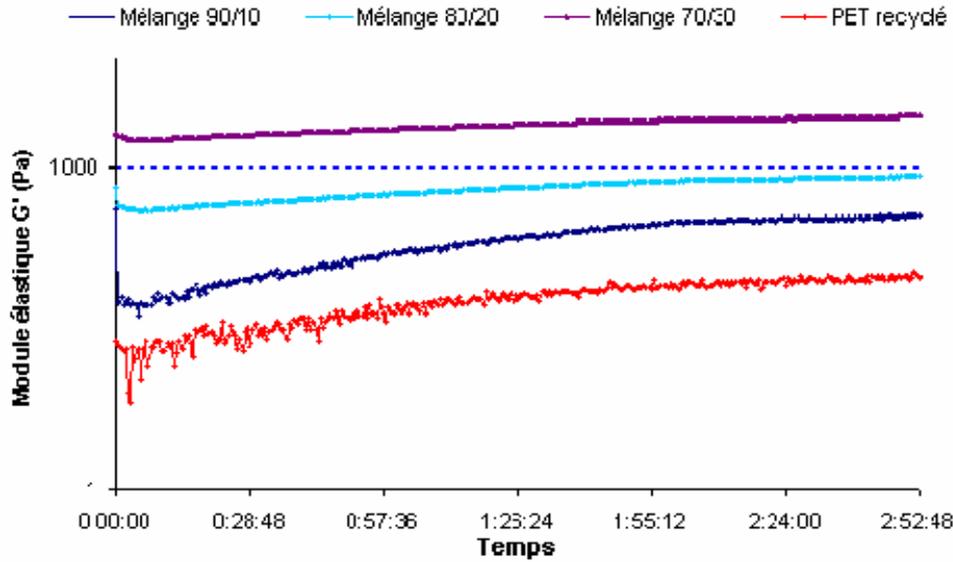


Figure 37 : Evolution du module élastique à $T = 275^{\circ}\text{C}$ en fonction du temps

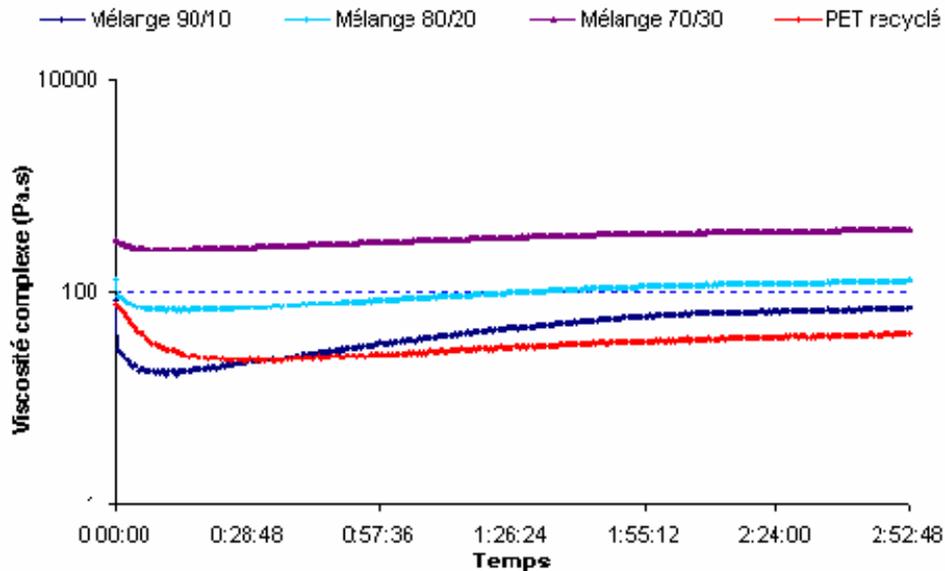


Figure 38 : Evolution de la viscosité complexe à $T = 275^{\circ}\text{C}$ en fonction du temps

e) Conclusion

L'étude de la rhéologie des mélanges nous a permis de montrer que nos mélanges étaient des matériaux évolutifs dont les propriétés rhéologiques sont difficilement identifiables et exploitables. L'ajout de PEhd dans la matrice de PET permet d'augmenter la viscosité des mélanges. Ainsi, pour certaines conditions de mise en œuvre bien précises, l'ajout de PEhd pourra faciliter l'extrusion de PET.

III.4 Conclusion

L'étude thermodynamique des polymères parents nous a révélé que les comportements du PET et du PEhd recyclés étaient pratiquement identiques à ceux observés pour les résines vierges. L'introduction de PEhd dans la matrice de PET, pour des proportions inférieures à 20% en masse, n'influence pas ou peu le comportement thermodynamique de celui-ci. Pour des proportions supérieures, nous constatons de légères différences pour les valeurs thermodynamiques du PET.

L'étude rhéologique nous a révélé que le PEhd recyclé ne se comportait pas comme un PEhd vierge à 280°C. Plus précisément, des phénomènes de réticulation, liés à la température d'utilisation, ont modifié sa structure entraînant un comportement rhéologique différent. L'ajout de PEhd dans une matrice de PET amène bien une augmentation de la viscosité des mélanges mais leur caractérisation rhéologique reste difficile et peu exploitable du fait du comportement unique du PEhd. Nous pouvons cependant penser que cette augmentation amènera une meilleure extrudabilité des mélanges.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES : CHAPITRE III

- [1] S.A. Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 97 (1987)
- [2] S.A. Jabarin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 34, 103 (1987)
- [3] R. Bianchi, P. Chiavacci, R.Vosa.,G. Guerra, *J. Appl. Polym. Sci.*, 43, 1087 (1991)
- [4] S.A. Jabarin, E.A. Lofgren, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 620 (1986)
- [5] T.L. Carté, A. Moet, *J. Appl Polym. Sci.*, 48, 611 (1993)
- [6] V.M. Nadkarni, V.L. Shingankuli, J.P. Jog, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 339 (1992)
- [7] G. Groeninckx, H. Reynaers, H. Berghmans, G. Smets, *J. Polym. Sci.*, 18, 1311 (1980)
- [8] A.J. Muller, J.L. Feijoo, M.E. Alvarez, A.C. Febles, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 796 (1987)
- [9] R.S. Stein, *Emerging Technologies in Plastics Recycling*, G.D. Andrews and P.M. Subramaniam, (Eds.) ACS Symposium series, 39 (1992)
- [10] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, (1953)
- [11] J. Hildebrand, R. Scott, *Solubility of Non-Electrolytes*, 3^{ième} Edition, Dover, New York
- [12] L.A. Utracki, M.R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 96 (1982)
- [13] L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 602 (1983)
- [14] C. D. Han, *Multiphase Flow in Polymer Processing*, Academic Press, New York (1981)
- [15] L.A. Utracki, '*Polymer Alloys and Blends*', Hanser, Munich (1989)
- [16] T.I. Ablazova, M.B Tsebrenko, A.B.V. Yudin, G.V. Vinogradov et B.V. Yarlykov, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19,1781 (1975)
- [17] G.I. Taylor, *Proc. Roy. Soc.*, A138, 41 (1982)
- [18] S.J. Oldroyd, *Proc. Roy. Soc.*, A218, 122 (1953)
- [19] S.J. Choi et W.R. Schowalter, *Phys. Fluids.*, 18, 420 (1975)
- [20] J.F. Palieme, *Rheol. Acta.*, 29, 204 (1991)
- [21] R.F. Heitmiller, R.Z. Naar, et H.H. Zabusky, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8, 873 (1964)
- [22] H.L. Doppert abd W.S. Overdiep, '*Multicomponent Polymer Systems*', *Adv. Chem. Ser.* 99, ACS, Washington, D.C. (1971)

- [23] C.C. Lin, *Polym. J.*, 11, 185 (1979)
- [24] L.A. Utracki, *J. Rheol.*, 35, 1615 (1991)
- [25] S.S. Dagli, K. M. Kamdar, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 1709 (1994)
- [26] W.G. Ma, F.P. La Mantia, *Polymer Recycling*, 1, 69 (1995)
- [27] H.D. Park, K.O. Park, W.J. Cho, C.S. Ha, *Polymer Recycling*, 2, 283 (1996)
- [28] G. Kumaravel, S.A. Jabarin, *Adv. Polym. Tech.*, 15, 191 (1996)
- [29] L. Yao, C. Beatty, *ANTEC'97*, 2577 (1997)
- [30] S.T. Carter, *ANTEC 95'*, 3743 (1995)
- [31] A. Harlin, E. Heino, *J. Polymer Sci. Part B*, 33, 479 (1995)
- [32] F. Berzin, B. Vergnes, L. Delamare, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 1243 (2001)

CHAPITRE IV
APPLICATION AU PROCEDE DE MISE EN OEUVRE

CHAPITRE IV : APPLICATION AU PROCÉDE DE MISE EN ŒUVRE

Nous connaissons désormais le comportement rhéologique du PET et de ses mélanges avec le PEhd. La première partie de ce chapitre rassemble les résultats de l'étude réalisée sur le procédé de mise en œuvre SCAMIA que nous avons utilisé. Nous analysons les matériaux obtenus de façon sommaire, une étude plus fine de leur cristallinité étant présentée au chapitre V. Dans la seconde partie, la modélisation du procédé a été entreprise et nous en présentons les principaux résultats.

IV.1 Introduction

Les travaux de Henault [1] réalisés sur des mélanges PE/PP recyclés modèles non-compatibilisés ont montré que l'orientation correcte de la matière (à savoir des différentes phases de polymères) dans un sens précis provoquait une nette amélioration des propriétés mécaniques de ce mélange. Ses résultats se fondent sur une étude structurale et sur la caractérisation mécanique de joncs de mélanges PE/PP non-compatibilisés extrudés au moyen d'un nouveau procédé, le procédé de filière froide SCAMIA.

Comme nous le montrent les *figures 1 & 2*, une bonne répartition de la phase dispersée lors de l'étape de mise en œuvre (au moyen de la filière froide) amène une amélioration des propriétés mécaniques du mélange.

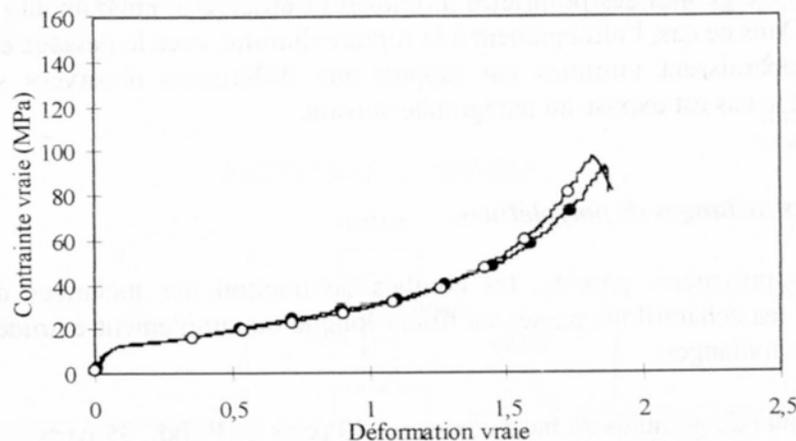


Figure 1 : Courbe de traction du PEbd (•) extrusion directe, (○) passage dans la filière

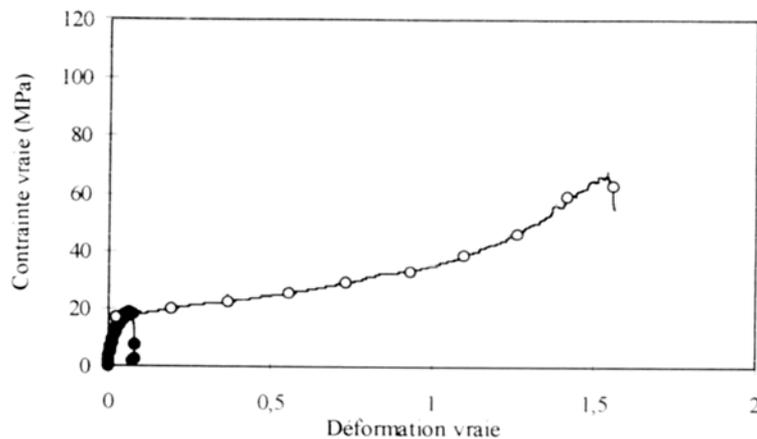


Figure 2 : Courbe de traction d'un mélange de PEbd/PEhd/PP (40/35/25) (•) extrusion directe, (○) passage dans la filière

Nos travaux reprennent l'approche de Henault et le procédé de mise en œuvre utilisé pour l'extrusion de nos mélanges PET/PEhd non-compatibilisés sera exclusivement le procédé SCAMIA.

IV.2 Présentation du procédé SCAMIA

Le procédé SCAMIA est un procédé qui a été conçu pour la mise en forme des polyoléfines. Ce procédé permet également de recouvrir d'une couche d'Ethylène Acétate de Vinyle (EVA) le mélange extrudé afin de l'embellir mais surtout d'assurer la lubrification dans le procédé. Pour cela, il repose sur la coextrusion concentrique des deux matériaux. Ainsi, une première extrudeuse, l'extrudeuse principale, assure le convoyage, la fusion et le mélange des deux matériaux tandis qu'une seconde extrudeuse traite l'EVA. Cette seconde extrudeuse est connectée perpendiculairement à la première par l'intermédiaire d'un bloc de répartition, permettant la distribution de l'EVA de manière uniforme autour du mélange fondu. Les deux matières pénètrent ensuite dans la filière froide destinée à refroidir le mélange et à le mettre en forme (*Figure 3*).

IV.2.1. Description du procédé

La ligne d'extrusion se compose donc de quatre éléments, l'extrudeuse principale, l'extrudeuse secondaire, le bloc de répartition et la filière froide.

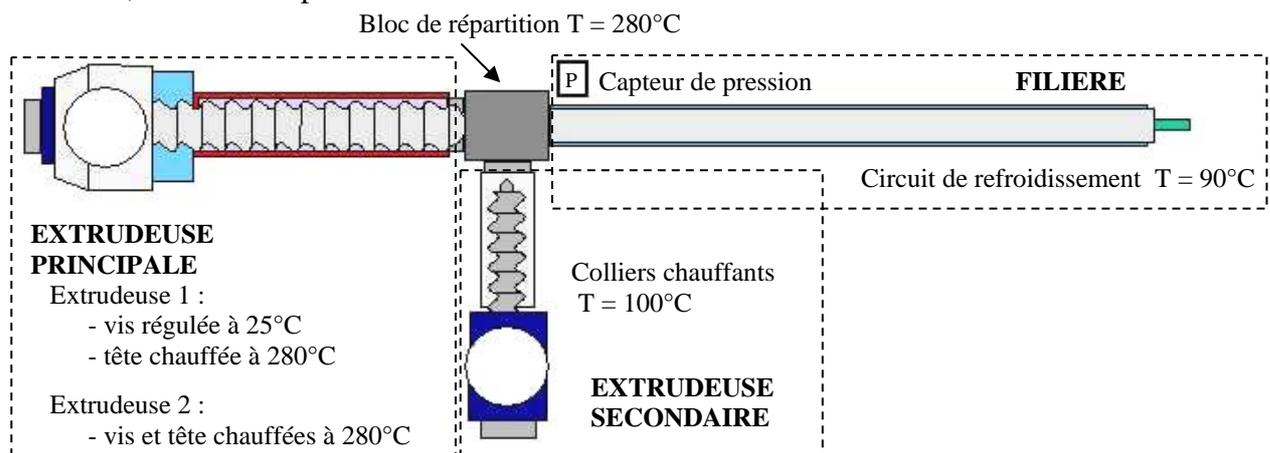


Figure 3 : Schéma de la machine SCAMIA

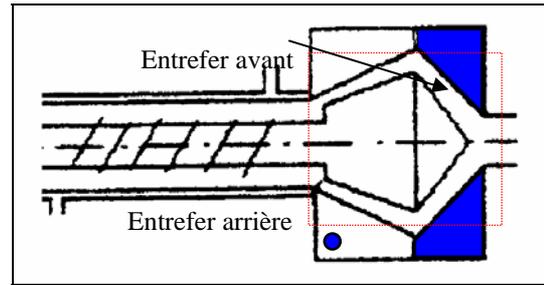
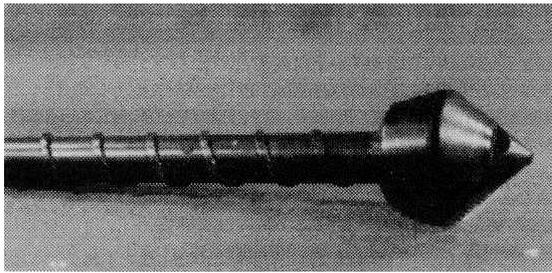
a) l'extrudeuse principale

Deux extrudeuses ont été utilisées :

- Une extrudeuse monovis ($d = 26.5$ mm et $L = 750$ mm) dont la vis présente la particularité d'avoir une tête biconique en forme de torpille (*Figure 4*). Seule cette tête est chauffée, le reste de la vis est régulé à température ambiante par une eau à 20-25°C circulant dans le fourreau. Seule la tête sert donc à la fusion des matériaux,
- Une seconde extrudeuse monovis ($d = 30$ mm et $L = 630$ mm) que nous qualifierons de 'convoyeuse', constituée d'une vis classique sans tête biconique. Cette extrudeuse est chauffée au moyen de 5 colliers chauffants.

b) la vis à tête biconique

Comme nous le montre la *figure 4*, la vis équipant la première extrudeuse principale a une tête en forme de torpille dite "biconique". Cette tête est insérée dans un fourreau chauffé par un collier chauffant à 280°C dont la partie avant se visse et se dévisse.



☐ : Zones de cisaillement avant et arrière

● : Capteur de pression.

Figure 4 : Tête biconique en forme de torpille de la vis de l'extrudeuse SCAMIA
Zones de cisaillement dans le fourreau

La position de la vis pouvant également être ajustée, les entrefers avant et arrière peuvent être réglés. La vis assure par un fort taux de cisaillement, la fusion et le mélange des polymères. Le constructeur de la machine, la société SCAMIA, conseille les réglages suivants :

Type de matériau	Arrière torpille	Avant torpille
Standard	4 mm	4 mm
Matière fortement visqueuse	5 mm	3 mm
Matière faiblement visqueuse	3 mm	5 mm

Tableau 1 : Configurations d'entrefers recommandées par le constructeur

c) Le bloc de répartition

Le bloc de répartition va permettre une distribution homogène de l'EVA autour de la matière fondue apportée par l'extrudeuse principale.

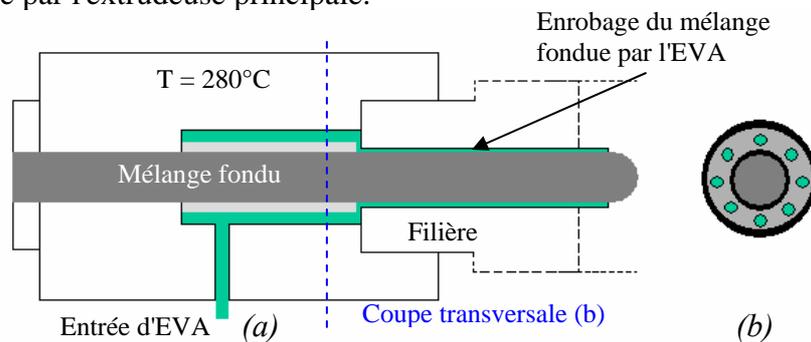


Figure 5 : Coupe longitudinale(a) et transversale (b) du bloc de répartition

L'EVA arrive sur le côté du bloc de répartition puis se répartit autour d'une pièce métallique cylindrique qui va permettre une distribution homogène de celui-ci autour du mélange fondu. La matière enrobée passe alors dans la filière.

d) La filière froide d'extrusion

Il existe deux types de filière, une filière courte ($d = 12 \text{ mm}$ et $L = 25 \text{ cm}$) et une filière longue ($d = 12 \text{ mm}$ et $L = 100 \text{ cm}$). Ces filières présentent la particularité d'être réglées à des températures comprises entre 70°C et 90°C par de l'eau circulant dans une double enveloppe. Le mélange de polymères est donc refroidi à l'intérieur de la filière et ressort solide. La couche d'EVA permet le passage du mélange solide en jouant le rôle de lubrifiant. Il se trouve en effet à l'état fluide aux températures de refroidissement de la filière. L'EVA remplit donc deux rôles, celui de lubrifiant et celui de revêtement.

Le passage dans la filière froide va modifier les morphologies des mélanges en jouant sur la distribution de la phase dispersée dans la matrice et sur la cristallisation des constituants. Son

influence va donc permettre de modifier les propriétés mécaniques des mélanges (par comparaison à des mélanges mis en forme par un procédé classique).

IV.2.2. Problèmes liés à la configuration du procédé

a) le doseur d'alimentation

Le doseur d'alimentation se présente sous la forme d'un bloc indépendant du procédé de mise en œuvre. Le contrôle du débit d'alimentation s'effectue manuellement par un boîtier de commande isolé. Ce dispositif est vétuste et il a été nécessaire de vérifier les débits réels du doseur. Au cours de nos manipulations, nous avons travaillé avec deux types de matières premières, les granulés de PEhd provenant du lot 8VND424 et les flakes de PET se présentant sous la forme de paillettes de toutes les formes.

L'étude de la distribution du PEhd à travers les différents débits du doseur a donné les résultats suivants :

Position machine	Matière utilisée	Temps (min)	Masse pesée (g)	Débit vrai (kg/h)
1	PEhd	60	763.2	0.763
1	PEhd	75	943.8	0.755
1	PEhd	90	1156	0.77
1.5	PEhd	42	983	1.404
1.5	PEhd	60	1406	1.406
2	PEhd	32	1081.9	2.028
2	PEhd	60	2043.5	2.043

Tableau 2 : Tableau des débits vrais concernant le PEhd

L'alimentation de la trémie en granulés de PEhd s'est déroulée sans problème. Inversement, l'alimentation de la trémie en flakes de PET s'est révélée particulièrement difficile à maîtriser. La forme des flakes, irrégulière, ne permet pas de remplir la trémie du doseur. En effet, à la convergence de celle-ci, se créent des effets de voûte entraînant un bourrage de flakes et donc un arrêt de l'alimentation de la matière. Pour empêcher ce bourrage, il est nécessaire d'alimenter le doseur régulièrement avec de faibles quantités de matière. Nous pouvons cependant noter qu'en raison de la densité des flakes, ces débits se révèlent plus faibles que ceux trouvés pour les granulés de PEhd (Figure 6).

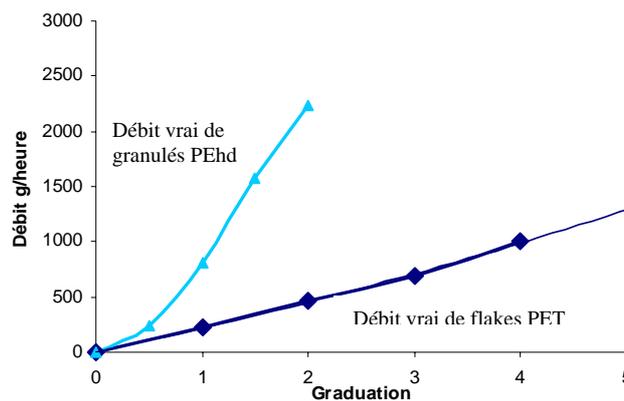


Figure 6 : Comparaison des débits d'alimentation du doseur

Nous remarquons enfin que par ce moyen, la distribution de matière est homogène que ce soit pour les flakes ou pour les mélanges flakes de PET + granulés de PEhd.

IV.3 Expériences menées sur le procédé de mise en œuvre SCAMIA : extrudeuse à tête de torpille

IV.3.1. Description des paramètres d'extrusion

Les paramètres d'extrusion sur lesquels nous avons travaillé lors des différentes campagnes de manipulations effectuées au cours de la thèse ont été les suivants :

- le débit d'alimentation du doseur,
- la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse-matière, extrudeuse principale,
- la largeur de l'entrefer avant et de l'entrefer arrière,
- la température du fourreau de la tête-torpille,
- la longueur de la filière,
- la température de refroidissement de la filière.

Deux configurations de positions vis - fourreau ont été essayées afin d'étudier l'influence des zones de plastification sur l'extrusion de la matière.

1^{ère} configuration :

Entrefer avant : 4 mm

Entrefer arrière : 4 mm

Longueur de la filière utilisée : 1m

2^{ème} configuration :

Entrefer avant : 2 mm

Entrefer arrière : 2.5 mm

Longueur de la filière utilisée : 1m

Les résultats obtenus avec la machine réglée suivant la première configuration sont peu concluants. Aussi, nous nous intéresserons directement aux résultats obtenus selon la deuxième configuration.

IV.3.2. Essais sur des granulés de PEhd

Les premiers essais ont été réalisés sur le PEhd dans la configuration 2 décrite ci-dessus afin de nous assurer du bon fonctionnement de la machine.

a) Paramètres d'extrusion

Température du collier extrudeuse-matière : 200°C

Température du bloc de répartition : 200°C

Température de l'extrudeuse d'EVA : 100°C

Température de la filière froide : 70°C

b) Tableau de marche

Le tableau de marche est le suivant :

Vitesse de rotation de vis (tr/min) Extrudeuse		Débit alimentation PEhd (kg/h)	Débit alimentation EVA (kg/h)	Pression (bar) Sécurité : 250 bars
Matière	EVA			
13	13	1.57	0.049	150

Tableau 3 : Tableau de marche - Application au PEhd pur

Dans ces conditions, la pression est stable au cours du procédé de mise en œuvre.

c) Description des joncs obtenus

Les joncs de PEhd obtenus se présentent sous la forme de joncs cylindriques de couleur grise d'aspect homogène. La couche d'EVA est régulière et uniforme.

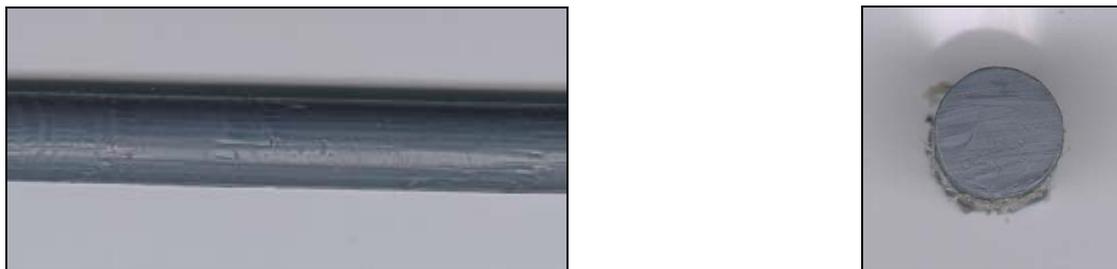


Figure 7 : Aspect d'un jonc de PEhd pur – Coupe transversale

Lorsque le débit d'EVA diminue, nous constatons une diminution de la couche enrobant le jonc. La lubrification tend à disparaître et nous observons alors une augmentation de la pression. De même, lorsque le débit de matière devient trop important, la pression devient trop forte pour permettre à l'EVA de constituer une couche homogène autour du jonc.

IV.3.3. Essais sur des flakes de PET

Ensuite, avant de travailler sur les mélanges PET/PEhd, nous avons voulu savoir si le procédé SCAMIA pouvait nous permettre de mettre en œuvre des joncs de PET (100%).

a) Paramètres d'extrusion (configuration 2)

Température du collier extrudeuse-matière : 280°C

Température du bloc de répartition : 280°C

Température de l'extrudeuse d'EVA : 100°C

Température de la filière froide : 90°C

Dans le but de minimiser le nombre d'étapes entre la revalorisation mécanique de la matière PET et sa mise en œuvre, nous avons décidé de travailler avec le PET revalorisé sous forme de flakes, se présentant sous la forme de morceaux de PET de taille réduite (<1 cm²) de couleur bleue, blanche ou verte. Cette matière est séchée 3 heures à 120°C puis 4 heures à 140°C dans une trémie chauffante équipée d'un dessiccateur.

b) Tableau de marche

Nous avons réalisé la mise en œuvre du PET en optimisant les différents paramètres comme le débit d'alimentation du doseur ou bien la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse-matière. Le tableau de marche est :

Vitesse de rotation de vis (tr/min) Extrudeuse		Débit alimentation PET (kg/h)	Débit alimentation EVA (kg/h)	Pression (bar) Sécurité : 250 bars
Matière	EVA			
9 à 35	13	0.25 à 0.4	0.049	100 - 180
35 à 80	13	0.4 à 0.85	0.049	180 - 250

Tableau 4 : Tableau de marche - Application au PET 100%

c) Description des joncs obtenus

A faible débit d'alimentation, (<0.85 kg/h), les joncs se présentent sous la forme de joncs hétérogènes, de couleur et d'aspect plus ou moins régulier. Une coupe transversale (*Figure 8*) du jonc nous révèle une structure morcelée et totalement irrégulière. Nous sommes donc en présence d'un problème concernant le remplissage de la filière froide.

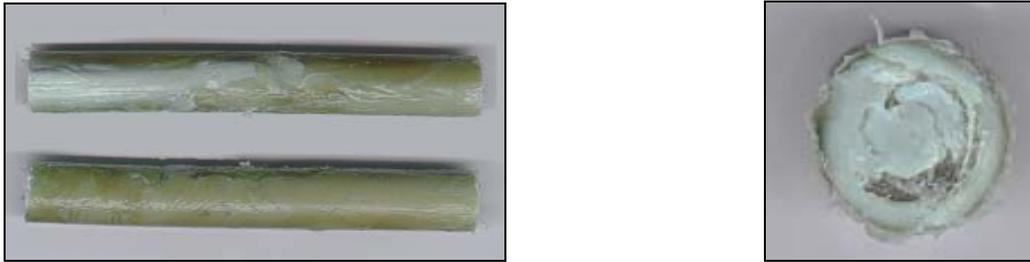


Figure 8 : Aspect d'un jonc de PET – Coupe transversale

Deux structures du matériau peuvent être néanmoins identifiées :

- une structure à cœur, de couleur vert clair, plus ou moins compacte,
- une structure observée uniquement à la surface, de couleur vert foncé, enrobant la première structure comme une gaine.

A fort débit d'alimentation, (≥ 0.85 kg/h), les conditions de sécurité de la machine sont rapidement atteintes et l'extrusion en continu n'est plus possible. Néanmoins, les joncs se présentent sous une forme plus homogène. Nous retrouvons les deux structures observées plus tôt, à cœur et à la surface (*Figure 9*).

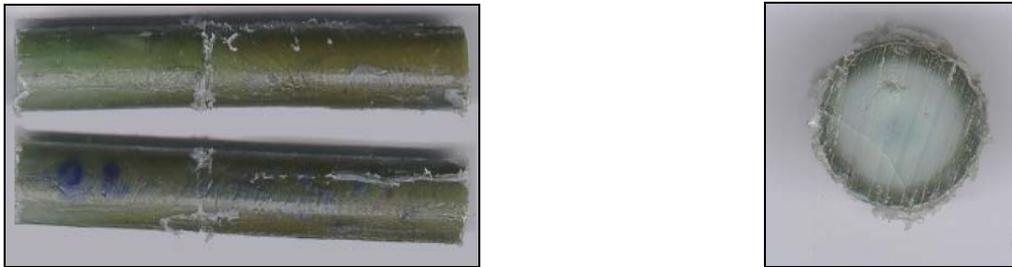


Figure 9 : Aspect d'un jonc de PET – Coupe transversale

d) Discussion

Les deux structures observées caractérisent le même matériau. Celui-ci n'a pas subi le même traitement thermomécanique suivant la position de la matière dans la filière, en contact avec celle-ci ou à cœur. Ainsi, la structure observée à la surface peut s'identifier à de la matière refroidie brusquement, possédant donc, dans le cas de notre PET, un caractère 'plus amorphe'. A l'opposé, le PET à cœur a subi un traitement plus doux, un refroidissement plus lent, et a donc un caractère semi-cristallin. Nous confirmerons ces hypothèses lors du chapitre V. L'hétérogénéité de surface observée (*Figure 8*) pour de moyennes pressions est directement liée à deux types de phénomènes:

- des phénomènes perturbant le refroidissement de la matière. En effet, un refroidissement hétérogène le long de la filière froide provoquerait un gradient de température irrégulier le long du jonc et donc favoriserait la formation d'une structure par rapport à l'autre,
- des phénomènes perturbant l'écoulement régulier de matière comme un débit de matière insuffisant. La matière a le temps de cristalliser partiellement le long de certaines zones de la filière (zones délimitées par une impureté jouant le rôle d'agent nucléant par exemple).

e) Etudes des phénomènes perturbateurs

Lors des expériences, une fuite de matière à l'avant du fourreau a été observée (*Figure 10*). En effet, l'entrefer avant se réglant par un pas de vis, le PET, très fluide, s'échappe et poussé par les pressions mises en jeu, s'écoule en dehors du fourreau.

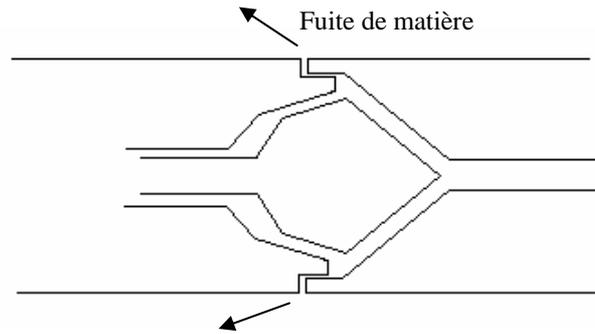


Figure 10 : Fuite de matière observée lors de l'extrusion

Ce phénomène provoque des sauts de pressions perturbant ainsi l'alimentation du bloc de répartition et de la filière. Une arrivée irrégulière de matière amène un refroidissement irrégulier de celle-ci dans la filière froide. Enfin, plusieurs phénomènes parasites provoqués par cette fuite de matière ont été observés. Ainsi, un effet de rotation de la matière le long de la filière froide, révélé par l'introduction d'un colorant lors de l'extrusion, a été constaté (Figure 11).

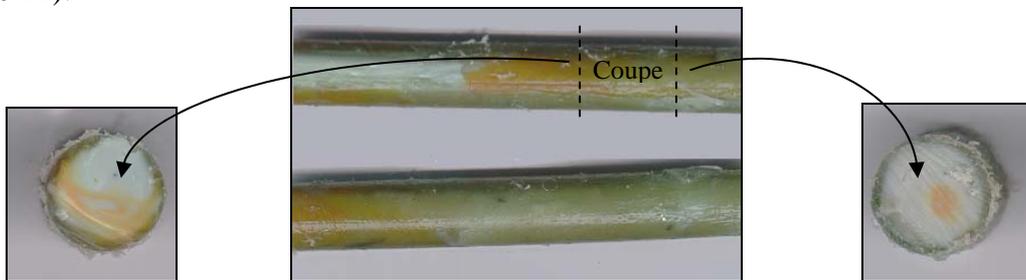


Figure 11 : Répartition du colorant le long du jonc

Ce mouvement circulaire induit par un effort de cisaillement au niveau de la tête-torpille provoque des mouvements de matière à l'intérieur de la filière et donc au cours du refroidissement. Dans le cas de l'extrusion de mélanges, ce mouvement pourrait amener une mauvaise distribution de la phase dispersée dans la matrice, ce qui serait catastrophique.

f) Influence de la température du fourreau et du bloc de répartition

Des essais ont été menés à des températures de fourreau et de bloc de répartition de 270°C, 280°C et 290°C. A 270°C, les joncs révèlent des flakes non-fondus. Le temps de passage de la matière dans l'extrudeuse et en particulier en tête de torpille n'est plus suffisamment long pour pouvoir obtenir une matière fondue homogène. La diminution de la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse SCAMIA ne nous permet pas de retrouver les conditions optimales observées dans le cas d'une température de 280°C. Pour des températures de fourreau de 290°C, nous n'observons pas de changements significatifs dans la morphologie des joncs extrudés. Nous noterons simplement que la fuite de PET observée par le pas de vis semble plus importante, ce qui paraît logique puisqu'une augmentation de la température provoque une diminution de la viscosité du PET.

IV.3.4. Essais sur les mélanges PET/PEhd

Le mélange étudié dans cette partie a pour composition 90 % PET, 10 % PEhd.

a) Paramètres d'extrusion (configuration 2)

Température du collier extrudeuse-matière : 280°C

Température du bloc de répartition : 280°C

Température de l'extrudeuse d'EVA : 100°C

Température de la filière froide : 90°C

b) Tableau de marche

Le tableau de marche est le suivant :

Vitesse de rotation de vis (tr/min) Extrudeuse		Débit alimentation matière (kg/h)	Débit alimentation EVA (kg/h)	Pression (bar) Sécurité : 250 bars
Matière	EVA			
9 à 35	13	0.35 à 0.5	0.049	150 - 250
35 à 80	13	0.5 à 0.7	0.049	250 - 330

Tableau 5 : Tableau de marche - Application au mélange 90/10

c) Description des joncs observés

Les premiers joncs extrudés pour des débits compris entre 0.35 et 0.5 kg/h dans un domaine de pression variant de 150 à 250 bars, possèdent une structure hétérogène puisqu'ils se présentent sous la forme de deux couches de couleur différente (*Figure 12*). Nous retrouvons donc nos deux structure différentes (cf. paragraphe IV.3.3.c.). Cet aspect extérieur des joncs nous permet d'affirmer que nous rencontrons les mêmes problèmes que ceux exposés lors de l'extrusion de joncs de PET.

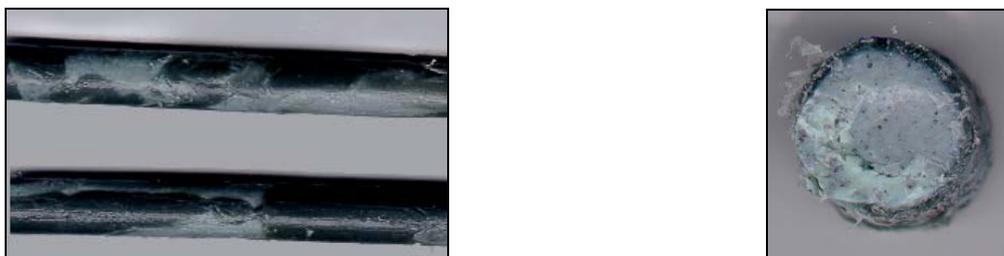


Figure 12 : Joncs hétérogènes Mélange 90/10 – Coupe transversale

La première couche, uniquement présente en surface est de couleur gris foncé. Inversement, la structure interne des joncs est de couleur gris clair. Cette structure est de plus friable, ce qui laisse présager de faibles propriétés mécaniques. Cette différence de couleurs semble indiquer deux structures du PET bien distinctes. Pour des pressions supérieures à 250 bars, donc pour des débit plus importants (0.5 à 0.7 kg/h), l'extrusion des mélanges donne des joncs d'aspect homogène enrobés d'une couche lisse et régulière d'EVA (*Figure 13*). La coupe transversale de ces joncs nous fait découvrir une structure à cœur poreuse et granuleuse, mais homogène. Le mélange s'est bien effectué. Cette couche granuleuse, de couleur gris clair présente sans doute une structure semi-cristalline. Elle est entourée d'une couche solide de couleur gris foncé beaucoup plus résistante. Cette deuxième couche, extérieure, nous laisse penser que le PET du mélange présente une structure à caractère 'plus amorphe', trempé par le refroidissement rapide le long de la filière froide.

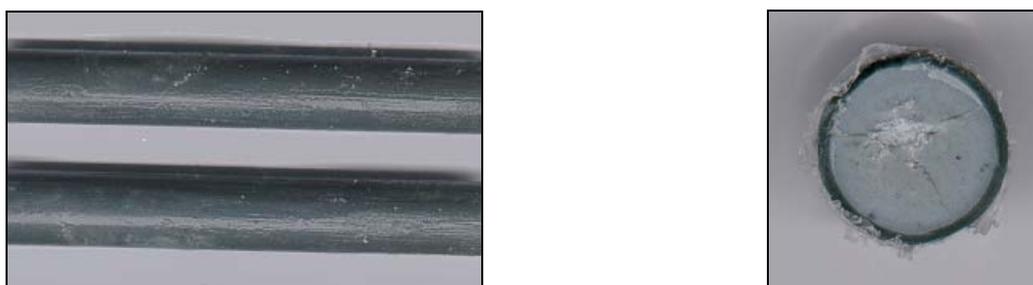


Figure 13 : Joncs homogènes Mélange 90/10 – Coupe transversale

d) Les problèmes de fuite

Les fuites de matière sont toujours présentes en avant du fourreau. Les résidus de fuite sont composés majoritairement de PET mais nous pouvons distinguer du PEhd sous forme d'agrégat de matière. Ces fuites provoquent une mauvaise répartition de la phase dispersée (le PEhd) dans la matrice (le PET) et transforment les proportions de départ du mélange.

e) Apparition d'un défaut dit 'périodique'

A forte pression, nous constatons l'apparition d'un anneau de couleur gris clair. Cet anneau se présente périodiquement tous les 20-30 cm de joncs extrudés (*Figure 14*) et semble indiquer une structure du matériau différente.

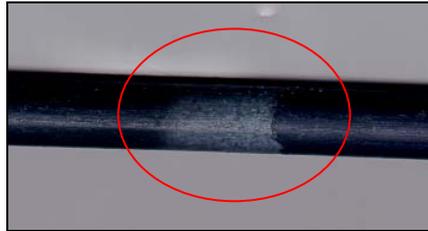


Figure 14 : Anneau hétérogène rencontré lors de l'extrusion de mélange 90/10

Le fait que ce défaut se présente sous la forme d'une zone qui semble 'plus semi-cristalline' nous amène à penser qu'à un moment t de l'extrusion, une perturbation rentre en jeu de façon régulière amenant un gradient de température de refroidissement anormal. Ce problème sera étudié plus en avant dans le mémoire.

IV.4 Expériences menées sur le procédé de mise en œuvre SCAMIA : extrudeuse monovis simple

Il nous est apparu clairement que le problème de fuite de matière en avant du fourreau entourant la vis-torpille devait jouer sur l'homogénéité de la pression au cours du procédé et donc sur la qualité des joncs obtenus en sortie de filière froide. Nous avons donc décidé de mettre en service la seconde extrudeuse SCAMIA, l'extrudeuse monovis simple appelée 'extrudeuse convoyeuse'.

IV.4.1. Présentation de l'extrudeuse monovis simple

L'extrudeuse monovis simple est une extrudeuse classique (*Figure 15*) qui ne possède pas de tête en forme de torpille. Elle remplit donc le rôle classique d'une extrudeuse monovis. Elle fond la matière solide, la plastifie et la met en pression. Son utilisation nous permet ainsi de nous affranchir de tous les problèmes de fuite rencontrés au niveau du fourreau-avant de la première extrudeuse. Cependant, avec l'utilisation de cette extrudeuse, nous sommes conscients de perdre le pouvoir de plastification et la puissance de la première extrudeuse.

Le fourreau est chauffé au moyen de cinq colliers (*Figure 15*). L'assemblage extrudeuse-bloc de répartition se réalise au moyen d'un collier mettant en contact deux pièces 'plates'.

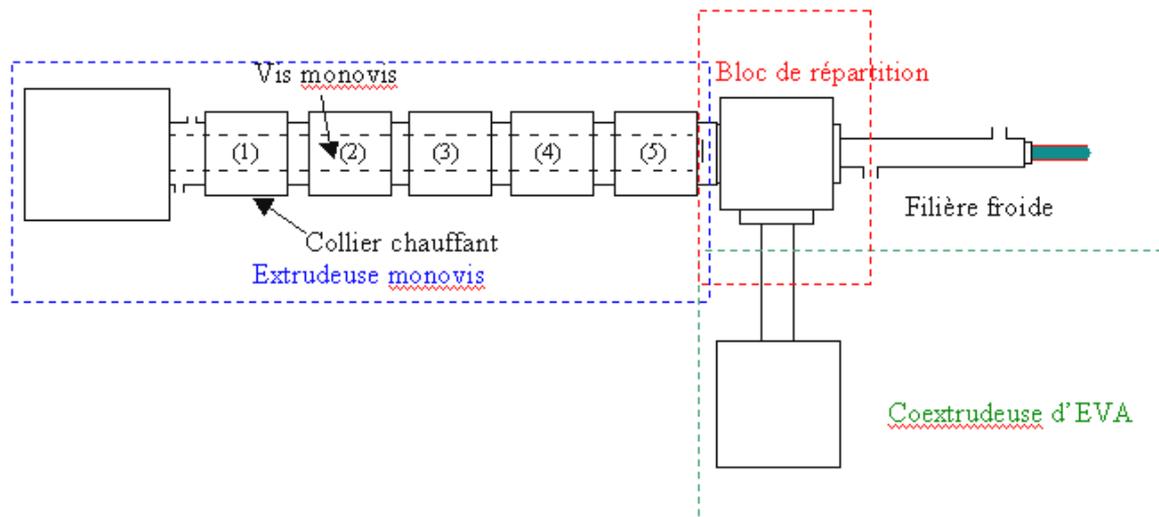


Figure 15 : Schéma de la seconde extrudeuse dite 'extrudeuse monovis simple'

Conditions expérimentales initiales : Vitesse de la vis de l'extrudeuse : 32,1 tr/min
Température du bloc de répartition : 275°C
Température de la coextrudeuse d'EVA : 100°C
Température de refroidissement de la filière : 90°C

Profil de chauffage de l'extrudeuse : Zone 1 : 25°C (non chauffée) Zone 4 : 285°C
Zone 2 : 275°C Zone 5 : 285°C
Zone 3 : 275°C

IV.4.2. Utilisation d'un nouvel EVA

Lors des premiers essais réalisés sur l'extrudeuse à tête-torpille SCAMIA, les pressions mises en jeu pour obtenir des joncs d'aspect régulier dépassaient les conditions de sécurité imposées par le constructeur (<250 bars). Ces fortes pressions, amenant une fuite de matière, ne nous permettent pas d'optimiser le procédé. Nous nous sommes alors interrogés sur l'origine de ces fortes pressions, non-constatées lors de l'extrusion des polyoléfinés et nous avons conclu que la lubrification de la matière par l'EVA ne devait pas être aussi efficace. Nous avons donc décidé d'améliorer la lubrification en utilisant un nouvel EVA de grade 150.

Aussi, afin de connaître l'influence que pouvait avoir ce nouveau copolymère sur le procédé de mise en œuvre, nous avons analysé et caractérisé ses comportements rhéologique et thermodynamique. L'utilisation d'un tel EVA permettrait d'abaisser les pressions mises en jeu au cours de la mise en œuvre des différents matériaux

a) Comportement rhéologique de l'EVA

Les essais de caractérisation rhéologique ont été menés sur le rhéomètre RMS 800 en mode oscillatoire entre $\omega = 1$ et 100 rad/s dans un domaine de température rassemblant toutes les températures mises en jeu au cours du procédé d'extrusion. Une géométrie plan-plan a été utilisée.

L'évolution du module élastique G' de l'EVA en fonction de la fréquence et de la température nous révèle que la structure de l'EVA se modifie lorsqu'il est sollicité à haute température (Figure 16). Ce changement est susceptible de perturber la coextrusion et le rôle de l'EVA lors du procédé.

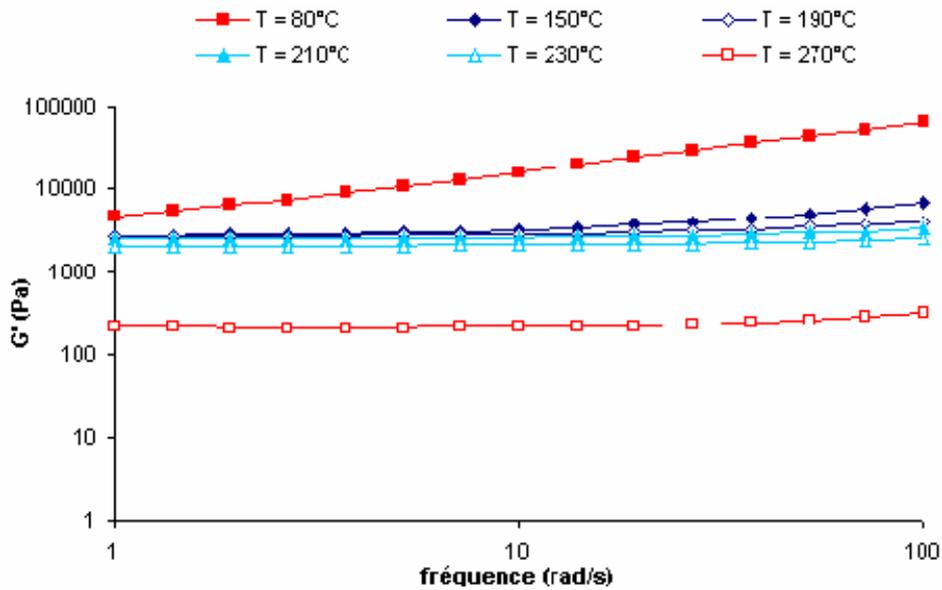


Figure 16 : Evolution du module élastique de l'EVA de grade 150 en fonction de la fréquence

La viscosité de l'EVA de grade 150, relativement peu élevée, diminue pour des températures avoisinant les températures d'extrusion du PET (Figure 17). Cette diminution est d'autant plus importante que la fréquence, et donc la contrainte à laquelle est soumise l'échantillon, est importante. La viscosité du PET restant très faible, il est capital que la coextrusion d'EVA n'altère en rien l'extrusion de celui-ci, ni par des phénomènes de mélange au niveau des matériaux, ni par des phénomènes de dégradation des conditions d'extrusion. Pour nous en assurer, nous avons comparé la viscosité de l'EVA de grade 150 à 270°C, température en sortie du bloc de répartition, aux viscosités du PET, du PEhd et de leurs mélanges impliqués dans le même domaine de températures (Figure 17).

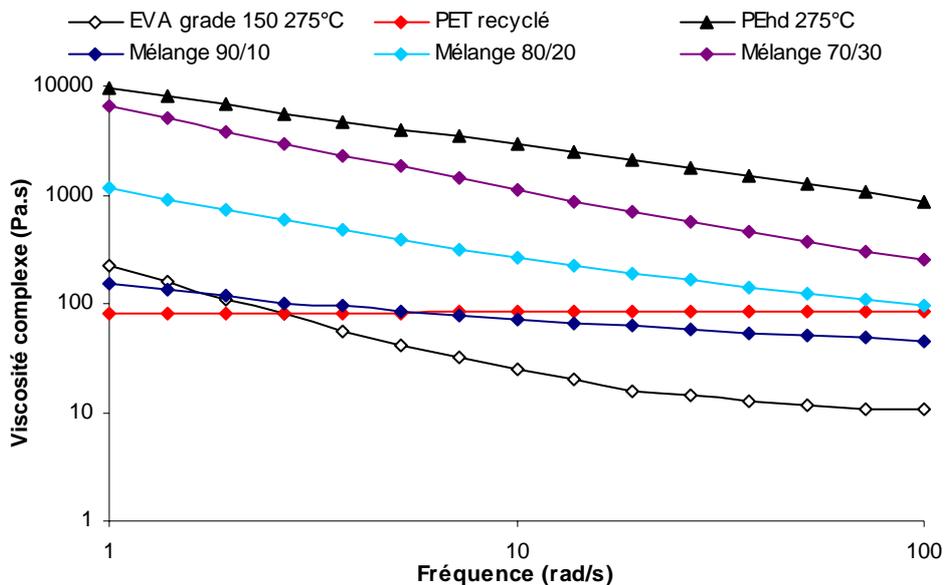


Figure 17 : Comparaison de l'évolution des viscosités de l'EVA, du PET, du PEhd et de leurs mélanges à 275°C en fonction de la fréquence

La viscosité de l'EVA grade 150 est bien inférieure à celle du PET et des mélanges quelles que soient les proportions de PEhd présentes dans le mélange. Cependant, dans le domaine des basses fréquences, ce n'est plus vrai et seule la connaissance des valeurs des contraintes

subies par la matière dans la filière froide nous permettra d'affirmer si l'enrobage de la matière par l'EVA se réalise correctement. Par la suite, au cours du refroidissement, le PET va devenir de plus en plus visqueux et le problème ne se pose plus.

b) Essais de fluidité

Des mesures de MFI ont été réalisées afin d'approfondir nos connaissances sur cet EVA de grade 150. Ces mesures ont été également réalisées pour l'EVA de grade 40 et pour les matériaux parents que sont le PET et le PEhd. Les mesures de MFI du PET nous donnent une valeur moyenne de 130 g/min à 280°C. De la même manière, la valeur moyenne de MFI notée pour l'EVA de grade 40 est de 191 g/min à 280°C (Tableau 6).

Températures	MFI des matériaux (g/min) (charge : 1000g)			
	EVA grade 40	EVA grade 150	PEhd	PET
190°C	44.69	154.00	0.42	
250°C	127.08		0.81	
280°C	191.01		1.32	130

Tableau 6 : Valeurs moyennes de MFI mesurées pour les EVA de grade 40 et 150, pour le PET et le PEhd

Au vu de ces résultats, l'EVA de grade 40 est bien plus fluide que le PET pour les températures rencontrées au cours du procédé d'extrusion. En sortie de bloc de répartition, celui-ci doit enrober correctement le flux de matière à l'état fondu. Cependant, les valeurs moyennes de MFI du PET se trouvant dans le même domaine, nous pouvons nous interroger sur le contact EVA-PET en sortie du bloc de répartition. Aussi, l'utilisation de l'EVA de grade 150, au vu de la valeur moyenne de MFI à 190°C, nous a semblé nécessaire pour assurer une meilleure distribution dans le bloc de répartition.

c) Comportement thermodynamique de l'EVA

Afin de nous assurer du pouvoir lubrifiant de l'EVA au cours du refroidissement de la matière à travers la filière froide, nous avons voulu préciser les valeurs des températures de fusion et de cristallisation de ce matériau. La température de cristallisation ($\approx 65^\circ\text{C}$) est bien inférieure à la température de régulation de la filière ($\approx 90^\circ\text{C}$) (Figure 18). L'EVA reste par conséquent fondu au contact des parois de la filière et garde une certaine fluidité qui lui permet ainsi de servir de lubrifiant.

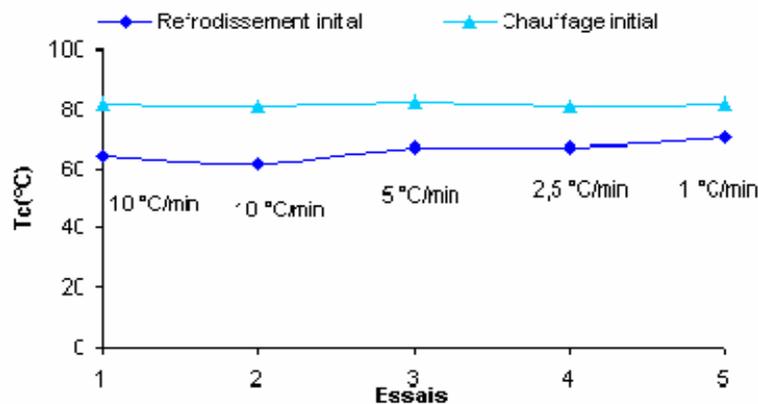


Figure 18 : Températures de fusion et de cristallisation de l'EVA grade 150

IV.4.3. Essais sur des flakes de PET

a) Tableau de marche

Le tableau de marche est le suivant :

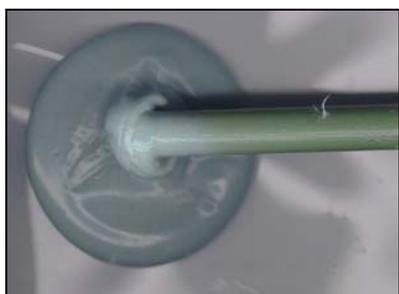
Vitesse de rotation de vis (tr/min) Extrudeuse		Débit alimentation matière (kg/h)	Débit alimentation EVA (kg/h)	Pression (bar) Sécurité : 250 bars 150 - 250
Matière	EVA			
68.8 à 78	13 à 17	0.8	0.049 à 0.068	

Tableau 7 : Tableau de marche - Application au PET

Dans un premier temps, les joncs sont hétérogènes avec une couche d'EVA trop importante. Puis, lorsque l'on augmente la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse, nous obtenons des parties de plus en plus homogènes avec une couche d'EVA régulière. Nous constatons également l'apparition de défauts périodiques.

b) Description des joncs obtenus

Au début de l'extrusion, le PET coule à la sortie de la filière froide laissant penser que le gradient de température n'est pas assez important pour figer la matière. Puis, la matière écoulee se solidifie au contact de l'air et crée un bouchon solide. Ce bouchon provoque une augmentation de la pression qui entraîne alors l'extrusion d'un jonc de texture parfaitement homogène sur une longueur dépendant directement des conditions d'extrusion (*Figures 19a & 19b*).



(19a)



(19b)

Figure 19: Amorce de jonc en sortie de filière froide

Ces joncs de texture homogène sont extrudés pour des domaines de pression inférieurs à 200 bars, pour des débits de sortie de l'ordre de 16 g/min. Selon la couleur, ils sont constitués d'une couche de PET à caractère cristallin à cœur et d'une couche à caractère plus amorphe jouant le rôle de peau (*Figure 20*).



Figure 20 : Coupe transversale et échantillon de joncs en PET pur

Si nous travaillons suivant les conditions d'extrusion de départ, le jonc possède une structure parfaitement homogène sur une longueur variant de 80 à 100 cm. Puis, la vitesse de sortie du jonc diminue et nous constatons une augmentation de la pression de l'ordre de 50 bars. Il apparaît alors un jonc de texture hétérogène se traduisant par une zone blanche, (nous verrons qu'elle est constituée de PET semi-cristallin) de longueur avoisinant 6 cm (*Figure 21*). Cette zone fragilise le jonc et deux comportements sont observés :

- Une rupture du jonc est observée, la pression chute, il s'ensuit un nouvel écoulement de PET fondu. Ce PET fondu se solidifie de nouveau, la pression augmente. Un bouchon se forme amorçant l'extrusion d'un nouveau jonc de texture homogène de longueur plus ou moins égale, la pression est stable. Il y a alors une chute de débit de sortie, une augmentation de la pression et une apparition d'un nouveau défaut,
- Le débit de sortie diminue jusqu'à devenir quasiment nul, la pression augmente. Le débit de sortie augmente alors et la pression diminue puis se stabilise. L'extrusion d'un jonc de texture homogène se réalise sur une longueur égale à celle observée précédemment puis le débit de sortie chute à nouveau et la pression augmente. Il y a apparition d'un nouveau défaut.

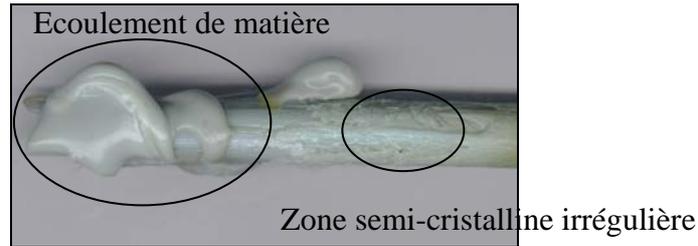


Figure 21 : Défaut périodique des joncs de PET : écoulement de matière

Nous sommes donc en présence d'un phénomène périodique dont l'origine ne semble pas provenir de la lubrification de la matière lors de son refroidissement dans la filière froide, ni d'une fuite de matière puisque le problème a été résolu.

c) Effet de la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse sur la texture du jonc

Les variations de la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse sur la texture du jonc à débit d'alimentation constant, égal 0.8 kg/h, sont clairement visibles sur les photographies suivantes (Figures 22,23 & 24).

Dans le cas d'une faible vitesse de rotation (<60 tr/min), la diversité des structures observées le long du jonc nous confirme que la filière froide n'est pas correctement alimentée. Le débit d'entrée de matière n'est pas assez important et le remplissage de la filière est assuré par les deux matières extrudées, l'EVA se mélangeant avec le flux de matière. La diversité des matières constituant le jonc ne permet plus d'obtenir un refroidissement homogène du jonc, d'où l'apparition de différentes structures et de zones amorphes et semi-cristallines (Figure 22).

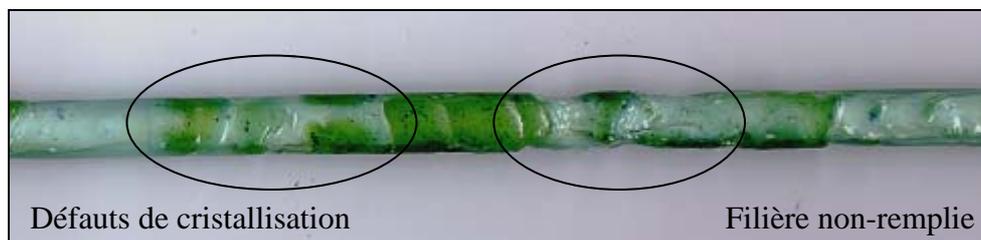


Figure 22 : Jonc de PET obtenu à faible vitesse de rotation : 41,3 tr/min



Figure 23 : Jonc de PET obtenu à vitesse de rotation optimisée : 68,8 tr/min

Lorsque la vitesse de rotation de la vis est de l'ordre de 70 tr/min. La filière est correctement remplie par le flux de matière. Nous obtenons en sortie un jonc plein et uniforme. Dans ce cas précis, le refroidissement est bien homogène (*Figure 23*).

Enfin pour des vitesses excessives (>100 tr/min), le refroidissement de la matière s'effectue correctement mais n'est pas total. Le jonc de matière solide ne reste pas assez en contact avec la filière froide. A la sortie de celle-ci, du fait des pressions mises en jeu et de la faible épaisseur de matière solide, la coque solide du jonc se fracture et explose sous l'effet de la pression laissant couler la matière non-solidifiée (*Figure 24*).

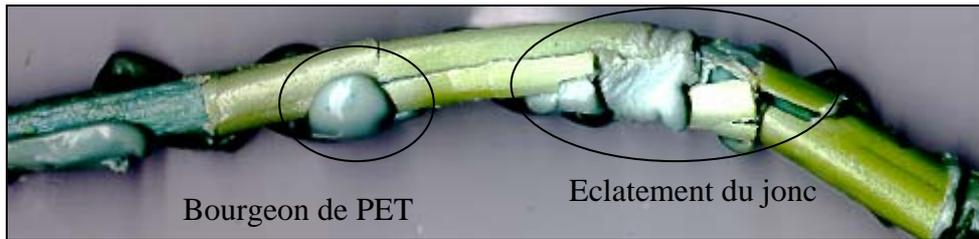


Figure 24 : Jonc de PET obtenu à forte vitesse de rotation : 150 tr/min

Les observations nous laissent envisager que le débit d'alimentation de la trémie et la vitesse de rotation de la vis sont les paramètres qui contrôlent l'apport de matière.

IV.4.4. Essais sur les mélanges PET/PEhd 90/10

Les conditions d'extrusion de départ sont identiques à celles établies précédemment.

a) Tableau de marche

le tableau de marche est le suivant :

Vitesse de rotation de vis (tr/min) Extrudeuse		Débit alimentation matière (kg/h)	Débit alimentation EVA (kg/h)	Pression (bar) Sécurité : 250 bars
Matière	EVA			
68.8 à 78	13 à 17	0.8	0.049 à 0.068	150 - 250

Tableau 8 : Tableau de marche - Application au mélange 90/10

b) Description des jonc obtenus

Les joncs de texture homogène enrobés d'une couche lisse et régulière d'EVA sont extrudés pour des pressions inférieures à 250 bars. Nous retrouvons les mêmes phénomènes d'écoulement et d'amorçage d'extrusion de jonc que dans le cas du PET. Ainsi, dans un premier temps, nous observons l'écoulement de la matière. L'extrudat liquide est homogène et remplit entièrement la section de la filière. La matière écoulee se refroidit et il se forme un bouchon (*Figure 25*). Dans un second temps, la pression augmente, provoque une augmentation du débit de sortie, puis diminue. Ce phénomène provoque l'extrusion du jonc



Figure 25 : Amorce de jonc du mélange 90/10 après écoulement de la matière fondue

La coupe transversale de ces joncs nous fait découvrir une structure à cœur, plus ou moins compacte mais homogène. Cette structure sera étudiée plus en avant dans ce rapport. Le mélange semble s'être bien effectué. La structure interne, de couleur gris clair, est entourée d'une couche de couleur gris foncé plus résistante. La couleur et la texture nous laissent penser que le PET du mélange est plus amorphe à l'extérieur, trempé par le refroidissement rapide le long de la filière froide (Figure 26). Enfin, l'enrobage d'EVA est régulier, la lubrification s'est bien réalisée.

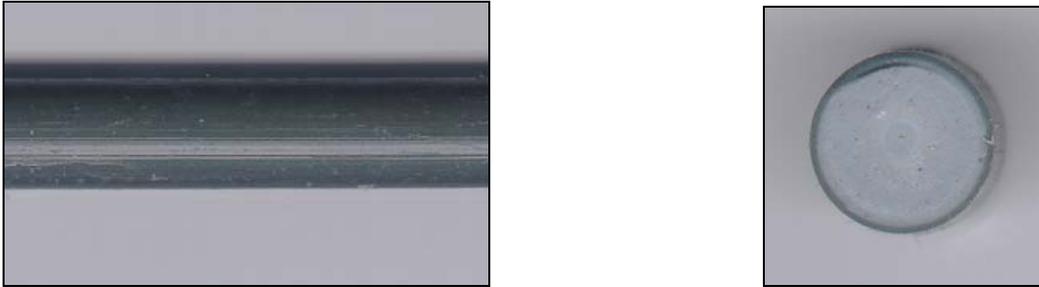


Figure 26 : Jonc de mélange 90/10 pour une vitesse de rotation de 68,8 tr/min

c) Apparition du défaut périodique

Nous retrouvons le défaut 'périodique' lors de l'extrusion. Ce défaut se traduit par l'apparition d'une phase hétérogène de couleur gris clair et se répète plus ou moins dans le temps suivant les conditions d'extrusion (Figure 27).

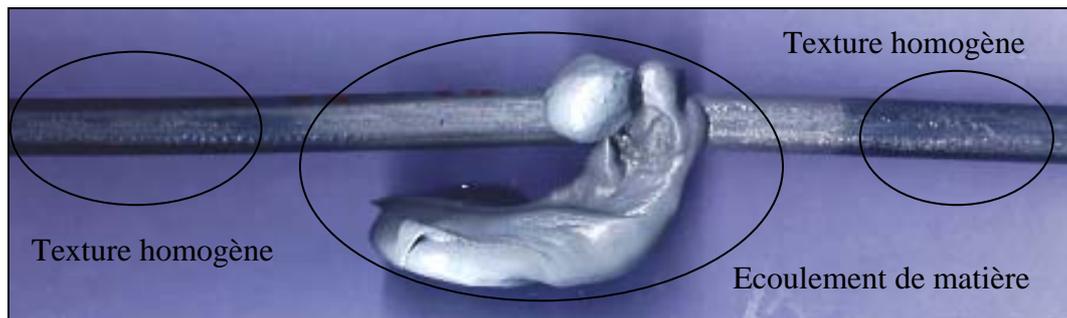


Figure 27 : Défaut périodique constaté lors de l'extrusion de jonc de mélange 90/10

Une nouvelle fois, cette zone hétérogène fragilise le jonc et nous retrouvons les phénomènes liés à l'apparition du défaut :

- une diminution du débit de sortie,
- une augmentation de la pression,
- une augmentation du débit de sortie avec chute de pression,
- extrusion d'un jonc de texture homogène, la pression est stable,
- ralentissement du débit de sortie avec augmentation de pression,
- et apparition d'un nouveau défaut.

IV.4.5. Essais sur les mélanges PET/PEhd 80/20

Nous nous retrouvons dans le même cas de figure que celui des mélanges 90/10, à savoir un écoulement de matière suivi d'une prise en masse qui provoque l'extrusion de joncs homogènes pour des pressions inférieures à 250 bars. L'aspect extérieur des joncs est lisse et régulier et ne se différencie pas de celui des joncs du mélange 90/10. Cependant, la structure interne semble avoir changé (Figure 28). En effet, le cœur des joncs du mélange 80/20 semble maintenant plus compact et beaucoup moins poreux. De plus, il nous semble que ces joncs sont moins fragiles et moins cassants que les joncs du mélange 90/10. Si cette impression se

confirme, cela indiquerait bien une influence du PEhd sur les propriétés mécaniques des joncs.

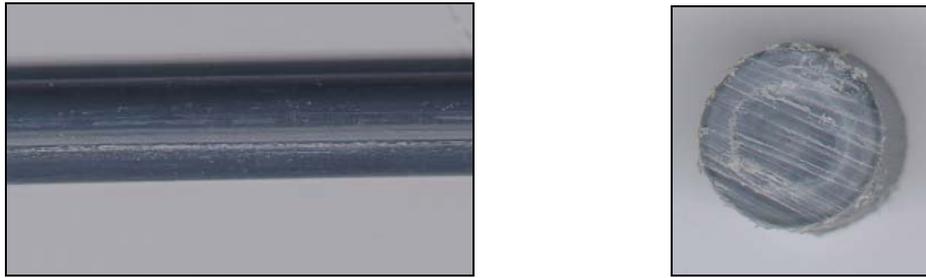


Figure 28 : Jonc de mélange 80/20 pour une vitesse de rotation de 78 tr/min

Enfin, nous retrouvons le problème du défaut périodique apparaissant à intervalles réguliers. De nouveau, le jonc est fragilisé dans cette zone, mais dans ce cas, nous n'observons pas d'écoulement de matière. Le débit de sortie ralentit et une augmentation de la pression est observée. Le défaut est extrudé et le débit de sortie augmente. La pression diminue et se stabilise. Une nouvelle longueur de jonc de texture homogène est extrudée.

IV.4.6. Essais sur les mélanges PET/PEhd 70/30

Pour des pressions inférieures à 250 bars, nous obtenons des joncs d'aspect homogène enrobés d'une couche lisse et régulière d'EVA (*Figure 29*). Nous rappelons que lors de la première série de manipulations, nous n'avions pas réussi à extruder des joncs de mélange 70/30.

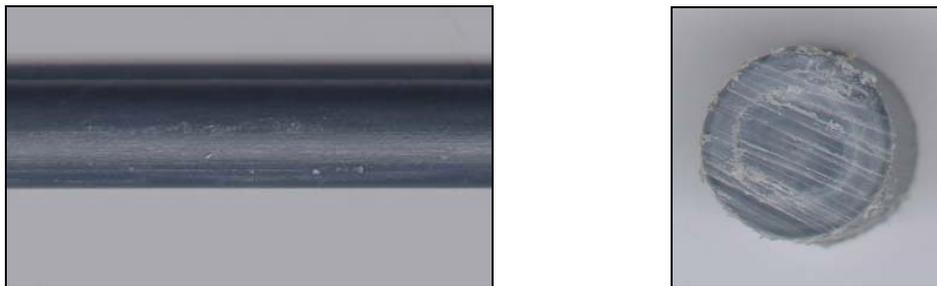


Figure 29 : Jonc de mélange 70/30 pour une vitesse de rotation de 78 tr/min

La coupe transversale de ces joncs nous fait découvrir une structure à cœur complètement compacte et homogène. L'aspect extérieur des joncs est lisse et régulier et ne se différencie pas de l'aspect des joncs des mélanges 90/10 et 80/20. Enfin, ces joncs sont moins fragiles et moins cassants. Nous observons un changement de comportement mécanique dû à l'influence du PEhd sur les propriétés des joncs. Cette impression reste cependant à confirmer par l'étude des propriétés mécaniques réelles au moyen de tests mécaniques de flexion et de résistance à l'impact (cf. Chapitre VI). Comme précédemment, un défaut apparaît à intervalles réguliers. Ces apparitions entraînent les variations de pression et de débit de sortie déjà rencontrées précédemment.

IV.5 Etude du défaut d'aspect périodique

L'optimisation du procédé par l'emploi de la seconde extrudeuse et d'un nouvel EVA de grade 150 nous a permis d'extruder des joncs d'aspect homogène et compact. Toutefois, l'apparition d'un défaut périodique se manifestant par une structure apparemment semi-cristalline nous empêche de travailler en continu et d'extruder des mètres de joncs. Aussi, nous avons essayé d'en savoir plus sur les causes provoquant la formation de ce défaut, et en particulier, sur les

variations de pression liées à l'extrusion de celui-ci. Cette partie rassemble donc les travaux réalisés sur les origines du défaut.

IV.5.1. Procédé d'extrusion

Nous avons travaillé sur l'extrudeuse convoyeuse en reprenant les conditions optimales appliquées pour l'extrusion correcte de joncs.

Conditions expérimentales initiales : Température du bloc de répartition : 275°C
Température de la coextrudeuse d'EVA : 100°C

Profil de chauffage de l'extrudeuse : Zone 1 : 25°C (non chauffée)
Zone 2 : 275°C
Zone 3 : 275°C
Zone 4 : 285°C
Zone 5 : 285°C

IV.5.2. Essais sur des granulés de PET

Dans un premier temps, nous avons utilisé des granulés de PET afin de travailler en trémie d'alimentation pleine, ceci nous permettant d'éviter les phénomènes de voûtes créés par les flakes. La trémie remplie, nous avons pu nous consacrer totalement à l'étude des conditions d'apparition du défaut.

a) Manipulation 1

Conditions de départ : Température de refroidissement de la filière : 80°C
Vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse convoyeuse : 13,8 tr/min
Vitesse de rotation de la vis de la co-extrudeuse : 18,3 tr/min
Débit d'alimentation : 877 g/h

Nous commençons avec les conditions citées. Nous avons étudié l'influence de la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse convoyeuse à travers trois vitesses, 13,8 ; 41,3 et 68,8 tr/min. Nous constatons que la pression n'a jamais été stable pendant toute la durée de la manipulation. Celle-ci oscille et augmente graduellement pour arriver à des valeurs en dehors de la zone de sécurité (*Figure 30*).

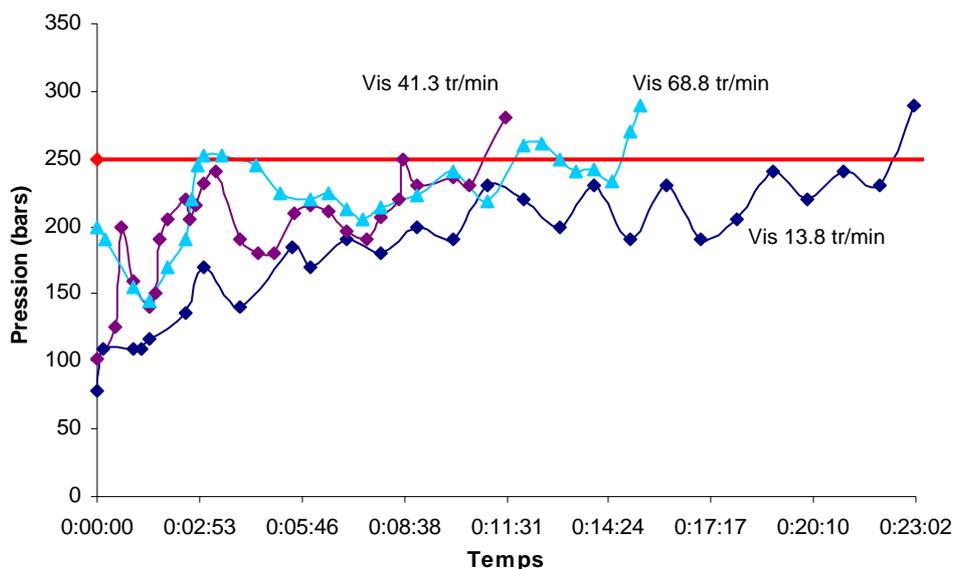


Figure 30 : Evolution de la pression en fonction du temps pour différentes vitesses de rotation de la vis de l'extrudeuse convoyeuse

Si nous nous intéressons plus particulièrement aux vitesses de rotation de vis de 13,8 et 41,3 tr/min, nous nous apercevons que le débit de sortie évolue constamment entre 0.5 et 3.4 kg/h. Ce phénomène peut être relié aux variations de pression car lorsque le débit est faible, la pression augmente progressivement puis chute. Cette chute est associée à une augmentation brusque du débit de sortie. Enfin, pour une vitesse de vis de 68,8 tr/min, quatre défauts de texture sont apparus, le débit de sortie n'ayant pas beaucoup varié pour cette vitesse (entre 0.6 à 0.8 kg/h).

Temps	Défaut (cm) - longueur	Temps	Défaut (cm) - longueur
1 min 30	Oui – 35 cm	11 min	Oui – 36 cm
6 min	Oui – 33 cm	16 min	Oui – 33 cm

Tableau 9 : Conditions d'apparition des défauts de la manipulation 1

b) Manipulation 2

Afin d'étudier l'influence de la température de refroidissement de la filière froide, nous avons travaillé à Trefroidissement = 90°C.

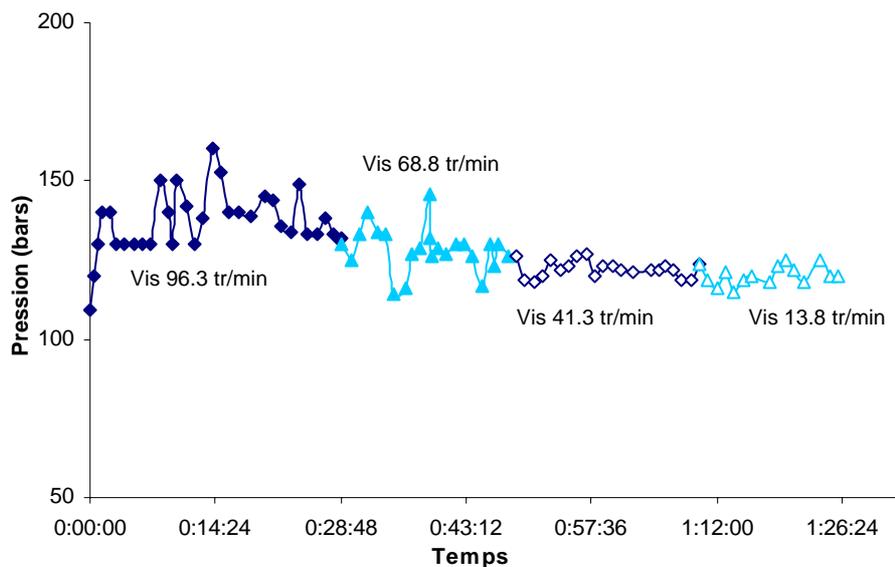
Conditions de départ : Température de la filière : 90°C

Vitesse de rotation de la vis de la co-extrudeuse : 18,3 tr/min

Débit d'alimentation : 877 g/h puis 2220 g/h

Nous avons étudié dans un premier temps l'influence de la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse convoyeuse à travers quatre vitesses de rotation de vis à débit d'alimentation constant : 96,3 ; 68,8 ; 41,3 et 13,8 tr/min. Les figures 31 et 32 nous montrent l'évolution de la pression en fonction du temps suivant ces conditions d'extrusion. Nous remarquons que l'influence de la température de la filière froide est primordiale pour le bon fonctionnement de la machine. En effet, aucun saut de pression au-dessus des normes de sécurité n'est observé durant l'extrusion, quelles que soient les conditions d'extrusion.

Pour un débit d'alimentation de 0,877 kg/h, nous observons pour des vitesses de rotation de vis relativement importantes des sauts de pression réguliers rappelant le phénomène observé lors de la première manipulation. Puis, la pression se stabilise autour de 135 bars pour des vitesses de rotation plus basses (Figure 31).



*Figure 31 : Evolution de la pression en fonction du temps et de la vitesse de rotation
Température de la filière froide : 90°C Débit d'alimentation : 0.877 kg/h*

Pour un débit de 2,2 kg/h, l'évolution des pressions est beaucoup plus chaotique. Les pressions ne sont jamais stables et des sauts de 100 bars sont observés à intervalle régulier (Figure 32).

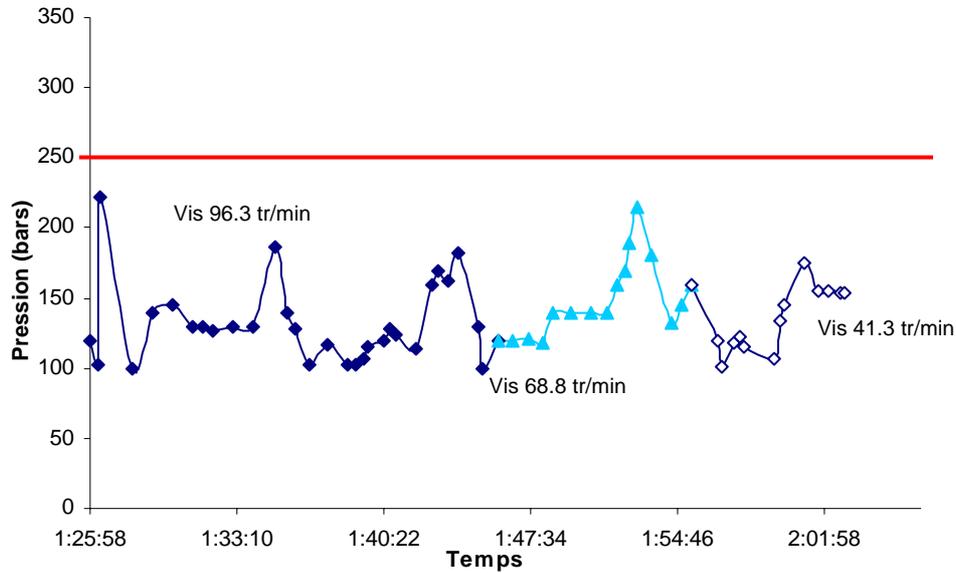


Figure 32 : Evolution de la pression en fonction du temps et de la vitesse de rotation
Température de la filière froide : 90°C Débit d'alimentation : 2,2 kg/h

La figure 33 nous montre l'évolution du débit de sortie. Celui-ci, stable pour des vitesses de rotation de vis faibles, varie brusquement pour des vitesses plus fortes. Ces sauts de débit de sortie correspondent à des sauts de pression. Ce dernier phénomène est logique puisque lorsque la pression augmente, la matière est comprimée puis relâchée avec plus ou moins de force. Ceci entraîne une augmentation du débit de sortie.

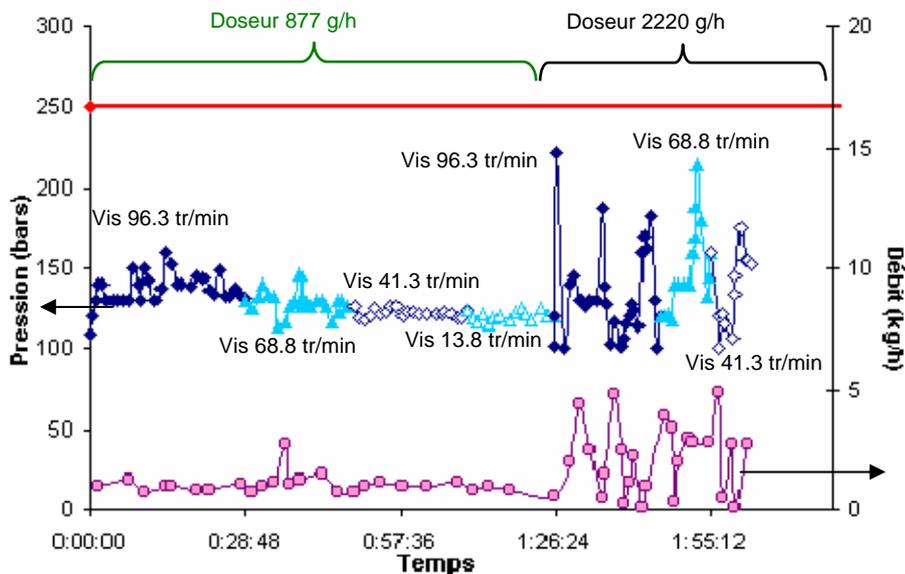


Figure 33 : Comparaison des évolutions de la pression et du débit de sortie en fonction du temps pour différentes vitesses de rotation

c) Etude des défauts de texture

Nous savons qu'il existe deux types de joncs :

- De longues parties de jonc de texture régulière, entrecoupées de défauts de texture plus ou moins longs,

- De longues parties de jonc de texture irrégulière, entrecoupées de parties régulières.

Nous avons essayé de relier l'apparition de ces défauts en sortie de filière à la pression mesurée en sortie d'extrusion. Pour cela, nous avons considéré que le défaut de texture se formait à l'entrée de la filière. En admettant que son extrusion par la filière s'effectue correctement, nous avons fait l'hypothèse suivante, un défaut présent en sortie de filière s'est en fait formé x minutes avant, avec :

$$x = (\text{longueur de la filière (m)} / \text{vitesse de sortie (m/min)})$$

Cette hypothèse nous permet de calculer les temps de formation des défauts de structure semi-cristalline et de les relier à l'évolution de la pression (Figure 34).

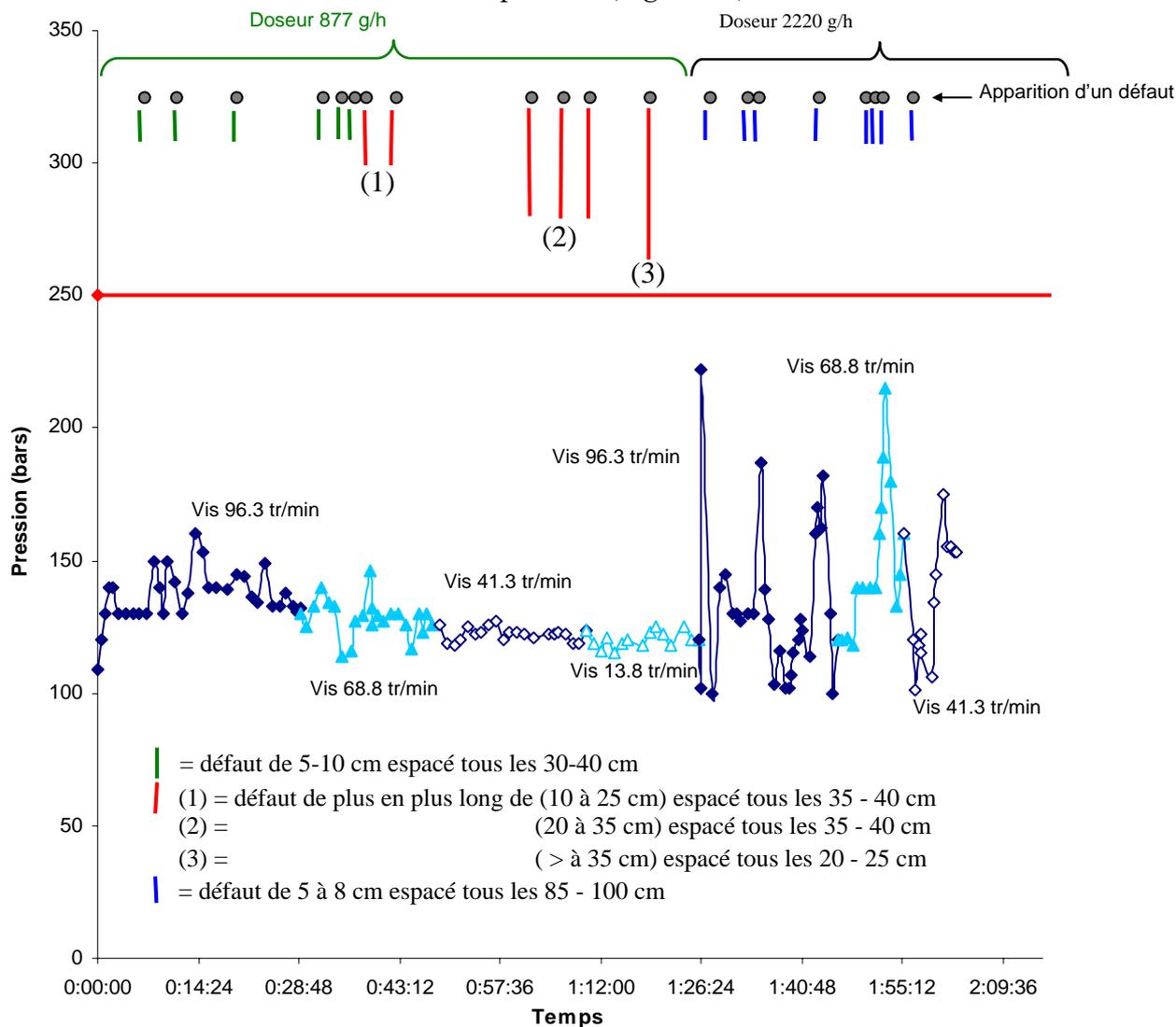


Figure 34 : Apparition de défauts de texture en fonction du temps.
Relation avec l'évolution de la pression
Température de la filière froide : 90°C

Au début de la manipulation, les défauts semblent se former à chaque saut de pression, ce qui nous laisse penser qu'il existe un rapport entre les deux phénomènes. Lorsque la vitesse de rotation de la vis d'extrusion diminue, à débit d'alimentation constant, nous remarquons que la longueur des défauts d'aspect augmente ainsi que leur périodicité. Si nous admettons qu'une faible vitesse de rotation provoque une arrivée de matière ou une mise en pression de cette matière insuffisante dans le fourreau de l'extrudeuse, alors nous comprenons que ces

défauts augmentent en taille et en périodicité puisque nous n'arrivons pas à avoir un débit de matière constant et suffisant en entrée de filière froide. Enfin, les pressions, instables pour des fortes vitesses de rotation, se stabilisent pour des vitesses plus faibles. Devons-nous pour autant relier cette stabilisation à l'hétérogénéité des joncs ou à un manque de matière ?

Nous noterons pour finir que le procédé d'extrusion est stable pour ces conditions d'extrusion, c'est-à-dire, pour un débit de matière de 0,877 kg/h. En effet, lorsque nous travaillons avec un débit d'alimentation de 2,22 kg/h, la pression est instable et nous constatons à nouveau la formation de défauts de texture lors des sauts de pression.

IV.5.3. Essais sur des flakes de PET

Dans un second temps, afin de travailler sur l'influence du débit d'alimentation sur l'extrusion des joncs, nous avons utilisé des flakes de PET ayant subi le même séchage que les granulés. La température de filière est restée constante et égale à 90°C.

a) Manipulation 1

Conditions de départ : Température de la filière : 90°C

Vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse convoyeuse : 96.3 tr/min

Vitesse de rotation de la vis de la co-extrudeuse : 18,3 tr/min

Débit d'alimentation : 0.33 kg/h

Afin d'étudier l'influence du débit d'alimentation sur l'extrusion de joncs, plusieurs débits ont été testés :

- débit 334 g/h
- débit 454 g/h
- débit 580 g/h
- débit 711 g/h
- débit 848 g/h
- débit 989 g/h
- débit 1136 g/h
- débit 1288 g/h

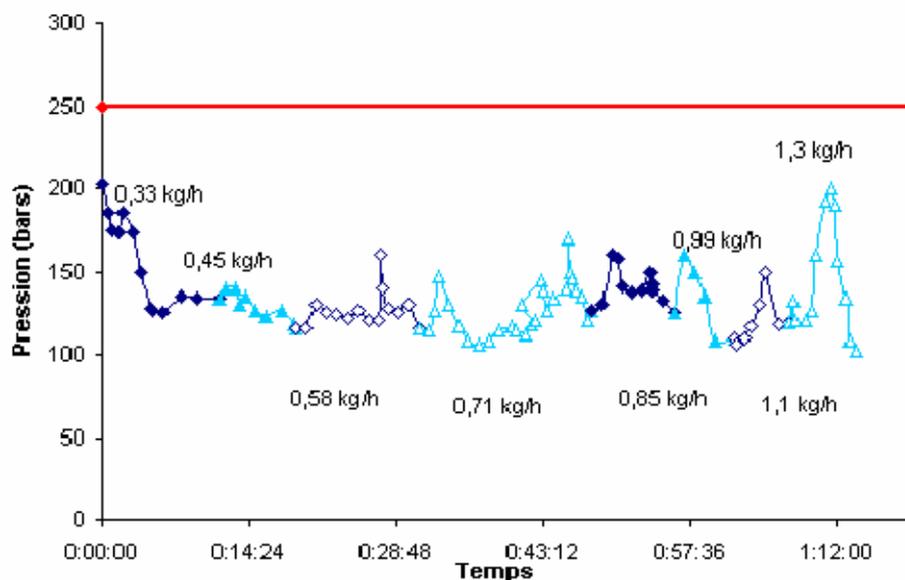


Figure 35 : Evolution de la pression en fonction du temps

La *figure 35* nous montre l'évolution de la pression en fonction du temps suivant les conditions d'extrusion. Nous constatons que celle-ci n'est jamais stable quelle que soit la valeur du débit d'alimentation. De plus, si nous travaillons dans les mêmes conditions d'extrusion que précédemment, nous n'arrivons pas à stabiliser le procédé de mise en œuvre. Ces informations nous laissent penser que l'alimentation ainsi que la distribution de matière dans l'extrudeuse sont irrégulières lorsque nous utilisons des flakes de PET.

Le débit de sortie évolue de façon irrégulière entre 0.48 et 1.92 kg/h, ceci paraît aberrant connaissant le débit d'entrée de matière et le fait qu'il soit, à la sortie de la trémie

d'alimentation, régulier (Figure 36). Nous pouvons raisonnablement penser qu'il existe à l'intérieur de la filière froide des phénomènes de compression de matière faisant varier la pression mais aussi le débit de sortie. Ces phénomènes peuvent provenir des matériaux utilisés ou alors du procédé lui-même. Nous pouvons envisager des retours de matière dans l'extrudeuse lorsque la pression est trop forte dans le procédé, ce qui amènerait une diminution du débit de sortie. Nous pouvons également penser que la zone de mise en pression de l'extrudeuse n'est pas assez grande, entraînant au cours du procédé un déchargement de l'extrudeuse et donc une chute de pression.

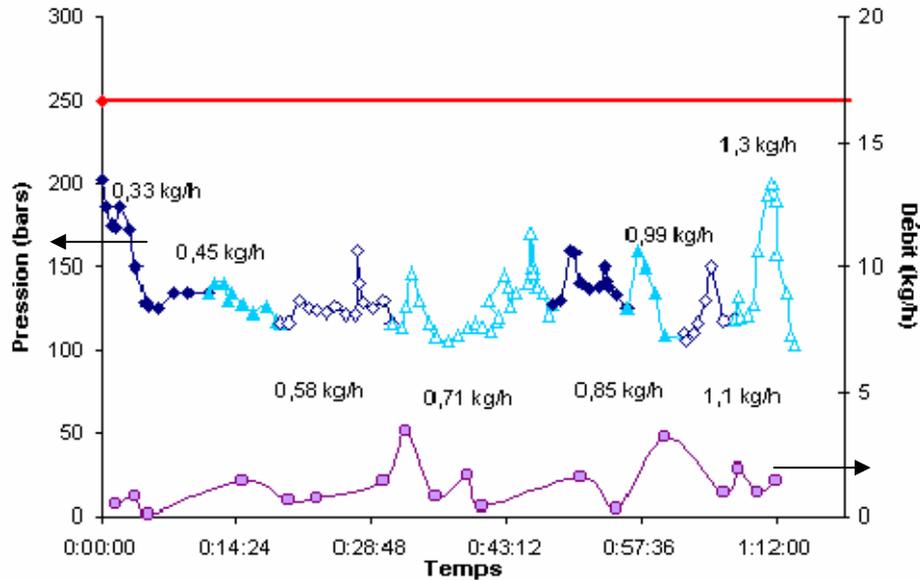


Figure 36 : Comparaison des évolutions de la pression et du débit de sortie en fonction du temps et du débit d'alimentation

b) Etude des défauts de texture

Nous nous sommes intéressés une nouvelle fois à la répartition des défauts périodiques, à leur distribution et à leur taille en fonction des différents débits d'alimentation (Figure 37).

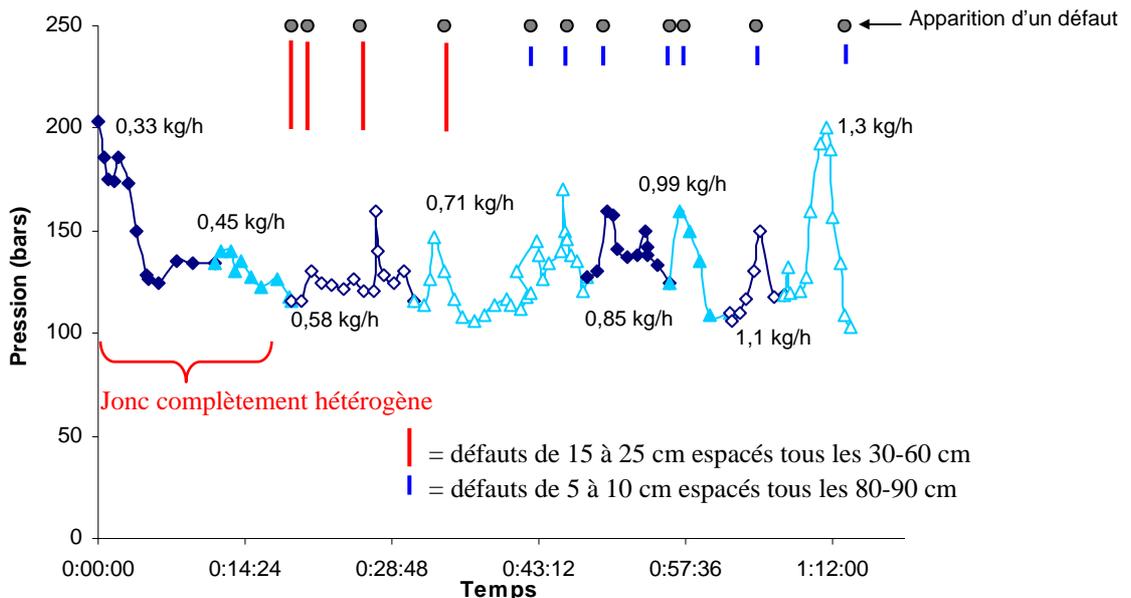


Figure 37 : Apparition de défauts de texture en fonction du temps. Relation avec l'évolution de la pression - Température de la filière froide : 90°C

A nouveau, nous observons une correspondance entre sauts de pression et formation d'un défaut périodique. Nous remarquons également que les défauts les plus longs apparaissent pour de faibles débits d'alimentation. Précédemment, nous avons vu que l'apparition de ce type de défaut était favorisée pour des vitesses de rotation de vis de faibles valeurs. Nous pensons donc que la présence de défauts est régie par le débit de matière dans la filière. Nous aurions donc un défaut dépendant directement de la quantité de matière dans cette dernière.

c) Manipulation 2

Conditions de départ : Température de la filière : 90°C

Vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse convoyeuse : 96.3 tr/min

Vitesse de rotation de la vis de la co-extrudeuse : 18,3 tr/min

Débit d'alimentation : 847 g/h

Nous avons essayé de balayer un large domaine de débits d'alimentation :

- débit 0.85 kg/h
- débit 1.14 kg/h
- débit 0.99 kg/h
- débit 1.29 kg/h

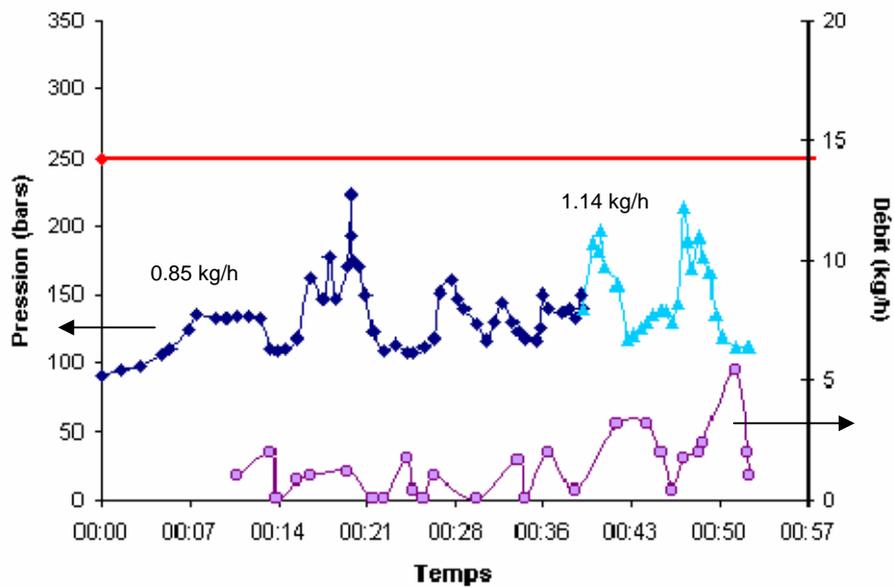


Figure 38 : Evolution de la pression et du débit de sortie en fonction du temps

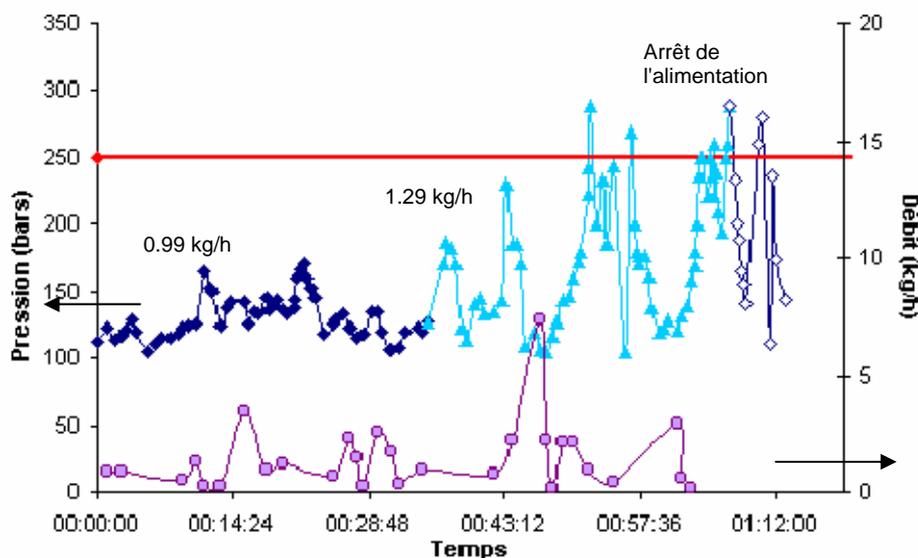


Figure 39 : Evolution de la pression et du débit de sortie en fonction du temps

Comme nous pouvons le voir sur la *figure 38*, une augmentation de la pression se traduit généralement par une augmentation plus ou moins importante du débit de sortie. Cependant, ce n'est pas systématique puisque si nous regardons la *figure 39*, nous nous apercevons qu'il n'y a plus de rapport. Pour certains sauts de pression, nous n'observons plus d'augmentation du débit de sortie. Les manipulations ne sont donc pas reproductibles pour les mêmes conditions d'extrusion, les variations de pression étant plus ou moins importantes pour des débits d'alimentation voisins. Nous pensons donc qu'il est nécessaire de partir sur des conditions d'extrusion précises afin de stabiliser la machine.

d) Etude des défauts de texture

Nous avons répertorié les défauts observés en fonction du temps pour les deux manipulations (*Figures 40 et 41*).

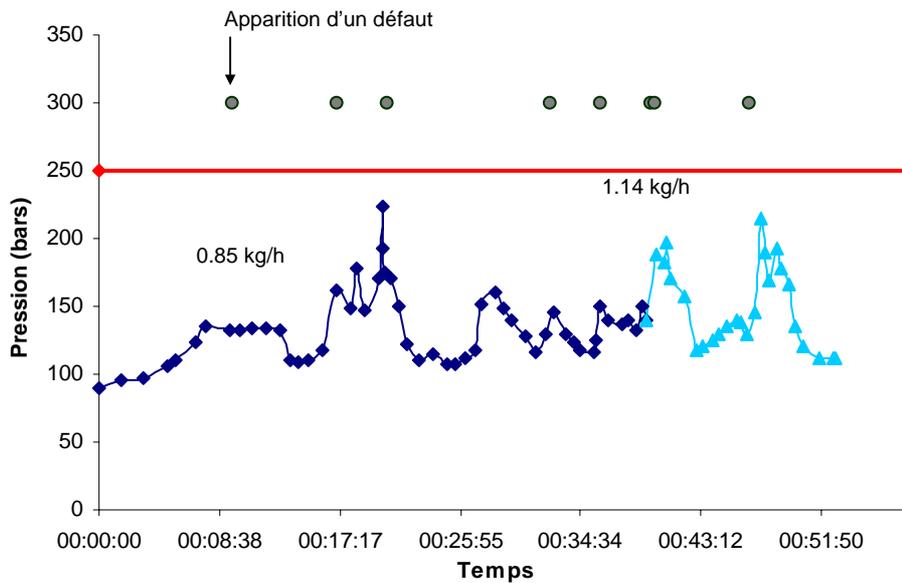


Figure 40 : Apparition des défauts de texture en fonction du temps
Evolution de la pression – Débit d'alimentation de 0.85 et 1.14 kg/h

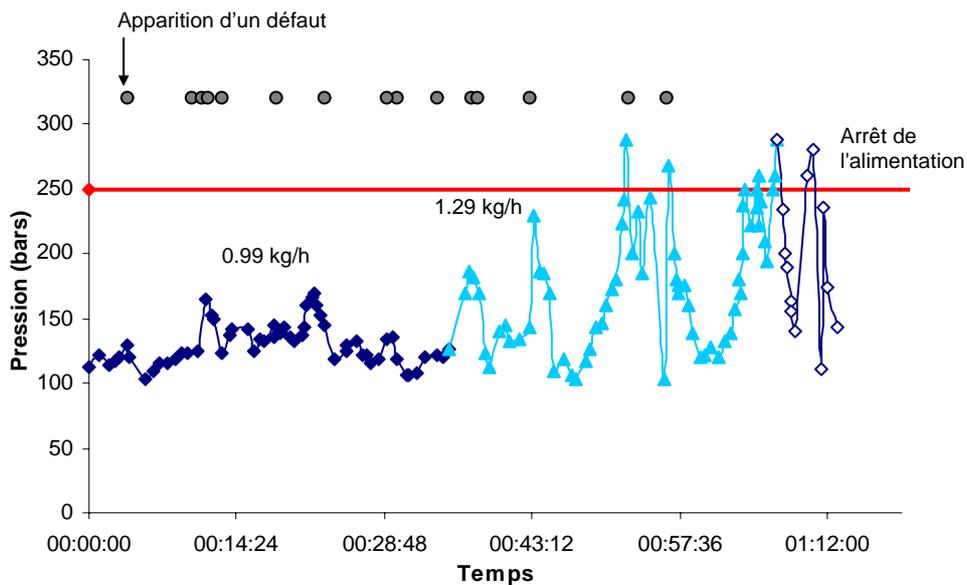


Figure 41 : Apparition des défauts de texture en fonction du temps
Evolution de la pression – Débit d'alimentation de 0.99 et 1.29 kg/h

Nous nous apercevons à nouveau qu'il y a une correspondance entre l'apparition d'un défaut et l'observation d'un saut de pression. Cependant pour de forts débits d'alimentation, ce phénomène est moins systématique.

IV.5.4. Conclusion

La formation des défauts périodiques a été étudiée en suivant l'évolution de la pression et du débit de sortie au cours des manipulations. Nous avons ainsi défini plusieurs relations permettant de comprendre leur périodicité et d'expliquer leur origine. Ainsi, la formation des défauts périodiques est due aux variations de pression à l'entrée de la filière froide. Ces variations sont directement reliées au débit d'alimentation de l'extrudeuse et à la distribution de la matière dans la filière.

Nous avons ainsi montré qu'un faible débit d'alimentation assurait une pression stable mais aussi la présence de nombreux et long défauts. Une diminution de la vitesse de la vis provoque également la formation de zones hétérogènes plus longues nous indiquant une mauvaise distribution de matière dans la filière.

A l'opposé, un fort débit d'alimentation provoque des variations importantes de pression mais assure l'extrusion de tronçons de jonc parfaitement homogène. Il doit donc être suffisamment important pour pouvoir mettre en pression la matière et éviter la formation de nombreux défauts. Nous pensons donc qu'un fort débit d'alimentation, associé à une vitesse de rotation de vis suffisamment importante, est nécessaire pour la mise en pression de la matière et entraîne l'extrusion d'un jonc parfaitement homogène. Le débit de sortie est alors stable.

Cependant, la matière ne reste pas sous pression, et l'extrudeuse se décharge. La pression chute, le débit de sortie diminue entraînant un refroidissement hétérogène de la matière et la formation d'un défaut. Celui-ci provoque un 'bouchon', ce qui permet de recharger l'extrudeuse. La pression augmente à nouveau et l'extrusion repart.

Nous pensons donc que l'extrudeuse du procédé SCAMIA n'est pas adaptée à l'extrusion du PET. L'utilisation d'une extrudeuse conçue pour le PET associée à un doseur d'alimentation adapté au flakes permettrait la mise en pression continue du PET et donc une extrusion régulière.

IV.6 Modélisation de l'écoulement de matière dans la filière froide

Comme nous l'avons vu précédemment, de nombreux phénomènes ont lieu lors du passage de la matière dans la filière. Nous avons ainsi observé des fluctuations de pression responsables de variations de débit de sortie et de la formation de défauts de texture sur les joncs. Aussi, afin de mieux comprendre les facteurs régissant l'écoulement dans la filière et notamment ses conséquences sur les propriétés mécaniques des mélanges PET/PEhd, la modélisation de cette étape du procédé a été menée. De nombreux travaux issus de la littérature nous ont permis de développer plusieurs modèles complémentaires [2-10].

Dans un premier temps, l'écoulement dans la filière froide a été considéré comme un procédé de coextrusion, la matière et la couche lubrifiante d'EVA jouant les rôles des fluides 1 et 2. Dans un second temps, nous avons décidé de modéliser cette étape selon un écoulement de type 'bouchon' en partant du principe que la filière est remplie de matière en début de procédé, la matière apportée par l'extrudeuse ne peut alors que pousser les matériaux déjà présents. Ce modèle nous permettra notamment de discuter la compressibilité de la matière dans la filière.

IV.6.1. Modélisation de l'écoulement de type coextrusion

Nous avons supposé que l'écoulement de PET enrobé d'EVA était un écoulement bicouche annulaire classiquement rencontré dans les procédés de coextrusion. Celui-ci a alors été

assimilé à un écoulement de type Poiseuille tube mono-directionnel. Les équations obtenues dans cette partie s'y appliquent ainsi qu'aux écoulements pour lesquels les approximations de la lubrification hydrodynamique (A.L.H.) sont justifiées. Enfin, la filière froide a été ramenée à un tube refroidi par un circuit d'eau.

a) Présentation du problème

Nous considérons un écoulement classique de type Poiseuille tube de deux matières dans une filière tube de rayon R_0 et de longueur L :

- Le Polyéthylène téréphtalate (**PET : matériau 1**) que nous extrudons au moyen de la filière froide,
- L'Ethylène-Vinyle Acétate (**EVA : matériau 2**) qui enrobe le PET et qui sert de lubrifiant, le long de la filière froide.

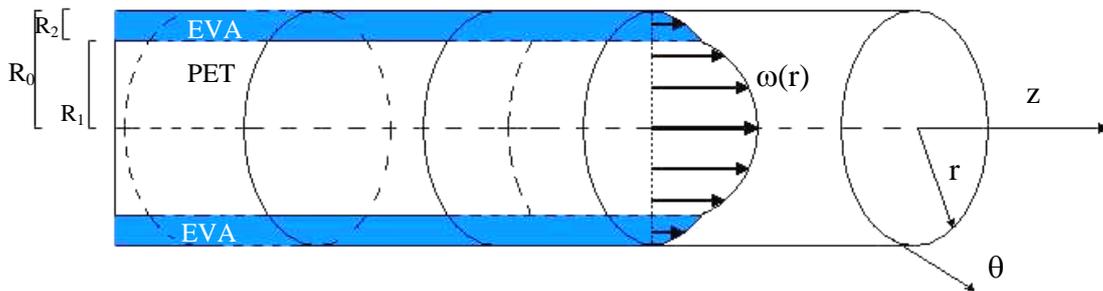


Figure 42: Configuration de l'écoulement bicouche annulaire

Cet écoulement mono-directionnel s'effectue le long de l'axe du tube. Le champ de vitesse est de la forme :

$$\vec{u}(0,0,\omega)$$

Lois de comportement

Chaque matériau suit une loi de comportement dans laquelle la viscosité est fonction du taux de cisaillement :

$$\eta = \eta(\dot{\gamma}) \text{ avec } \dot{\gamma} = \sqrt{2 \sum \dot{\epsilon}_{ij}^2} \text{ taux de cisaillement généralisé en } s^{-1}.$$

Le tenseur des contraintes est obtenu par la relation suivante :

$$[\sigma] = -p[I] + 2\eta(\dot{\gamma})[\dot{\epsilon}] \text{ avec } p : \text{ pression hydrostatique,}$$

$$[I] : \text{ tenseur identité,}$$

$$[\dot{\epsilon}] : \text{ tenseur des vitesses de déformation.}$$

Il existe diverses manières d'exprimer la loi $\eta = \eta(\dot{\gamma})$. Dans cette modélisation, nous utiliserons dans un premier temps les données obtenues lors des essais rhéologiques réalisés sur le PET recyclé. Nous pourrions également utiliser une loi d'Ostwald ou puissance que nous adapterons au cas du PET :

$$\eta(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^{(m-1)} \text{ avec } K : \text{ viscosité à } \dot{\gamma} = 1.s^{-1} \text{ (appelée aussi consistance),}$$

$$m : \text{ indice de pseudoplasticité,}$$

Hypothèses du modèle

1) Nous négligeons les forces d'inertie et de masse en raison de la prépondérance des forces de viscosité. Nous avons donc :

$$\text{div}([\sigma]) = 0$$

2) Les polymères sont des fluides incompressibles :

$$\text{div}(\vec{u}) = \text{tr}[\dot{\epsilon}] = 0$$

3) Nous supposons que l'on a un contact collant à la surface de la filière :

$$\vec{u} = 0 \text{ à la paroi}$$

4) Les vitesses et les contraintes sont supposées continues aux interfaces :

$$\vec{u}_2 = \vec{u}_1 = \vec{u} \text{ et } [\sigma_2] \cdot \vec{n} = [\sigma_1] \cdot \vec{n}$$

à l'interface entre la couche 1 (PET) et la couche 2 (EVA) avec \vec{n} vecteur normal à l'interface.

5) Nous considérons la non-miscibilité des fluides à l'interface, ce qui s'écrit pour un écoulement stationnaire :

$$\vec{u} \cdot \vec{n} = 0$$

b) Etude d'un écoulement de type Poiseuille tube

Géométrie de la filière considérée

Nous considérons donc un écoulement bicouche annulaire dans un tube cylindrique de rayon R_0 et de longueur L (Figure 43).

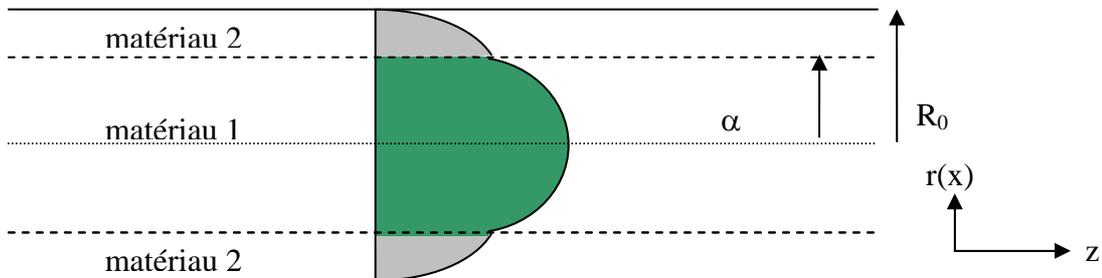


Figure 43 : Schéma de l'écoulement de coextrusion annulaire

Nous travaillerons dans un demi-plan axial supérieur du fait de l'axissymétrie existant le long du tube. Si on introduit α , valeur du rayon à l'interface des deux phases, la première couche de matériau occupe le domaine compris entre 0 et α tandis que la seconde couche occupera un domaine compris entre α et R_0 . Enfin, l'écoulement est de type Poiseuille avec un gradient de pression imposé.

Nous considérons que :

- le maximum de vitesse se trouve sur l'axe z ,
- le régime est stationnaire, $\partial/\partial t = 0$,
- le gradient de pression $dP/dz = -\xi$ dépend de la position.

Développement théorique

Nous pouvons écrire les équations de Navier – Stokes en coordonnées cylindriques :

$$\frac{-\partial P}{\partial r} = 0, \quad \frac{-\partial P}{\partial \theta} = 0 \text{ et } \frac{-dP}{dz} + \eta \left(\frac{1}{r} \left(\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \omega}{\partial r} \right) \right) \right) = 0 \text{ car } P = P(z) \quad (1)$$

$$\text{où } \frac{-dP}{dz} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r \tau_{rz}) = 0 \text{ avec } \tau_{rz} = \eta \dot{\gamma} \text{ (possible si } \eta = \text{constante)}$$

En intégrant l'équation (1), nous avons :

pour la phase 1 :

$$\tau_{rz1} = \left(\frac{dP}{dz} \right)_1 \frac{r}{2} + \frac{c_1}{r} \text{ pour } 0 \leq r \leq \alpha$$

et pour la phase 2 :

$$\tau_{rz2} = \left(\frac{dP}{dz} \right)_2 \frac{r}{2} + \frac{c_2}{r} \text{ pour } \alpha \leq r \leq R_0$$

Ce qui s'écrit en reprenant les conditions aux limites : à $r = \alpha$ (interface), $\tau_{rz1} = \tau_{rz2}$

$$c_1 = c_2 = 0 \text{ et } \left(\frac{dP}{dz} \right)_1 = \left(\frac{dP}{dz} \right)_2 = \frac{dP}{dz} \text{ et donc :}$$

$$\tau_{rz1} = \left(\frac{dP}{dz} \right)_1 \frac{r}{2} \text{ pour } 0 \leq r \leq \alpha \quad \text{et} \quad \tau_{rz2} = \left(\frac{dP}{dz} \right)_2 \frac{r}{2} \text{ pour } \alpha \leq r \leq R_0$$

Introduisons maintenant la loi puissance :

$\tau_{rz} = K |\dot{\gamma}|^m$ où K et m sont des constantes dans un premier temps. Nous obtenons les expressions suivantes :

$$K_2 (\dot{\gamma}_2)^{m_2} = -\frac{\xi}{2} r \quad \text{où } \xi \text{ est le gradient de pression défini ci-dessus.}$$

En intégrant cette dernière équation et en utilisant les conditions aux limites :

à $r = R_0$ (à la paroi), $\omega_2 = 0$

à $r = \alpha$ (à l'interface), $\omega_1 = \omega_2$

les profils de vitesse s'écrivent :

$$\omega_{z2} = \left(\frac{\xi}{2K_2} \right)^{1/m_2} \left(\frac{m_2}{m_2 + 1} \right) \left[R_0^{\left(\frac{m_2 + 1}{m_2} \right)} - r^{\left(\frac{m_2 + 1}{m_2} \right)} \right]$$

$$\omega_{z1} = \left(\frac{\xi}{2K_1} \right)^{1/m_1} \left(\frac{m_1}{m_1 + 1} \right) \left[R_i^{\left(\frac{m_1 + 1}{m_1} \right)} - r^{\left(\frac{m_1 + 1}{m_1} \right)} \right] + \left(\frac{\xi}{2K_2} \right)^{1/m_2} \left(\frac{m_2}{m_2 + 1} \right) \left[R_0^{\left(\frac{m_2 + 1}{m_2} \right)} - R_i^{\left(\frac{m_2 + 1}{m_2} \right)} \right]$$

L'intégration de ces expressions nous donne les débits Q_1 et Q_2 :

$$Q_2 = A \xi^{1/m_2} \left[1 - \left(\frac{1 + 3m_2}{1 + m_2} \right) \alpha^2 + \left(\frac{2}{1 + m_2} \right) \alpha^{\frac{1 + 3m_2}{m_2}} \right]$$

$$Q_1 = A \xi^{1/m_2} \left[\left(\frac{1 + 3m_2}{1 + m_2} \right) \left(\alpha^2 - \alpha^{\frac{1 + 3m_2}{m_2}} \right) \right] + B \xi^{1/m_1} \alpha^{\frac{1 + 3m_1}{m_1}}$$

$$\text{Avec } A = \left(\frac{R_0}{2K_2} \right)^{\frac{1}{m_2}} \left(\frac{m_2 \pi R_0^3}{1 + 3m_2} \right) \text{ et } B = \left(\frac{R_0}{2K_1} \right)^{\frac{1}{m_1}} \left(\frac{m_1 \pi R_0^3}{1 + 3m_1} \right)$$

Le débit total est la somme des deux débits partiels :

$$Q_t = Q_1 + Q_2$$

Méthode de résolution numérique pour le calcul de l'interface et du gradient de pression

Le système à résoudre est composé de deux équations donnant les débits de chaque couche Q_1 et Q_2 , et de deux inconnues : la position de l'interface α et le gradient de pression ξ . La méthode utilisée est tirée de la bibliothèque IMSL90. Cette méthode résout un système

d'équations non linéaires en utilisant un algorithme de Powell modifié. Cet algorithme est une variation de la méthode de Newton. Il utilise une approximation par différences finies du Jacobien afin de contrôler le nombre d'étapes et l'augmentation des résidus. Cette procédure commence par évaluer le système d'équations à résoudre. Un critère de convergence est rentré ainsi qu'un nombre maximum d'itérations. La résolution est alors réalisée et deux valeurs successives d'approximations sont comparées au critère de convergence. La solution est alors donnée [12].

Vérification de la méthode : application à un cas tiré de la littérature

Le modèle a été appliqué à un cas d'extrusion bicouche annulaire tiré d'une publication [2]. Han et Chin proposent un premier modèle qui consiste, à partir de la connaissance du débit total de matière et d'une position d'interface fixée, de calculer le gradient de pression puis les deux débits de matière. Les auteurs tracent alors la variation de pression en fonction du rapport : débit matériau 2 (Q_b) / débit total (Q) (Figure 44).

Données numériques

$$R_0 = 0.03 \text{ m}$$

$$\text{Matériau 1 : } K_1 = 940 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0.8}$$

$$m_1 = 0.8$$

$$Q_t = 3.10^{-06} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\text{Matériau 2 : } K_2 = 11000 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{0.25}$$

$$m_2 = 0.25$$

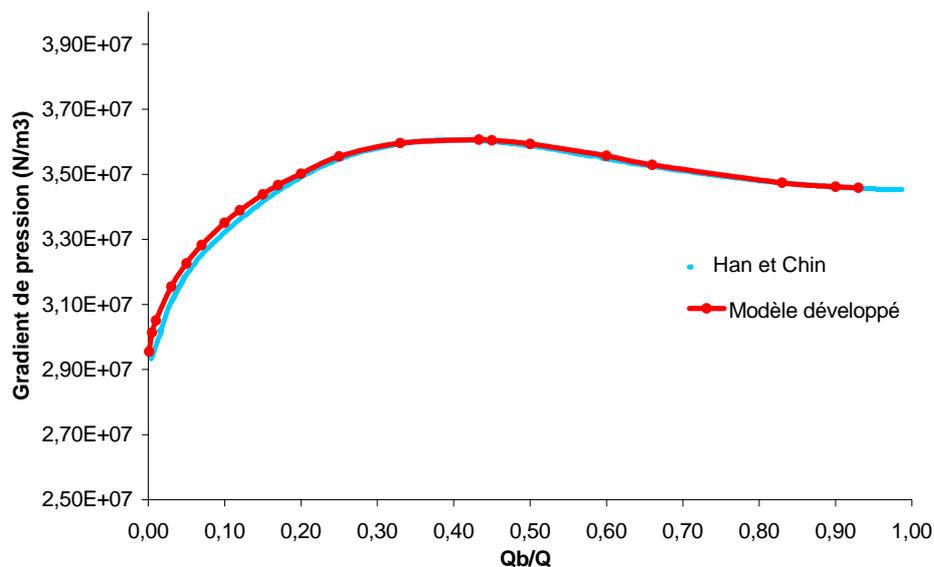


Figure 44 : Comparaison des résultats obtenus par le modèle de Han et Chin [2] et par le modèle développé, pour un écoulement de coextrusion annulaire donné

Nos résultats montrent que notre modèle est en accord avec la publication même si pour des rapports faibles, nous notons une légère divergence (Figure 44). Cette divergence peut s'expliquer par les différences entre les deux méthodes de résolution. Han & Chin [2] fixent en effet l'interface pour trouver le gradient de pression à partir d'un débit total. Ils calculent alors les deux débits de matière. Dans notre cas, nous connaissons la valeur des deux débits de matière. Nous avons décidé d'utiliser une méthode nous permettant de nous affranchir des valeurs de nos deux inconnues. L'épaisseur de la couche d'EVA, ne dépassant pas la centaine de microns, est en effet difficilement mesurable.

c) Modèle thermodépendant

Nous étudions maintenant l'influence de la thermique dans l'écoulement de coextrusion mono-directionnel. Après avoir revu les diverses hypothèses concernant la géométrie, la

viscosité et la thermique elle-même, nous présenterons la méthode des tranches qui a été utilisée. La géométrie de la filière est donnée par son rayon R_0 et sa longueur L . Les variations de la viscosité avec la température peuvent être importantes. Afin de prendre en compte ce phénomène, nous allons supposer que la viscosité est une fonction de deux variables $\eta_i = \eta_i(\dot{\gamma}, T)$ avec $\dot{\gamma}$, le taux de cisaillement généralisé et T la température de la matière. Dans notre cas, nous supposons une loi de comportement du type loi puissance à coefficients dépendant de la température :

$$m(T) = \frac{b_1}{T} + b_2 \quad K(T) = K_0 \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right]$$

Ce modèle permettra de prendre en compte le changement de position de l'interface le long de l'écoulement. En effet, les caractéristiques rhéologiques des matériaux évoluant le long de l'écoulement, le rapport des viscosités évolue et donc la position de l'interface [9].

Hypothèses

L'équation de la chaleur s'écrit pour chaque couche i ($i=1,2$) :

$$\rho_i C_{p_i} \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) + \rho_i C_{p_i} (\vec{u} \cdot \vec{\nabla} T) = \lambda_i \Delta T + \dot{W}$$

La masse volumique ρ_i , la conductivité thermique λ_i et la capacité calorifique C_{p_i} sont supposées constantes dans un premier temps. Si l'écoulement est supposé stationnaire :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = 0$$

Les termes de conduction dans le sens de l'écoulement sont négligeables devant les termes de convection dans le même sens, car le nombre de Peclet est grand :

$$Pe = \frac{\rho_i C_{p_i} \omega L}{\lambda_i} \approx 10^4 \gg 1, \text{ avec } \rho_i = 1400 \text{ kg/m}^3, C_{p_i} = 2 \text{ J/g.K}, \omega = 0.001 \text{ m/s},$$

$$L = 1 \text{ m et } \lambda_i = 0.2 \text{ W/m.K}$$

$$D'où : \lambda_i \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \ll \rho_i C_{p_i} \omega \frac{\partial T}{\partial z}$$

Les termes de convection dans le sens perpendiculaire à l'écoulement sont négligeables, donc seuls les termes de conduction dans le même sens seront considérés. La loi de comportement utilisée est une loi puissance. Le terme de dissipation visqueuse est donc :

$$\dot{W} = K_i (\dot{\gamma})^{(mi+1)}$$

Equations

L'équation de la chaleur se réduit donc à l'expression suivante après application des hypothèses précédentes :

$$\rho_i C_{p_i} \omega_i \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) = \frac{\lambda}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + K_i (\dot{\gamma})^{(mi+1)}$$

Comme condition thermique à l'interfaces, nous faisons l'hypothèse de l'égalité des flux :

$$\lambda_1 \left(\frac{\partial T_1}{\partial r} \right) (\alpha) = \lambda_2 \left(\frac{\partial T_2}{\partial r} \right) (\alpha)$$

Méthode de résolution

La résolution se fait par une méthode de tranches pour les équations mécaniques et par une méthode de différences finies pour les équations thermiques. Les équations thermiques et mécaniques sont résolues successivement et non pas simultanément. Le principe de la méthode est le suivant [10] :

- La température dans la première tranche étant connue, nous connaissons donc les valeurs de m et K en chaque nœud du maillage. Nous pouvons donc résoudre les équations mécaniques et calculer la position de l'interface, la position du maximum de vitesse et le gradient de pression.
- L'équation de la chaleur est à ce moment résolue pour calculer la température dans la deuxième tranche.
- Nous refaisons un calcul mécanique puis thermique dans les tranches suivantes, et ce jusqu'à la sortie de la filière.

Conditions aux limites

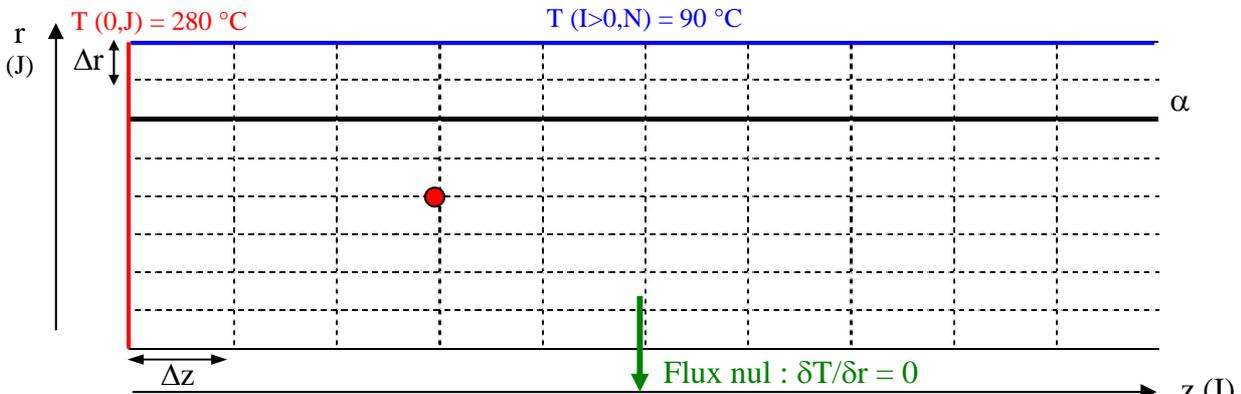


Figure 45 : Représentation du maillage nécessaire à la méthode des différences finies.
Conditions aux limites

Condition de Dirichlet

En entrée de filière, nous imposons une température de la matière homogène le long du rayon.

$$T_{\text{entrée}} = 280^{\circ}\text{C}$$

Le refroidissement de la filière froide sera associé dans un premier temps à une température constante le long de la filière égale à la température de l'eau circulant dans la double enveloppe de la filière froide.

$$T_{\text{paroi}} = 90^{\circ}\text{C}$$

Condition de Neuman

Du fait de l'axissymétrie de la filière, nous ne modélisons l'écoulement de matière que dans un demi-plan axial supérieur du tube. Afin de répondre au plus proche aux phénomènes qui se passent sur l'axe, nous imposons un flux de chaleur nul sur l'axe. Le profil de température est symétrique et maximum sur l'axe.

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{où} \quad \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{r=0} \text{ représente le gradient de température sur l'axe, selon sa normale } \vec{n}.$$

Dans notre cas, nous écrivons comme dans le cas d'une condition adiabatique :

$$\frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{r=0} = \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0,$$

Calcul en différences finies

Nous utilisons un schéma de type différences finies pour calculer les valeurs des dérivées de T par rapport à z ou r. Pour cela la filière est découpée en tranches dans le sens de l'écoulement (Figure 45). L'équation de la chaleur peut être réécrite sous la forme :

$$Bi(r) \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + Di(r)$$

La discrétisation de chaque dérivée donne :

Selon z :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{I,J} = \frac{Ti(I, J) - Ti(I - 1, J)}{\Delta z}$$

Selon r :

$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{I,J} = \frac{Ti(I, J) - Ti(I, J - 1)}{\Delta r}$$

$$\left. \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \right|_{I,J} = \frac{Ti(I, J + 1) - 2Ti(I, J) + Ti(I, J - 1)}{\Delta r^2}$$

L'équation s'écrit alors en introduisant chaque terme :

$$Bi(r) \times \frac{Ti(I, J) - Ti(I - 1, J)}{\Delta z} = \frac{1}{r} \times \frac{Ti(I, J) - Ti(I, J - 1)}{\Delta r} + \frac{Ti(I, J + 1) - 2Ti(I, J) + Ti(I, J - 1)}{\Delta r^2} + Di(r)$$

Ce qui donne :

$$\left(\frac{1}{r\Delta r} + \left(\frac{-Bi(r)}{\Delta z} \right) - \frac{2}{\Delta r^2} \right) * Ti(I, J) - \left(\frac{1}{r\Delta r} - \frac{1}{\Delta r^2} \right) Ti(I, J - 1) + \frac{1}{\Delta r^2} Ti(I, J + 1) = -Di(r) - \left(\frac{Bi(r)}{\Delta z} \right) Ti(I - 1, J)$$

Nous avons donc une équation de la forme :

$$Ti(I, J) + bd \times Ti(I, J + 1) + cd Ti(I, J - 1) = dd - ad \times Ti(I - 1, J)$$

Nous obtenons (pour une tranche I) un système linéaire à résoudre qui se met sous la forme matricielle suivante :

$$\mathbf{A} \cdot \mathbf{Ti} = \mathbf{C} \quad \text{Avec } \mathbf{A} : \text{matrice Hessienne,}$$

\mathbf{Ti} : vecteur inconnu, valeurs des températures de la tranche I

\mathbf{C} : vecteur de dimension Jmax, représentant la puissance dissipée

Nous utilisons ensuite une méthode de résolution classique directement tirée de la bibliothèque IMSL.

d) Résultats de la simulation

Nous allons appliquer le modèle à notre écoulement bicouche annulaire en travaillant avec nos deux matériaux, le PET et l'EVA.

Données numériques de la filière froide

Rayon de la filière (m)	Pas d'itération choisi (m)	Longueur de la filière (m)	Pas de temps choisi (s)	Tentrée (°C)	Tparoi (°C)
0.006	0.000025	1	10^{-5}	280°C	90°C

Données numériques des matériaux

	Matériau 1 : PET recyclé	Matériau 2 : EVA grade 150
Indice de pseudoplasticité m	1	0.875
Consistance du matériau K (Pa.s)	85 (newtonien)	64
Masse volumique (kg/m ³)	1400	760
Capacité calorifique (J/g.K)	2	2.720
Conductivité (W/m.K)	0.253	0.23
Débit entrée (m ³ /s)	$2.47 \cdot 10^{-07}$	$4.0 \cdot 10^{-09}$

Les paramètres rhéologiques utilisés sont ceux d'une loi puissance pour l'EVA. Ces paramètres sont tirés de la littérature. Pour le PET, nous reprenons les données rhéologiques obtenues précédemment. Nous supposons ainsi que le PET est newtonien. Enfin, les lois régissant les capacités calorifiques et les conductivités des deux matériaux sont elles aussi tirées de la littérature.

Evolution du gradient de pression

Pour une longueur de filière de 1 m, la *figure 46* nous montre l'évolution du gradient de pression en fonction de la position du front de matière dans la filière. Le modèle calcule en sortie de filière un gradient de pression de l'ordre de 120 bars ce qui est proche des valeurs expérimentales (150 bars) lorsque nous extrudons des tronçons de PET de texture homogène de 80 cm environ.

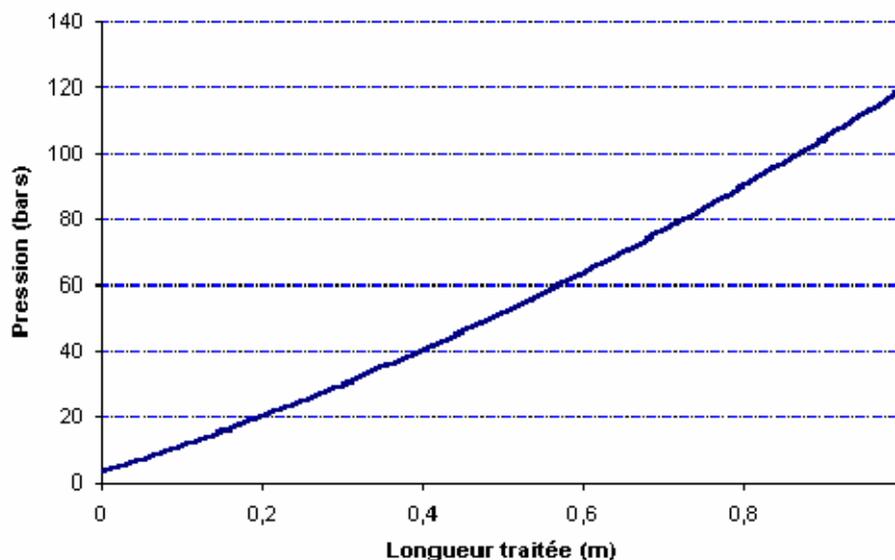


Figure 46 : Modélisation de l'évolution du gradient théorique de pression

Evolution du gradient de température

Nous avons tracé sur la *figure 47* l'évolution du profil de température en fonction du trajet dans la filière. L'évolution de la capacité calorifique du PET a été prise en compte pour des températures voisines de la température de fusion. La formulation introduite est la suivante :

$$C_p(T) = 1335 + 2,36T \text{ avec } T \text{ en } ^\circ\text{C}$$

L'évolution de la conductivité thermique a aussi été prise en compte par la loi suivante :

$$\lambda(T) = 0,29[1,2 - 0,2T/345] \text{ avec } T \text{ en } \text{K}$$

Enfin, dans un premier temps, la capacité calorifique et la conductivité thermique de l'EVA ont été considérées comme constantes.

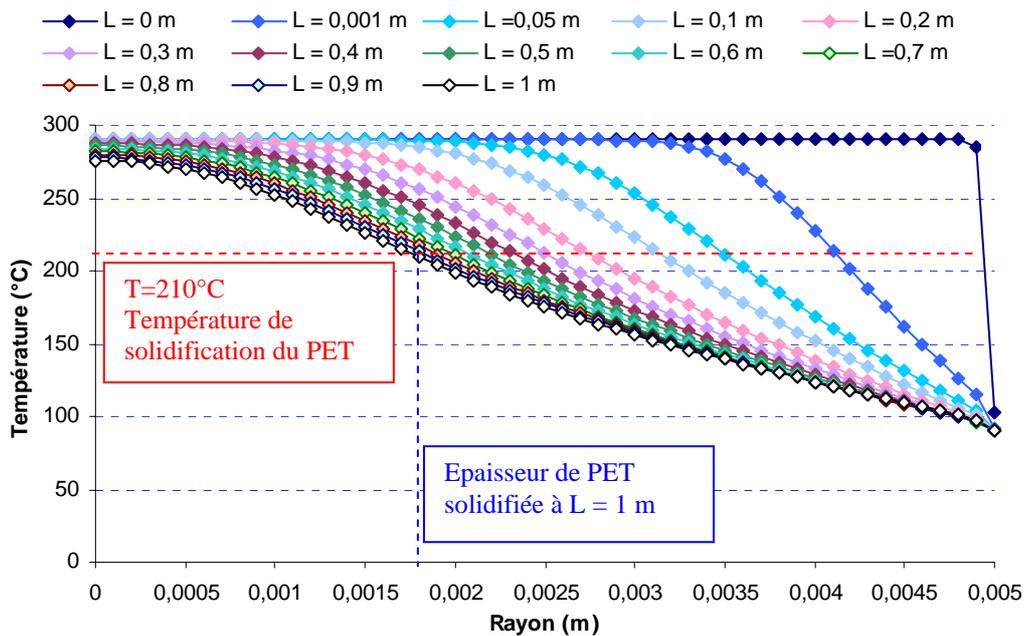


Figure 47 : Evolution du profil théorique des températures

Nous nous apercevons que la température diminue régulièrement dans l'épaisseur du jonc le long de la filière. Après 1 m de filière, nous nous apercevons que le PET n'est pas totalement figé pour les vitesses indiquées. Sa température de solidification ayant été déterminée précédemment par l'étude thermodynamique, $T = 210^\circ\text{C}$, nous pouvons conclure qu'il restera une zone de rayon 1,8 mm de PET fluide à l'intérieur d'une coque solide. Enfin, la matière directement en contact avec la filière froide se refroidit rapidement dès les premiers centimètres de filière parcourus. Ce refroidissement brutal explique l'effet de trempe observé et donc une structure 'plus amorphe' en surface des joncs extrudés (comme nous le verrons au chapitre V).

Estimation des vitesses de refroidissement

Les profils de température dans la filière froide nous permettent d'évaluer les vitesses de refroidissement de la matière. Ces vitesses varient suivant l'épaisseur du jonc et trois cas sont observés :

- A la surface, les vitesses de refroidissement sont de l'ordre de $500^\circ\text{C}/\text{min}$. De telles vitesses provoquent la trempe du matériau et donc une structure 'plus amorphe'.
- Au fur et à mesure que nous progressons dans l'épaisseur, ces vitesses diminuent :
Zone de rayon : 4 mm Vitesse de refroidissement : $\approx 200^\circ\text{C}/\text{min}$

Zone de rayon : 3 mm
2 mm
1 mm

Vitesse de refroidissement : $\approx 40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 $\approx 20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 $\approx 1.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

- Au centre, la vitesse de refroidissement est très faible ($\approx 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Ainsi, le modèle nous montre bien que les conditions d'utilisation du procédé vont déterminer la structure du matériau, en peau comme en cœur.

Evolution du taux de cisaillement

La figure 48 présente les profils des taux de cisaillement. Nous observons, comme en injection, un maximum à une certaine distance de la paroi solidifiée. Nous rappelons enfin que notre modèle admet l'incompressibilité des polymères, non représentative de la réalité du procédé.

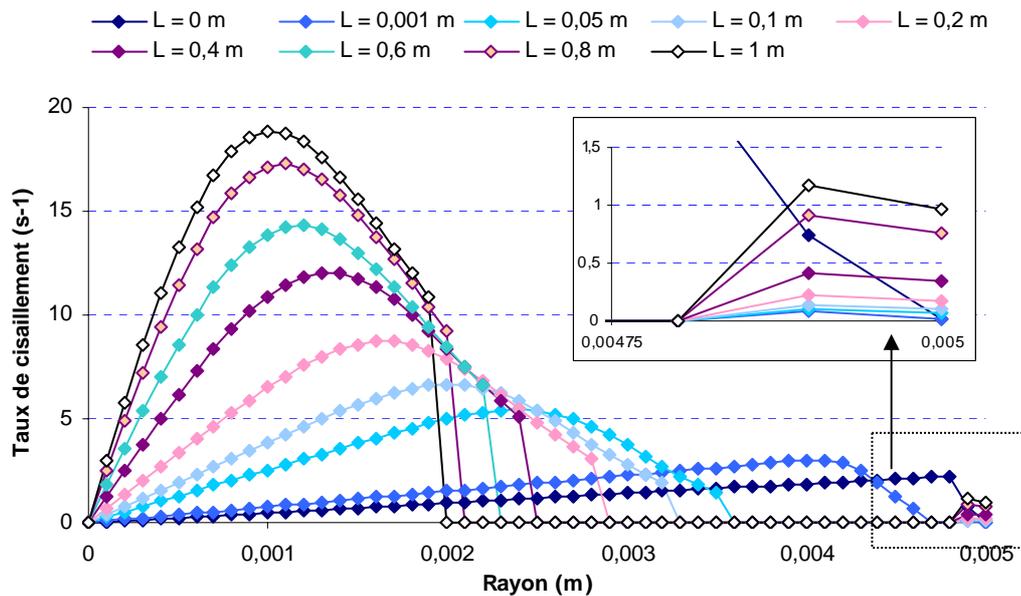


Figure 48 : Evolution du taux de cisaillement

Autres cas : comparaisons

Cas 1 : $Q_1 = Q_1/2 = 1.235 \cdot 10^{-07} \text{ m}^3/\text{s}$:

Nous avons tout d'abord regardé l'évolution du gradient de pression et de la température si le débit de PET était deux fois moins important (Figures 49 & 50). Nous avons ensuite considéré le profil du taux de cisaillement (Figures 51).

En première observation, nous nous apercevons que la diminution du débit de PET de moitié amène un profil de température différent. Ainsi, la température de la matière en sortie de filière diminue. Le refroidissement a été plus efficace puisque le rayon de la zone de PET encore fluide a diminué de 1.8 mm à moins de 1.5 mm ($\approx 1.3\text{ mm}$) (Figure 50).

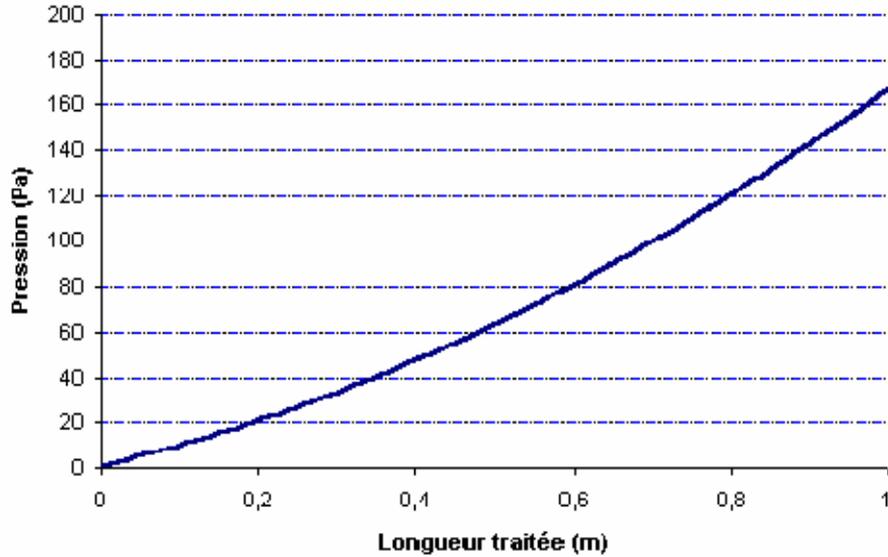


Figure 49 : Evolution du gradient de pression - $Q_1 = 1.235 \cdot 10^{-07} \text{ m}^3/\text{s}$

Le profil de température révèle un meilleur refroidissement de la matière dans la filière pour ces conditions (Figure 50). Ceci amène une augmentation de la pression dans la filière (Figure 49).

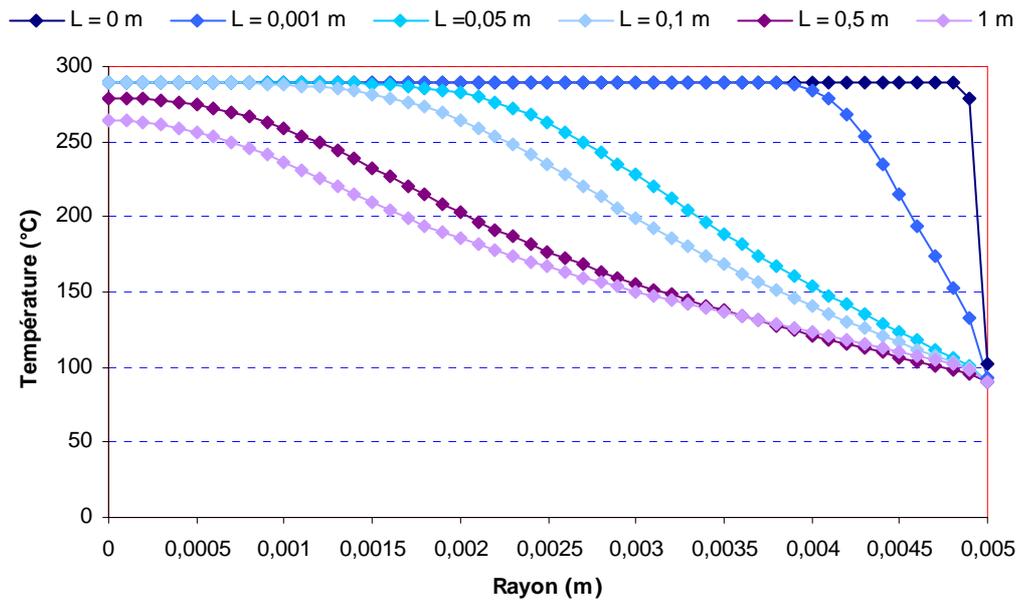


Figure 50 : Evolution du profil de température - $Q_1 = 1.235 \cdot 10^{-07} \text{ m}^3/\text{s}$

La figure 51 nous montre l'évolution du taux de cisaillement dont les valeurs ont légèrement diminué.

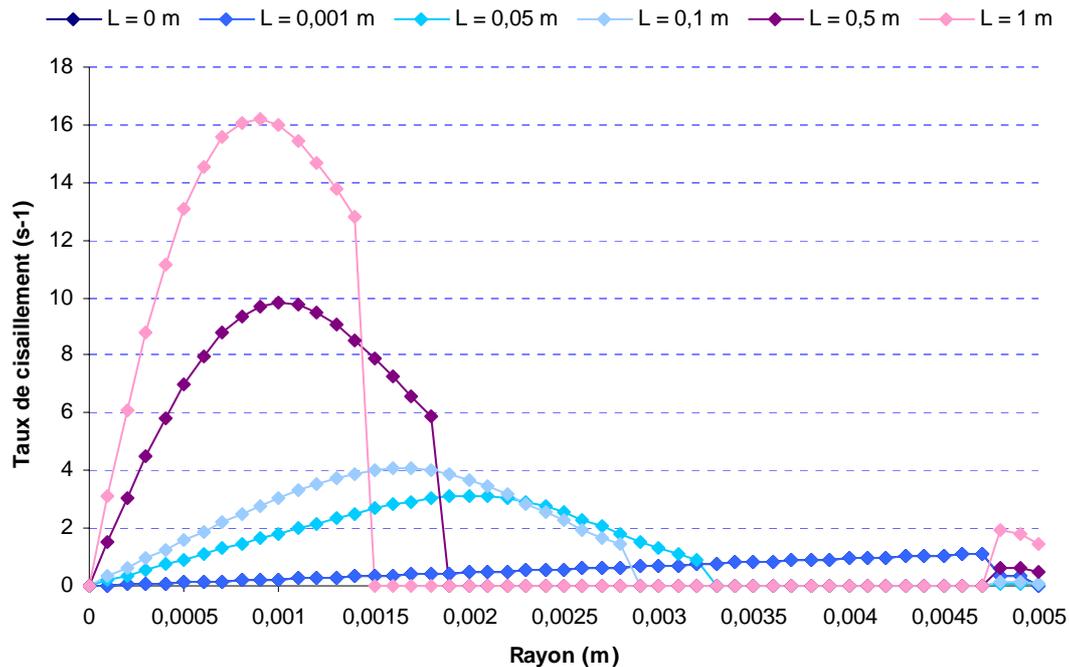


Figure 51 : Evolution du taux de cisaillement - $Q_1 = 1.235 \cdot 10^{-07} m^3/s$

Cas 2 : $K_2 = K_2/2 = 31 Pa.s$

Nous avons ensuite regardé l'évolution du gradient de pression et des profils de vitesse et de température dans le cas où la consistance de l'EVA serait deux fois moins importante. Nous simulons ainsi une augmentation du pouvoir lubrifiant de l'EVA.

Cas 3 : $Q_1 = Q_1/2 = 1.235 \cdot 10^{-07} m^3/s$ et $K_2 = K_2/2 = 31 Pa.s$

Le troisième cas regroupe les conditions imposées par le cas 1 et par le cas 2.

Comparaison et interprétation des résultats

L'ensemble des résultats de la modélisation est regroupé sous forme de figures reprenant les courbes caractéristiques obtenues pour chaque cas (Figures 52 & 53).

Nous retrouvons les domaines de pression observés lors des manipulations puisque le modèle nous donne des gradients de pression évoluant de 140 à 230 bars selon le cas étudié (Figure 52). Les manipulations nous donnaient de 150 à 250 bars.

Il semble que la consistance de l'EVA ne joue pas un rôle particulier. En effet, lorsque nous faisons diminuer la valeur de la consistance de l'EVA dans le modèle, nous observons une augmentation de la pression. Pourtant, si la consistance diminue, le matériau est plus fluide et favorise donc la lubrification. Nous devrions nous donc s'attendre à observer des pressions plus faibles, ce qui n'est pas le cas.

Nous observons également une augmentation du gradient de pression lorsque le débit de PET diminue de moitié. Le refroidissement de la matière étant plus efficace, la partie solide du PET est plus importante, comme nous avons pu le constater précédemment. Cette partie solide va obstruer la filière de manière plus importante en provoquant un mauvais écoulement, une mise en pression de la matière et donc une augmentation du gradient de pression. La lubrification ne compense pas cette augmentation.

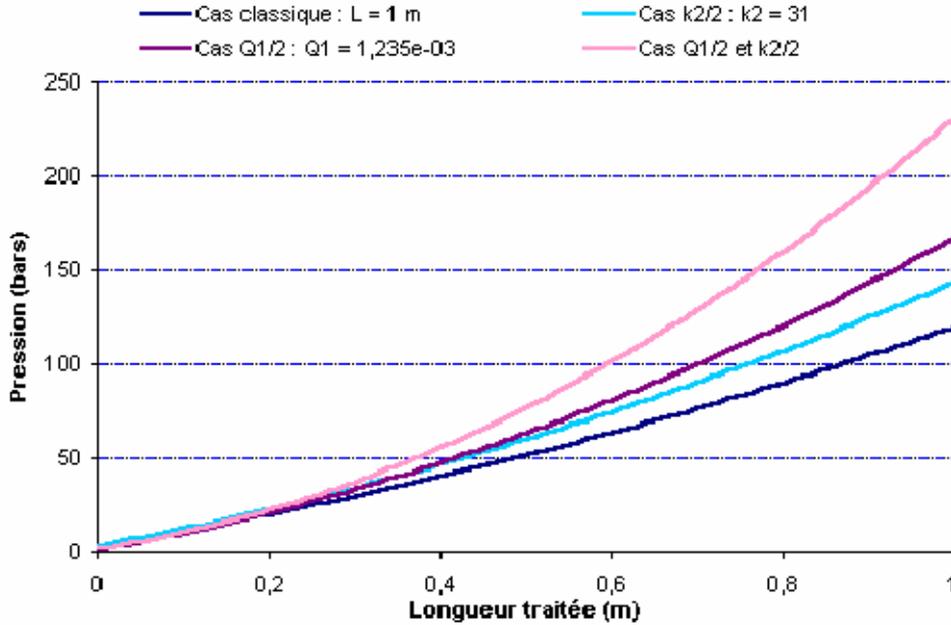


Figure 52 : Comparaison de l'évolution des différents gradients de pression

Si nous nous intéressons maintenant aux différents profils de température observés (Figure 53), une diminution du débit d'entrée de PET amène un refroidissement plus efficace de la matière, la solidification du PET est favorisée. Celle-ci amène la formation d'une enveloppe de matière solide à l'intérieur de la filière froide enrobant un flux de PET liquide. La diminution de la section de passage de ce flux provoque une augmentation de la vitesse de la matière et de la pression dans la filière (Figure 52).

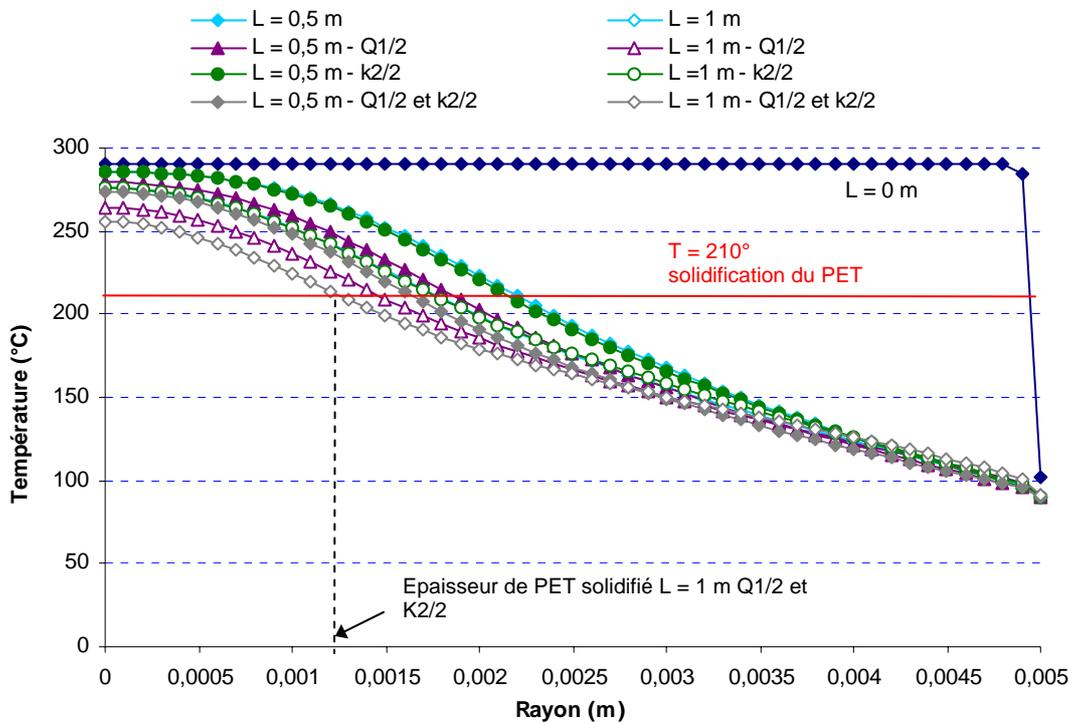


Figure 53 : Comparaison de l'évolution des différents gradients de températures

L'augmentation du pouvoir lubrifiant de l'EVA ne semble pas avoir d'influence sur le refroidissement de la matière, ce qui est en contradiction avec l'expérience. Cependant, nous avons seulement fait varier la consistance de l'EVA d'un facteur 2, il serait intéressant de la faire varier d'un facteur 10 voire 100. Enfin, l'épaisseur de la couche d'EVA pourrait influencer le refroidissement du PET mais celle-ci reste trop fine par rapport au flux de matière liquide.

e) Conclusion

Le modèle d'écoulement de coextrusion nous montre que la matière n'est pas totalement solidifiée à la sortie de la filière, ce que nous constatons pour de forts débits de sortie. En revanche, pour de faibles débits, la solidification est complète. Ce modèle n'est donc pas totalement fiable et certaines de nos hypothèses sont sans doute à l'origine des différences observées entre le modèle et les expériences. Cependant, ce modèle rend globalement bien compte d'un écoulement de coextrusion, présent lorsque le procédé fonctionne en régime permanent.

La couche d'EVA acquiert rapidement la température de la filière froide. Au bout de quelques millimètres, sa température est de 90 °C. L'EVA liquide entoure alors une enveloppe de PET solide dont l'épaisseur va croître avec le temps. Aussi, suite à ces remarques, nous avons abordé le phénomène différemment. Nous avons considéré un écoulement mono-matière avec glissement à la paroi de la filière froide. Ce qui nous a permis de nous affranchir de la couche d'EVA.

Dans un second temps, nous avons décidé de reprendre la modélisation de l'écoulement en partant d'un modèle basé sur écoulement mono-matière de type bouchon. Si nous considérons que la filière est entièrement remplie de PET liquide au début du procédé, alors nous assistons à deux phénomènes :

- le refroidissement du PET liquide présent dans la filière en fonction du temps,
- l'apport de PET liquide en entrée de filière froide.

En choisissant un pas de temps basé sur le débit d'entrée de matière et en connaissant la longueur de la filière, nous allons pouvoir dresser le profil de température en tout point de la filière.

IV.6.2. Modélisation de l'écoulement de type bouchon

a) Présentation du problème

Nous considérons toujours l'écoulement de nos deux matières dans une filière tube de rayon R_0 et de longueur L (*Figure 54*).

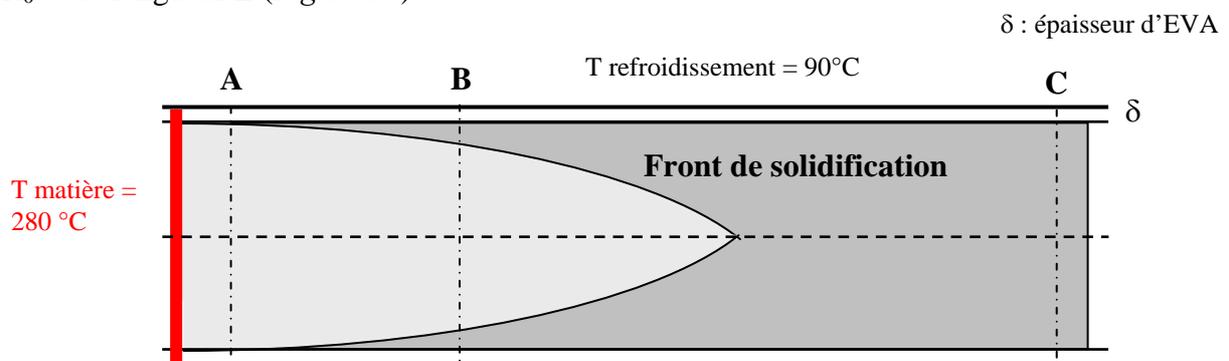


Figure 54 : Configuration de l'écoulement bicouche annulaire

- En **A** : La matière est totalement à l'état liquide,
- En **B** : La matière est partiellement solide,
- En **C** : La matière est totalement à l'état solide.

Nous supposons que l'EVA enrobe régulièrement le jonc de matière (PET ou mélange PET/PEhd). L'épaisseur moyenne d'EVA est : $\delta = 80 \mu\text{m}$. Nous pouvons calculer la profondeur de pénétration de la chaleur en fonction du temps par la formule :

$$\frac{at}{\delta^2} = 1 \quad \text{avec } a, \text{ la diffusivité de L'EVA, } t, \text{ le temps et } \delta, \text{ l'épaisseur d'EVA.}$$

Si on pose z , la profondeur de pénétration, nous arrivons à l'expression suivante :

$$z = \frac{\delta^2 V}{a} \quad \text{avec } V, \text{ la vitesse de sortie moyenne du jonc.}$$

Application Numérique

$$V = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$a = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$\delta = 80 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

Nous obtenons une distance : $z = 0.2 \text{ mm}$. Donc, au bout de 0.2 mm, la couche d'EVA a acquis la température de la filière froide. Sa température de fusion étant de 60°C, l'EVA reste liquide et joue son rôle de lubrifiant.

Si nous supposons dans un premier temps le matériau incompressible, les profils de vitesse peuvent être décrits schématiquement de la façon suivante (*Figure 55*) :

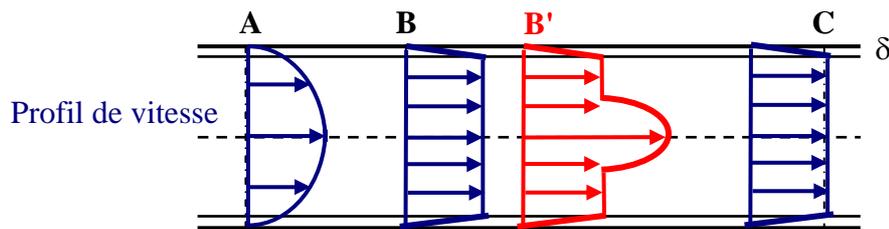


Figure 55 : Profils de vitesse dans l'écoulement 'bouchon'

Au point **C**, nous avons un profil de type bouchon avec un profil de vitesse linéaire de dans l'EVA (vitesse nulle en paroi).

Au point **B**, nous aurons le même profil. La vitesse du solide est la même et le liquide incompressible enfermé dans le solide avance à la même vitesse.

Au point **A**, en revanche nous nous retrouvons dans le cas modélisé précédemment, à savoir un écoulement de matière fondue dans une filière cylindrique.

Cependant, dans la réalité, nous avons un écoulement de matière fondue dans la filière froide qui est dû à la variation de volume spécifique lors du refroidissement et surtout du changement de phase. Les profils de vitesses sont donc plutôt de type **B'**, ce qui assure la conservation du débit.

b) Perte de charge (Modèle incompressible)

Compte tenu du calcul de la profondeur de pénétration, la zone de coextrusion est très courte (profil de vitesse de type **A**). Nous avons donc un calcul de type lubrification avec un champ de vitesse uniforme de type 'bouchon' dans l'ensemble de la filière et un cisaillement confiné dans la couche d'EVA dont la température va être proche de 90°C. Nous avons donc

simplement accès à la perte de charge (pression) par la formule suivante (tirée du bilan macroscopique des forces) :

$$\Delta P = \frac{2LV}{R\delta} \eta \left(T, \frac{V}{\delta} \right)$$

Application Numérique

$$V = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$L = 1 \text{ m}$$

$$R = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$\delta = 80 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

$$\eta = 1550 \text{ Pa.s}$$

Avec η , viscosité de l'EVA, Grade 150, pour une température de 90°C.

Nous obtenons une perte de charge théorique de $\Delta P = 194$ bars voisine de celles observées lors des différentes manipulations.

c) Modèle incompressible thermodépendant

Nous allons étudier l'influence de la thermique sur notre écoulement de type 'bouchon'. Cet écoulement est réduit à l'écoulement du PET, le modèle ne prenant pas en compte la couche d'EVA. Après avoir revu les diverses hypothèses concernant la géométrie, la vitesse et la thermique elle-même, nous présenterons la méthode des tranches qui a été utilisée. La géométrie de la filière est donnée par son rayon R_0 et sa longueur L . La vitesse dans l'épaisseur, notée V , est constante et ne varie pas le long de la filière durant la totalité du temps d'utilisation du procédé.

Hypothèses

L'équation de la chaleur s'écrit :

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) + \rho C_p (\vec{u} \cdot \vec{\nabla} T) = \lambda \Delta T + \dot{W}$$

La masse volumique ρ , la conductivité thermique λ et la capacité calorifique C_p sont supposées constantes dans un premier temps. Si l'écoulement est supposé stationnaire :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial t} \right) = 0$$

Du fait de la faible vitesse de sortie de jonc et du profil de vitesse constant le long de l'épaisseur de la filière, les termes de conduction dans le sens de l'écoulement ne sont pas négligeables devant les termes de convection dans le même sens. Enfin, le terme de dissipation visqueuse sera négligé compte tenu des faibles vitesses de déformation.

$$\dot{W} = 0$$

Equations

L'équation de la chaleur se réduit donc à l'expression suivante après application des hypothèses précédentes :

$$\rho C_p V \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) = \lambda \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right]$$

Méthode de résolution

La résolution se fait par une méthode de différences finies. Les équations thermiques sont résolues successivement sur l'ensemble de la filière. Nous commençons par modéliser la filière par un ensemble de mailles de pas de longueur et de largeur fixes. Nous attribuons alors à chaque point de la maille une température calculée par les équations thermiques à partir du profil de températures de la maille précédente. La procédure se répète pendant la durée nécessaire à la matière pour sortir de la filière. Ce temps est connu en reliant le pas de temps, le pas de longueur de la filière et la vitesse. Un critère de convergence est établi sur ces différents paramètres.

Conditions aux limites

Condition de Dirichlet

En entrée, nous imposons une température de la matière homogène le long du rayon.

$$T_{\text{entrée}} = 280^{\circ}\text{C}$$

Le refroidissement de la filière froide est réalisé au moyen d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau à 90°C. Nous fixons donc :

$$T_{\text{paroi}} = 90^{\circ}\text{C}$$

Cette température à la paroi va nous permettre d'évaluer par un calcul simple la température de surface réelle au contact avec le flux de matière :

$$T_{\text{surface}} = \frac{b_p T_p + b_m T_{m(n-1)}}{b_p + b_m}$$

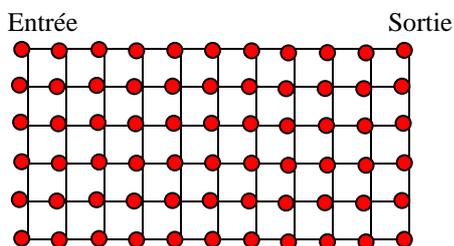
avec b_p , b_m , effusivité de la paroi et du matériau
 T_p , température de la paroi
 $T_{m(n-1)}$, température moyenne à l'itération précédente

Condition de Neuman

Comme précédemment, l'axissymétrie de la filière permet d'écrire :

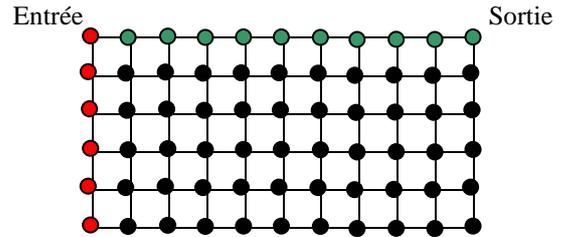
$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

d) Schéma de résolution

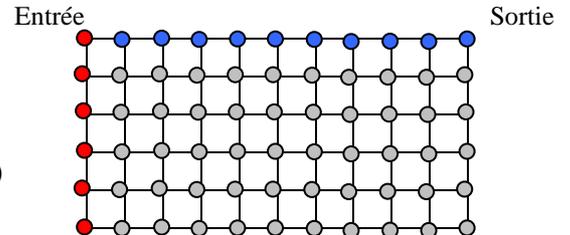


- 1) Tous les points du maillage sont à une température de 280 °C (rouge). Nous supposons que la filière est remplie par du polymère à $T = 280^{\circ}\text{C}$ au début du calcul.

- 2) Nous calculons de façon itérative :
- les conditions aux limites (vert)
 - les températures en chaque point (noir)



- 3) Nous calculons de façon itérative :
- les nouvelles conditions aux limites (bleu)
 - les températures en chaque point (gris)
à partir des points précédents obtenue lors de l'étape 2)



Le pas d'itération temporelle est choisi par rapport à la vitesse afin que le produit des deux soit égal au pas de longueur imposé par le modèle. Ainsi, nous pouvons suivre l'évolution de la température en fonction du temps dans la filière.

Calcul en différences finies

Nous utilisons un schéma de différences finies pour calculer les dérivées de T par rapport à z ou r. Pour cela la filière est découpée en tranches dans le sens de l'écoulement. Nous obtenons alors l'équation :

$$aT_i(I,J) + bT_i(I-1, J) + cT_i(I+1,J) + dT(I,J+1) + eT(I,J-1) = 0$$

Nous calculons ainsi pour un temps donné, une carte de température en chaque point (I, J) de la filière.

Données numériques

Nous avons décidé de reproduire le plus fidèlement possible les conditions de mise en œuvre utilisées lors de l'extrusion de joncs de PET et de mélanges PET/PEhd, homogènes de longueur avoisinant les 80 cm. Les données numériques de la filière froide sont fixes.

Rayon de la filière (m)	0.006
Pas d'itération choisi (m)	0.0001
Longueur de la filière (m)	1
Pas de longueur (m)	0.001
Vitesse de la matière (m/s)	$2.5 \cdot 10^{-3}$
Tentrée (°C)	280°C
Tparoi (°C)	90°C

Les données thermiques du matériau sont tirées de la littérature.

	PET recyclé
Masse volumique (kg/m³)	1400
Capacité calorifique (J/g/K)	2
Conductivité (W/m.K)	0.253

e) Evolution de la température

Nous avons tracé sur la *figure 59*, l'évolution du profil de température en fonction du trajet dans la filière. Les évolutions de la capacité calorifique et de la conductivité thermique du PET ont été prises en compte pour des températures voisines de la température de fusion :

$$C_p = 1335 + 2,36T \text{ avec } T \text{ exprimée en } ^\circ\text{C}$$

$$k(T) = 0,29[1,2 - 0,2 T/345] \text{ avec } T \text{ en } ^\circ\text{K}$$

Les résultats exposés par la *figure 56* nous montre un profil de température en sortie de filière ($L = 1\text{m}$) différent de ceux observés avec le premier modèle.

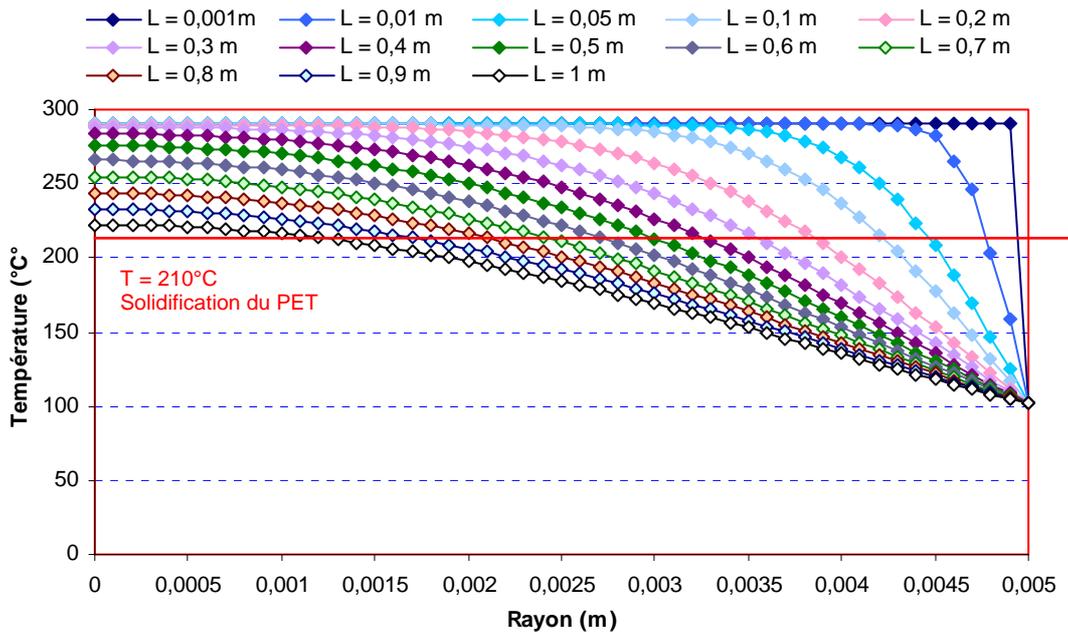


Figure 56 : Evolution de la température de la matière dans la filière froide $T = 90^\circ\text{C}$

A la sortie de la filière, le modèle de l'écoulement de type bouchon nous donne une température de 223°C au centre de la filière. Le premier modèle, modèle de coextrusion, nous donnait une température de 277°C dans les mêmes conditions. Le refroidissement simulé est donc plus important.

En fait, dans l'écoulement de type bouchon, nous imposons une vitesse constante dans l'épaisseur. La vitesse sur l'axe et donc plus faible que dans l'écoulement de coextrusion. Ceci amène un temps de refroidissement plus long de la matière et donc un refroidissement plus efficace. Cependant, en reprenant l'hypothèse d'une solidification du PET à une température de 210°C environ, nous nous apercevons que la matière n'est pas, même dans ce cas, complètement solidifiée. Il reste à cœur une fine zone de PET liquide.

Ces résultats nous confirment que le refroidissement des régions en contact avec la paroi est plus efficace.

f) Autre cas : $V=V/2 = 0.00125 \text{ m/s}$: comparaison

Nous avons regardé l'évolution du profil de température pour des flux de matière fondue possédant une vitesse deux fois plus faible (*Figure 57*). Le refroidissement obtenu en sortie de filière est plus important que dans le premier cas où la vitesse valait 0.0025 m/s . La température centrale en sortie de filière atteint des valeurs inférieures à 215°C , ce qui

assurera la complète solidification de la matière. Cependant, la sensibilité à la vitesse n'est pas importante.

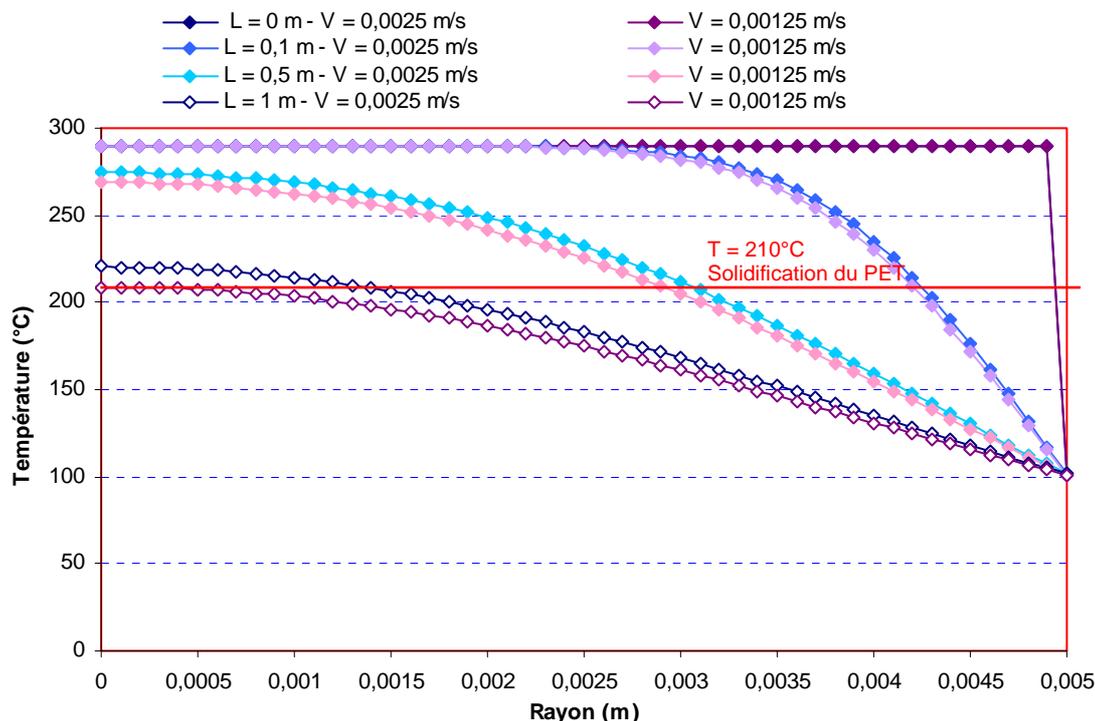


Figure 57 : Evolution des profils de température en fonction de la vitesse et de la position dans la filière

IV.6.3. Conclusion

Les modèles développés ne nous permettent pas de prédire des phénomènes par nature instationnaires, liés à l'écoulement de la matière fondue dans la filière (sauts de pressions incontrôlables, instabilité, hétérogénéité du refroidissement) puisque nous faisons l'hypothèse stationnaire.

Le premier modèle, modèle de coextrusion, nous permet de visualiser ce qui se passe lors de l'écoulement de matière annulaire. Cependant, il ne reflète pas la totalité des phénomènes au sein de la filière. Les nombreuses approximations ne nous permettent pas de décrire finement le comportement de la matière lors du refroidissement, même si les grandes lignes sont bien rendues.

Pour y voir plus clair, nous avons élaboré un second modèle se basant sur un écoulement mono-matière de type bouchon. Nous posons ainsi l'hypothèse qu'au démarrage, la filière est remplie de matière à 280°C. En choisissant un pas de temps en fonction du débit d'entrée de la matière, ce modèle nous permet, connaissant la longueur de la filière, de définir les profils de températures dans la filière. Les résultats obtenus ne suivent pas quantitativement ceux issus du premier modèle mais semblent reproduire également des phénomènes observés lors des manipulations. Ce modèle, intrinsèquement plus mauvais que le premier, nous permet cependant d'obtenir des données directement comparables. Ainsi, dans le second modèle, la zone de PET solide est relativement importante pour des vitesses de l'ordre de 0.0025 m/s. Cette solidification est complète pour des vitesses deux fois moins élevées.

Les deux modèles développés nous fournissent donc deux niveaux d'approximation différents du refroidissement du matériau dans la filière.

Il serait également intéressant de travailler sur un troisième modèle reprenant les premières étapes du procédé. En effet, lorsque le procédé démarre, la filière est remplie de PET solide en contact avec un EVA de température 90°C. Elle va donc devoir glisser le long de la filière sous la pression exercée par l'afflux de matière liquide en sortie d'extrudeuse. Nous avons donc avoir, au démarrage, un matériau liquide qui va devoir pousser un matériau solide. Cette étape est aussi à l'origine des phénomènes de compression observés dans la filière. Dans ce cas, un modèle de type bouchon se justifie pleinement et la compressibilité du polymère liquide devrait être prise en compte.

IV.6.4. Perspective

Des travaux préliminaires ont été réalisés à l'aide du logiciel Rem 3D. Ce logiciel, conçu pour l'injection, permet de modéliser un écoulement bi-matière (dans notre cas, la coextrusion) dans un moule fermé et refroidi à une température fixe. En faisant une hypothèse d'un moule ouvert, le modèle reprendrait les principales caractéristiques de notre écoulement.

De plus, ce logiciel, récemment modifié, commence à prendre en compte la cristallisation des matériaux. Ceci nous permettrait également de compléter notre étude sommaire sur l'évolution de la structure de la matière et donc du jonc au cours de son passage dans la filière.

IV.7 Conclusion

Le procédé SCAMIA, extrudeuse + filière froide, est un procédé qui a été conçu pour la revalorisation mécanique des polyoléfinés. Devant les résultats très intéressants obtenus sur des mélanges PE/PP, nous avons décidé d'adapter ce procédé à la revalorisation mécanique du PET.

Les différentes manipulations réalisées à partir de PET recyclé 100 % et de mélanges de PET/PEhd ont montré que ce procédé n'était pas totalement adapté pour ce genre de matériaux. En effet, plusieurs problèmes ont été rencontrés (fuite de matière, sauts de pression, variation du débit) et leurs origines ne sont pas clairement identifiées. Cependant, ils ont tous un facteur commun, la faible viscosité du PET, l'ajout de PEhd n'ayant pas provoqué l'augmentation de viscosité attendue. Aussi, pouvons nous nous interroger sur l'extrudeuse principale, conçue pour l'extrusion des polyoléfinés.

Celle-ci est-elle vraiment adaptée pour l'extrusion du PET ?

Nous serions tenté de répondre par la négative. En effet les nombreux sauts de pression observés durant les manipulations nous laissent penser que la mise en pression de la matière liquide, le PET, n'est pas complètement effectuée. Le PET ne reste pas sous pression entraînant un désamorçage de l'extrudeuse et donc un arrêt de l'écoulement de matière. Cet arrêt provoque alors un refroidissement hétérogène de la matière et une nouvelle augmentation de la pression. Ce problème pourrait sans doute être résolu par la mise en place d'une extrudeuse conçue pour le PET.

Cependant, le procédé SCAMIA représente une réelle avancée dans l'extrusion de matériau PET sous forme massive. En effet la filière froide assure à celui-ci la tenue dont il a besoin pour être extrudé. Elle permet d'obtenir des longueurs intéressantes de joncs de texture homogène et de diamètre 12 mm. Plus simplement, sous sa forme actuelle ce procédé peut s'assimiler par les différentes étapes le constituant à un procédé d'injection en continu avec

une phase de remplissage, un phase de refroidissement et une phase d'éjection du matériau réalisée à la sortie de la filière.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] I. Henaut, "*Etude de Mélanges non compatibilisés de Polyoléfines – Application au recyclage*". Thèse. Ecole des Mines de Paris
- [2] C.D. Han and H.B. Chin, *Polym. Eng. Sci.*, 19, 1156 (1979)
- [3] M. Hulatt, W. L. Wilkinson, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 1148 (1978).
- [4] E. Uhland, *Polym. Eng. Sci.*, 17, 671 (1977)
- [5] S. Basu, *Polym. Eng. Sci.*, 21, 1128 (1981)
- [6] H. Mavradis, R.N. Shroff, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 559, (1994)
- [7] C.D. Han, D. A. Rao, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 128, (1980)
- [8] S. Puissant, B. Vergnes, Y. Demay, J.F. Agassant, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 213 (1992)
- [9] G. Sornberger, B. Vergnes, J.F. Agassant, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 682 (1986)
- [10] C. D. Han, R. Shetty, *Polym. Eng. Sci.*, 16, 697 (1976)
- [11] A. Karafiannis, H. Mavridis, A.N. Hrymak, J. Vlachopoulos, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 982 (1988)
- [12] More Jorge, Burton Garbow, and Kenneth Hillstrom, *User guide for MINPACK-1, Argonne National Labs Report ANL-80-74*, Argonne, Illinois (1980)

CHAPITRE V
ETUDE STRUCTURALE DES JONCS OBTENUS APRES MISE EN
ŒUVRE : INFLUENCE DU PROCEDE

CHAPITRE V : ETUDE STRUCTURALE DES JONCS OBTENUS APRES MISE EN ŒUVRE : INFLUENCE DU PROCEDE

Nous connaissons désormais les conditions nécessaires à l'obtention de joncs de texture homogène de longueur plus ou moins égale à 90 cm. Nous avons ainsi extrudé le PET recyclé et ses mélanges avec le PEhd dans les proportions suivantes : 90% PET 10% PEhd, 80/20 et 70/30. Ce chapitre est consacré à l'étude de leur structure.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la structure des extrudats en essayant de mesurer de manière précise leurs grandeurs caractéristiques. Cette étude s'est limitée à un point de vue macroscopique

Dans un second temps, nous avons étudié la structure interne des joncs. Celle-ci a d'abord été caractérisée d'un point de vue thermodynamique puis, ensuite, d'un point de vue morphologique. Des coupes transversales et longitudinales ont ainsi été réalisées.

V.1 Etude structurale macroscopique

V.1.1. Etude structurale d'un jonc PET recyclé 100 %

L'étude a consisté à mesurer les grandeurs caractéristiques (diamètres, épaisseurs des différentes zones...) d'un jonc homogène de 90 cm tronçonné en morceaux de 1,25 cm.

a) Diamètre du jonc

Le diamètre du jonc varie de + ou - 0,2 mm pour une filière de diamètre 12 mm au cours de l'extrusion de la matière. Cette variation provient sans doute des conditions d'extrusion. En effet, après avoir été injectée dans la filière froide, la matière est poussée continuellement, glissant à son contact. En sortie de filière, suivant la vitesse de sortie et la tenue du jonc, celui-ci peut avoir une section légèrement différente. Enfin, ce diamètre ne dépend pas de l'épaisseur de la couche d'EVA (puisque celle-ci est largement inférieure à 0,1 mm).

b) épaisseur de la couche de PET 'plus amorphe'

Comme nous l'avons signalé précédemment, le jonc est composé d'une couche externe de PET de couleur vert foncé qui semble révéler un matériau de structure 'plus amorphe'. Cette hypothèse sera vérifiée lors de l'étude thermodynamique des joncs. Nous avons voulu caractériser l'épaisseur de cette couche afin de prouver l'influence du procédé de mise en œuvre sur la morphologie du jonc. Pour cela, nous avons photographié au moyen d'une loupe binoculaire l'ensemble des sections transversales des tronçons de joncs afin de mesurer l'épaisseur apparente de la couche de matière à caractère 'plus amorphe'. Quatre mesures ont été réalisées sur la section transversale de l'échantillon : deux sur les extrémités de chaque axe, vertical et horizontal :

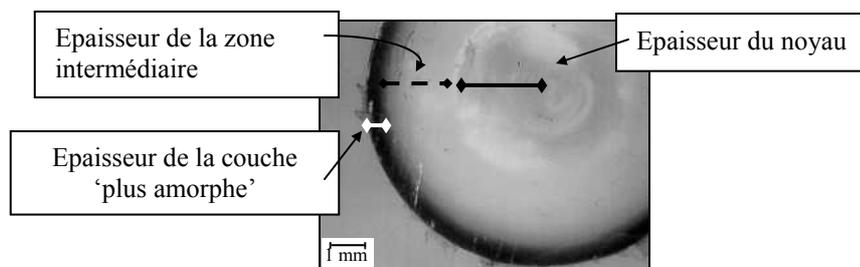


Figure 1 : Photo d'une section transversale de jonc de PET prise à la loupe binoculaire

Si nous représentons par des croix de répartition, les épaisseurs de matière à caractère 'plus amorphe' mesurées suivant les quatre directions du plan transversal, nous obtenons des

figures telles que la *figure 2* qui nous révèle que, d'une manière générale, la couche de matière à caractère 'plus amorphe' n'est pas uniforme autour du jonc.

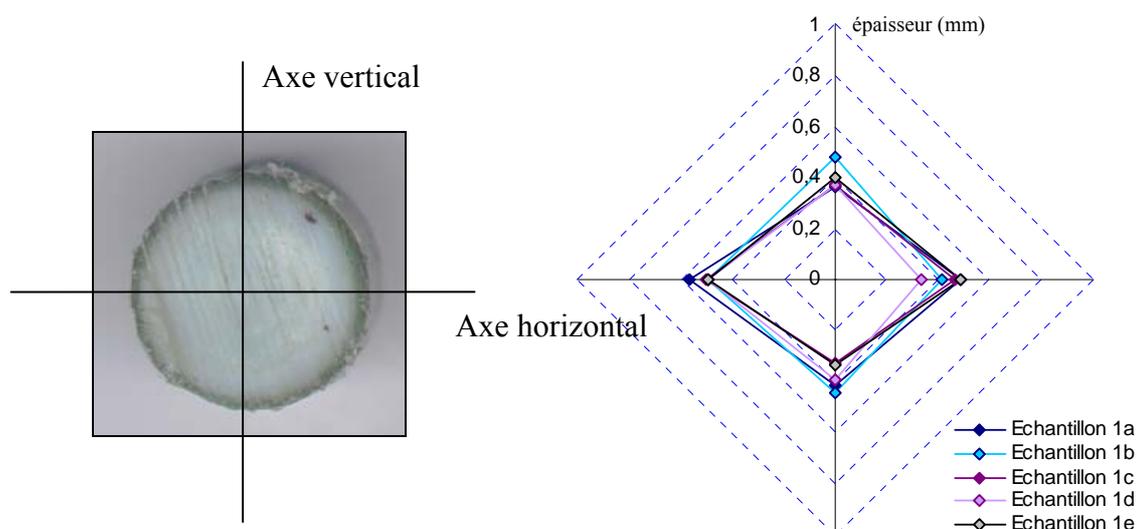


Figure 2 : Croix de répartition de l'épaisseur de matière 'plus amorphe' en mm suivant la coupe transversale pour 5 échantillons, cas du PET recyclé 100 %

La couche de PET à caractère 'plus amorphe' n'est donc pas uniforme, ni le long du jonc, ni suivant les différents axes de direction, ce qui nous laisse penser que le refroidissement le long de la filière n'est pas homogène. Plusieurs causes peuvent expliquer cette hypothèse :

- la filière, théoriquement réglée à 90°C, n'assure pas un refroidissement homogène à l'ensemble de la matière,
- des phénomènes perturbateurs liés à l'extrusion de la matière fondue dans la filière froide comme un écoulement hétérogène, qui entraîne la formation d'une texture irrégulière lors de la solidification.

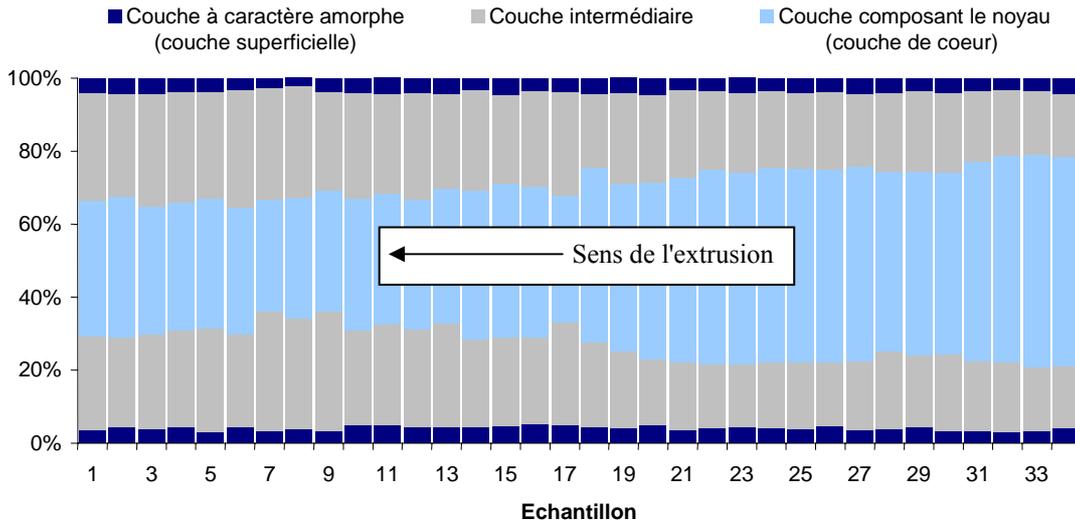
c) épaisseur de la couche 'noyau' de PET

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, nous pouvons distinguer trois types de structures dans la section transversale du jonc (*Figure 1*) :

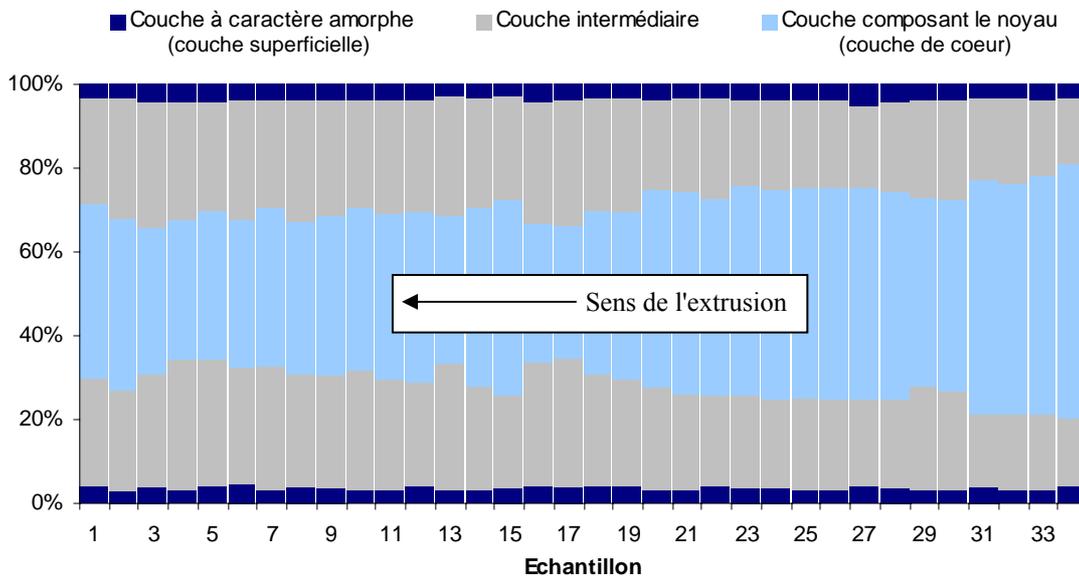
- une structure superficielle à caractère 'plus amorphe', verte,
- une structure dite intermédiaire à caractère 'semi-cristallin', blanche,
- une structure à cœur dite 'noyau', à caractère 'semi cristallin' de couleur différente. La différence de couleur peut provenir de phénomènes parasites amenant une variation de l'écoulement au cœur du jonc. Elle peut provenir également de phénomènes perturbateurs se produisant lors de la solidification de la matière. Plus simplement, notre matériau étant constitué de plusieurs grades, il peut y avoir une ségrégation d'un des grades au centre, entraînant des fluctuations de la couleur.

Nous avons ensuite caractérisé les différents états en calculant les différentes proportions de chaque structure présente dans le jonc. L'épaisseur de la structure 'noyau' (*Figure 1*) a été mesurée selon le même principe que pour la mesure de l'épaisseur de la matière à caractère 'plus amorphe'. Ces résultats nous permettront de dégager une première évolution de la structure au cours du temps, au cours du refroidissement. Enfin, cette étude nous permettra de cerner l'influence de la filière froide sur la structure de nos joncs.

Les *figures 3a & 3b* rassemblent ces mesures.



Début de l'extrusion - 90cm - *Fin de l'extrusion*
 (3a) Coupe longitudinale horizontale



Début de l'extrusion - 90cm - *Fin de l'extrusion*
 (3b) Coupe longitudinale verticale

Figure 3 : Evolution de l'épaisseur du noyau central en fonction de l'échantillon, cas du PEY recyclé 100 %

L'épaisseur de la structure dite 'noyau' évolue le long du jonc et représente même dans certains cas jusqu'à 50% de la structure du matériau. Sa proportion augmente au cours de l'extrusion du jonc. Ainsi, son épaisseur est plus importante pour les derniers échantillons extrudés. En supposant que la longueur de la filière froide joue sur la structure finale du matériau au même titre que la température de refroidissement, nous pouvons établir un mécanisme expliquant la présence des différentes structures observées.

- 1) La matière, liquide, pénètre sous forte pression dans la filière froide,
- 2) Au contact de la filière froide, la matière se refroidit brusquement et une coque rigide se forme. La couche externe de la coque est composée d'une structure à caractère 'plus amorphe' ayant subi la trempe. La structure interne (structure intermédiaire), est plus

semi-cristalline. L'épaisseur de la coque augmente au cours du temps, le refroidissement jouant son rôle.

- 3) La matière mi-solide, mi-liquide, arrive en bout de filière et s'écoule. Un bouchon se forme alors et provoque une cristallisation massive de toute la matière fondue qui se fige alors totalement dans la filière,
- 4) L'extrusion du jonc de texture homogène commence,
- 5) La matière extrudée au tout début de cette extrusion a bénéficié d'un temps de refroidissement proportionnel au temps passé dans la filière. Nous avons donc des épaisseurs de noyau (phase liquide maintenant figée) faibles,
- 6) A l'entrée de la filière, la matière, présente depuis peu, se solidifie brusquement. La coque était donc moins épaisse, la matière ayant subi une petite étape de refroidissement. Le jonc de texture homogène est alors extrudé sur la longueur de la filière. L'épaisseur de la matière présente sous une structure dite 'noyau' est donc plus importante (*Figure 4*).

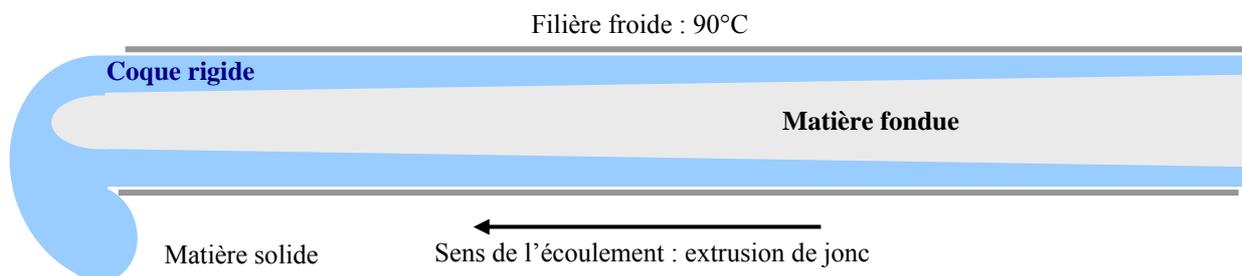


Figure 4 : Schéma représentant l'écoulement de la matière dans la filière froide lors de l'étape de solidification

Nous discuterons plus en avant de l'influence de ces phénomènes de solidification en filière froide sur la formation des défauts périodiques obtenus lors de l'extrusion.

V.1.2. Etude structurale d'un jonc PET recyclé 90 %/PEhd recyclé 10 %

Nous allons maintenant étudier de la même façon un jonc issu de l'extrusion du mélange 90% de PET 10% de PEhd, afin de caractériser le comportement à l'extrusion de nos mélanges.

a) Diamètre du jonc

Dans le cas du mélange de 90% PET 10 % PEhd, nous observons les mêmes variations de diamètre que dans le cas de l'extrusion de PET recyclé. Cependant, celles-ci sont plus fréquentes. Ainsi, si nous observons le diamètre du jonc suivant deux plans, horizontal et vertical, nous constatons que dans un premier temps, le diamètre suivant le plan horizontal est supérieur au diamètre suivant le plan vertical.

Si nous traçons le rapport de ces deux diamètres en fonction de la distance le long du jonc extrudé, nous obtenons la courbe suivante de la *figure 5*. Le rapport évolue sur la longueur du jonc, donc au cours du temps. Ce phénomène peut s'expliquer par une rotation du jonc à la sortie de la filière provoquée par un écoulement de matière circulaire, comme nous l'avons montré au cours du chapitre IV. Cet écoulement pourrait trouver son origine dans les fortes pressions mises en jeu lors de l'extrusion.

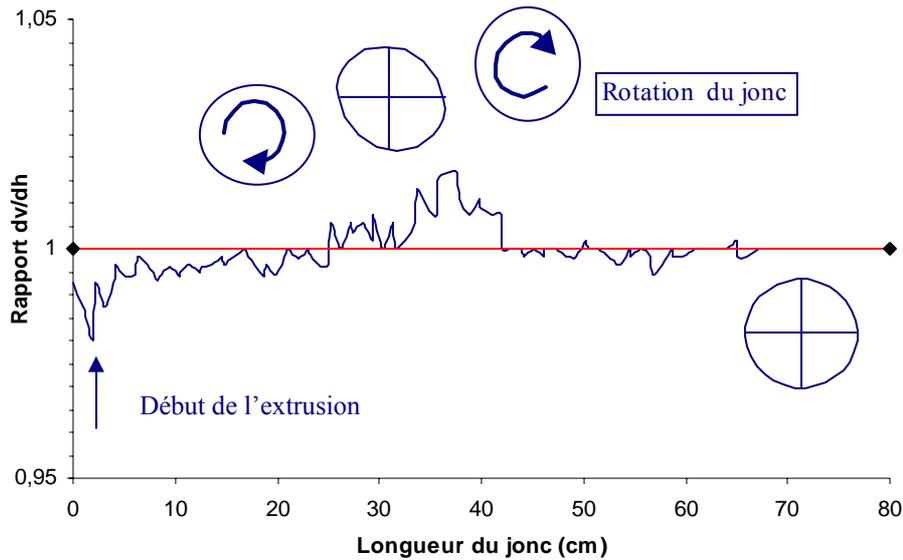


Figure 5 : Evolution du rapport des diamètres vertical/horizontal en fonction de la longueur, cas du mélange 90/10

b) Epaisseur de la couche 'plus amorphe'

L'épaisseur de matière à caractère 'plus amorphe' pour un jonc issu d'un mélange 90% PET 10% PEhd est plus importante. Les valeurs des différentes épaisseurs oscillent autour de 0,6-0,8 mm (Figure 6) contre 0,3-0,5 mm dans le cas de l'extrusion de joncs en PET 100 %.

Nous avons vu précédemment que la présence de PEhd n'avait pas ou que peu d'influence sur la cristallisation du PET, nous pouvons par conséquent conclure que cette différence d'épaisseur résulte des conditions d'extrusion et de refroidissement de la matière. En effet, la rhéologie des mélanges peut agir sur ce refroidissement, ainsi que les domaines de pression observés lors des manipulations avec les mélanges, supérieurs à ceux observés lors de l'utilisation du PET seul. Un temps de séjour plus important dans la filière peut aussi provoquer une trempe plus profonde dans l'échantillon.

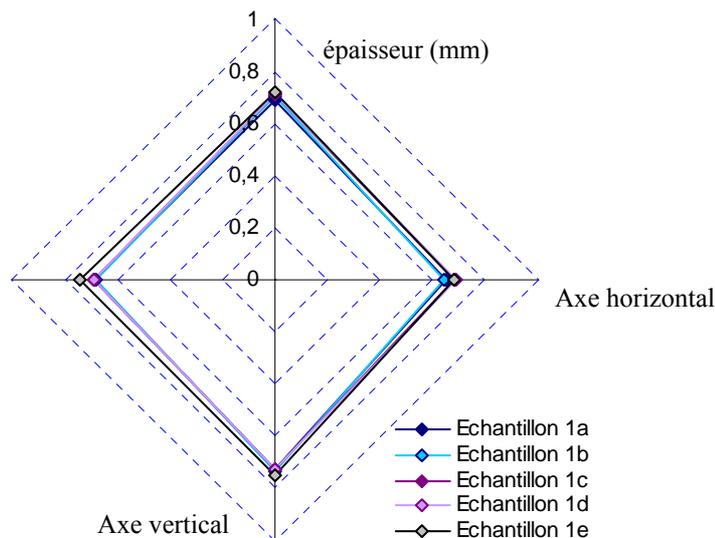


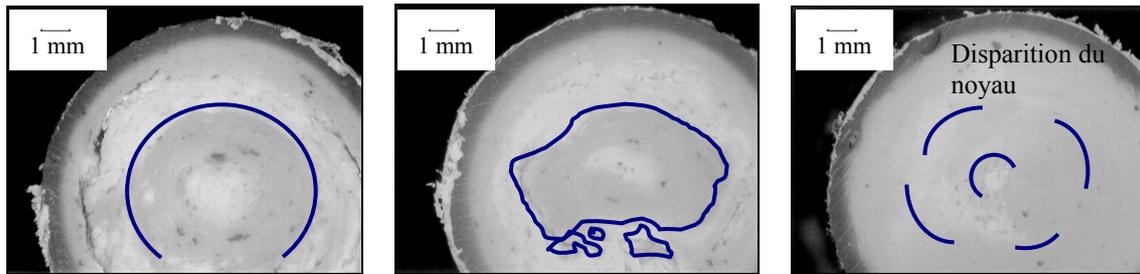
Figure 6 : Croix de répartition de l'épaisseur de matière 'plus amorphe' en mm suivant la coupe transversale pour 5 échantillons, cas du mélange 90/10

Il semble que nous obtenions un jonc plus régulier tant par ses dimensions que par l'épaisseur de la couche de matière à caractère 'plus amorphe'. Ceci est sans doute dû à l'augmentation de la viscosité du mélange à l'état fondu. Le remplissage de la filière froide doit être plus

régulier. Le flux de matière fondue est donc stable jusqu'à l'apparition de perturbations provoquées par l'arrivée d'un nouveau défaut.

c) Epaisseur de la couche 'noyau' du mélange 90/10

La structure dite 'noyau' est beaucoup plus irrégulière non seulement de par sa taille et de par sa forme, mais aussi de par sa position au cœur du jonc. Des phénomènes de fluctuation de matière apparaissent à l'intérieur du jonc au cours de son extrusion. Ainsi, le long du jonc, nous pouvons définir trois régions dont les photos suivantes sont représentatives (*Figures 7a, b & c*).



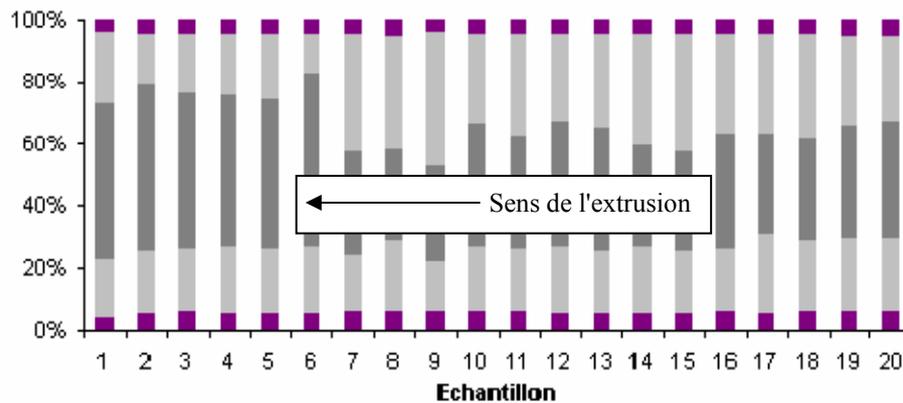
(7a) : début

(7b) : milieu

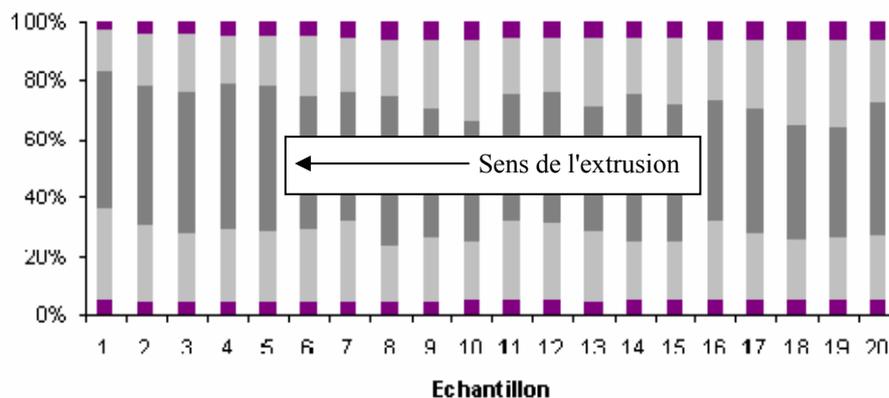
(7c) : fin

Figure 7 : Tailles et positions du noyau pour les trois régions du jonc

L'épaisseur de cette structure 'noyau' a également été mesurée selon deux directions lorsque cela a été possible (*Figures 8a & 8b*).



Coupe longitudinale horizontale (8a)



Coupe longitudinale verticale (8b)

Figure 8 : Evolution des dimensions et de l'emplacement du noyau dans le jonc 90/10 selon les axes horizontal (8a) et vertical (8b)

Comme nous pouvons l'observer sur les différentes photographies, la taille et la forme du noyau évoluent avec le temps et celui-ci disparaît à partir du 20^{ième} échantillon. De plus, contrairement au profil d'évolution du jonc de PET 100 %, l'évolution du noyau de matière est irrégulière et instable et ne semble suivre aucun comportement spécial. Ceci peut être une conséquence directe des fluctuations de matière mis en jeu lors de l'extrusion des joncs. A partir du 20^{ième} tronçon, la matière constituant le noyau se fond dans la couche dite 'intermédiaire' et il ne reste alors que deux types de structure. L'écoulement de matière est devenu stable.

V.1.3. Généralisation aux autres mélanges PET/PEhd recyclés 80/20 et 70/30

Nous avons étendu cette étude aux autres joncs issus de l'extrusion des mélanges 80% de PET 20% de PEhd et 70/30.

a) Diamètre des joncs

Le diamètre des joncs varie en fonction de la longueur. Nous remarquons cependant deux allures différentes :

- Dans le cas du mélange 80/20, les dimensions du jonc évoluent jusqu'à avoir une nette différence entre les diamètres horizontal et vertical. Ainsi, le diamètre horizontal est supérieur au diamètre vertical mais cette différence ne dépasse pas 0,4 mm,
- L'évolution des diamètres du jonc 70/30 représente un cas complètement différent puisque les dimensions du jonc évoluent conjointement vers des diamètres de 1,1 cm.

Devant l'hétérogénéité de ces résultats, nous pensons que d'une manière générale les diamètres des joncs évoluent plus ou moins au cours du temps et dépendent de la tenue du jonc en sortie de filière. De plus, la stabilité des dimensions du jonc 70/30 étant importante, ce phénomène pourrait être relié directement à la proportion grandissante du PEhd dans les mélanges provoquant une meilleure tenue du jonc.

b) Epaisseur de la couche 'plus amorphe'

L'épaisseur de matière à caractère 'plus amorphe' est également plus importante que celle observée pour le PET 100 %, puisque les valeurs oscillent entre 0,6 et 0,8 mm. Ces épaisseurs ne semblent donc pas augmenter avec la proportion de PEhd. Cependant, celles-ci augmentent avec la longueur du jonc extrudé. Une simple différence de pression à travers la filière peut expliquer ce phénomène par l'apport de temps de séjour de la matière et de profils de vitesses de refroidissement différents. L'effet de trempe est donc plus puissant pour les mélanges et la trempe est plus profonde.

c) Remarque

Dans le cas du mélange 80/20, la mesure de l'épaisseur de la couche plus amorphe s'est faite sans problème. Dans le cas du mélange 70/30, la structure poreuse du jonc ne nous a pas permis de faire des mesures précises. Cependant, nous constatons par comparaison de photographies de mélanges, à même échelle, que l'épaisseur de la couche à caractère 'plus amorphe' est sensiblement la même que celle observée pour les deux précédents mélanges.

d) Epaisseur de la couche 'noyau' du mélange 80/20

Contrairement à l'évolution de la structure dite 'noyau' du mélange 90/10, complètement irrégulière, la structure du noyau au centre du jonc de mélange 80/20 évolue régulièrement de par sa forme et sa position à l'intérieur du jonc (*Figure 9*).

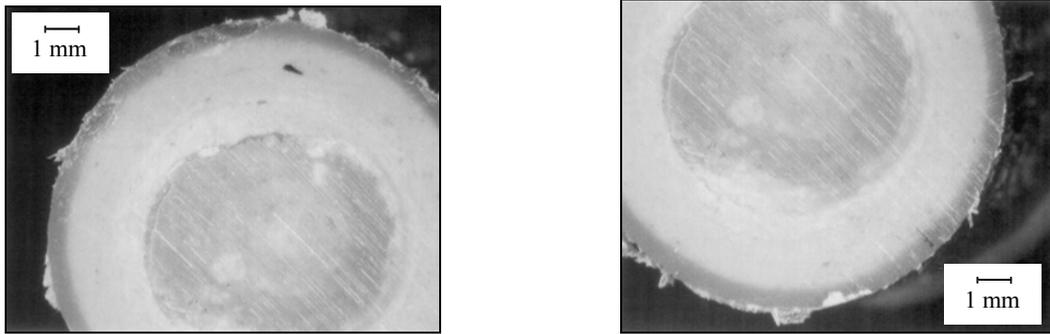
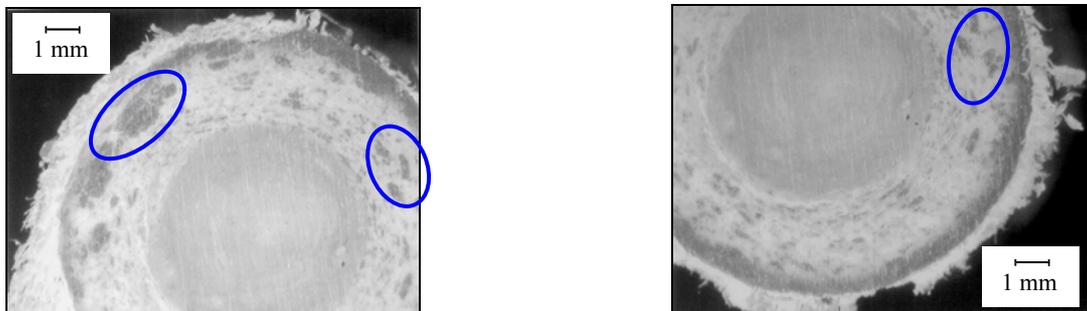


Figure 9 : Faciès de coupe transversale d'un jonc 80/20

L'épaisseur du 'noyau' évolue le long du jonc et atteint même des proportions supérieures à 50% du jonc. Il semblerait une nouvelle fois que cette épaisseur augmente avec le temps puisque le noyau est le plus gros pour les derniers échantillons tout axe confondu. Cette dernière observation nous permet de confirmer l'hypothèse établie lors de l'étude du jonc 100 % PET.

e) Epaisseur de la couche 'noyau' du mélange 70/30

La structure interne du jonc 70/30 ne ressemble pas à celles observées précédemment. La structure 'plus amorphe' se confond avec les multiples défauts d'effritement provoqués lors de la coupe de l'échantillon. En effet, les échantillons sont extrêmement friables. La structure intermédiaire semble parsemée d'agrégats de matière de couleur noire, plus ou moins gros (*Figure 10*). Ces agrégats peuvent traduire de fortes concentrations de nodules de PEhd. Ils peuvent aussi représenter de la matière dégradée. La structure à cœur semble identique à celles observées dans les autres échantillons.



Figures 10 : Faciès de coupe transversale d'un jonc 70/30

Nous observons donc bien une évolution de la structure macroscopique interne du matériau en fonction de la proportion de PEhd présent dans le mélange, les conditions d'extrusion étant les mêmes. Cependant, le procédé d'extrusion en lui-même n'est pas stable et de nombreux paramètres non-contrôlés (comme le débit de sortie ou bien encore la pression) peuvent jouer et expliquer ces différentes structures.

V.2 Etude thermodynamique

Comme nous l'avons remarqué dans la première partie de ce chapitre, plusieurs structures composent les joncs obtenus par extrusion :

- une structure à caractère 'plus amorphe',
- une structure dite 'intermédiaire',
- une structure dite 'noyau'.

L'étude suivante a été réalisée afin de déterminer l'état thermodynamique de nos matériaux et ainsi vérifier la pertinence de certaines dénominations comme à caractère 'plus amorphe'. Elle nous a permis, dans un premier temps, de relier les différentes enthalpies mesurées aux proportions massiques théoriques des mélanges. En effet, le fait que la présence de PEhd n'affecte pas les propriétés thermiques du PET, et en particulier les enthalpies de fusion ou de cristallisation, nous assure que les pics observés ne dépendront que de la quantité et de la qualité du matériau observé.

Dans un deuxième temps, cette étude nous a permis de définir les différentes structures observées dans les joncs. Notamment, nous avons étudié le taux de cristallinité du PET en fonction de l'épaisseur de l'échantillon afin de confirmer l'existence d'une couche plus amorphe en surface.

V.2.1. Définition de l'étude

Cette étude a été réalisée sur les tronçons étudiés précédemment, pour bien relier morphologie, distribution de matière et données thermodynamiques. Chaque échantillon a été pesé, caractérisé et a subi le mode opératoire suivant :

- Un chauffage de 40 à 290 °C pour une vitesse de chauffage de 10°C/min,
- Un maintien en température à 290°C pendant 10 min,
- Un refroidissement de 290 à 40°C pour une vitesse de refroidissement de 10°C/min.

Les essais ont été réalisés sur différentes parties des joncs. Ainsi, chaque jonc a été séparé de sa couche d'EVA puis nettoyé afin de faire disparaître toute trace de celui-ci. Ensuite, différents échantillons ont été prélevés dans l'épaisseur au moyen de coupes réalisées par une scie à fil. Les trois zones observées précédemment à la loupe binoculaire, sont renommées suivant la *figure 11*, la zone de peau définissant la structure que nous qualifions de '*plus amorphe*' .

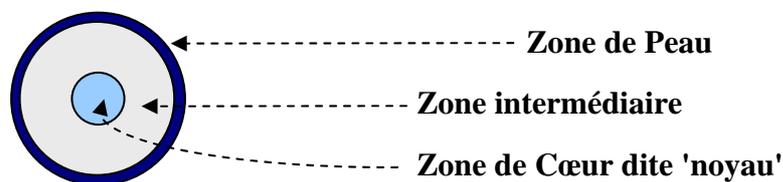


Figure 11 : Nomenclature adoptée suivant le type d'échantillon observé

V.2.2. Etude des proportions réelles des matériaux présentes dans le mélange

Afin de nous assurer de la bonne distribution de la phase dispersée, le PEhd, dans la matrice, le PET, nous avons étudié les différents pics de DSC observés lors de l'étude thermodynamique. En effet, les enthalpies de cristallisation des deux matériaux de par le mode opératoire mis en place, sont révélatrices des proportions réelles des deux constituants présents dans l'échantillon.

a) Principe

Le premier chauffage nous permet d'effacer le passé thermomécanique du matériau. Le refroidissement à la vitesse de 10°C/min assure alors une cristallisation statique de la matière et les pics observés sont donc révélateurs des quantités de matériaux présentes dans le mélange. En se basant sur les données thermodynamiques trouvées lors des études des joncs 100 % PET et 100 % PEhd recyclés, nous pouvons calculer les rapports (pics des mélanges/pics du matériau parent) et obtenir les proportions réelles des différents matériaux présents dans le mélange.

b) Proportions réelles contenues dans le mélange 90/10

Neuf échantillons ont été prélevés dans l'épaisseur du jonc. Nous pouvons les répartir suivant les différentes zones :

- 3 échantillons prélevés dans la zone de peau,
- 3 échantillons dans la zone intermédiaire,
- 3 échantillons prélevés au centre de l'échantillon, dans la zone de cœur.

La *figure 12* donne ainsi les proportions réelles de PET et de PEhd dans le mélange 90/10. La distribution de matière est homogène, les proportions de PET et de PEhd ne variant pas ou que peu suivant les zones étudiées. La proportion de PET varie entre 92 et 94 %, celle du PEhd oscille entre 6 et 8 %. Nous avons donc une quantité de PET légèrement supérieure à ce que nous attendions. La méthode d'intégration des pics étant délicate, nous avons une certaine erreur variant de 1 à 2 % sur la mesure. Cette erreur peut expliquer une partie du décalage des valeurs trouvés par rapport aux valeurs théoriques.

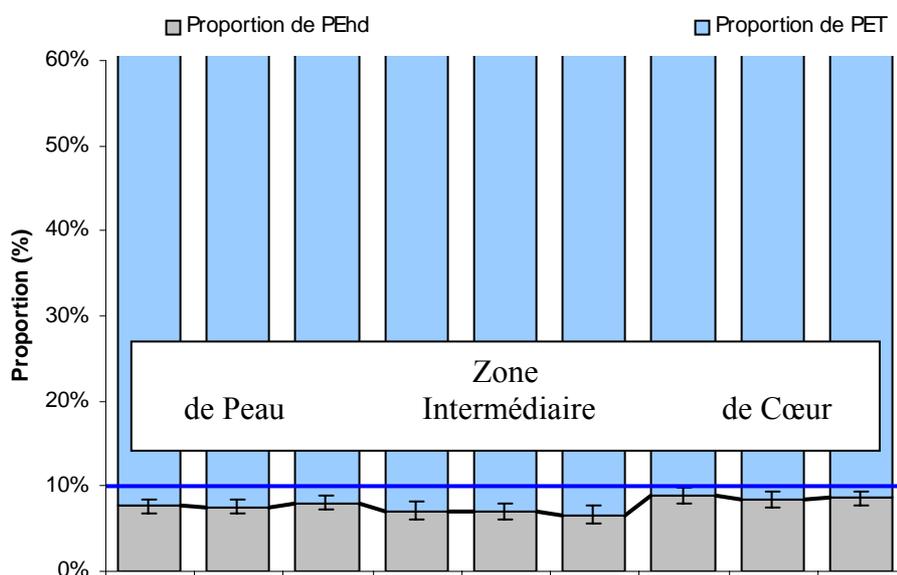


Figure 12 : Proportions réelles de matière dans un mélange 90% PET 10 % PEhd extrudé

Les légères fluctuations de la proportion de PEhd constatées dans les zones intermédiaires et centrales peuvent refléter des phénomènes perturbateurs lors de l'écoulement de la matière dans la filière froide. Nous reviendrons sur l'influence de ces phénomènes lors de l'étude microscopique.

c) Proportions réelles contenues dans le mélange 80/20

Comme précédemment, nous avons tracé les proportions réelles des composants à partir des enthalpies de cristallisation de neuf échantillons prélevés dans l'épaisseur du jonc (*Figure 13*). La distribution de matière, et notamment de la phase dispersée, le PEhd, dans la matrice est homogène. La proportion de PET varie entre 80 et 84 %, celle du PEhd, entre 15 et 20 %. Une nouvelle fois, nous observons une quantité de PET légèrement supérieure à celle attendue.

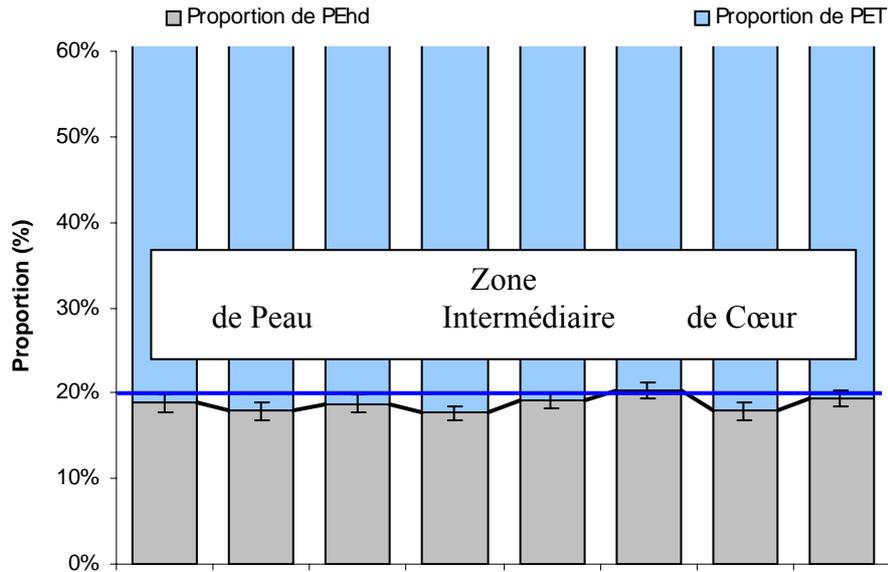


Figure 13 : Proportions réelles de matière dans un mélange 80% PET 20 % PEhd extrudé

d) Proportions réelles contenues dans le mélange 70/30

Le dernier mélange a été étudié de la même manière par prélèvement de neuf échantillons. Comme nous le montre la *figure 14*, la distribution de matière dans la coupe transversale du jonc est régulière puisque la proportion de PEhd présente dans celui-ci évolue entre 28 et 31%. Le jonc a donc été extrudé correctement et la mesure semble correcte.

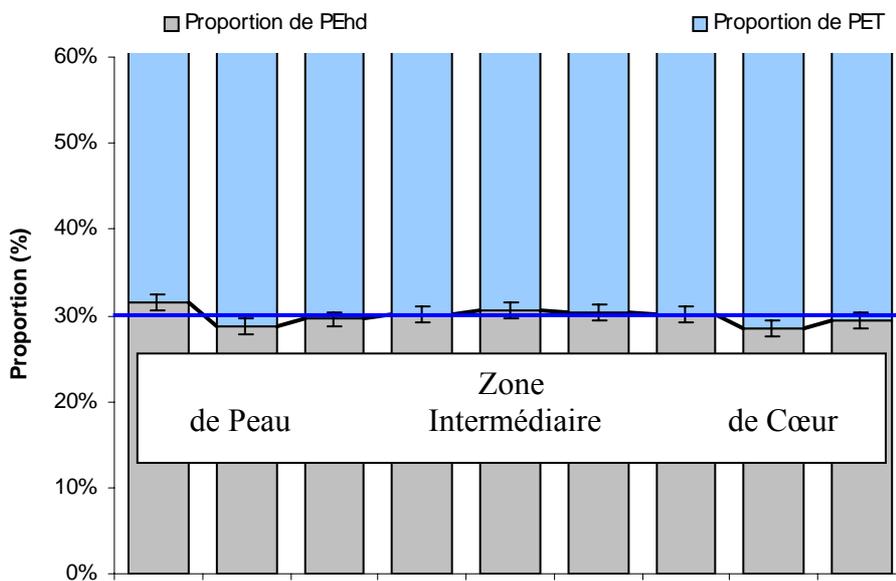


Figure 14 : Proportions réelles de matière dans un mélange 70 %PET 30 % PEhd extrudé

e) Conclusion

La distribution de la matière dépend des conditions d'extrusion. Ici, pour les mêmes conditions d'extrusion des mélanges, les proportions de matière zone par zone sont relativement bien respectées. le mélange est bien homogène dans l'épaisseur du jonc.

V.2.3. Etude du taux de cristallinité du PET

Le PET, matière principale de nos joncs, est extrudé puis introduit à l'état fondu dans la filière froide. La température de celle-ci, voisine de 90°C, provoque le refroidissement de la matière et la solidification du matériau. Plus précisément, lors des premières étapes du refroidissement, la matière en contact avec la filière se retrouve rapidement à l'état solide à une température voisine de celle de la filière froide. Nous sommes donc en présence d'un phénomène de trempe. Au fur et à mesure de l'avancée de la matière dans la filière, ces conditions de refroidissement vont changer, entraînant la solidification du PET fondu selon des structures différentes. La vitesse de refroidissement du PET est en effet liée à l'établissement de sa structure. Elle va ainsi définir le caractère amorphe ou semi-cristallin de la matière. L'étude thermodynamique des joncs va donc nous permettre de confirmer l'existence de ces différentes structures et de les relier ensuite au procédé de mise en œuvre.

a) Etude d'un jonc 100 % PET

La première information capitale de l'étude est que seuls les échantillons prélevés dans la zone de peau révèlent un pic de recristallisation significatif (*Figure 15*). La présence de ce pic, observé lors de la montée en température, traduit le réarrangement cristallin des molécules de PET sous forme amorphe.

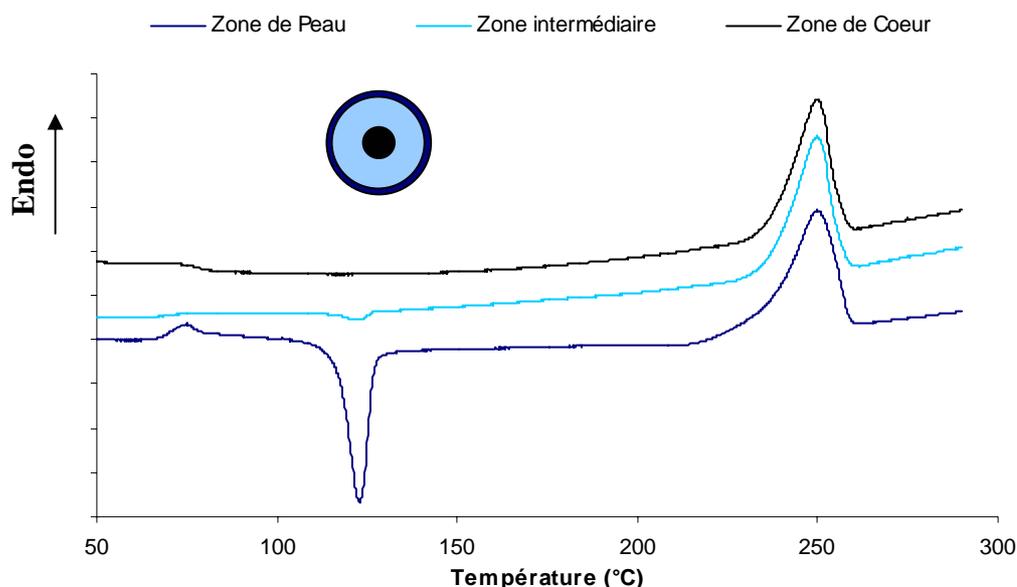


Figure 15 : Evolution du thermogramme de fusion suivant les échantillons passés

La température de recristallisation, la température de fusion et la température de cristallisation observée lors du refroidissement de la matière fondue ont été suivies suivant les échantillons afin de connaître leurs évolutions. Ainsi, la température de recristallisation ne varie pas ou que très peu. Sa valeur moyenne est de $T_{m} = 127^{\circ}\text{C}$.

Les températures de fusion et de cristallisation ne varient également pas ou que peu suivant les zones où les échantillons ont été prélevés. Nous retrouvons donc les températures caractéristiques d'un PET recyclé à savoir 249-252°C pour la température de fusion et 205-209°C pour la température de cristallisation, ces variations pouvant être révélatrices de l'influence de la vitesse de refroidissement.

Les enthalpies de cristallisation et de fusion du PET ne varient pas en fonction de la zone du jonc étudiée et ont pour valeurs respectives 51 et 52 J/g.

En étudiant plus en avant les thermogrammes de fusion, nous nous apercevons que dans le cas d'échantillons prélevés dans la zone de peau, nous observons un pic de recristallisation

significatif du changement d'état 'amorphe-cristallin' de la matière. Ce pic nous permet donc de connaître les proportions de matières amorphe et semi-cristalline présentes initialement dans les différentes régions du jonc (Figure 16).

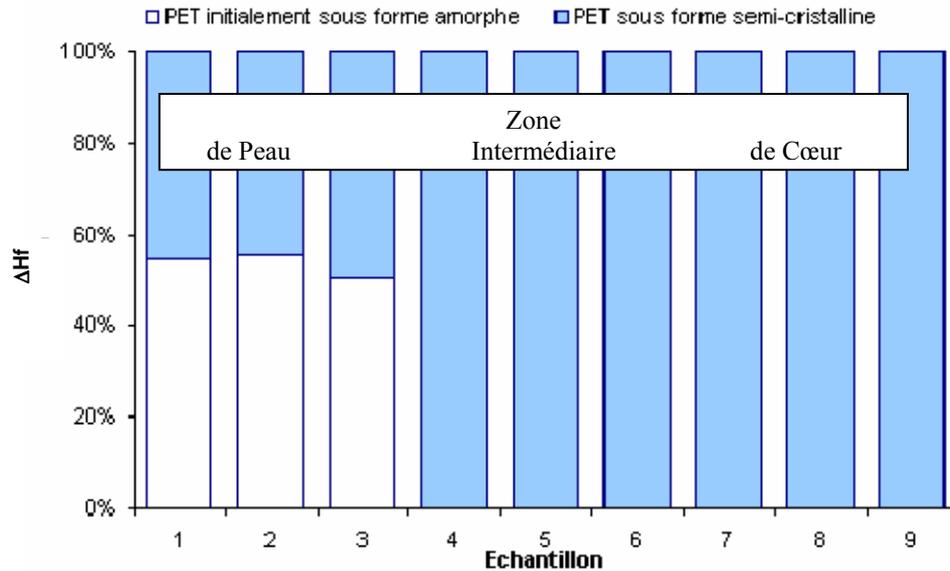


Figure 16 : Proportion des enthalpies de fusion du PET provenant de la fusion des structures cristallines initiales par rapport à celles cristallisées à partir de l'état amorphe lors de l'expérience de DSC (en fonction des différentes zones dans l'épaisseur du jonc)

De cette figure, nous pouvons facilement représenter l'évolution du taux de cristallinité du PET le long de la section transversale du jonc, en prenant une enthalpie de fusion théorique du PET 100 % cristallin égale à 120 J/g (Figure 17).

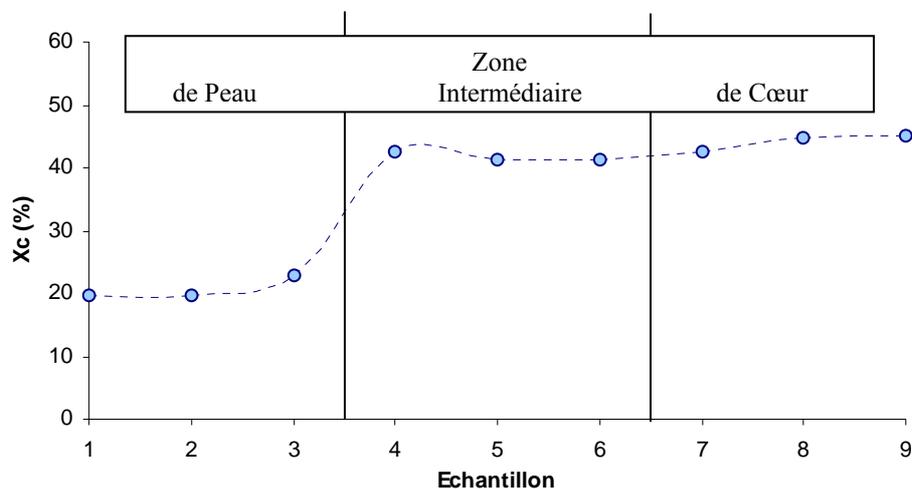


Figure 17 : Evolution du taux de cristallinité du PET après extrusion suivant l'épaisseur

Ainsi, dans les régions de peau, le taux de cristallinité avoisine 20 à 25%. La majeure partie de la matière est bien sous forme amorphe. Cette morphologie résulte de l'effet de trempé subi par la matière en contact avec la filière froide. En progressant vers l'intérieur du jonc, la vitesse de refroidissement diminue, assurant une meilleure cristallisation du matériau. Les taux de cristallinité sont de l'ordre de 42 à 45 %, en accord avec les taux de cristallinité rencontrés lors de la mise en œuvre de PET classique.

b) Etude des jonc de mélanges

L'étude thermodynamique des joncs des mélanges s'est révélée plus délicate du fait du chevauchement des pics du PEhd (pic de fusion) et du PET (pic de recristallisation solide). Néanmoins, le dépouillement des différents thermogrammes nous a permis d'établir la structure des joncs de mélanges.

Les températures de cristallisation du PET évoluent dans un domaine de 204°C à 210°C. Conformément à ce que nous avons observé dans le chapitre III, l'introduction de 10 % de PEhd n'a pas d'influence sur les températures de cristallisation du PET. La température de fusion reste constante et égale à 249°C sur les neuf échantillons étudiés. Enfin, nous n'observons pas de variation de la température de recristallisation du PET contenu dans le mélange 90/10.

Les enthalpies de cristallisation et de fusion du PET varient suivant les zones du jonc étudiées. Ces variations représentent quelques joules et peuvent être synonymes d'un arrangement particulier de la matière. Le tableau suivant reprend les valeurs obtenues après recristallisation de la partie amorphe.

	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)
Zone de Peau	54	56
Zone Intermédiaire	40	43
Zone de Cœur	45	48

Tableau 1 : Enthalpies de cristallisation et de fusion du PET observées pour un mélange 90/10 suivant différentes épaisseurs

Nous retrouvons le pic de recristallisation significatif du changement 'amorphe-cristallin' pour les échantillons prélevés dans la zone de peau. La figure 18 donne la distribution des différentes enthalpies du PET en fonction des zones analysées.

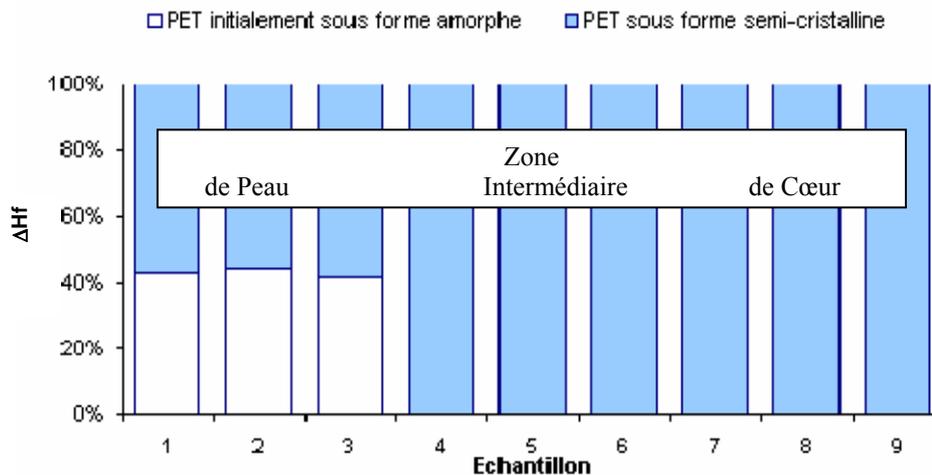


Figure 18 : Distribution des différentes enthalpies de fusion du PET , évolution suivant les zones dans le cas d'un mélange 90% PET 10% PEhd

Cependant dans le cas des mélanges 80/20 et 70/30, nous constatons une diminution du caractère amorphe de la zone de peau (Figure 19). Ce phénomène est directement lié à la proportion croissante de PEhd dans le mélange. Précédemment, nous avons vu que le PEhd n'avait pas ou que peu d'influence sur la cristallisation du PET dans la gamme de vitesses de refroidissement investiguée par DSC. A l'opposée, nous avons vu qu'il avait une influence sur la rhéologie des mélanges, donc sur l'écoulement de la matière et sur son refroidissement.

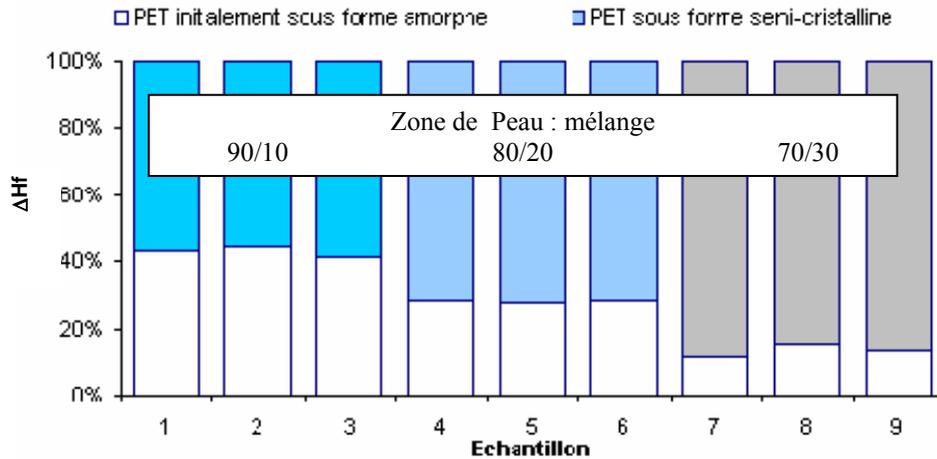


Figure 19 : Distribution de l'enthalpie de fusion du PET pour les différents mélanges

L'évolution du taux de cristallinité du PET le long de la section transversale du jonc confirme les résultats obtenus précédemment dans le cas du PET 100 % (Figure 20).

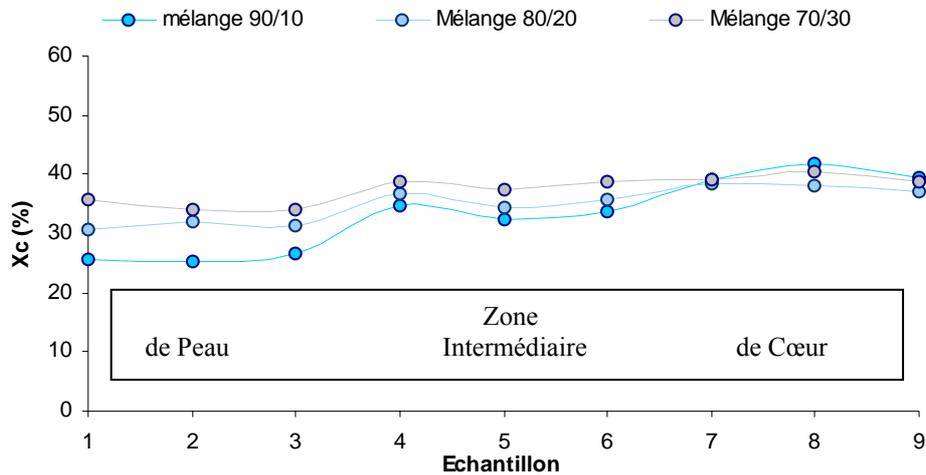


Figure 20 : Evolution du degré de cristallinité en fonction de l'épaisseur dans le jonc pour différents mélanges

Comme nous pouvons le voir sur la figure 20, la zone de peau a toujours le degré de cristallinité le plus bas, ce qui confirme l'effet de trempe subi par le matériau. Cependant, lorsque la proportion de PEhd augmente, le degré de cristallinité du PET augmente également. Ceci traduirait donc une diminution de l'effet de trempe.

V.2.4. Conclusion

Les études structurale et thermodynamique des mélanges ont permis de décrire deux phénomènes liés à la proportion de PEhd et influençant la structure finale.

Dans un premier temps, nous avons montré que l'introduction de PEhd dans la matrice PET amenait une épaisseur de la couche plus amorphe supérieure à celle présente pour des joncs en PET. La proportion de PEhd dans le mélange a une influence directe sur la viscosité des mélanges et donc sur les conditions de mise en œuvre de la matière. Dans le chapitre IV, nous avons ainsi observé une augmentation du gradient de pression de l'ordre de 50 bars au cours de l'extrusion. Ce changement traduit une évolution des conditions de mise en œuvre. La matière semble plus comprimée et peut donc subir des conditions de refroidissement différentes de celles observées lors de l'extrusion du PET.

Dans un second temps, nous constatons une augmentation du degré de cristallinité avec l'augmentation de la proportion de PEhd dans les mélanges, et en particulier pour des échantillons prélevés dans les zones de peau. Ceci est contraire aux conclusions établies dans le chapitre II. Nous pouvons donc penser que les vitesses de refroidissement mises en jeu au cours de l'extrusion, synonyme de trempe, ne rentrent pas dans la gammes de vitesses de refroidissement investiguée par la DSC.

Pour des refroidissement plus lents, et notamment pour la matière à cœur, la proportion de PEhd n'influence plus le degré de cristallinité du PET et donc sa structure. Les degrés de cristallinité trouvés au cœur des échantillons sont voisins. Nous observons ainsi des taux de cristallinité de l'ordre de 40%, en accord avec la littérature.

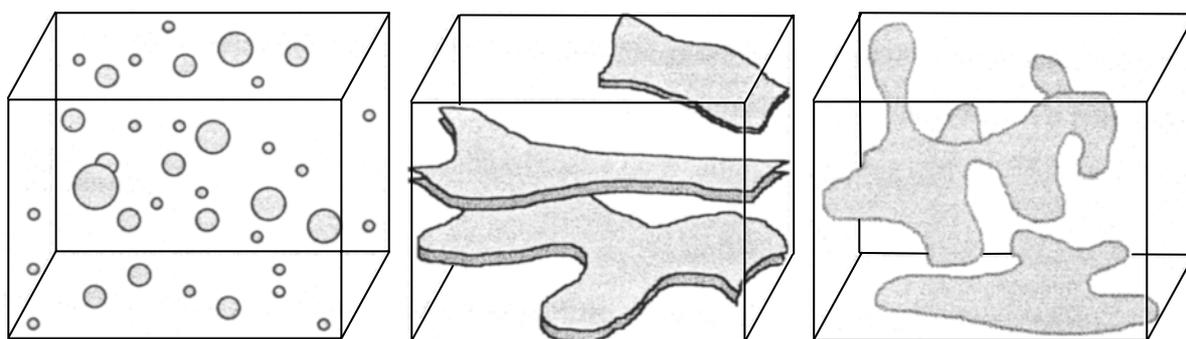
Nous avons donc deux phénomènes opposés, l'un se basant sur l'augmentation de la rhéologie des mélanges, l'autre sur l'influence de la proportion de PEhd. Cependant, nous pouvons penser que la mesure de l'épaisseur de couche plus amorphe est moins pertinente que la mesure thermodynamique.

V.3 Morphologie des mélanges de polymères

La morphologie des mélanges de polymères concerne la répartition des phases, leurs tailles, ou encore leurs aspects. Il faut noter que cette dernière évolue continûment en fonction des proportions du mélange.

Dans le cas des mélanges immiscibles après mise en œuvre à l'état fondu, trois types de morphologies peuvent être distingués [1,2] :

- les morphologies à phases dispersées où les domaines de matériaux sont distribués de manière quelconque et sous des formes diverses (nodules, fibrilles) (*Figure 21(a)*).
- les morphologies à phases stratifiées lamellaires où les deux domaines de matériaux sont organisés de manière continue dans deux dimensions (*Figure 21(b)*).
- les morphologies à phases co-continues où les deux domaines de matériaux sont distribués de manière continue et s'interpénètrent (*Figure 21(c)*).



(a) nodulaire (nodules dispersés) (b) lamellaire

(c) co-continue

Figure 21 : Principaux types de morphologie

V.3.1. Mécanismes d'établissement de la morphologie

La mise en place de la morphologie dépend de nombreux paramètres que sont les comportements rhéologiques, les caractéristiques interfaciales des constituants, la composition du mélange, les appareils de mise en œuvre utilisés. La morphologie dépend donc d'une suite d'événements qui regroupent des phénomènes de division et de coalescence de phases dispersées.

a) Déformation et rupture de gouttes

Taylor [3] fut le premier à mener une étude sur la déformation d'une goutte isolée, immergée dans une matrice soumise à un écoulement de type cisaillement simple. Il montre que les paramètres déterminant le comportement d'une goutte sont :

- le type d'écoulement,
- le rapport des viscosités des deux phases $p = \eta_d/\eta_m$,
- le rapport de la contrainte visqueuse qui tend à déformer la goutte à la contrainte due à la tension interfaciale qui résiste à la déformation. C'est le nombre capillaire :

$$Ca = \frac{\dot{\gamma}\eta_m R_0}{\gamma_{12}}$$

avec R_0 , rayon de la goutte, $\dot{\gamma}$, taux de cisaillement et γ_{12} , tension interfaciale.

Ses conclusions sont les suivantes :

- lorsque Ca est faible ou p est très grand, la déformation de la goutte atteint un équilibre,
- lorsque Ca dépasse une certaine valeur critique, et à condition que p ne soit pas très grand, la goutte s'allonge et adopte une forme de filament dont le grand axe suit la direction de l'écoulement. Ce filament se déforme continûment puis finit par se rompre en une série de gouttelettes.

On définit ainsi une valeur critique du nombre capillaire Ca_{cr} , qui indique dans quelles conditions la goutte va se rompre. La majorité des travaux de la littérature concerne soit la mesure de la déformation de la goutte à $Ca < Ca_{cr}$, soit la détermination de la valeur Ca_{cr} . Taylor a alors déterminé D , déformation de la goutte à l'équilibre, par l'équation :

$$D = Ca \frac{19p + 16}{16p + 16}$$

Cette équation nous montre que la déformation de la goutte sera favorisée par :

- un taux de cisaillement élevé,
- un rapport de viscosité faible,
- un rayon de goutte élevé,
- une faible tension interfaciale.

Plusieurs modes de déformation et de rupture ont été mis en évidence pour différents fluides newtoniens [4]. Selon ces travaux, le seul paramètre déterminant ces différents mécanismes est le rapport des viscosités (Figure 22).

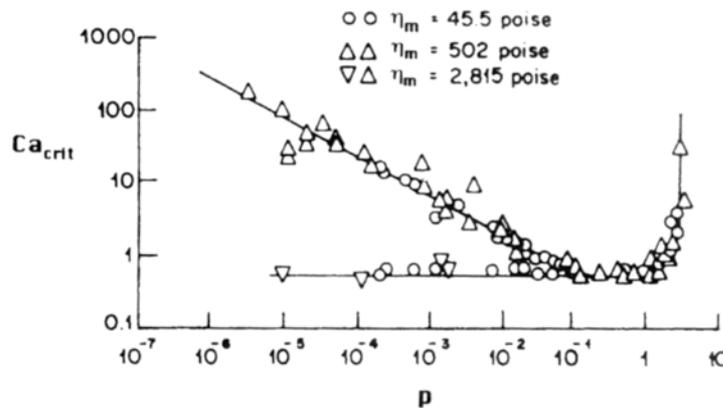


Figure 22 : Evolution de Ca_{cr} en fonction des rapports des viscosités p , la ligne horizontale et la courbe correspondent à la rupture de la goutte

Comme le montre le paramètre Ca , le taux et la contrainte de cisaillement lors de la mise en œuvre ont également leur importance dans l'établissement de la morphologie adoptée par les

mélanges. Plus important encore est le rôle tenu par la tension interfaciale. Plusieurs auteurs ont d'ailleurs montré l'influence de tous ces paramètres dans de nombreuses études. Ainsi, Favis a travaillé sur des mélanges à base de PP, PE, PC et PA et a montré que l'influence de ces différents paramètres était capitale dans l'ordre décroissant [5] :

Tension interfaciale > rapport des viscosités > contrainte de cisaillement

Cependant, il déclare que l'influence de tels facteurs peut être contrebalancée par la composition même du mélange. Un mélange de phases dispersées de taille d , de faible concentration, pour de fortes tensions interfaciales et pour un haut rapport de viscosité aura une faible vitesse de coalescence et une faible vitesse de rupture de goutte. Inversement, à forte concentration, pour de faibles tensions interfaciales et pour un faible rapport de viscosités, nous aurons une forte vitesse de coalescence et une forte vitesse de rupture de gouttes.

Enfin, les travaux de Min et al. [6] ont porté sur l'influence de la vitesse d'extrusion sur l'établissement de la morphologie. Il a ainsi observé les conséquences liées à différentes valeurs de contraintes de cisaillement du matériau au contact de la filière. Trois mélanges ont été étudiés PE/PS, PE/Nylon 6 et PE/PC. Ces mélanges possèdent la particularité d'avoir des constituants dont les viscosités sont très éloignées, ce qui se rapproche donc de notre cas.

Il constate que lorsque les contraintes de cisaillement augmentent, la morphologie de la phase dispersée s'affine et s'égrène dans le sens transversal. Les effets les plus importants sont constatés pour des rapports de viscosités élevés. Dans le sens longitudinal, un mélange PE/PS 10/90 (rapport des viscosités 38) amène la formation de fibres tandis que dans un mélange 90/10, la phase dispersée s'organise sous forme de gouttes.

b) Coalescence

Le second mécanisme responsable de la formation d'une structure dans un mélange de polymères immiscibles est le mécanisme de coalescence. Lorsque la concentration de la phase dispersée augmente, les collisions entre les particules deviennent fréquentes. Cet effet est favorisé par de forts taux de cisaillement, des temps de séjour importants, une distance entre particules faible et des tensions interfaciales élevées. Le rôle de la coalescence devient donc important sur la structure finale du mélange.

De nombreux modèles existent. Nous nous limiterons au modèle mécanique développé par Elmendorp et van der Vegt [7] et amélioré par Chesters [8]. Le processus de coalescence se décompose en deux parties (*Figure 23*), l'écoulement externe (qui a lieu dans la matrice) et l'écoulement interne (qui a lieu dans le film entre deux gouttes).

- L'écoulement externe va contrôler la fréquence des collisions entre les particules, la force de cette collision mais aussi sa durée. Il définit également les conditions aux limites de l'écoulement interne (le drainage).
- L'écoulement interne est caractérisé par la déformation des interfaces qui s'approchent, la diminution de l'épaisseur du film de drainage et si le temps est suffisant, par la rupture du film et la liaison des gouttes qui en résulte.

On définit alors une probabilité de coalescence qui résulte d'une combinaison d'une probabilité de collision (probabilité qu'une collision ait lieu pendant une durée donnée), et d'une probabilité de drainage (probabilité que la collision amène la coalescence). Comme nous l'avons déjà remarqué, ces collisions apparaissent plus souvent lorsque le taux de cisaillement est élevé indépendamment de la taille des gouttes. En revanche, toutes les collisions n'amèneront pas une coalescence. Enfin, les collisions et en conséquence la coalescence seront d'autant plus fréquentes que la fraction volumique de la phase dispersée est élevée.

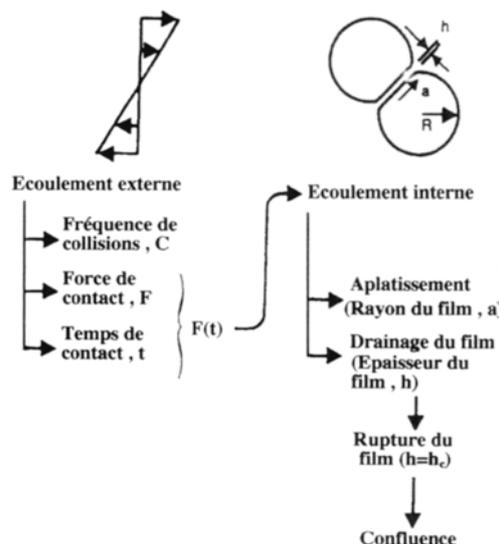


Figure 23 : Décomposition du processus de coalescence et définition des principaux paramètres

c) Morphologie observée dans le sens transversal à l'écoulement

Les observations de la phase dispersée dans le sens transversal au sens de l'écoulement révèlent, pour les mélanges à fort rapport de viscosités, une morphologie organisée autour d'une dispersion grossière de nodules, au contraire des mélanges à faible rapport qui présentent une morphologie plus fine. Cela confirme l'importance de la viscosité et de la polarité des différents constituants. La différence de polarité entraîne ainsi des forces interfaciales de plus en plus faibles (entre les polyoléfines par exemple, et les autres grandes familles de macromolécules).

d) Morphologie observée dans le sens longitudinal de l'écoulement

Comme nous l'avons vu, le changement de morphologie gouttes - fibres dans le cas de fluides newtoniens dépend d'un paramètre majeur, le rapport des viscosités. Si ce rapport est proche de l'unité, des fibres uniformes et fines de phase dispersée se forment lors de la mise en oeuvre. C'est le cas pour les mélanges PE/PS où suivant les proportions du mélange, le rapport des viscosités évolue de 0.5-0.7 à 2.2-3.7, la morphologie de la phase dispersée passant de fibres allongées à des nodules quasiment sphériques. Les auteurs observent d'ailleurs des nodules de forme ellipsoïdale pour les rapports de 1.4-1.7. Min conclut donc son étude sur les résultats suivants [6] :

- de 0.3 à 1.0, la phase dispersée s'organise sous forme de fines fibres,
- de 1.0 à 2.2, la phase dispersée s'organise sous la forme de nodules plus ou moins allongés,
- au dessus de 2.2, la phase dispersée se présente sous la forme de gouttes.

V.3.2. Morphologie des mélanges PET/PEhd non-compatibilisés

Pour décrire la morphologie d'un mélange, nous pouvons observer au microscope électronique à balayage (MEB), la surface de rupture d'éprouvettes fracturées. Nous pouvons ainsi étudier les relations entre phases. Cette étude permet de connaître et de comprendre en partie les phénomènes responsables de la mauvaise qualité des propriétés mécaniques. Celles-ci dépendent non seulement de la composition des mélanges, mais aussi des procédés de mise en œuvre, et donc de l'histoire thermomécanique.

a) Généralités

L'étude de Pesneau sur des mélanges PE/PBT a porté sur l'évolution de leur morphologie en fonction des proportions précises de chaque constituant [9]. Elle nous révèle des informations importantes sur la morphologie de tels mélanges et sur le type de mécanisme entraînant la formation des structures. Jusqu'à 30% de PBT, la morphologie est à phases dispersées sous forme de nodules, de taille inférieure à 10 μm .

- Pour 40% de PBT, des inclusions de grandes tailles apparaissent dans la matrice de PE tandis que pour le mélange 50/50, les deux phases sont co-continues,
- Pour 60 % de PBT, on retrouve une morphologie co-continue qui se transforme en phase dispersée sous forme de nodules de taille supérieure à 10 μm pour des proportions de PBT supérieures à 70%.

De même, dans le cas des mélanges PET/PEhd majoritaires en PET, Wilfong observe une morphologie constituée de nodules de PEhd parfaitement sphériques dans la matrice de PET. La présence de structures fibrillaires peut être également observée et a pour origine la présence de charges provenant des composants recyclés [10].

Dans une étude sur les mélanges PET/PP, Verfaillie travaille sur les relations entre morphologie de surface et morphologie de cœur suite à un moulage par compression [11]. Il montre que la vitesse de l'écoulement au cours du procédé et la composition du mélange sont liées à l'établissement de la morphologie. Plus particulièrement, dans le cas où le PP est la phase dispersée, l'incompatibilité du mélange est plus importante et s'explique par le coefficient de dilatation thermique du PP supérieur à celui du PET. Le PP se solidifiant le dernier, des microfissures apparaissent aux interstices nodules - matrices diminuant d'autant plus l'adhésion. A faible concentration de PP (28%), les nodules sont de tailles plus importantes au cœur de l'échantillon mais leur concentration par unité de surface est plus faible. Ceci s'explique par la coalescence de ces nodules au cœur du mélange lors du procédé, amenant des nodules plus gros. A la surface, aucune variation de morphologie n'est observée. Enfin, et toujours pour de faibles concentrations, Verfaillie et al. observent qu'une variation de la vitesse de cisaillement lors du procédé entraîne une variation de la concentration de nodules en surface. Des vitesses de cisaillement fortes amènent ainsi une concentration de nodules en surface plus faible.

De nombreuses études montrent également que la taille et la forme des gouttes de la phase dispersée dans la matrice évoluent en fonction des différentes étapes du procédé de mise en œuvre [5,12-14]. Certains auteurs [6, 15-17] mettent en évidence la formation d'une structure fibrillaire dans la zone d'écoulement élongationnel de type capillaire. Ainsi, Tsebrenko [16] montre que la formation de fibres se déroule en entrée de la zone d'écoulement élongationnel dans la région d'étranglement (*Figure 24*).

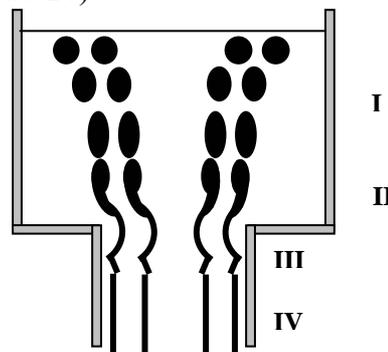


Figure 24 : Représentation schématique du processus de fibrillation d'un mélange de polymère à l'entrée d'une zone d'écoulement élongationnel de type capillaire [21]

I : zone de tension et de formation de la fibre, **II** : rétrécissement de l'écoulement, **III** : zone de relaxation, **IV** : orientation dans le champ d'écoulement

b) Extrusion de feuilles de mélanges PET/PEhd

Sambaru et Jabarin [18] ont travaillé sur les conséquences d'un étirage biaxial sur la morphologie de feuilles de mélanges PET/PEhd compatibilisés ou non. Ils observent que la morphologie des feuilles d'un mélange PET/PEhd (85/15) non-compatibilisé se présente avant étirage sous la forme d'une structure fibrillaire non-uniforme, à l'aspect rugueux (*Figure 25a*).



Non-orienté (25a)



PET Orienté (25b)

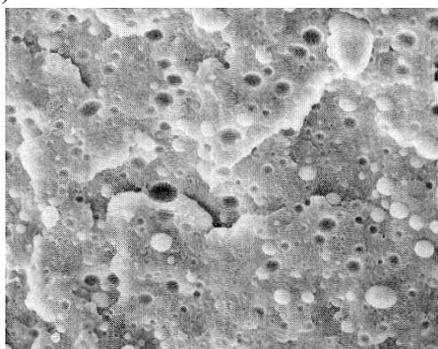
Figure 25: Morphologie d'un mélange PET/PEhd 85/15

Après étirage biaxial, la structure fibrillaire est toujours irrégulière. De nombreux ensembles de fibres semblent s'être dégradés et les surfaces observées présentent plusieurs points de rupture (*Figure 25b*).

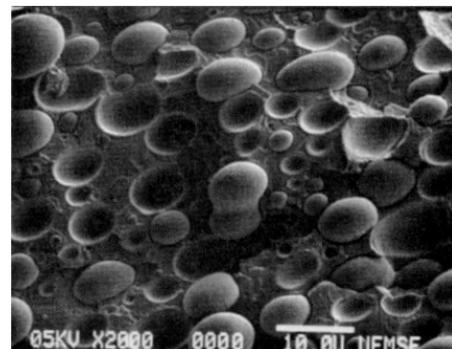
c) Injection de mélanges PET/PEhd

Dagli et al. ont travaillé sur des pièces moulées par injection à partir de mélanges PET/PEhd compatibilisés ou non [19]. Lorsque nous nous intéressons à la morphologie des mélanges non-compatibilisés, nous nous apercevons que pour des mélanges PET/PEhd (20/80), la phase de PET se distribue de façon hétérogène dans la matrice de PEhd. Nous observons ainsi sur les surfaces de rupture, des nodules de PET, de plus ou moins grande taille, et des cavités, provenant d'arrachement de nodules. Les frontières entre chaque phase sont lisses et bien définies, ce qui laisse penser que les forces d'adhésion interfaciales sont faibles (*Figure 26a*).

Dans le cas de mélanges PET/PEhd non-compatibilisés où la phase majoritaire est le PET, nous retrouvons les mêmes morphologies. Ainsi des clichés réalisés sur des mélanges non-compatibilisés PET/PEhd (65/35) montrent de larges nodules de PEhd répartis dans la matrice de PET [20]. Les frontières, de par leur netteté, indiquent qu'il n'y a aucune adhésion entre la matrice et la phase dispersée, ce qui confirme l'incompatibilité des deux composants (*Figure 26b*).



Mélange PET/PEhd 20/80 (26a)



Mélange PET/PEhd 65/35 (26b)

Figure 26: Morphologie de mélanges PET/PEhd

Enfin, d'autres travaux, liés à la compatibilisation, viennent compléter cette description [21]. Ainsi, pour des mélanges PET/PEhd (78/22), nous observons d'importants nodules sphériques

de PEhd à la surface de la fracture ainsi que de nombreuses cavités, les deux répartis irrégulièrement. Cette structure confirme à nouveau que les forces d'adhésion existant à l'interface des deux polymères sont faibles.

d) Compression de mélanges PET / PEhd

La microstructure de feuilles de mélanges PET/PEhd (30/70) non compatibilisés réalisées par compression révèle une matrice de PEhd, dans laquelle se distribue de manière irrégulière la phase minoritaire de PET [22]. Cette phase s'organise en nodules de grande taille dont les interfaces avec la matrice PEhd sont nettes et lisses.

e) Conclusion

Dans la majorité des cas et quel que soit le procédé de mise en œuvre, la morphologie des pièces obtenues à partir de mélanges de PET/PEhd non-compatibilisés se traduit par la distribution irrégulière de nodules de la phase minoritaire, de plus ou moins grande taille, dans la matrice de la phase majoritaire. Les frontières des domaines de phases sont nettes et lisses et l'on observe sur de nombreuses micrographies la présence de cavités, laissant penser que des nodules de la phase minoritaire ont été arrachés lors de la rupture. Nous pouvons donc penser que les forces d'adhésion interfaciale sont faibles, ce qui peut expliquer le comportement médiocre des mélanges non-compatibilisés lors de sollicitations mécaniques.

V.3.3. Influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques

L'étude bibliographique nous a précédemment révélé que les mélanges PET/PEhd ne possédaient pas de bonnes propriétés mécaniques (mauvaises propriétés au choc et à la rupture par exemple). Ces mauvaises propriétés proviennent essentiellement du manque d'adhésion interfaciale de la phase dispersée sur la matrice entraînant un mauvais transfert des contraintes entre les différents constituants. Ce mauvais transfert dépend de différents paramètres [23-26] :

- le degré d'adhésion interfaciale,
- la concentration des contraintes au niveau des inclusions,
- la taille, la forme et l'orientation des nodules de la phase dispersée,
- les mécanismes de déformation du système.

Une amélioration des propriétés à la rupture passe ainsi par une amélioration de l'adhésion interfaciale pour éviter les phénomènes de décohésion à l'interface et mieux transférer les efforts de traction à la phase dispersée. Nous noterons que la présence de nodules en forme de fibres dans la matrice contribue à une meilleure adhésion et donc à de meilleures propriétés (par transmission des contraintes interfaciales de cisaillement exercées sur toute la longueur des fibres).

Néanmoins, la présence d'inclusions n'entraîne pas forcément une dégradation des propriétés au choc. En effet, pour améliorer les propriétés au choc des polymères fragiles, on introduit souvent des élastomères dans la matrice [27-30]. Ainsi, l'ajout d'inclusions d'élastomère dans certains mélanges de polymères peut influencer le type de mécanisme de déformation. Si la taille des inclusions est petite, un mécanisme de formation de bandes de cisaillement sera observé plutôt qu'un mécanisme de formation de microcraquelures (observé dans le cas d'inclusions de grandes tailles) [31-33]. Wu [31] a étudié l'influence de la taille de la phase dispersée sur le comportement au choc de mélanges nylon/élastomère contenant différentes concentrations d'élastomère. Il détermine pour une concentration donnée, une transition fragile-ductile pour un diamètre critique d_c , à une distance critique entre particule T_c . Le diamètre d_c augmente avec la fraction volumique de la phase dispersée. La distance T_c détermine le mécanisme de rupture et Wu propose les conditions suivantes :

- $D < T_c$, la rupture est de type ductile, avec D , distance interparticulaire,
- $D > T_c$, la rupture est de type fragile.

Enfin, les propriétés au choc des mélanges dépendent également de l'adhésion interfaciale. En cas de mauvaise adhésion, l'interface agit comme une zone favorisant l'amorçage et la propagation de fissures. Des travaux avancent donc qu'il faut améliorer l'adhésion interfaciale [34] alors que d'autres conseillent d'améliorer la dispersion des inclusions dans la matrice afin de se rapprocher de la zone de comportement ductile [35].

V.3.4. Etablissement de la morphologie lors de l'extrusion de mélanges PET/PEhd par le procédé SCAMIA

Une bonne approche pour estimer la morphologie de nos mélanges consiste à reprendre le modèle de Taylor, à déterminer la tension interfaciale et à calculer le rapport des viscosités et le nombre capillaire.

a) Tension interfaciale

La tension de surface d'un composant peut être définie par une relation comprenant une composante polaire γ^p et une composante apolaire γ^d . Le rapport de la composante polaire sur la tension superficielle totale définit alors la polarité x [36].

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \text{ et } x = \gamma^p / \gamma$$

Cette valeur dépend directement de la température, elle est donnée pour le PET par les travaux de Wu [36]. Ainsi, il calcule une tension de surface pour le PET à 280°C de 27.7 mN/m avec $\gamma^p = 6.1$ et $\gamma^d = 21.6$. La tension interfaciale existant entre deux composés peut alors être estimée en première approximation par la formule suivante (± 5 mN/m) :

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \frac{4\gamma_1^d \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} - \frac{4\gamma_1^p \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p}$$

Dans le cas des mélanges PET/PEhd, van Ness annonce une tension interfaciale du PET sur le PEhd égale à 7.28 mN/m à 200°C [37]. Nous pouvons désormais estimer la tension interfaciale entre le PET et le PEhd à $T = 280^\circ\text{C}$ et à d'autres températures. La littérature nous donne les valeurs suivantes pour les tensions de surface du PET et du PEhd [38].

Température (°C)	PET			PEhd		
	γ_1	γ_d	γ_p	γ_2	γ_d	γ_p
20	44,6	34,7	9,9	36,8	36,8	0
150	36,2	28,2	8	29,4	29,4	0
200	32,9	25,6	7,3	26,6	26,6	0
240	30,3	23,6	6,7	24,3	24,3	0
280	27,7	21,6	6,1	22,1	22,1	0

Tableau 2 : Tension de surface des composants PET et PEhd pour différentes températures

Le calcul de la tension interfaciale PET/PEhd donne ainsi les résultats suivants pour différentes températures :

Température (°C)	γ_{12}	Température (°C)	γ_{12}
20	9,96	240	6,71
150	8,02	280	6,11
200	7,32		

Tableau 3 : Tension interfaciale PET/PEhd à différentes températures après calcul

b) Calcul du rapport des viscosités et du nombre capillaire

Lors de la mise en œuvre, de l'extrusion jusqu'aux premières étapes du refroidissement, la valeur de la viscosité du PET à 280 °C avoisine 100 Pa.s. Celle du PEhd dépend non seulement de la température mais aussi du taux de cisaillement (cf. chapitre III). Nous avons ainsi noté les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned}\eta_{\text{PEhd}} &= 9000 \text{ Pa.s pour une fréquence de } 1 \text{ s}^{-1} \\ &2700 \text{ Pa.s pour une fréquence de } 10 \text{ s}^{-1} \\ &800 \text{ Pa.s pour une fréquence de } 100 \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

Ce qui nous donne les valeurs du rapport de viscosité avec $p = \eta_{\text{PEhd}} / \eta_{\text{PET}}$:

Fréquence p	1 s ⁻¹ 90	10 s ⁻¹ 27	100 s ⁻¹ 8
----------------	-------------------------	--------------------------	--------------------------

Application Numérique à 280°C

$$\dot{\gamma} = 4 \text{ à } 8 \text{ s}^{-1} \text{ (suivant les résultats de la simulation)}$$

$$R_0 = 50 \text{ à } 100 \cdot 10^{-6} \text{ m, } \gamma_{12} = 6.11 \text{ mN/m et } \eta_m = 100 \text{ Pa.s}$$

Nous obtenons ainsi une valeur de Ca qui varie de 3.2 à 13.

Au vu de ces valeurs, nous devrions observer une morphologie parfaitement nodulaire dans l'ensemble des joncs extrudés. Ainsi, selon la théorie de Taylor, la phase dispersée, le PEhd, devrait s'organiser sous forme de nodules distribués dans la matrice de PET.

V.4 Etude structurale microscopique

Dans cette quatrième partie, nous allons caractériser les différents joncs d'un point de vue microscopique afin de compléter l'étude thermodynamique. Ainsi, après avoir caractérisé l'état des différentes phases (PET et PEhd), nous nous sommes penchés plus particulièrement sur la distribution de la phase dispersée (le PEhd) dans la matrice (le PET).

V.4.1. Etude par microscopie optique

Les photographies prises au cours de cette étude ont été réalisées au moyen d'un microscope optique en réflexion. Les échantillons ont été préparés par polissages successifs de coupes transversales et longitudinales réalisées au moyen d'une scie à fil (*Figure 28*).

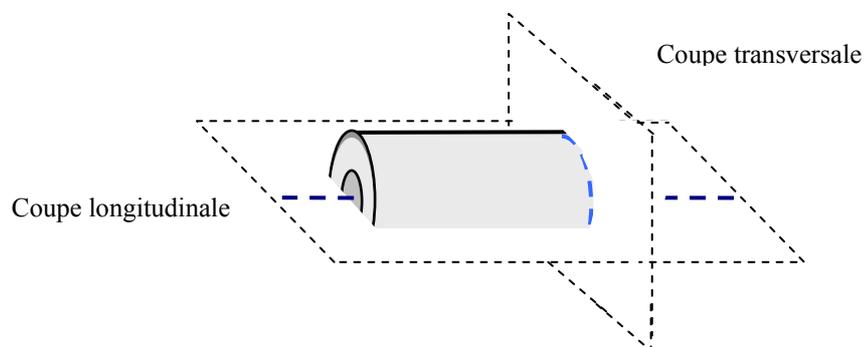


Figure 27 : Schéma des différentes coupes réalisées sur les joncs extrudés

L'observation de quelques échantillons issus de jonc 100 % PET n'a révélé aucune trace de PEhd comme nous nous y attendions.

V.4.2. Morphologie des joncs de mélanges extrudés : aspect expérimental

a) Etude des coupes transversales

La figure 28 nous donne l'aspect général de la morphologie des mélanges PET/PEhd, une phase dispersée de PEhd sous forme de nodules noirs répartis dans une matrice incolore de PET. Ces nodules semblent être répartis de façon équilibrée et la distribution de taille est assez étroite. De plus, nous distinguons une certaine organisation dans cette distribution, directement liée au procédé de mise en œuvre. Enfin, cette distribution de matière respecte l'axysymétrie de l'échantillon puisqu'elle ne varie pas le long de la bordure de la coupe. D'autres photographies prises à la périphérie nous le confirment. Nous parlerons dans ce cas de strates concentriques.

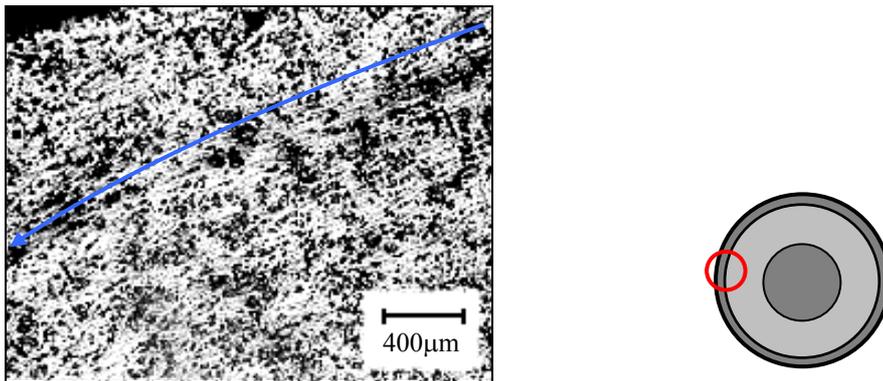


Figure 28 : Coupe transversale d'un échantillon tiré d'un mélange PET/PEhd 90/10. Périphérie du jonc. Présence de nodules noirs de PEhd. Axisymétrie

Si nous nous intéressons plus particulièrement au centre de l'échantillon, au même grandissement, nous retrouvons une distribution de la phase dispersée organisée autour d'un axe central de révolution (Figure 29), confirmant les strates concentriques observées à la périphérie du jonc.

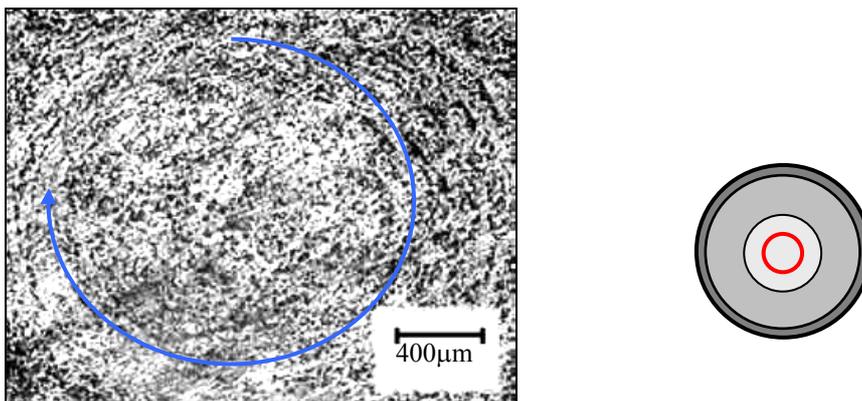


Figure 29 : Coupe transversale d'un échantillon tiré d'un mélange PET/PEhd 90/10. Centre. Observation d'un axe central de symétrie de la distribution de la phase dispersée

Nous retrouvons ces strates concentriques, cette structure régulière centrée autour de l'axe de rotation du jonc, sur les coupes réalisées sur des mélanges PET/PEhd, 80/20 et 70/30 (Figures 30 & 31).

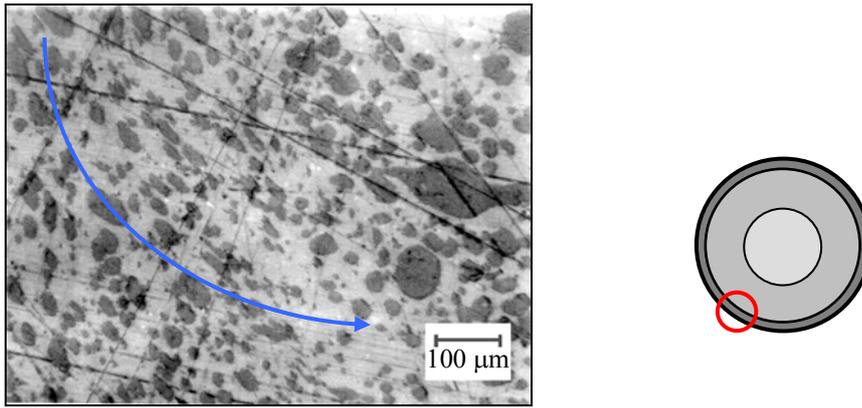


Figure 30 : Coupe transversale d'un échantillon tiré d'un mélange PET/PEhd 80/20. Périphérie du jonc. Présence de nodules noirs de PEhd. Strates concentriques

Dans le cas du mélange 70/30, la plus forte proportion de PEhd amène une observation plus difficile des nodules et de leur distribution. Néanmoins, la *figure 31* nous confirme l'établissement d'une morphologie axisymétrique. La concentration de nodules de PEhd est forte mais la distribution reste régulière et orientée autour de l'axe de révolution du jonc. Ce phénomène de symétrie de révolution nous confirme l'existence d'un écoulement unidirectionnel.

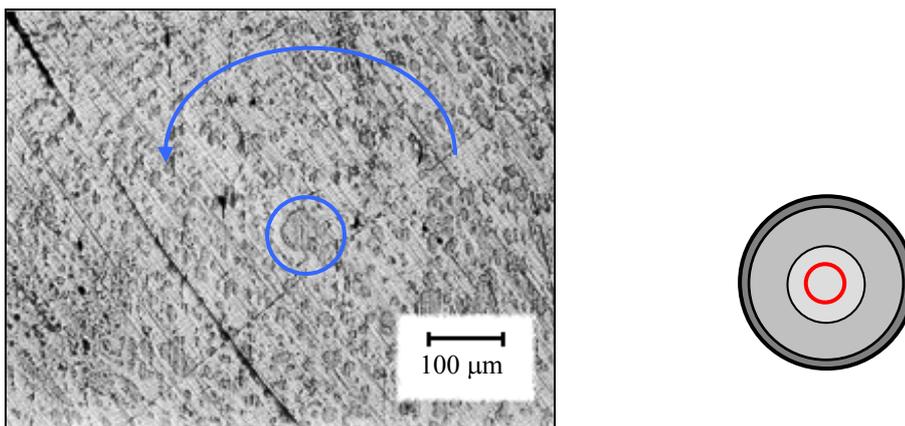


Figure 31 : Coupe transversale d'un échantillon tiré d'un mélange PET/PEhd 70/30. Centre. Observation d'un axe central de distribution de la phase dispersée

Nous étudierons plus en avant l'influence de cet écoulement sur la distribution des nodules de PEhd dans la matrice de PET et sur la présence des phénomènes de fluctuation de matière.

b) Etude des coupes longitudinales

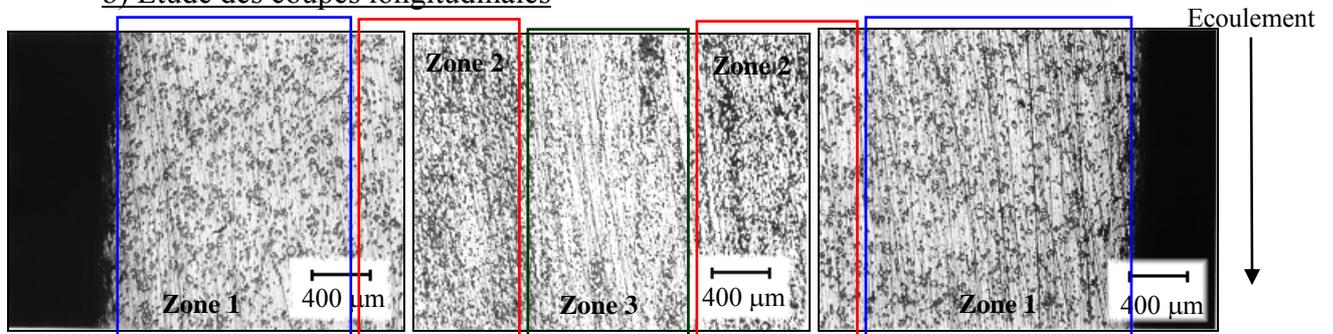


Figure 32 : Coupe longitudinale d'un jonc PET/PEhd 90/10

La *figure 32* représente une coupe longitudinale d'un jonc de mélange 90/10. Nous pouvons distinguer la distribution des nodules de PEhd dans la matrice de PET le long du jonc, dans le sens de l'écoulement. Nous retrouvons l'axe de symétrie observé sur les clichés des coupes

transversales. La morphologie des joncs repose donc sur une orientation des différentes phases selon l'axe de révolution de la filière. Nous pouvons ainsi définir trois zones entre la périphérie et l'axe central :

- Une première zone, zone 1, qui présente une distribution homogène de nodules de PEhd dans la matrice de PET. Nous pouvons de plus apercevoir le sens d'écoulement de la matière.
- Une seconde zone, zone 2, où la concentration de nodules de PEhd semble augmenter,
- Une troisième zone, zone 3, la zone centrale, plus claire et où la distribution en nodules de phase dispersée semble différente.

Chaque zone semble donc posséder une morphologie propre où les nodules de PEhd se dispersent dans la matrice au cours du procédé. L'étude de la morphologie de chacune de ses zones nous permettra de compléter la description de nos joncs.

V.4.3. Etude de la distribution de la phase dispersée

a) Etude d'un jonc PET/PEhd 90/10

Si nous comparons les clichés pris sur un même échantillon, mais pour des zones différentes, nous nous apercevons que si la proportion du PEhd est constante dans l'épaisseur du jonc, la distribution des nodules de PEhd diffère suivant les zones 1, 2 et 3. Ainsi les photographies de la *figure 33*, prises à la périphérie du jonc, nous révèlent la distribution régulière de larges nodules de PEhd dont les tailles varient de 10 à 50 μm .

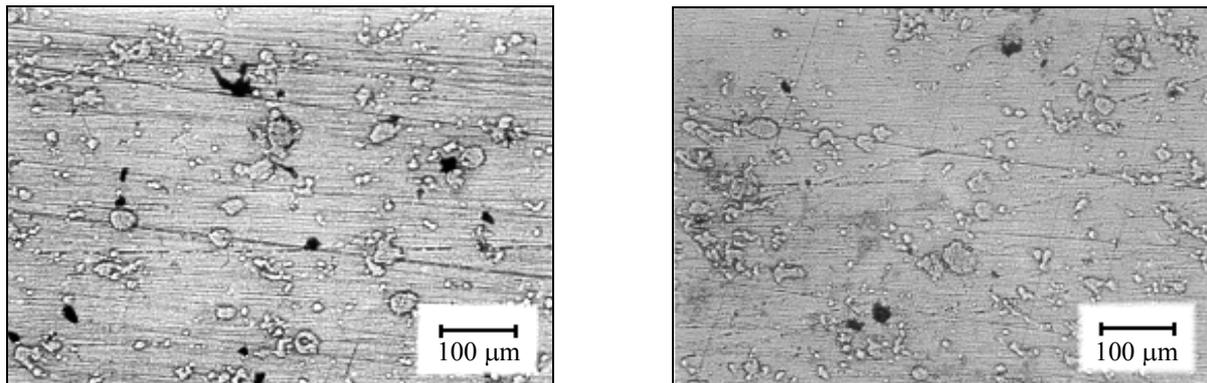


Figure 33 : Coupes longitudinales. Périphérie du jonc (zone 1). Distribution de nodules

A l'opposé, la zone centrale présente une concentration en nodules plus importante, mais dont la taille moyenne varie entre 2 et 30 μm , la proportion des nodules de taille inférieure à 20 μm étant supérieure à celle des nodules de plus grande taille (*Figure 34*).

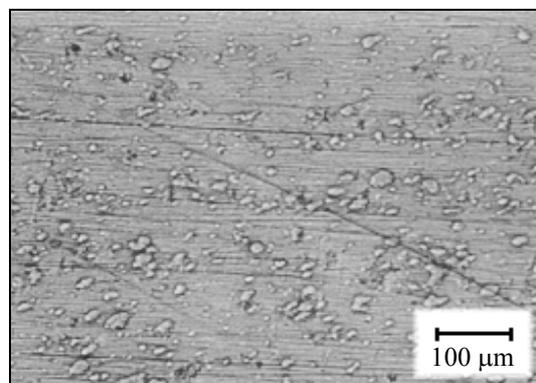
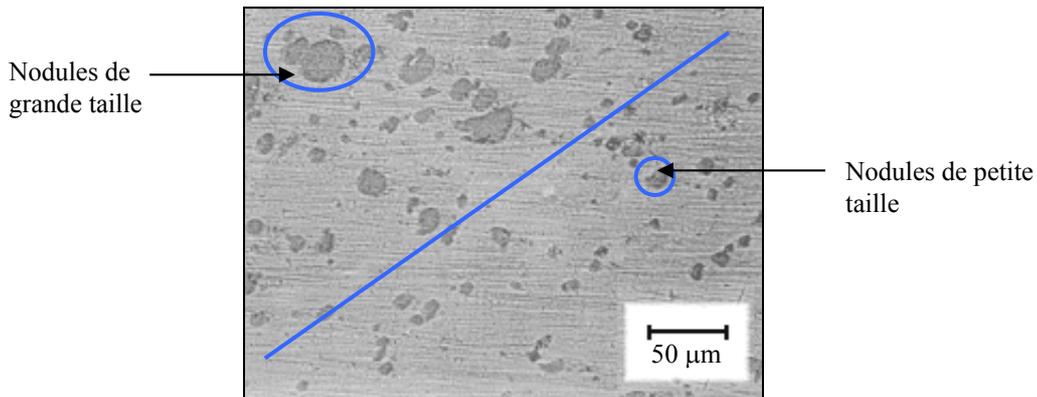


Figure 34 : Coupe longitudinale. Centre (zone 3). Distribution de nodules homogène

Ces différences de distribution de nodules, que ce soit en taille ou en nombre, sont à relier aux conditions mécaniques et thermiques du procédé de mise en œuvre, et notamment lors du refroidissement de la matière. La quantité de PEhd présente au centre est sensiblement la même que celle observée sur la périphérie comme nous l'avons montré précédemment, mais elle est répartie différemment.

Nous voyons donc que la distribution des nodules évolue lorsque nous nous déplaçons vers le centre de l'échantillon. L'observation attentive de photographies représentant la zone 2, à savoir cette zone intermédiaire entre la périphérie du jonc et son cœur, nous révèle la coexistence de ces deux distributions (*Figure 35*).



*Figure 35 : Coupe longitudinale. Zone de transition (zone 2). Présence de gros nodules.
Présence de petits nodules*

Cette photographie nous montre l'existence de nodules de petite taille contigus à des nodules de plus grande taille. Nous observons donc une zone de transition révélant la différence de distribution des nodules.

Nous ne pouvons cependant pas conclure sur les effets des conditions mécaniques et thermiques du procédé car nous n'observons pas une évolution manifeste de la distribution se présentant par exemple sous la forme d'une distribution moyenne entre petits et gros nodules.

b) Etude d'un jonc PET/PEhd 80/20

Les photographies suivantes nous montrent une distribution en nombre plus grande des nodules de PEhd due à l'augmentation de la proportion du PEhd dans le mélange. L'étude des photographies prises le long de l'épaisseur du jonc et suivant les différentes zones nous permet d'observer à nouveau une distribution de phase dispersée irrégulière. Nous pouvons ainsi caractériser les trois zones :

- La zone 1 concerne la périphérie du jonc (couche externe). La distribution en nodules est grande et leur taille varie entre 10 et 150 µm.

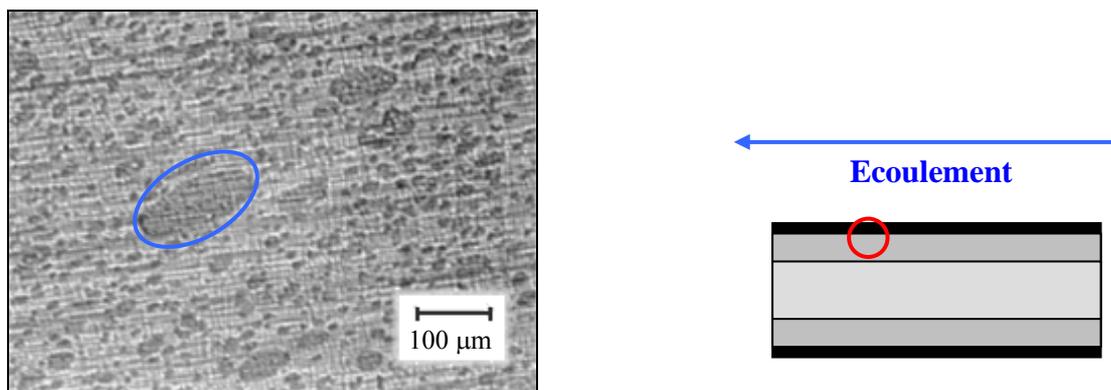


Figure 36 : Coupe longitudinale. Périphérie du jonc. Distribution de nodules

La figure 36 nous montre la distribution des nodules de PEhd dans la matrice de PET à la périphérie de l'échantillon. Les nodules sont de différentes tailles. Cependant la concentration de nodules de taille inférieure à 50 μm est nettement supérieure à celle de nodules dont la taille varie entre 50 et 150 μm .

- La zone 2, située plus vers l'intérieur du jonc, est constituée de nodules de forme plus allongée, orientés dans le sens de l'écoulement. Leurs formes sont multiples et de nombreux nodules ont une forme ellipsoïdale. Les figures 37a et 37b nous montrent ainsi la présence de nodules fortement allongés et inclinés par rapport à l'axe de l'écoulement. Cet allongement pourrait expliquer les différences de distribution entraperçues dans les coupes réalisées sur les différents échantillons. Ainsi, la figure 38b nous montre un nodule allongé, pincé en son centre comme si celui-ci allait se scinder en deux parties.

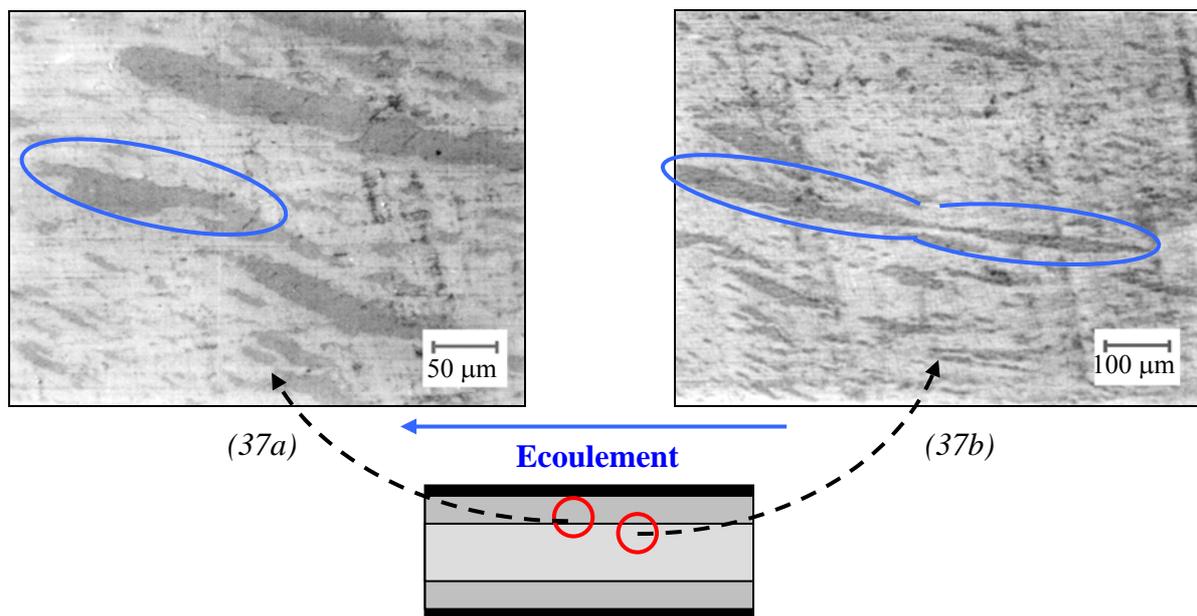


Figure 37 : Coupe longitudinale. Zone de transition (zone 2). Observations de nodules allongés

Nous observons donc vers la périphérie du jonc des nodules plutôt gros (de 10 à 80 μm suivant la direction longitudinale et de 5 à 20 μm suivant la direction transversale). Lorsque nous progressons vers l'intérieur de l'échantillon, les nodules semblent soumis à l'écoulement puisqu'ils présentent une forme allongée. De plus, ils sont inclinés par rapport à l'axe de la filière, ce qui peut révéler le sens de l'écoulement. Leur longueur varie entre 200 μm , pour les plus longs, à 50 μm , pour les plus courts, tandis que leur épaisseur a diminué et se trouve toujours inférieure à 20 μm . Enfin, certains nodules se présentent sous une forme très fine, ce qui nous laisse penser que sous cisaillement, les nodules les plus allongés pourraient se scinder en deux et former une distribution dense de plus petits nodules.

- La zone 3, la région du centre de l'échantillon, nous confirme les hypothèses émises plus tôt, puisque nous constatons la disparition des nodules allongés au profit d'une distribution de nodules, de forme elliptique, plus petits que ceux observés dans les régions précédentes. Ces nodules ont une taille moyenne évoluant entre quelques microns et 80 μm pour les plus importants. D'autres nodules n'ont subi qu'un étirage partiel (Figure 38).

La distribution de nodules de PEhd varie et peut être importante comme assez faible suivant les zones observées. Ces différences peuvent s'expliquer par une influence de l'écoulement de

matière encore à l'état fondu. La concentration de PEhd reste cependant constante au centre de l'échantillon. Enfin, le sens d'écoulement est moins marqué, ce qui peut traduire une certaine stabilité de la matière, peu sensible à l'écoulement durant l'extrusion, ou une relaxation de cette dernière lors du refroidissement.

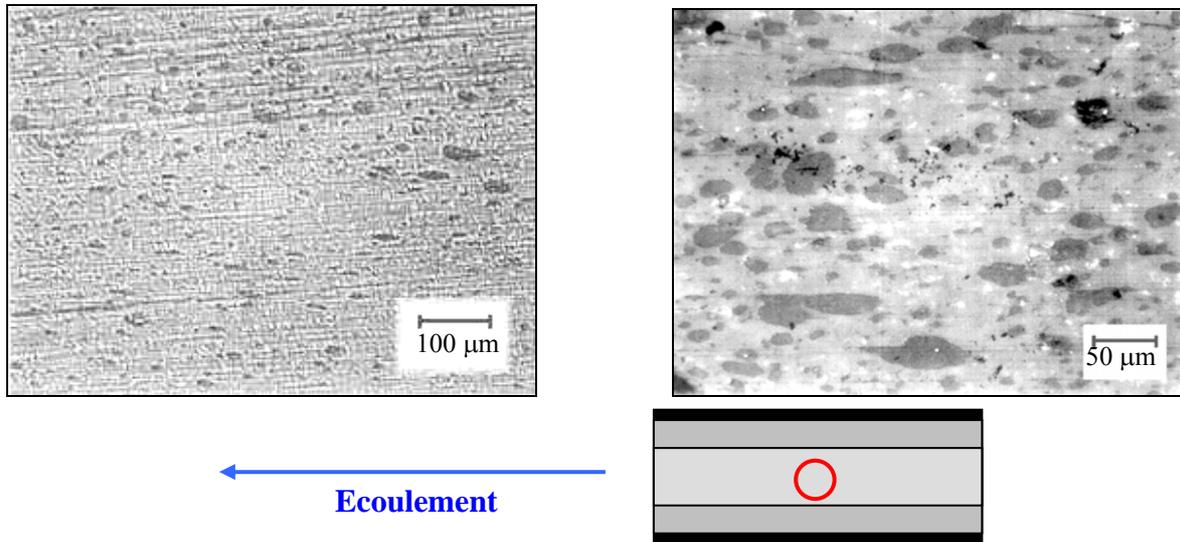


Figure 38 : Coupe longitudinale. Centre de l'échantillon (zone 3). Distribution de nodules

Si nous continuons nos observations dans le sens de l'épaisseur du jonc, nous observons à nouveau les zones précédemment décrites, l'axisymétrie de la morphologie est donc une nouvelle fois constatée.

c) Etude d'un jonc PET/PEhd 70/30

L'étude de l'échantillon issu du jonc du mélange 70/30 nous a conforté dans notre raisonnement puisque la forte proportion de PEhd nous a permis de visualiser les nombreux phénomènes issus de l'écoulement de matière fondue et de sa solidification lors de l'étape de refroidissement.

La description de neuf photographies suivante montre avec précision l'évolution de cette morphologie interne pour un grandissement 120. Cette série est décrite dans son ensemble afin de présenter et de rassembler tous les phénomènes observables le long de l'épaisseur au cours de l'extrusion de la matière à travers la filière froide. La figure suivante (Figure 39) définit la zone du jonc observée dans la coupe longitudinale en fonction des photographies.

Coupe longitudinale		Numéro de la photographie
	Zone de peau (zone 1)	Figure 40
		Figure 41
	Zone de transition (zone 2)	Figure 42
	Zone de transition (zone 2)	Figure 43 Figure 44
	Zone de cœur (zone 3)	Figure 45 Figure 46, 47, 48

Figure 39 : Corrélation zone du jonc observée – Numéro de la photographie

Ainsi, la *figure 40* nous montre la périphérie de l'échantillon (zone de peau). Nous constatons la présence de nombreux nodules de PEhd de tailles relativement homogènes (entre 20 et 80 μm). Ils se présentent plus ou moins sous une forme ovale et quelques-uns sont légèrement étirés. Nous confirmons enfin que la proportion de PEhd est bien plus forte que pour les compositions précédentes à grandissement égal.

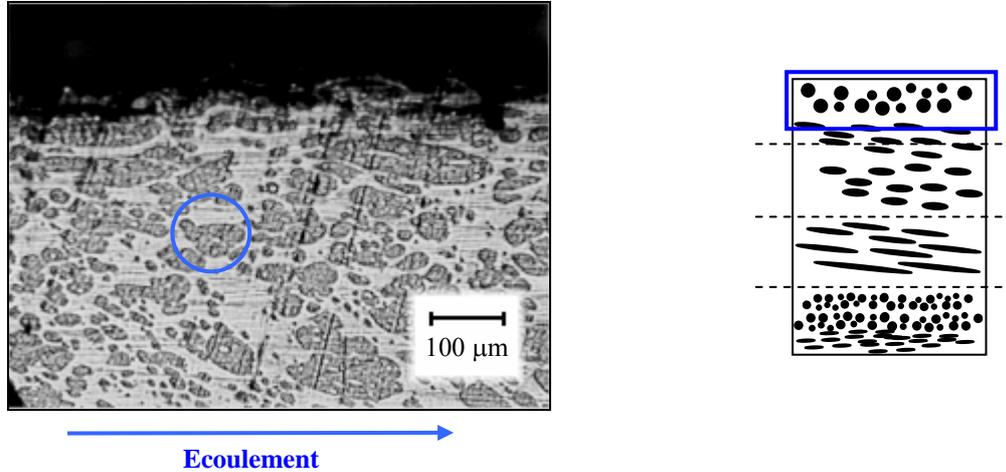


Figure 40 : Coupe longitudinale. Périphérie du jonc (zone 1). Distribution de nodules

En progressant vers le centre de l'échantillon, nous rencontrons une première zone de transition (*Figure 41*). Les nodules sont brusquement étirés selon l'axe de la filière en s'inclinant vers le centre. Nous pourrions être en présence d'un phénomène de convergence locale de la matière.

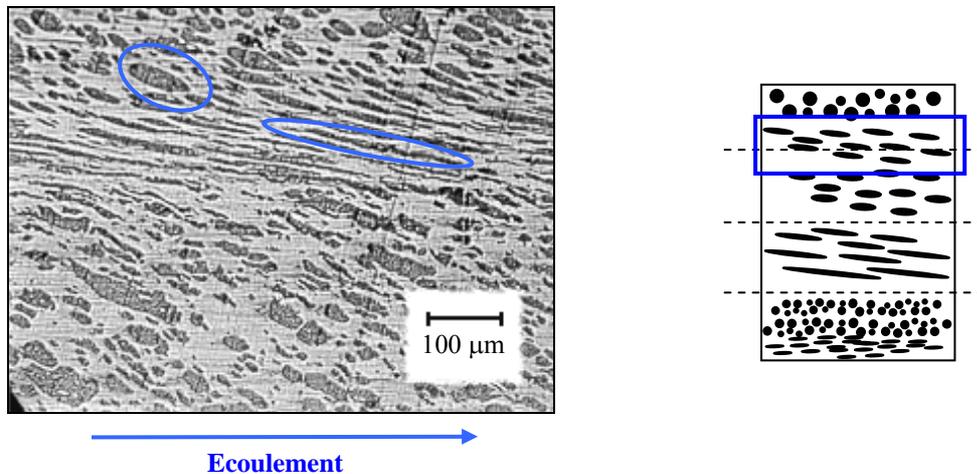


Figure 41 : Coupe longitudinale. Périphérie et zone de transition (zones 1&2). Cisaillement de nodules

Suite à ce cisaillement, les nodules sont moins gros et plus dispersés que ceux observés à la périphérie (*Figure 42*). Cette zone de cisaillement peut s'expliquer par un gradient de température différent créant des effets mécaniques, comme un cisaillement à l'interface couche de matière solidifiée - couche de matière encore liquide.

La *figure 42* nous permet de bien visualiser la zone suivant cette première phase de cisaillement. Les nodules sont de forme allongée et leur taille vont de quelques microns à des longueurs supérieures à 200 μm . De plus, ces nodules sont moins inclinés et ont tendance à se disposer suivant l'axe de la filière. Ce phénomène reste cependant discret.

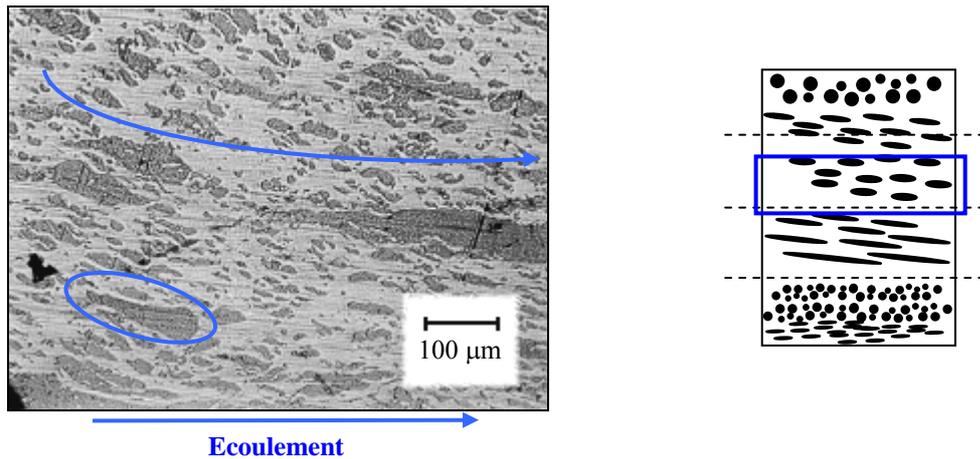


Figure 42 : Coupe longitudinale. Zone de transition (zone 2). Allongement de nodules

La Figure 43 nous montre un nouveau cisaillement de matière. Celui-ci provoque à nouveau la formation de nodules allongés selon des séries de vagues à peu près parallèles à l'axe de révolution. Les nodules ont une longueur variant entre 50 et 200 μm. Les nodules les plus courts proviennent de la scission des nodules les plus longs comme nous le verrons plus loin.

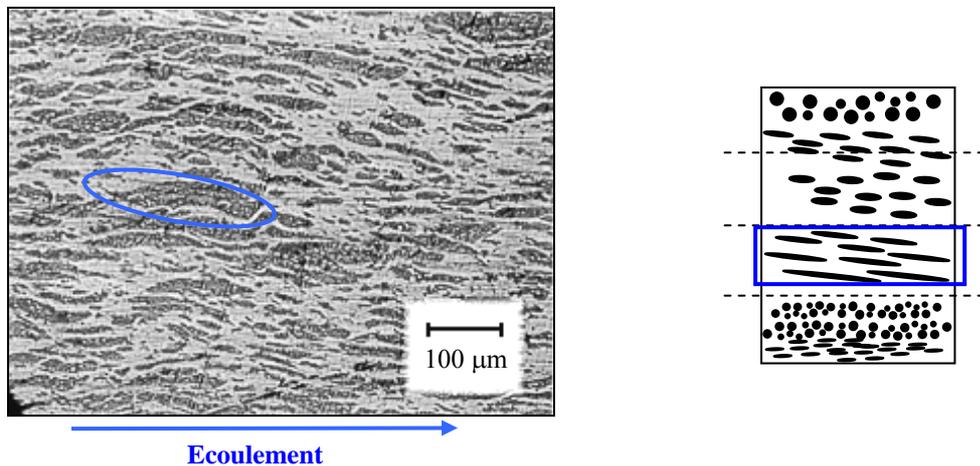


Figure 43 : Coupe longitudinale. Zone de transition (zone 2). Allongement de nodules

En se rapprochant du cœur du jonc, nous nous apercevons que les nodules cisailés s'allongent de plus en plus selon l'axe de la filière (Figure 44). Les nodules s'affinent, les plus longs se scindent en deux nodules.

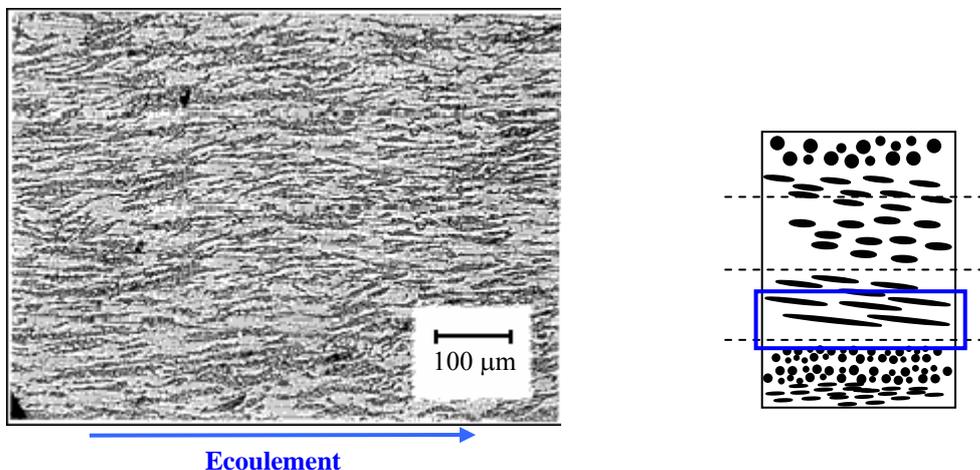


Figure 44 : Coupe longitudinale. Zone de transition (zone 2). Distribution de nodules

La *figure 45*, photographie prise au plus près du cœur du jonc, nous confirme ce mécanisme de scission puisqu'il n'existe plus de nodules allongés mais plutôt une distribution de petits nodules de plus en plus dispersés. Ils sont toujours orientés selon l'axe de la filière et certains ont gardé leur forme ovale ou allongée. Nous avons donc évolué d'une distribution de nodules de forte taille à une distribution plus importante de nodules de plus petite taille.

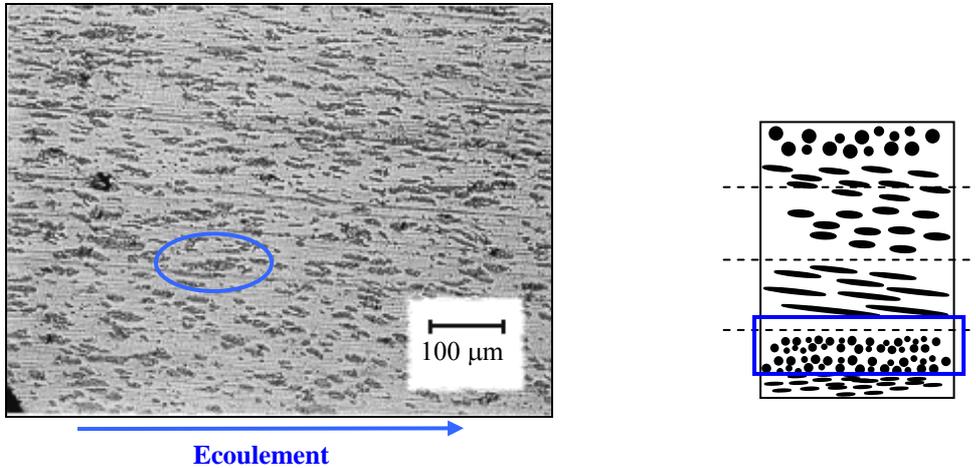


Figure 45 : Coupe longitudinale. Proximité du centre (zones 2&3). Distribution de nodules

La partie centrale du jonc (*Figure 46*) nous révèle une distribution de petits nodules légèrement étirés et inclinés mais surtout l'apparition de nombreux gros nodules. Leur taille varie entre 10 et 80 μm et leur forme est quasi sphérique. Il semblerait donc que l'influence de l'écoulement de la matière sur la forme soit nul au centre de l'échantillon ou qu'il y a eu relaxation. La zone centrale n'est donc pas affectée par des phénomènes de cisaillement dus à l'écoulement. Mais il se peut aussi que nous ayons à faire à un phénomène de coalescence : le cisaillement ne s'exerçant plus ou de manière moins significative, les nombreux nodules rentrent dans un mécanisme de relaxation provoquant la formation de gros nodules sphériques.

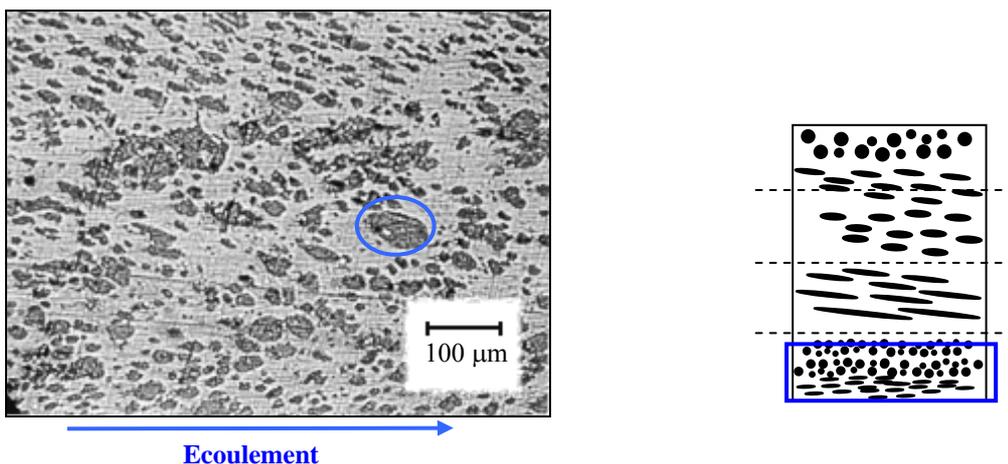


Figure 46 : Coupe longitudinale. Centre du jonc (zone 3). Distribution de nodules

En observant la morphologie présente juste après le centre de l'échantillon (*Figure 47*), nous retrouvons les principales caractéristiques observées précédemment sur la *figure 46*. L'axisymétrie du jonc est gardée. La morphologie s'organise bien autour de l'axe de révolution du jonc. De nouveaux phénomènes apparaissent néanmoins révélant des perturbations lors de l'écoulement de la matière.

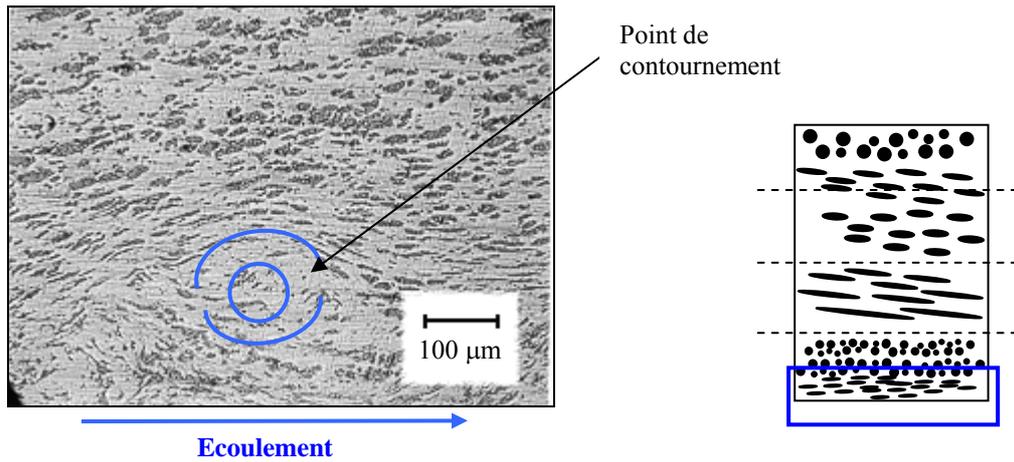


Figure 47 : Coupe longitudinale. Centre de l'échantillon. Perturbation dans l'écoulement

Ainsi, la matière subit des contraintes qui l'obligent à contourner des obstacles (infondus, impuretés, particules...), que nous avons nommés 'points de contournement' et qui sont symbolisés par les lignes bleues. La présence de ces points semble provoquer des fluctuations dans l'écoulement de la matière. Cela reste faible mais d'autres phénomènes de ce genre sont observés dans l'épaisseur comme nous le montrent la figure 48.

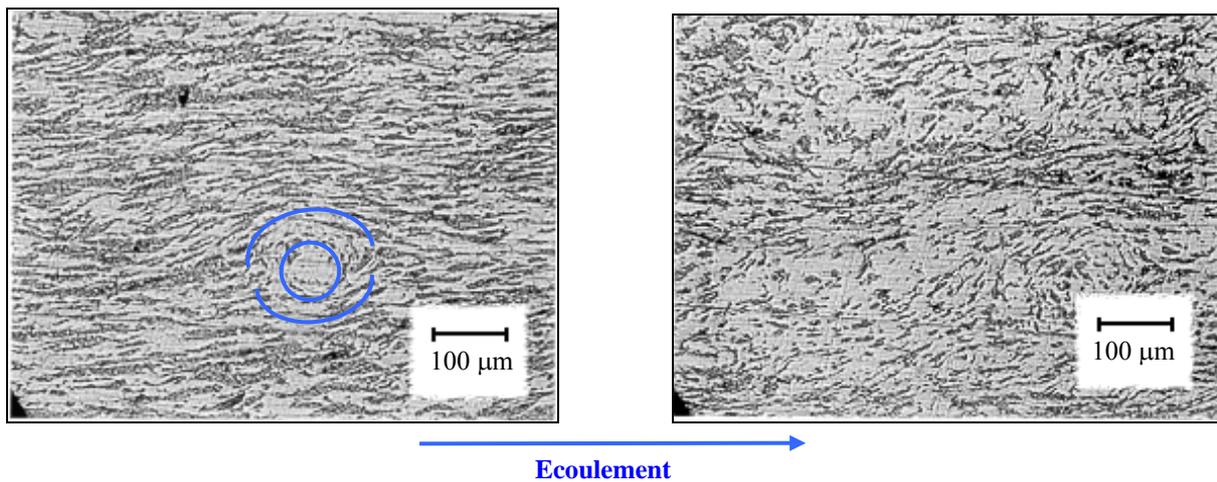


Figure 48 : Coupes longitudinales. Proximité du centre (zones 2&3). Perturbation dans l'écoulement

V.5 Conclusion

Nous avons décidé d'une conclusion basée sur un schéma récapitulatif des différentes informations données dans ce chapitre (Figure 49). Il fait ainsi le lien entre :

- les différentes zones macroscopique (peau, noyau, cœur...),
- l'évolution du taux de cristallinité dans l'épaisseur,
- l'évolution de la morphologie des nodules de PEhd dans la matrice de PET.

Ce schéma nous permet de visualiser les dimensions des différentes zones mises en évidence par les différentes analyses.

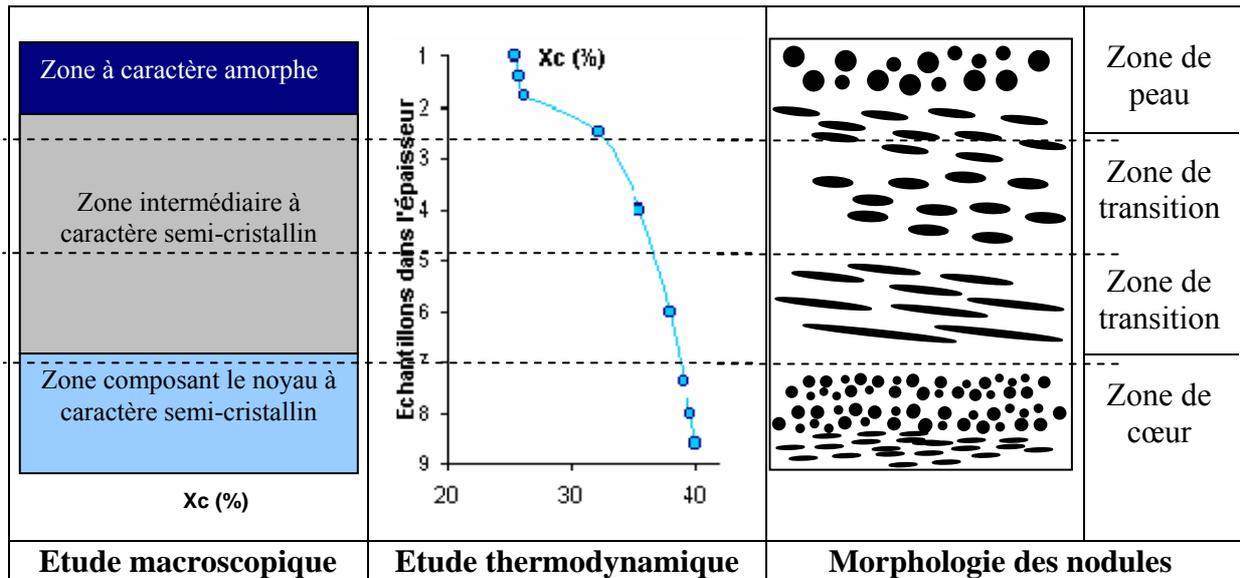


Figure 49 : Schéma récapitulatif des différentes informations données dans le chapitre V

Ce schéma récapitulatif montre ainsi la corrélation directe entre les zones observées lors de l'étude morphologique et le degré de cristallinité. Il nous permet, enfin, de mettre en évidence les différents aspects de l'influence du procédé de mise en œuvre sur l'établissement de la structure des joncs et sur l'obtention de bonnes propriétés mécaniques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A.P. Plochocki, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 618 (1983)
- [2] H.V. Oene, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 44, 48 (1972)
- [3] G.I. Taylor, *Proc. R. Soc.*, A146, 501 (1934)
- [4] F.D. Rumscheid, S.G. Mason, *J. Colloid Sci*, 16, 238 (1961)
- [5] B.D. Favis, J.M. Willis, *J. Polym. Sci Part B*, 28, 2259 (1990)
- [6] K. Min, J.L. White, J.F. Fellers, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1327 (1984)
- [7] J.J. Elmendorp, A.K. van der Vegt, *Polym. Eng. Sci*, 26, 1332 (1986)
- [8] A.K. Chesters, *Trans I. Chem.*, 69 A, 59 (1991)
- [9] I. Pesneau, "*Etude des mélanges poly(éthylène)/poly(butylène téréphtalate) : compatibilisation, morphologie et propriétés barrières*". Thèse, Université de Lyon I (1996)
- [10] D.L. Wilfong, A. Hiltner, E. Baer, *J. Mat. Sci.*, 21, 2014 (1986)
- [11] G. Verfaillie, J. Devaux, R. Legras, *Polymer*, 40, 2929 (1999)
- [12] H.V. van Oene, *J. Colloid. Interf. Sci.*, 40, 448 (1972)
- [13] J.J. Elmendorp, A.K. Van Der Vegt, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1332 (1986)
- [14] J.J. Elmendorp, R.J. Maalcke, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 1041 (1985)
- [15] N. Alle, J. Lyngaae-Jorgen, *Rheo. Acta*, 19, 104 (1980)
- [16] M.V. Tsebrenko, *Intern. J. Polym. Mater.*, 10, 83 (1983)
- [17] H.E.H Meijer, P.J. Lemstra, P.H.M. Elemans, *Macromol. Symp.*, 16, 113 (1988)
- [18] P. Sambaru, S.A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 827 (1993)
- [19] S.S. Dagli, K.M. Kamdar, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 1709 (1994)
- [20] L. Yao, C. Beatty, *ANTEC'97*, 2577 (1997)
- [21] I.M. Chen, C.M. Shiah, *Plastics Engineering*, Octobre '89, 33 (1989)
- [22] S.Basu, D.D. Kale, *Macromol. Symp.*, 118, 329 (1997)
- [23] B.D. Davis, J.P. Chalifoux, *Polym*, 29, 1761 (1983)
- [24] B.D. Davis, J.P. Chalifoux, *Polym Eng. Sci.*, 20, 1591 (1987)

- [25] C.R. Lindsey, D.R. Paul, W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1 (1987)
- [26] H. Chuang, C.D. Han, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 165 (1985)
- [27] H.P. Shreiber, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 129 (1983)
- [28] R.J.M Borggreve, R.J. Gaymans, A.R. Luttmer, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 16, 195 (1988)
- [29] Q. Fu, G. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 1985 (1993)
- [30] A. Crespy et al., *Polym. Eng. Sci.*, 32, 273 (1992)
- [31] S. Wu, *Polymer*, 26, 1855 (1985)
- [32] S. Wu, *J. Polym. Sci.*, 21, 699 (1983)
- [33] D.R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Academic press, New-York, vol.2, chap. 14, 91 (1978)
- [34] K. Friedrich, U.A. Karsch, *Fiber Sci. Technol.*, 18, 37 (1983)
- [35] J. Karger-Kocsis, A. Kallo, V.N. Kuleznev, *Polymer*, 25, 279 (1984)
- [36] S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 335 (1987)
- [37] K.E. van Ness, C.C. Edwards, T.J. Nosker, R.W. Renfree, ANTEC'94, 3064 (1994)
- [38] E.A. Grulke, *Solubility Parameter Values, Polymer Handbook Fourth Edition*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1999)

CHAPITRE VI
PROPRIETES MECANIQUES DES JONC OBTENUS APRES MISE EN
ŒUVRE

CHAPITRE VI : PROPRIETES MECANIQUES DES JONCS OBTENUS APRES MISE EN ŒUVRE

L'essor de tout matériau repose sur l'adéquation entre son application et ses propriétés. Ainsi, comme nous l'avons dit précédemment, l'emploi de certains mélanges de matériaux est souvent limité du fait de leurs pauvres propriétés mécaniques. Ces produits étant le plus souvent incompatibles, ils développent une structure multiphasique sans bonne adhésion interfaciale. Dans le chapitre précédent, nous avons vu que la structure des joncs était complexe avec une distribution de la phase dispersée, le PEhd, variant suivant l'épaisseur du jonc. Il est donc important de définir les propriétés mécaniques de ces joncs et de les comparer aux propriétés mécaniques de matériaux identiques mais élaborés par un procédé différent. Aussi, après avoir étudié l'extrusion des mélanges PET/PEhd et caractérisé leur morphologie (cf. Chapitre V), nous avons examiné leur comportement mécanique. De nombreuses méthodes existent pour déterminer les propriétés mécaniques d'un matériau (traction, flexion, compression, impact, choc Charpy, choc Izod). Nous en avons choisi trois, en procédant à des essais de flexion, de compression et d'impact sur l'ensemble de nos matériaux. Les résultats de cette étude nous permettront de corréler propriétés mécaniques et structure. Nous pourrons ainsi déterminer l'influence de la couche amorphe de PET à la périphérie des joncs, mais aussi l'influence de la proportion de PEhd dans le mélange (cf. Chapitre VII).

VI.1 Essais de flexion

L'essai de flexion utilisé est un essai de flexion 3 points. Il consiste à appliquer une force au moyen d'une tête métallique sur un tronçon de jonc placé à l'horizontale afin d'observer dans un premier temps la flèche de l'échantillon, puis sa rupture. L'effort est porté perpendiculairement à l'éprouvette cylindrique. Les résultats obtenus nous donnent la réaction du matériau en fonction du temps et du déplacement du piston. Nous pourrons alors déterminer :

- la contrainte et la flèche de rupture (si elle existe),
- la contrainte pour une flèche conventionnelle,
- le module d'élasticité apparent en flexion.

VI.1.1. Présentation de l'essai

a) Description de la machine

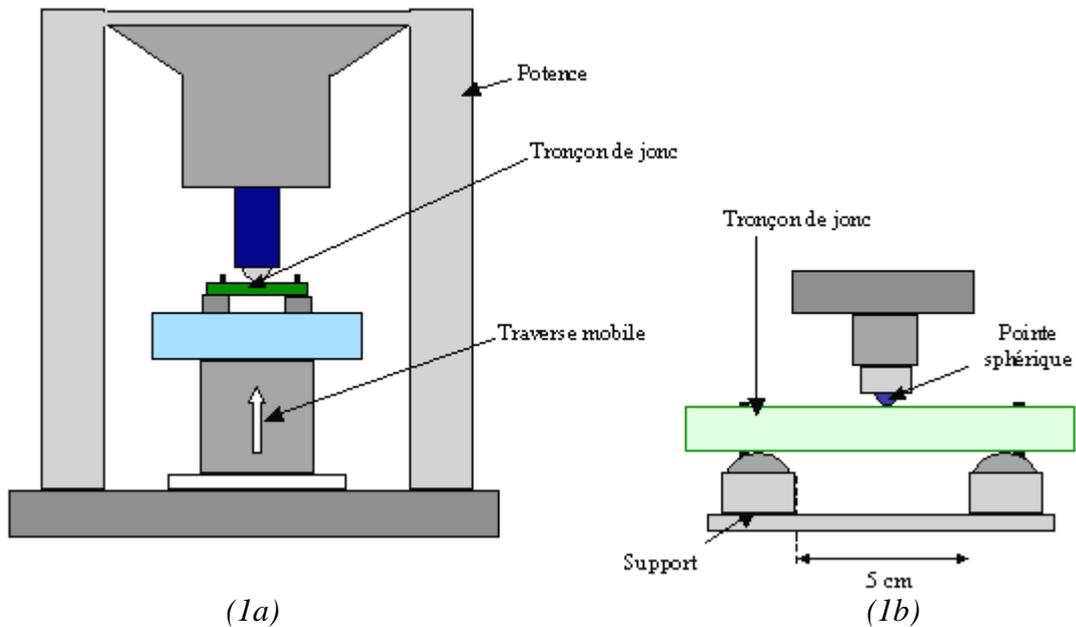
La machine utilisée est une machine Dartech composée d'un plan fixe, d'une potence et d'une traverse mobile permettant d'appliquer un effort sur l'échantillon. Les *figures 1a & 1b* décrivent succinctement le principe de la machine et de l'essai.

b) Conditions expérimentales

La vitesse de la traverse mobile est fixée à $V_{\text{traverse}} = 0.02$ mm/s. L'échantillon est placé sur un support composé de deux plots séparés de $L = 5$ cm. Les tronçons de joncs étudiés sont de plusieurs sortes (*Tableau 1*).

Echantillons	Vitesse : vis Scamia	vis Coextrudeuse
tronçon de PET	68.8 tr/min	17 tr/min
tronçon de PET	78 tr/min	17 tr/min
tronçon de mélange 90/10	78 tr/min	17 tr/min
tronçon de mélange 80/20	78 tr/min	17 tr/min
tronçon de mélange 70/30	78 tr/min	17 tr/min

Tableau 1: Liste des échantillons testés en flexion



(1a)
 Figures 1 : Schéma de la machine DARTECH (1a)
 Détail de la machine - Essai de flexion 3 points (1b)

VI.1.2. Dépouillement des résultats

Le détail des forces appliquées est schématisé sur la figure 2.

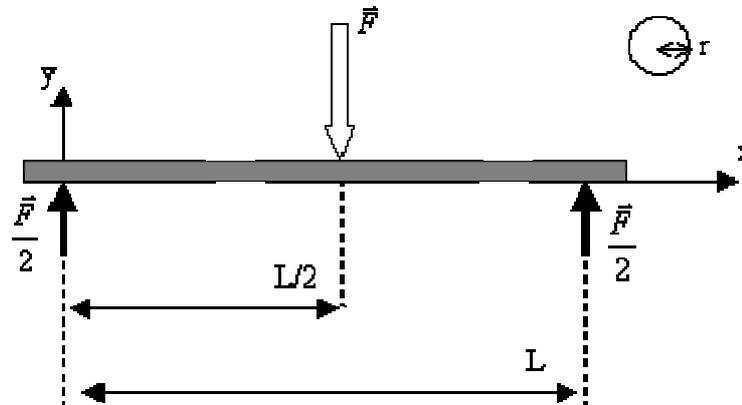


Figure 2 : Schéma théorique de l'essai de flexion

La force F impose à la section centrale un moment fléchissant maximum M et un rayon de courbure $\Delta\rho$ qui définit la déformation maximale longitudinale ε à la surface de l'échantillon.

$$M = \frac{FL}{4} \quad \varepsilon = \frac{e}{2\Delta\rho} \quad \text{avec } e, \text{ épaisseur du matériau considéré.}$$

Pour une flèche modérée, l'échantillon subit une déformation élastique. Sous l'hypothèse de petits déplacements, la théorie des poutres nous donne, pour une flèche f donnée, le rayon de courbure $\Delta\rho$, la déformation maximale longitudinale ε et la contrainte maximale engendrée dans l'échantillon, σ :

$$\sigma = \frac{Mr}{I} \text{ MPa} \quad \text{avec} \quad I = \frac{\pi r^4}{4} \text{ mm}^4, \text{ moment d'inertie diamétral et } r \text{ rayon de la barre.}$$

D'où :

$$\sigma = \frac{FL}{.r^3} \text{ MPa}$$

Nous définissons la déformation, $\gamma = \frac{M}{EI}$ et $\frac{4\gamma}{FL} = \frac{4}{E\pi r^4}$ la flexibilité de la poutre avec E , module d'élasticité longitudinal apparent ou 'module de flexion'.

Nous définissons enfin la flèche $f(x)$, fonction de x (distance à laquelle s'applique l'effort de flexion).

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = \frac{Fx}{2EI} \quad \text{Ce qui nous donne} \quad f(x) = \frac{F}{2EI} \left(\frac{x^3}{6} \right) + \frac{FL^2}{16EI} x$$

Nous arrivons à l'expression finale pour une flèche maximale à $x = L/2$:

$$f\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{FL^3}{24EI} \quad \text{soit} \quad f\left(\frac{L}{2}\right) = \frac{FL^3}{6E\pi r^4}$$

Ce qui nous donne finalement le module de flexion : $E = \frac{FL^3}{6f\pi r^4}$

VI.1.3. Etude de tronçons de PET extrudé

13 tronçons de joncs de PET extrudé ont été testés au moyen de la machine Dartech. Les échantillons ont été préparés en éprouvettes cylindriques de longueur 8 cm et de rayon 12 mm. Nous avons pu ainsi tracer l'évolution de la force exercée sur l'échantillon en fonction de la flèche imposée. La *figure 3* nous montre un exemple des courbes obtenues pour différents échantillons.

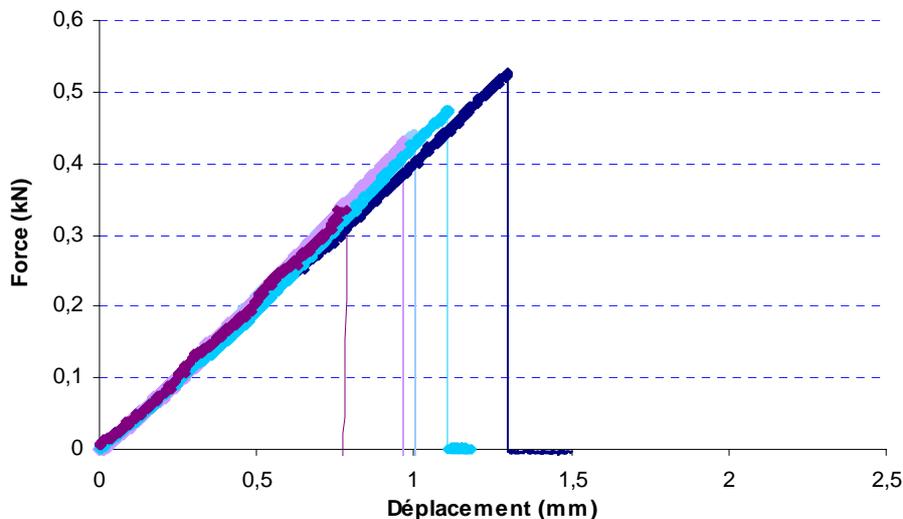
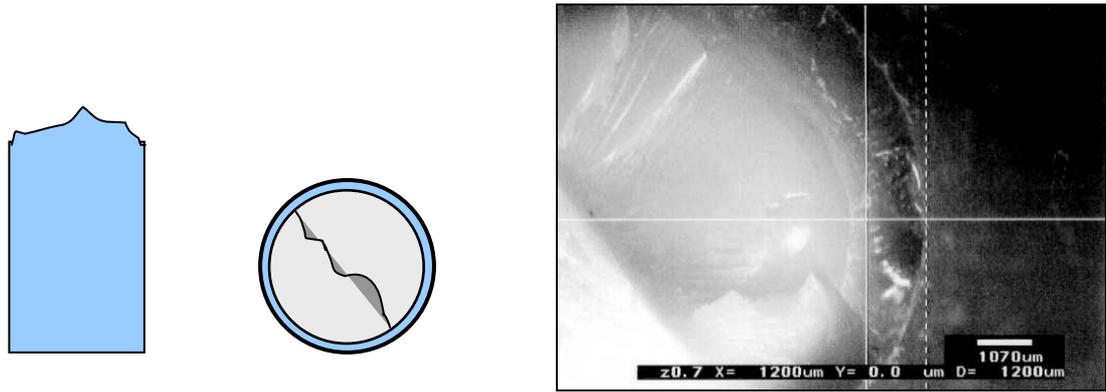


Figure 3 : Résultats types d'un essai de flexion exercé sur plusieurs tronçons de PET. Evolution de la force appliquée à l'échantillon en fonction de la flèche imposée

Après avoir constaté la rupture des échantillons, nous avons calculé leurs contraintes de rupture et les moments fléchissants maximums, ainsi que leurs modules de flexion. Dans un second temps, nous avons mesuré l'épaisseur de la couche dite 'plus amorphe' présente à la rupture (*Figure 4*), afin de relier nos résultats à l'épaisseur de cette couche. Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'une loupe binoculaire couplée à un appareil de mesure. L'incertitude réalisée sur la mesure de la couche amorphe est de l'ordre de ± 0.02 mm.



Figures 4 : Schéma d'un échantillon fracturé et photographie de l'échantillon

a) Etude de la flèche

Nous avons tracé l'évolution de la flèche maximale en fonction de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe' (Figure 5).

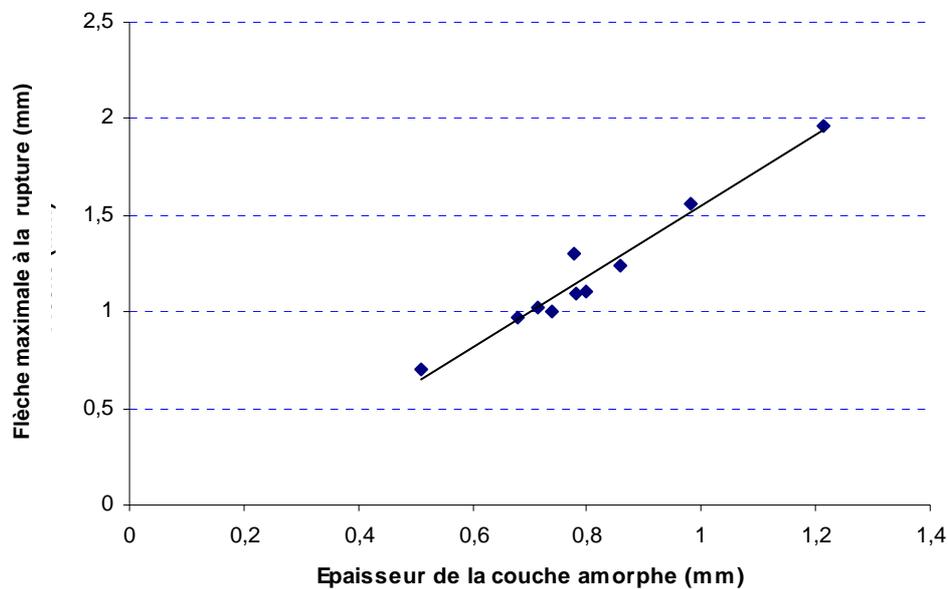


Figure 5 : Evolution de la flèche maximale à la rupture de l'échantillon en fonction de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe'

Nous nous apercevons qu'une augmentation de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe' amène une meilleure tenue à la flexion du jonc avant rupture. Le refroidissement de la matière dans la filière froide joue donc directement sur la tenue en flexion de nos joncs.

De même, nous observons une augmentation de la force à la rupture du tronçon avec l'épaisseur de la couche 'plus amorphe'. Il faudra donc appliquer une force d'autant plus grande que l'épaisseur de couche 'plus amorphe' est grande pour pouvoir observer la rupture de l'échantillon.

b) Module de flexion et contrainte maximale

Nous avons calculé le module de flexion et la contrainte à la rupture de chaque échantillon afin de connaître l'influence de l'épaisseur de couche 'plus amorphe' sur ceux-ci.

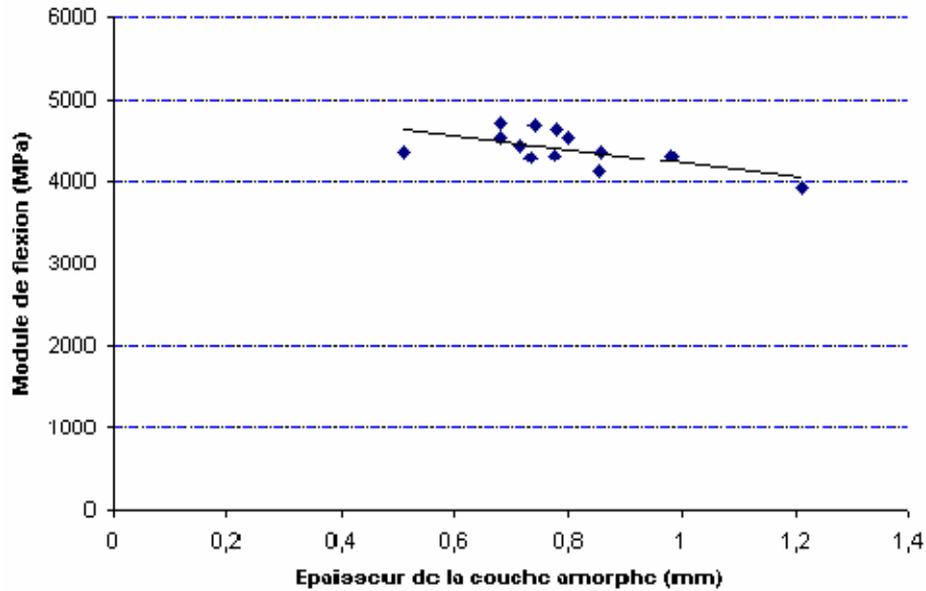


Figure 6 : Evolution du module de flexion en fonction de l'épaisseur de la couche 'amorphe'

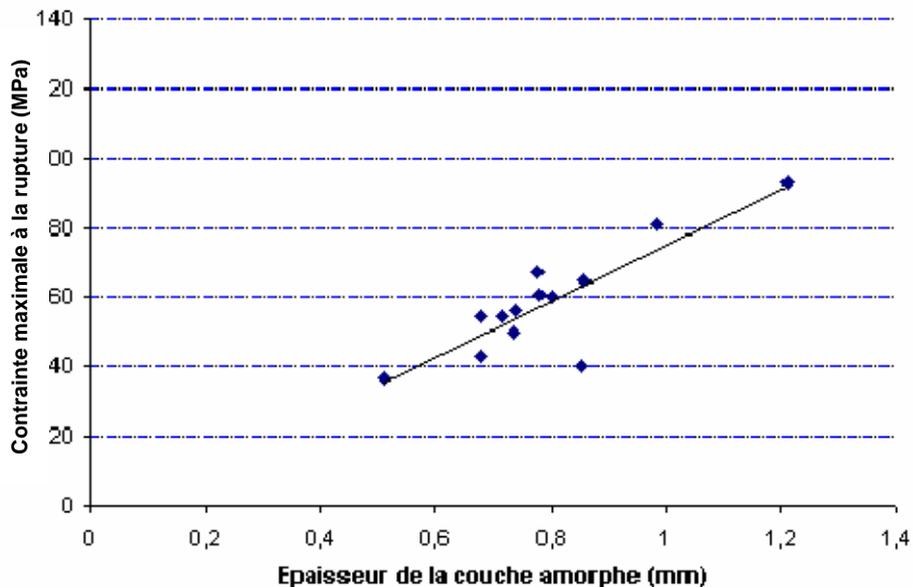


Figure 7 : Evolution de la contrainte maximale à la rupture en fonction de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe'

Les Figures 6 et 7 montrent clairement que le module de flexion du matériau et sa contrainte maximale à la rupture dépendent de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe' de PET. Ainsi, pour des sollicitations dans le domaine élastique, un jonc de faible épaisseur de 'zone amorphe' se déformera moins (Figure 6), mais se rompra beaucoup plus vite (Figure 7). A l'opposé, un jonc de texture plus amorphe se déformera plus vite et résistera plus longtemps.

VI.1.4. Etude de tronçons de mélanges PET/PEhd extrudés

12 éprouvettes issues de joncs de mélanges PET/PEhd extrudés ont été testées au moyen de la machine Dartech. Celles-ci s'organisent en trois familles de quatre échantillons, chaque famille représentant un mélange bien défini (mélanges 90/10, 80/20 et 70/30). Elles se présentent également sous la forme de cylindres de 8 cm de long pour 12 mm de rayon.

Nous avons ainsi voulu étudier l'influence de la proportion de PEhd sur la tenue en flexion de nos joncs. Afin de limiter l'influence de la couche 'plus amorphe' de PET sur le comportement mécanique de nos tronçons et pour nous concentrer sur l'effet de la

concentration en PEhd, nous avons choisi des échantillons possédant une épaisseur moyenne de couche de PET 'plus amorphe' de 0.7 à 0.8 mm.

Deux types de ruptures ont été observés :

- une rupture brutale de type fragile (le tronçon casse et les morceaux s'expulsent),
- une rupture par fissuration (le tronçon se fissure puis se casse avec expulsion).

Tous les essais ont été exploitables puisque nous n'avons pas constaté de défauts internes liés à la mise en forme après rupture des tronçons.

a) Etude de la flèche

Nous avons tracé les évolutions de la flèche maximale à la rupture (*Figure 8*) en fonction de la proportion de PEhd dans le mélange.

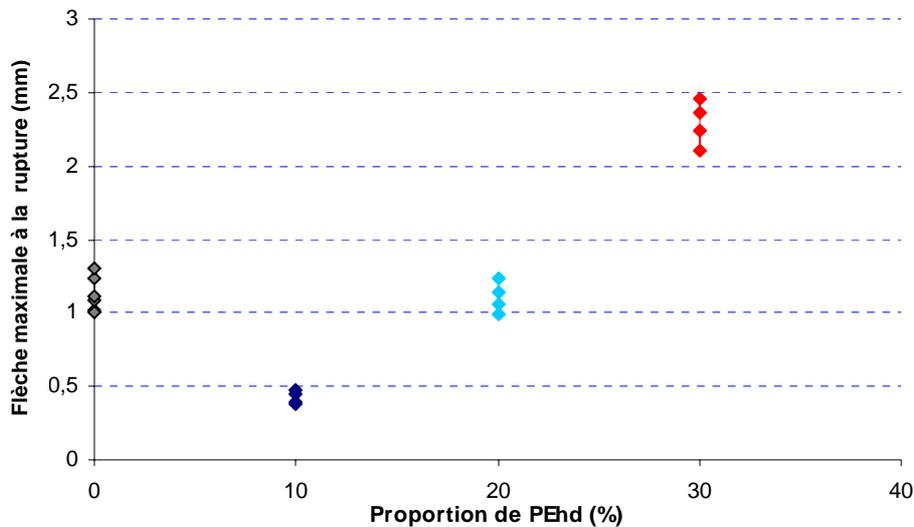


Figure 8 : Evolution de la flèche maximale à la rupture en fonction de la proportion de PEhd dans le mélange

En partant des données d'un échantillon de PET pur, l'ajout progressif de PEhd fait d'abord chuter la valeur de la flèche maximum, ce qui est classique pour un mélange incompatible. Cependant, nous constatons rapidement une amélioration de la tenue à la flexion du tronçon de mélange avec une augmentation de la proportion de PEhd. Le PEhd a donc une influence positive sur la tenue du jonc.

Si nous nous intéressons à l'évolution de la force maximale appliquée à l'échantillon, nous observons le même comportement. Les forces nécessaires à la rupture augmentent avec la proportion de PEhd.

b) Module de flexion et contrainte maximale

Une nouvelle fois nous avons tracé les évolutions du module de flexion et de la contrainte maximale de rupture (*Figures 9 & 10*).

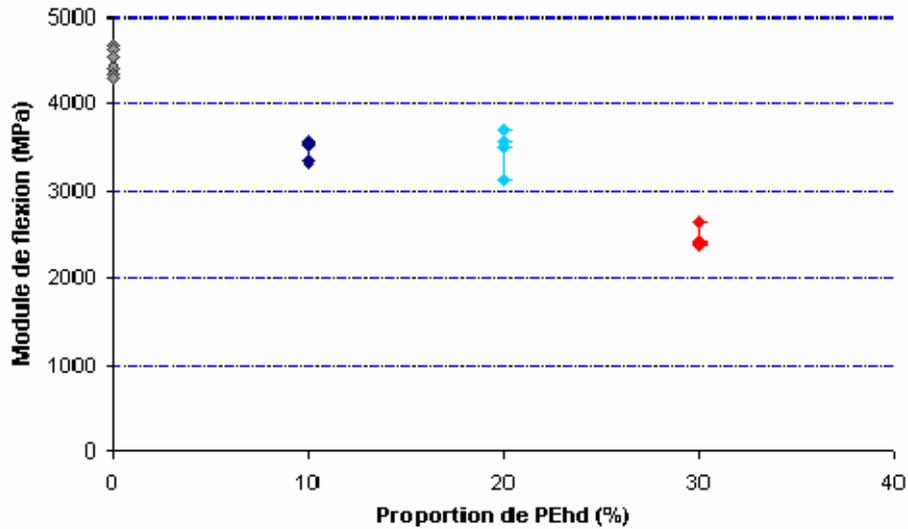


Figure 9 : Evolution du module de flexion en fonction de la proportion de PEhd dans le mélange

Les échantillons de PET possèdent les modules de flexion les plus élevés et sont donc les plus rigides. Nous constatons donc que l'introduction de PEhd dans la matrice de PET va amener une diminution de la rigidité. En d'autres termes, les éprouvettes se déformeront plus facilement et accepteront une contrainte maximale de rupture plus importante (Figure 10).

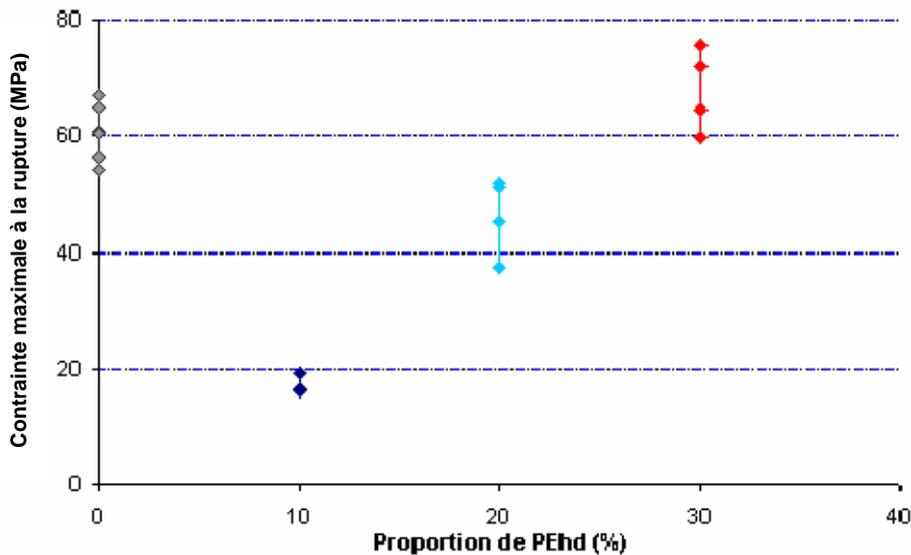


Figure 10 : Evolution de la contrainte maximale à la rupture en fonction de la proportion de PEhd dans le mélange

D'après nos résultats antérieurs, nous savons que les nodules de PEhd se répartissent différemment en nombre et en taille dans l'épaisseur de nos tronçons. De plus, nous avons bien mis en évidence la présence de nodules allongés dans le sens de l'écoulement. Ainsi, deux paramètres peuvent influencer la tenue de l'échantillon à l'effort de flexion :

- la proportion croissante du PEhd,
- la forme spécifique des nodules de PEhd.

Il aurait donc été intéressant de réaliser des essais de flexion sur des éprouvettes cylindriques injectés afin de savoir lequel de ces deux paramètres influence la tenue en flexion et améliore les propriétés mécaniques des mélanges.

VI.1.5. Etude des faciès de rupture

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés aux faciès de rupture de nos échantillons. Nous avons constaté une évolution de ces faciès en fonction de la proportion de PEhd présente dans le mélange. Les photographies ont été réalisées au moyen du Microscope Electronique à Balayage (MEB) en mode environnemental, sous une pression de 2.9 Torr.

a) Principe de la microscopie optique à balayage (MEB)

Le principe du Microscope Electronique à Balayage (MEB) consiste à envoyer un faisceau d'électrons sur un échantillon. Cet échantillon va alors émettre à son tour deux types d'électrons qui vont être détectés, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires. Les électrons absorbés seront également détectés. Un amplificateur couplé à un générateur de signal permettra d'interpréter ces faisceaux d'électrons détectés et une image de l'échantillon sera alors définie. Un tel procédé permet notamment en mode environnemental d'observer des échantillons de polymères à des grossissements de l'ordre de 5000 sans préparation particulière.

b) PET recyclé 100%

Les *figures 11a & 11b* nous montrent clairement une fracture sous forme de 'vagues' traduisant la progression du front de rupture. Nous n'apercevons pas de particules révélant l'impureté de notre PET recyclé. De plus, les nombreuses vagues de fracture sont distribuées perpendiculairement au sens d'application de la force. Nous observons un comportement fragile du matériau.

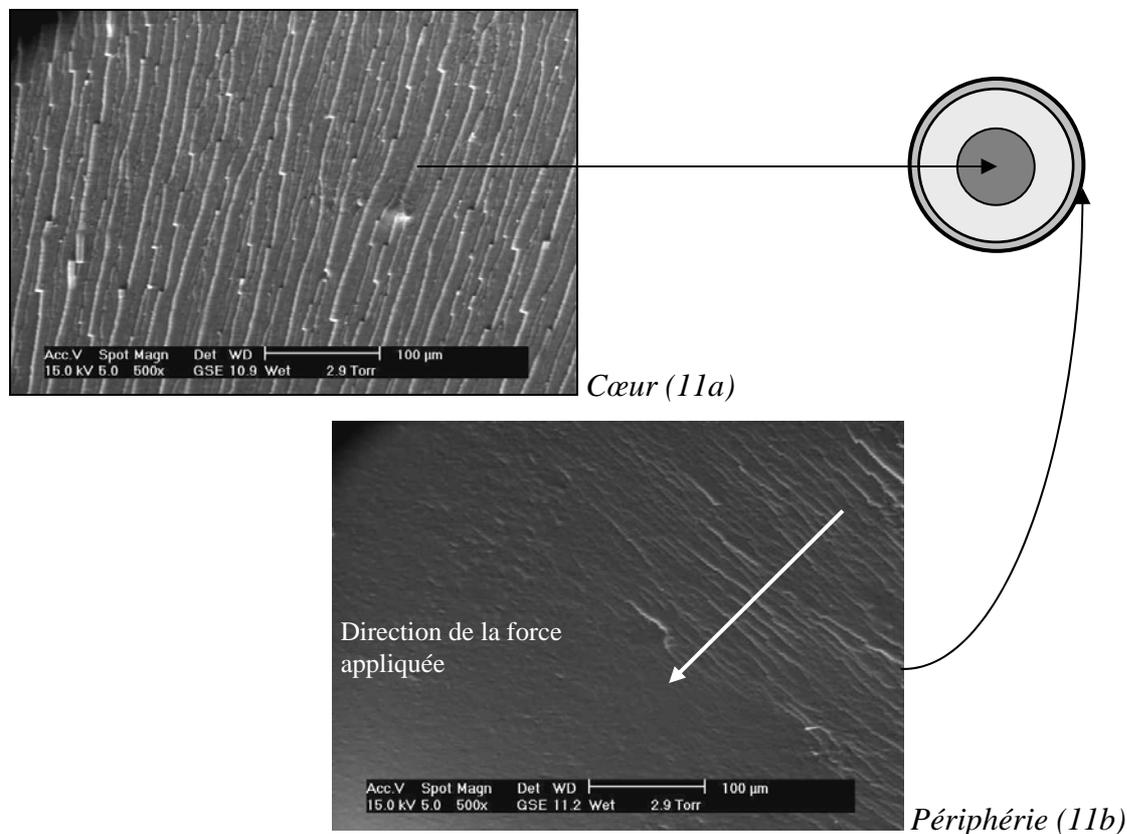


Figure 11 : Plan de fracture d'un jonc de PET

c) Mélange 90/10

Comme nous pouvons le voir sur la *figure 12*, nous observons des nodules mais surtout des cavités synonymes de la présence antérieure de nodules de PEhd sur la périphérie de l'échantillon. La netteté de ces cavités est liée à une rupture interfaciale, cela nous confirme que les forces interfaciales entre la matrice PET et les nodules de PEhd sont faibles, ce qui joue sur les propriétés mécaniques. La taille des nodules varie entre 50 μm pour les plus gros jusqu'à quelques micromètres pour les plus petits. Nous observons également des séries de vagues dirigées perpendiculairement au sens de la force.

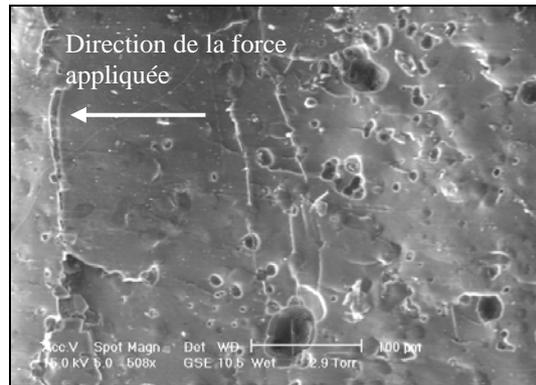


Figure 12 : Périphérie du jonc. Présence de vagues de fracture, nodules et cavités

En progressant vers le centre de l'échantillon, nous observons toujours de nombreuses vagues qui forment une structure de plus en plus en écaille du matériau (*Figure 13*). Ceci peut révéler une structure en couches annulaires du matériau. Cette structure 'annulaire', organisée autour d'un axe central peut corroborer nos hypothèses sur le refroidissement de la matière au sein de la filière froide. La concentration de cavités augmente, ce qui est révélateur d'une augmentation de la concentration des nodules. Cependant, la distribution en taille est maintenant beaucoup plus étroite, la taille fluctuant entre 5 et 20 μm . La structure interne de l'échantillon s'en trouve fragilisée du fait de la mauvaise adhésion interfaciale.

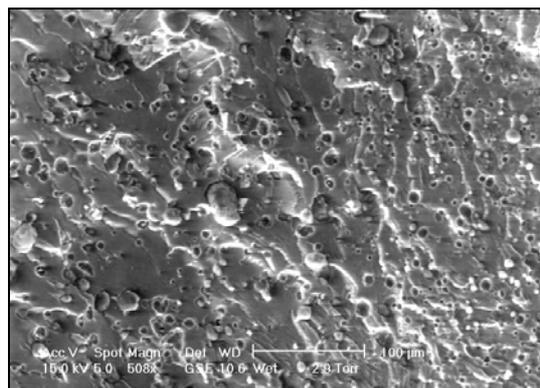


Figure 13 : Progression dans l'épaisseur. Zone de transition. Vagues de fractures et présence de cavités

Les photographies suivantes (*Figure 14*) nous prouvent l'existence de la symétrie de révolution autour de l'axe de la filière. Nous observons des nodules de PEhd allongés mais également des cavités, de forme ronde ou allongées s'inscrivant autour de l'axe de révolution. Enfin, nous observons un certain relief sur la photographie de gauche révélant une rupture moins nette, et donc sans doute une structure plus complexe. L'observation de coupes longitudinales réalisées précédemment avait révélé l'effet de l'écoulement de la matière sur les nodules provoquant notamment leur allongement. Ce phénomène peut peut-être expliquer la présence de relief.

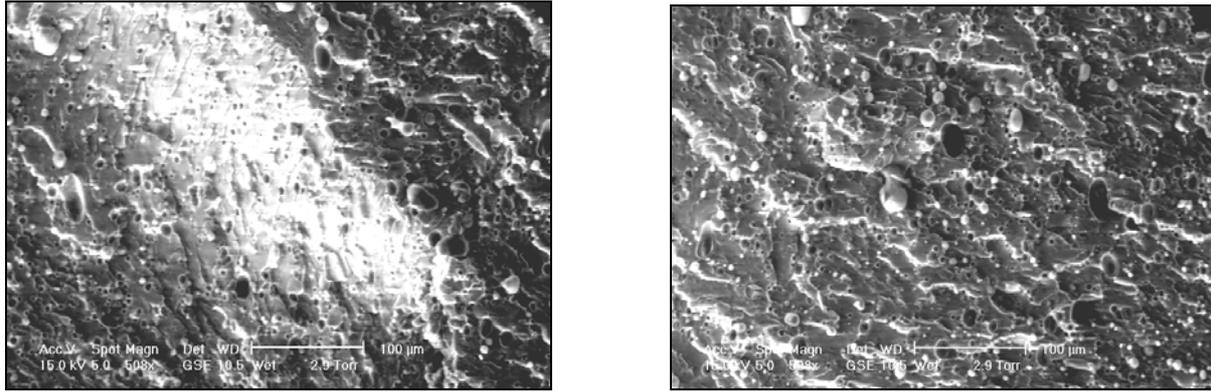


Figure 14 : Zone de transition. Symétrie autour de l'axe de la filière. Présence de gros et de petits nodules

La progression à l'intérieur de l'échantillon nous amène tout naturellement au centre de celui-ci (Figure 15).

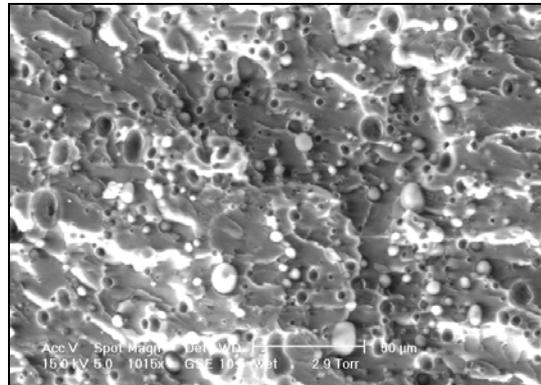


Figure 15 : Cœur du jonc. Présence de nodules et de cavités

Ces photographies nous révèlent tout d'abord une distribution de taille de nodules évoluant entre 5 et 20 µm. Ces nodules ne semblent pas allongés ou déformés, ce qui nous laisse penser qu'il n'y a pas d'influence de l'écoulement de matière au centre de l'échantillon. Leur distribution en nombre est régulière.

d) Mélange 80/20

Nous retrouvons une structure à la périphérie, identique à celle observée dans le cas du mélange 90/10. Nous notons aussi la présence de vagues dues à la fracture, de nodules et de cavités. Leurs tailles varient entre 5 et 80 µm (Figure 16).

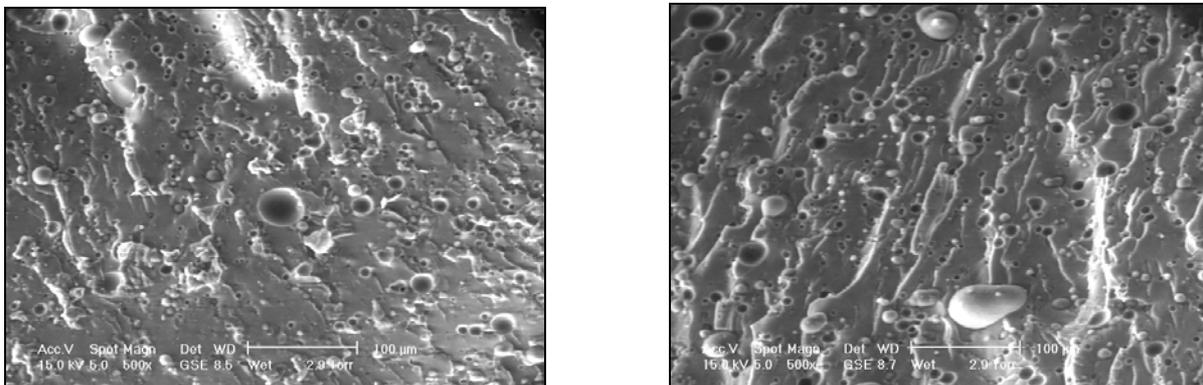


Figure 16 : Périphérie du jonc. Présence de vagues, de cavités et de nodules

Lorsque nous progressons vers le centre de l'échantillon, nous observons une augmentation de la concentration des nodules et des cavités (*Figure 17*).

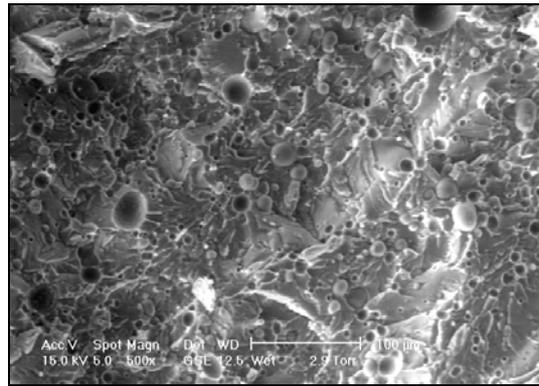


Figure 17 : Zone de transition. Présence de nodules et de cavités

Nous constatons la présence de nodules de PEhd et de cavités de formes allongées qui peut être révélateur de l'écoulement de matière (*Figure 18*). Leur longueur varie de 5 à 20 µm pour des largeurs de quelques micromètres. L'allongement se réalise dans le sens de l'écoulement, il y a bien une orientation des nodules.

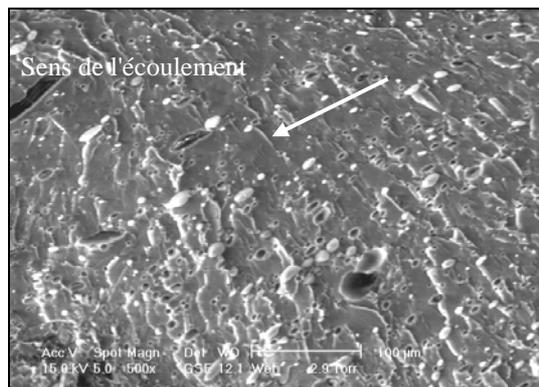


Figure 18 : Zone de transition. Présence de nodules allongés dans le sens d'écoulement de la matière

Le centre de l'échantillon révèle une structure morcelée (*Figure 19*). La distribution en taille des nodules est assez étroite avoisinant les 10 µm. Comme dans le chapitre précédent, nous observons bien la rupture des nodules les plus allongés avec formation de nodules plus petits. Nous observons également de nombreuses vagues fractures.

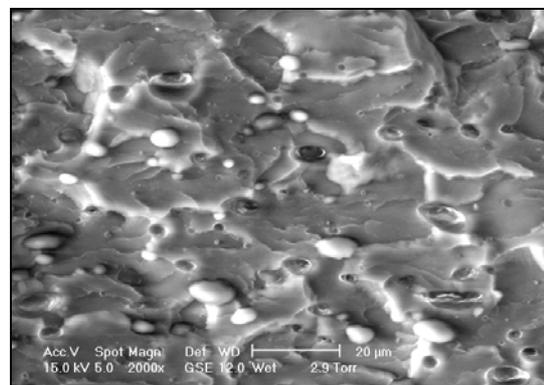
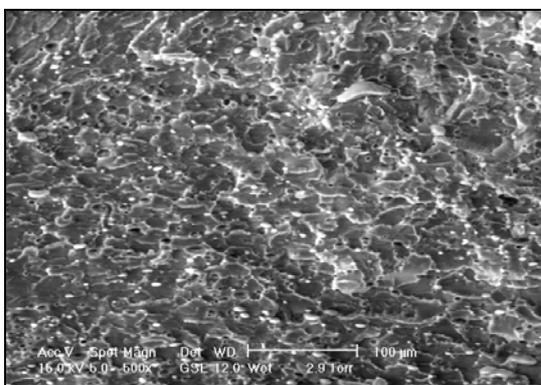


Figure 19 : Cœur du jonc. Nombreuses vagues de fracture. Présence de nodules de petites tailles

e) Mélange 70/30

L'observation de plusieurs faciès de rupture d'éprouvettes de mélange 70/30 a révélé une structure interne complètement différente de celles observées précédemment. C'est une structure dite 'en feuillets', opposée à une structure 'matrice - nodules'. Cette différence de structure pourra sans doute expliquer les différences observées dans le comportement en flexion des trois mélanges (*Figure 20*). Des photographies prises à la périphérie de l'échantillon mettent rapidement en évidence la différence de structure. La distribution en nombre et en taille des nodules de PEhd a largement augmenté. Cependant, ce qui reste frappant, c'est la présence immédiate de nodules allongés et d'une structure interne orientée, ce que nous n'avions pas vu dans le chapitre précédent (*Figure 21*). Ceci peut traduire un effet de la déformation sur la morphologie pendant la flexion.

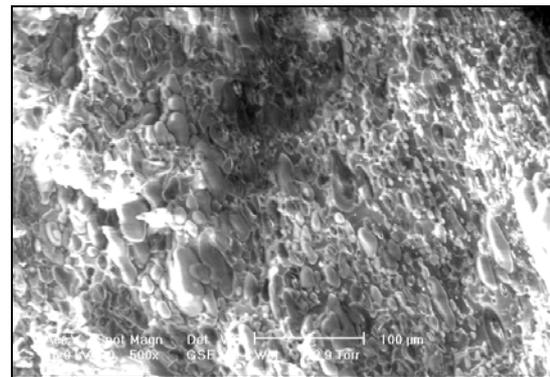
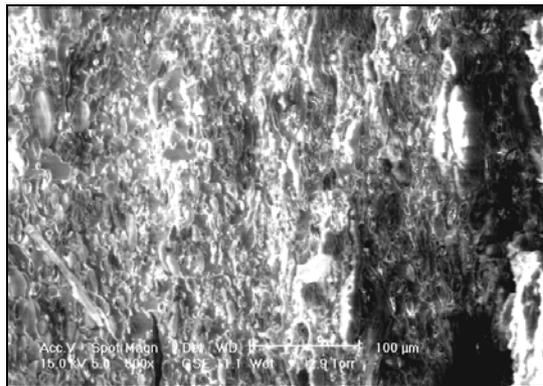


Figure 20 : Périphérie du jonc. Présence de nombreux nodules allongés

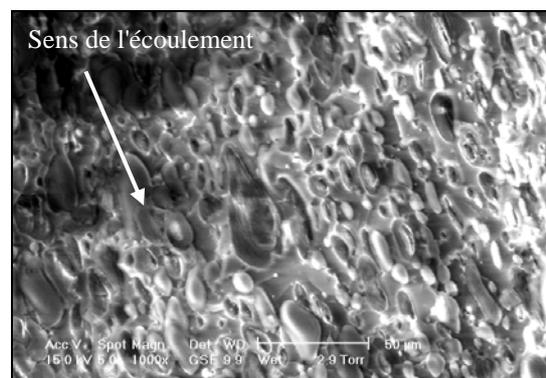


Figure 21 : Grandissement de la photo précédente (photo de droite)

Les photographies suivantes (*Figure 22*) nous montre la structure en feuillets.

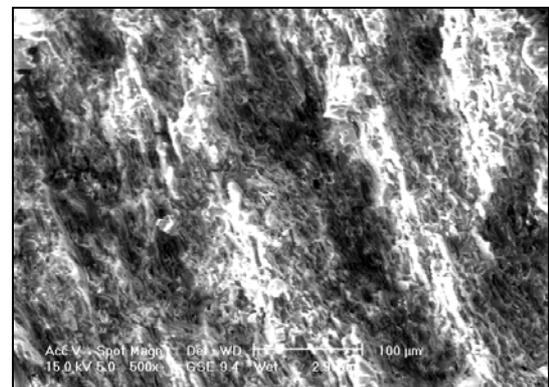
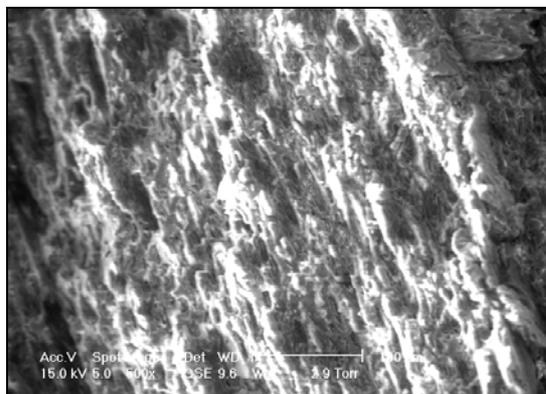


Figure 22 : Feuilletés cylindriques et nombreux creux observés dans la zone de transition

Le mélange 70/30 s'organise selon une série de feuillets cylindriques, du moins dans la périphérie de l'échantillon. Nous observons ainsi des surfaces hétérogènes où se succèdent des 'vagues' de matière. Plus aucun nodule n'est distingué mais de nombreux filaments blancs sont présents par intermittence. Ces filaments pourraient provenir de nodules de PEhd fortement déformés. Nous pouvons parler d'une structure interne stratifiée. Si nous nous intéressons maintenant au centre de l'échantillon, nous retrouvons une structure interne plus commune pour ce genre de mélange, avec une concentration importante de nodules et de cavités (Figure 23).

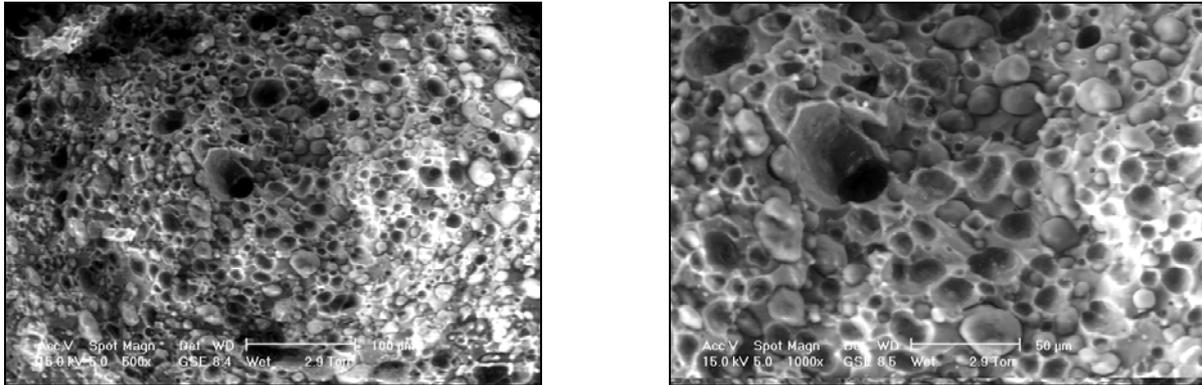


Figure 23 : Cœur du jonc. Concentration importante de nodules. Orientation autour de l'axe de révolution

Cependant, nous observons à la périphérie du cœur de l'échantillon une forte orientation, tant dans la forme des nodules que dans la distribution de ceux-ci autour de l'axe de révolution (Figure 24).

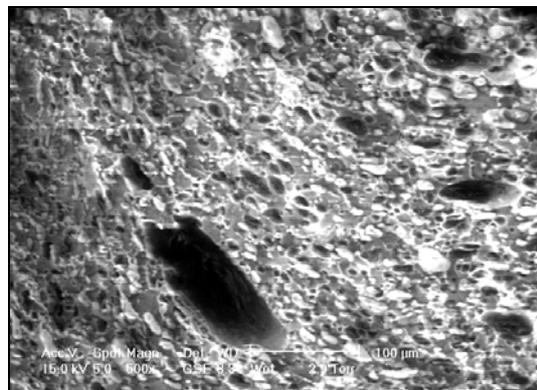


Figure 24 : Cœur de l'échantillon. Orientation des cavités et des nodules

Nous retrouvons ensuite le même type de structure interne lorsque nous nous déplaçons vers l'autre côté de l'échantillon. L'axisymétrie est bien conservée lors de la distribution de matière.

f) Conclusion

L'observation des faciès de rupture des échantillons de mélanges a révélé deux types de structure. La première est observée pour les mélanges 90/10 et 80/20. Elle est caractérisée par une concentration homogène de nodules de PEhd dans la matrice de PET. Comme nous l'avions constaté auparavant, la distribution de ces nodules en nombre comme en taille va directement dépendre des conditions de mise en œuvre. Enfin, l'influence de l'écoulement de matière est nettement visible par la présence de nombreux nodules allongés.

Dans le cas du mélange 70/30, nous observons une deuxième structure interne faite de couches cylindriques distribuées autour d'un axe central. Une concentration de gros nodules de PEhd est présente à la périphérie de l'échantillon. Ils sont particulièrement orientés et déformés. Une large zone de strates succède à cette première zone pour déboucher sur une

structure centrale révélant une population importante de nodules de PEhd non déformés. Cette différence de structure pourrait sans doute expliquer les différences observées dans le comportement en flexion de nos trois mélanges. Il ne faudra pas pour autant négliger l'influence de la proportion de PEhd dans le mélange, à différencier de l'influence de la forme des nodules dans la matrice de PEhd.

VI.2 Essais de compression

L'essai de compression utilisé est un essai de compression sur plots cylindriques. Il consiste à appliquer une force au moyen d'une traverse plane mobile sur un tronçon de jonc placé à la verticale sur un support parfaitement parallèle au premier plan afin d'observer dans un premier temps le fléchissement de l'échantillon puis son tassement. L'effort est porté parallèlement à la longueur de l'éprouvette cylindrique. Les résultats obtenus nous donnent la réaction du matériau en fonction du temps et du déplacement du piston.

VI.2.1. Présentation de l'essai

La machine utilisée est la machine Dartech déjà utilisée pour les essais de flexion. L'appareillage est modifié au profit de deux disques métalliques lisses placés de manière parfaitement parallèle, l'un sur la potence et le second sur la traverse mobile, ce qui permet d'appliquer une force uni-axiale à l'échantillon.

a) Conditions expérimentales

La vitesse de la traverse mobile est fixée à 0,02 mm/s. Les échantillons se présentent sous la forme de plots cylindriques de diamètre $d = 12$ mm pour une hauteur de $h = 16$ mm. Les tronçons de joncs étudiés correspondent à deux types de paramètres de mise en œuvre, dans le cas des échantillons de PET.

Echantillons	Vitesse : vis Scamia	vis Coextrudeuse
tronçon de PET	68.8 tr/min	17 tr/min
tronçon de PET	78 tr/min	17 tr/min
tronçon de mélange 90/10	78 tr/min	17 tr/min
tronçon de mélange 80/20	78 tr/min	17 tr/min
tronçon de mélange 70/30	78 tr/min	17 tr/min

Tableau 2 : Liste des échantillons testés en essai de compression

VI.2.2. Etude de tronçons de PET extrudé 100 %

14 plots de joncs de PET extrudé ont été testés au moyen de la machine Dartech. Nous avons pu ainsi tracer l'évolution de la force exercée sur l'échantillon en fonction d'un déplacement imposé.

L'allure générale du comportement du polyéthylène téréphtalate en sollicitation uniaxiale lors d'un essai de compression est donnée sur la *figure 25*.

De cette courbe, nous pouvons définir plusieurs grandeurs caractéristiques de l'échantillon étudié :

- le seuil de plasticité,
- la force appliquée au seuil de plasticité,
- le déplacement au seuil de plasticité ou compression maximale élastique.

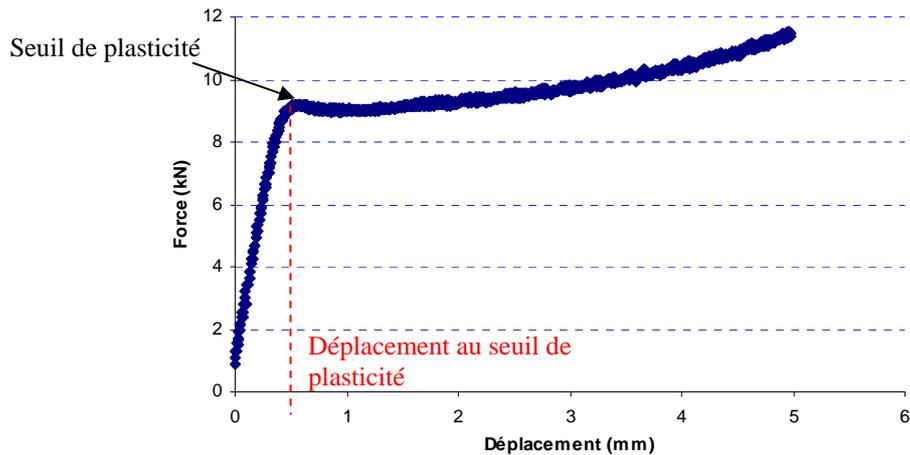


Figure 25 : Résultat type d'un essai de compression exercé sur un plot de PET Evolution de la force appliquée à l'échantillon en fonction de la flèche imposée

a) Etude de la force appliquée à l'échantillon

Nous avons tracé l'évolution de la force maximale appliquée à l'échantillon avant rupture en fonction de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe' (Figure 26). Celle-ci est à peu près constante quelle que soit l'épaisseur de la couche amorphe. Nous pouvons penser qu'il n'y a pas d'influence particulière de la matière 'plus amorphe' sur la tenue en compression des plots car d'une part, la force s'applique sur les deux faces de l'échantillon et d'autre part le rayon de l'anneau de matière 'plus amorphe' (0.2 à 0.8 mm) est nettement inférieur à celui de la matière plus cristalline à cœur (4.2 à 4.8 mm),

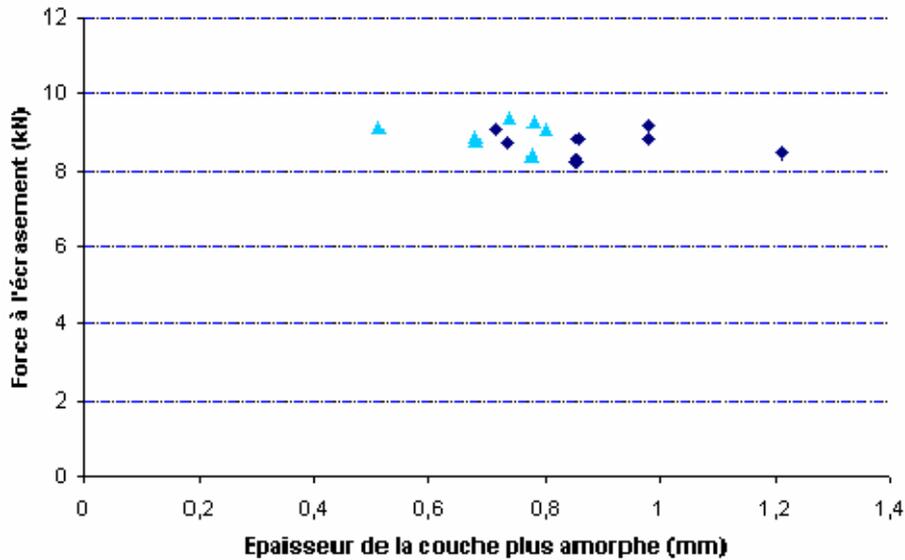


Figure 26 : Evolution de la force maximale appliquée à l'échantillon avant rupture en fonction de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe'

b) Etude du déplacement au seuil de plasticité de l'échantillon

Nous avons tracé l'évolution de la compression maximale élastique en fonction de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe', c'est-à-dire, l'évolution de la valeur du déplacement de la traverse au seuil de plasticité de l'échantillon (Figure 27). Celle-ci augmente avec l'épaisseur de couche 'plus amorphe'. Nous nous apercevons donc que la tenue à la compression des plots augmente lorsque l'épaisseur de la couche amorphe augmente. Celle-ci, bien que de faible épaisseur est plus ductile, et joue le rôle d'une enveloppe protectrice et assure une bonne

tenue à la compression du plot. L'écrasement est plus efficace. La ductilité du matériau est donc bien reliée à sa structure cristalline.

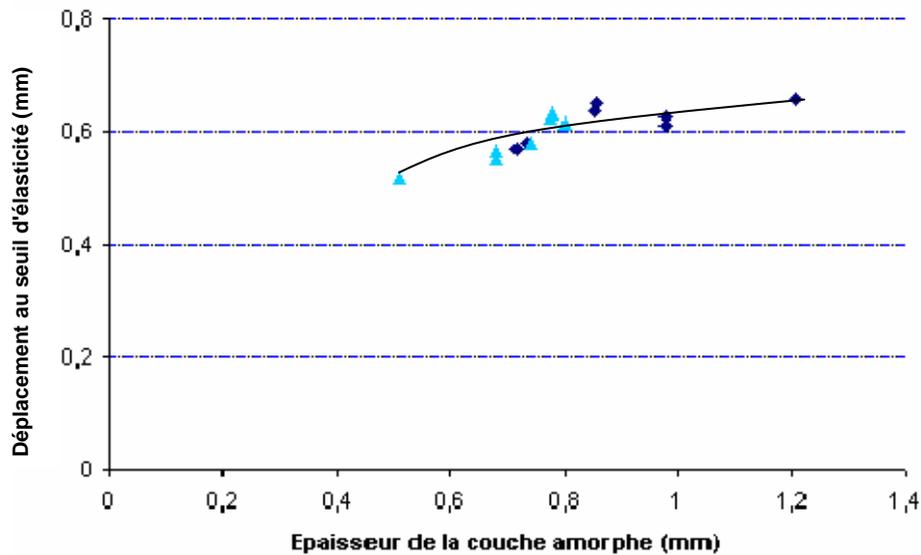


Figure 27 : Evolution de la compression maximale élastique de l'échantillon en fonction de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe'

Nous allons essayer de confirmer ce résultat différemment par la mesure de la hauteur de chaque plot après compression.

c) Etude de la hauteur finale des plots après compression

Suite à l'essai de compression, nous avons relié la hauteur finale après retrait de l'effort à la hauteur initiale du plot à l'épaisseur de PET 'plus amorphe' (Figure 28). Nous rappelons que tous les plots ont subi une compression avec la même vitesse de traverse $V_{\text{traverse}}=0,02$ mm/s. Leurs réactions ont été variées et certains n'ont d'ailleurs pas pu être mesurés. Ces échantillons, en particulier, ont détruits lors de l'essai et correspondaient tous à des plots dont l'épaisseur de couche 'plus amorphe' était faible.

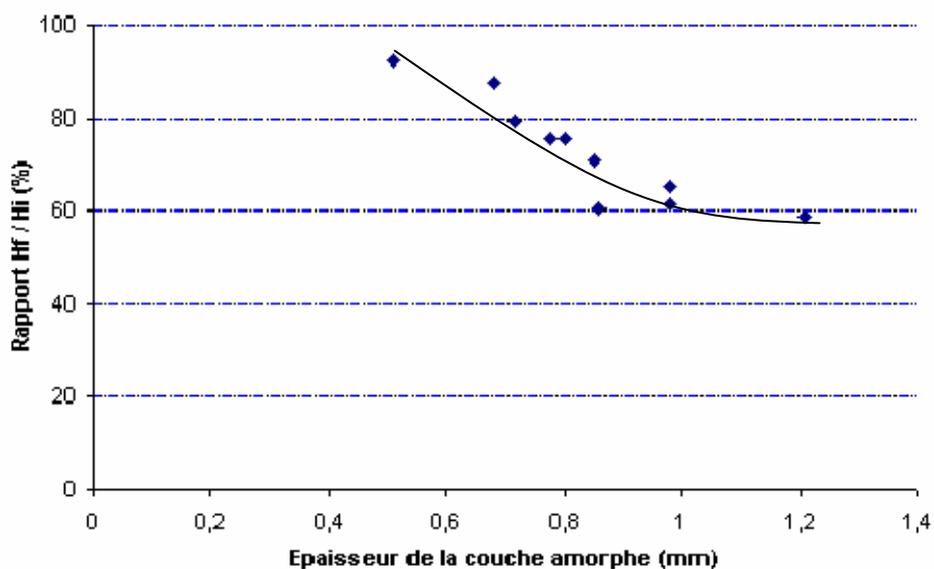


Figure 28 : Evolution de la hauteur finale du plot après compression H_f , rapportée à la hauteur initiale H_i , en fonction de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe'

Nous voyons clairement que lorsque la couche 'plus amorphe' augmente, l'écrasement est plus important, le plot plus aplati. Nous observons d'ailleurs une stabilisation de l'écrasement pour de fortes valeurs d'épaisseur de couche 'plus amorphe'. Ce résultat confirme le fait qu'un échantillon de forte épaisseur 'plus amorphe' sera plus ductile. De tels échantillons se déformeront plus et résisteront donc moins à la compression. Ceci d'ailleurs se retrouve dans les structures de plots observées après compression.

VI.2.3. Etude des différents types de faciès de compression du PET extrudé

Nous nous sommes intéressés à l'aspect des plots écrasés car nous voulions voir si l'épaisseur de la couche 'plus amorphe' pouvait jouer un rôle sur la forme finale de l'échantillon. Après avoir observé les 14 plots, nous avons pu dégager cinq types de structures post-compression que nous avons notés ainsi :

- structure 'intacte'
- structure 'fissurée'
- structure 'arquée'
- structure 'effondrée'
- structure 'éclatée'

Ces cinq types vont s'organiser selon deux grandes familles : une famille qui est caractérisée par une structure finale de plot '**déchirée**', où nous observons un déchirement de la matière, et l'autre, par une structure finale dite '**éclatée**' de par l'éclatement du plot.

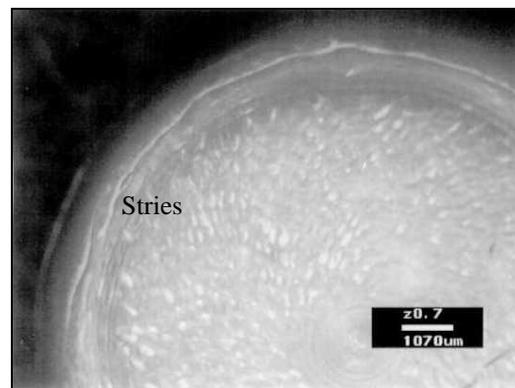
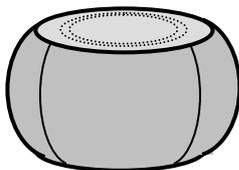
a) Description des structures observées

Les figures suivantes reprennent la description des cinq types de structure rencontrés :

- famille de plot obtenu après déchirement

La structure du type 1 est homogène. Nous n'observons pas de défauts sur la surface latérale de l'échantillon.

Type 1



*Figure 29 : Structure du type 1 : Schéma de l'échantillon après essai
Photographie de la section. Stries sur la surface de base
Texture homogène. Aucun défaut observé sur la surface latérale*

En étudiant la structure type 2, nous pouvons observer des séries de fissures sur la surface latérale des échantillons ainsi que sur les deux surfaces de base du plot.

Type 2

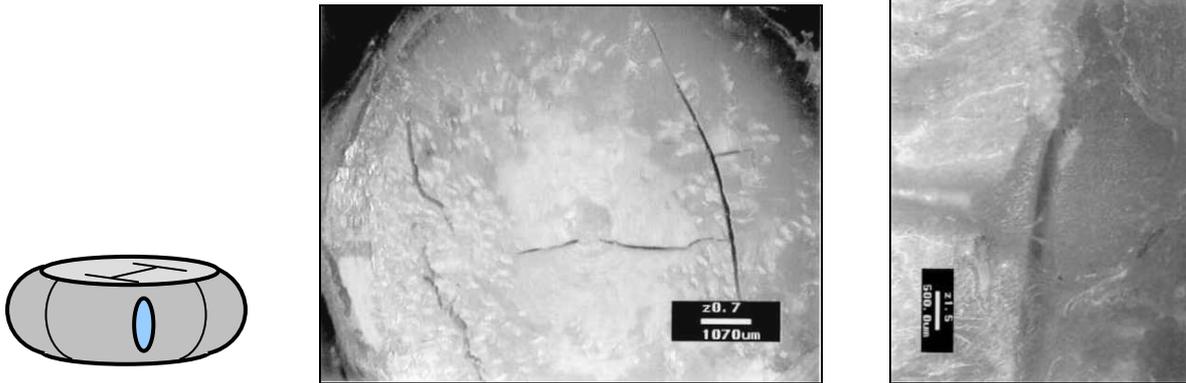


Figure 30 : Structure du type 2 : Schéma de l'échantillon après essai
Photographie du plot. Fissures apparentes sur la surface de base et sur la surface latérale

La structure du type 3 semble être le résultat d'un effort important sur le plot amenant dans un premier temps la structure du type 1 puis du type 2. Nous observons de larges décollements sur la surface latérale du plot. Les surfaces de base du plot sont intactes.

Type 3

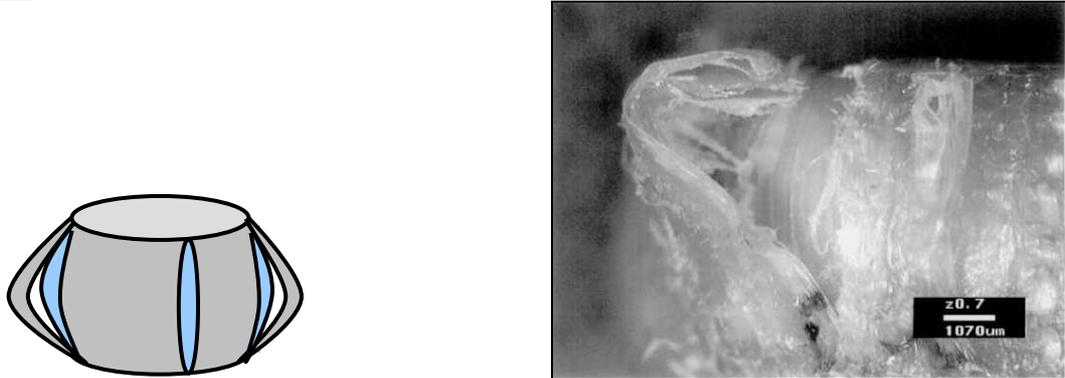


Figure 31 : Structure du type 3. Schéma de l'échantillon après essai
Photographie du plot. Décollement de la peau du plot dans le sens transversal
Cœur du plot intact

- famille de plot obtenu après éclatement

Type 4



Figure 32 : Structure du type 4 : Schéma de l'échantillon après essai
Photographie du plot. Destruction d'une partie du plot
Effondrement dans le sens transversal

Type 5

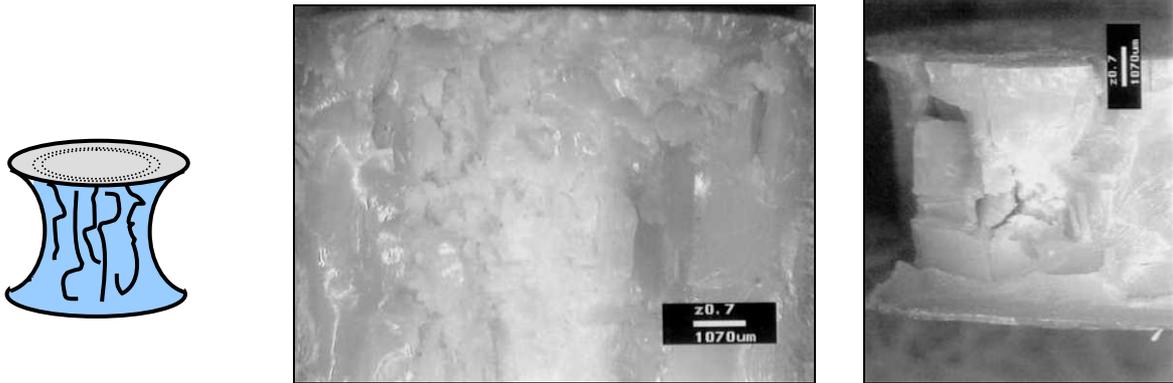


Figure 33 : Structure du type 5 : Schéma de l'échantillon après essai
 Photographie du plot. Surface de base du plot intacte.
 Eclatement 'extérieur' du plot. Apparition du coeur

b) Etude des faciès des plots

Si nous traçons l'évolution du rapport des hauteurs finales et des hauteurs initiales des plots après compression en fonction de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe', nous pouvons effectivement regrouper nos résultats en deux familles (Figure 34). Les structures finales 'déchirées' ne sont rencontrées que lorsque le couche de PET 'plus amorphe' est importante. A l'opposé, nous retrouvons les structures finales dites 'éclatées' pour les plots dont la couche de PET 'plus amorphe' est plus faible.

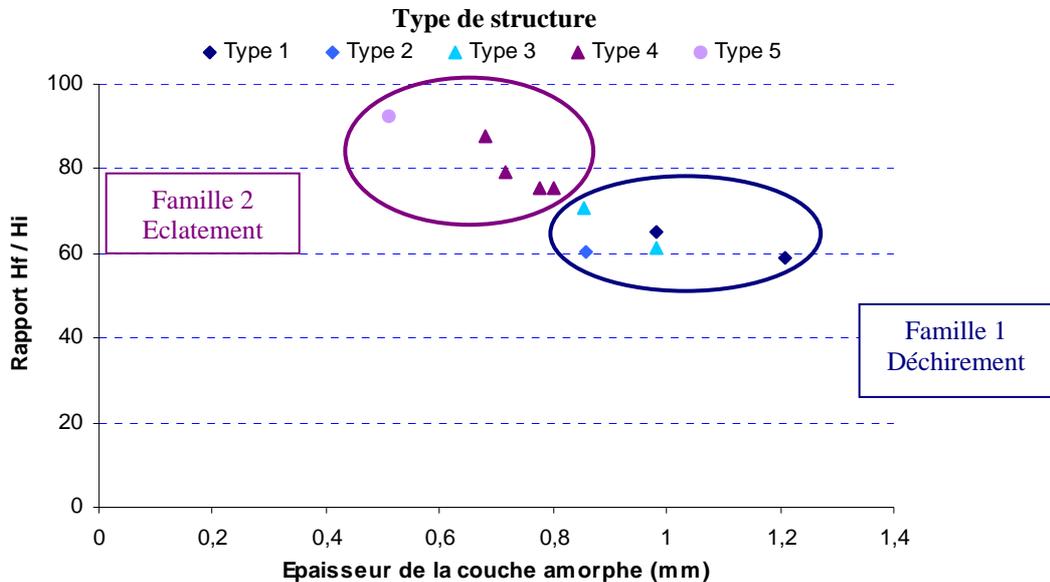


Figure 34 : Evolution du rapport (H_f/H_i) après compression en fonction de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe'. Type de structure observée à la fin de l'essai

Nous pouvons donc à nouveau conclure qu'une structure 'plus amorphe' améliore la tenue à la compression des plots. Les plots sont ainsi plus ductiles et répondent mieux à la compression puisque le plot, lors de son endommagement va avoir tendance à se déchirer, n'explosant pas comme les plots ayant une couche superficielle 'plus amorphe' moins développée. Il serait intéressant d'étudier la structure interne des différents plots ayant subi l'essai de compression.

VI.2.4. Etude de tronçons de mélanges extrudés PET/PEhd

12 plots issus de tronçons de joncs extrudés ont été testés selon le même procédé. Ceux-ci s'organisent en trois familles de quatre échantillons, chaque famille représentant un mélange bien défini (90/10, 80/20 et 70/30). Les échantillons se présentent également sous la forme de plots de diamètre 12 mm pour une hauteur de 16 mm. L'essai est identique à ceux réalisés sur les tronçons de PET ($V_{\text{traverse}} = 0,02$ mm/s).

Nous avons étudié l'influence de la proportion de PEhd sur la tenue en compression de nos joncs. Afin de limiter l'influence de la couche 'plus amorphe' de PET sur le comportement mécanique des tronçons, nous avons choisi des échantillons identiques à ceux utilisés lors de l'essai de flexion (épaisseur moyenne de couche de PET 'plus amorphe' de 0.7 à 0.8 mm).

a) Etude de la force appliquée à l'échantillon

Comme précédemment, nous avons commencé par tracer l'évolution de la force maximale appliquée à l'échantillon avant rupture de celui-ci en fonction de la proportion de PEhd dans le mélange (Figure 35).

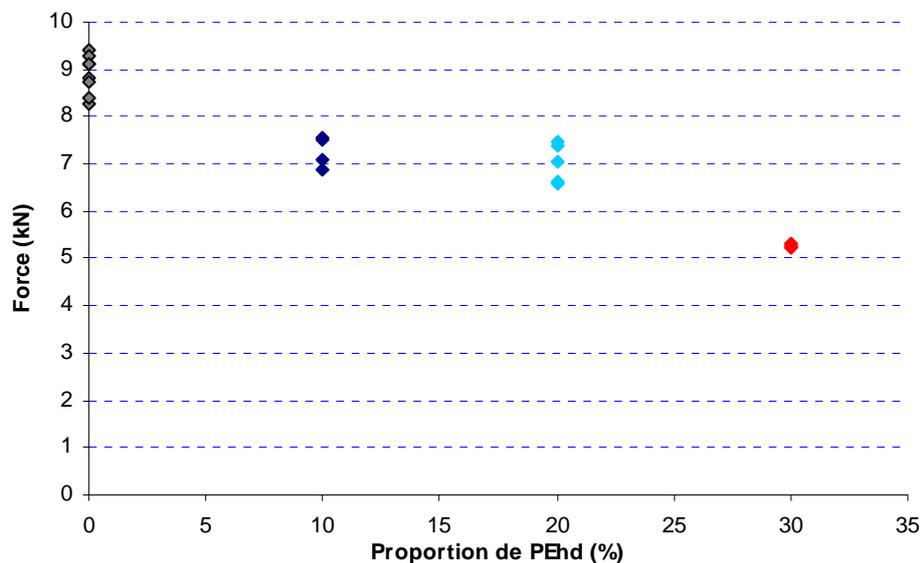


Figure 35 : Evolution de la force maximale appliquée à l'échantillon avant rupture en fonction de la proportion de PEhd contenu dans le mélange

L'ajout de PEhd fait chuter la valeur de la force de sollicitation maximale appliquée à l'échantillon, avant endommagement, ce qui est classique pour un mélange incompatible. Puis la valeur stagne révélant l'influence décroissante du PEhd sur la tenue du plot. Pourtant, nous constatons que pour des proportions de PEhd de l'ordre de 30 %, la force de sollicitation chute à nouveau et nous retrouvons des valeurs faibles révélant la mauvaise tenue du plot à la compression.

b) Etude de la valeur du déplacement au seuil de plasticité de l'échantillon

La valeur du déplacement au seuil de plasticité varie peu en fonction de la proportion de PEhd mais elle augmente légèrement révélant l'influence du caractère ductile du PEhd (Figure 36).

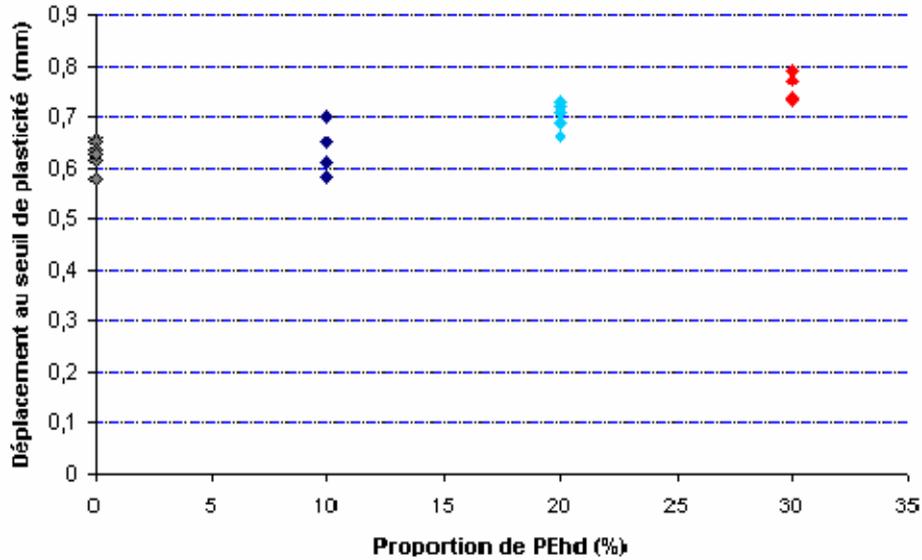


Figure 36 : Evolution du déplacement au seuil de plasticité de l'échantillon en fonction de la proportion de PEhd dans le mélange

c) Etude de la hauteur des plots après compression

Nous avons comme précédemment essayé de relier la hauteur finale du plot après compression à la proportion de PEhd présente dans le mélange (Figure 37).

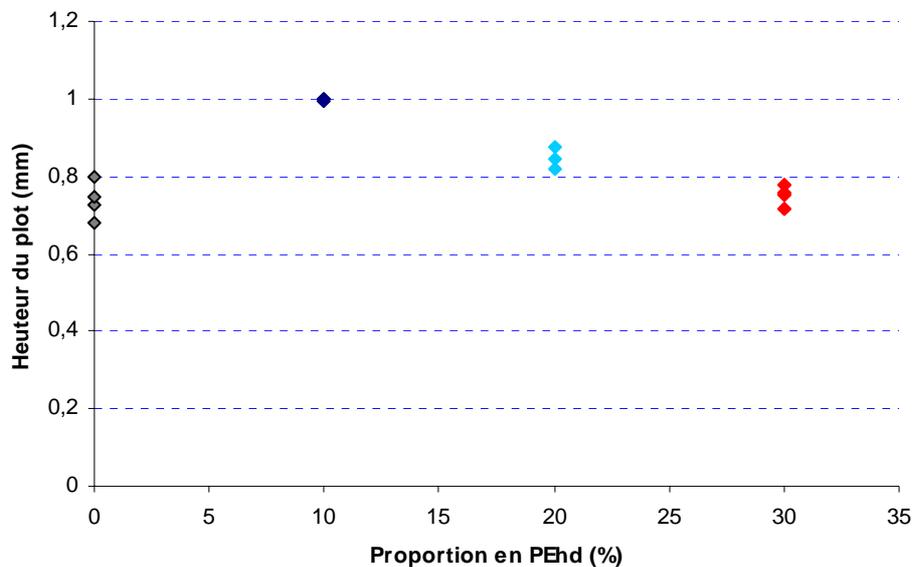


Figure 37 : Evolution de la hauteur du plot après compression, H_f en fonction de la proportion de PEhd dans le mélange

Les plots de PET ont un caractère plus ductile et vont donc moins bien résister à la compression que les plots constitués de mélanges. L'augmentation de la proportion de PEhd provoque la fragilité du jonc. Il subit une plus faible déformation. Pour des proportions de PEhd supérieures à 10 % en masse, nous observons un comportement plus ductile des plots directement lié à la proportion de PEhd dispersée.

VI.2.5. Etude des différents types de faciès de compression des mélanges PET/PEhd extrudés

Nous avons relié la structure des joncs après compression à la proportion de PEhd contenu dans ces même plots. Et, après avoir observé les 12 plots, nous avons retrouvé les deux familles précédemment décrites (*Tableau 3*).

Echantillon	Type de structure
Mélange 90/10 : plot 1	<i>Eclatée</i>
Plot 2	<i>Eclatée</i>
Plot 3	<i>Eclatée</i>
Plot 4	<i>Eclatée</i>
Mélange 80/20 : plot 1	<i>Déchiré</i>
Plot 2	<i>Déchiré</i>
Plot 3	<i>Déchiré</i>
Plot 4	<i>Eclatée</i>
Plot 5	<i>Eclatée</i>
Mélange 70/30 : plot 1	<i>Déchiré</i>
Plot 2	<i>Déchiré</i>
Plot 3	<i>Déchiré</i>
Plot 4	<i>Déchiré</i>

Tableau 3 : Tableau récapitulatif des familles de faciès observés après compression

Les plots issus des mélanges 90/10, fragilisés par le PEhd, éclatent dès le début de l'essai. Dans le cas des mélanges 70/30, les plots se déchirent rapidement mais n'éclatent pas. Les résultats sont reproductibles. Dans le cas des plots issus des mélanges 80/20, nous retrouvons les deux types de faciès. Cela ne nous permet pas de conclure sur l'influence exacte de la proportion de PEhd. Néanmoins cela nous confirme que la structure interne du plot joue un rôle important.

a) Description des structures internes

Nous avons étudié la structure interne des plots, après compression. Les observations ont été réalisées au MEB.

Comme le montre la *figure 38*, nous observons une structure type des mélanges incompatibles où des nodules de PEhd sont distribués dans un matrice de PET. Nous observons également des cavités. Une nouvelle fois, cette structure nous confirme les faibles forces interfaciales entre la matrice de PET et les nodules de PEhd. Les propriétés de l'interface sont donc mauvaises, ce qui entraîne la fragilité du matériau et ses faibles propriétés mécaniques. Nous retrouvons bien les morphologies observées sur les faciès de rupture des joncs ayant subis les essais de flexion.

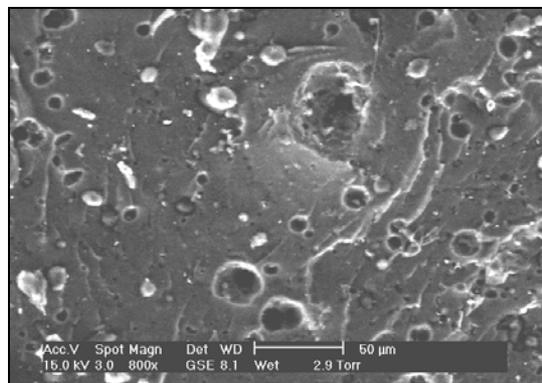


Figure 38 : Faciès de rupture d'un plot de mélange 90/10 après compression

La *figure 39* montre la structure interne de plots de mélange 80/20.

Nous retrouvons également une distribution de nodules de PEhd dans la matrice de PET. Nous pouvons observer les cavités provoquées par l'arrachement de nodules de PEhd quelle que soit la famille observée.

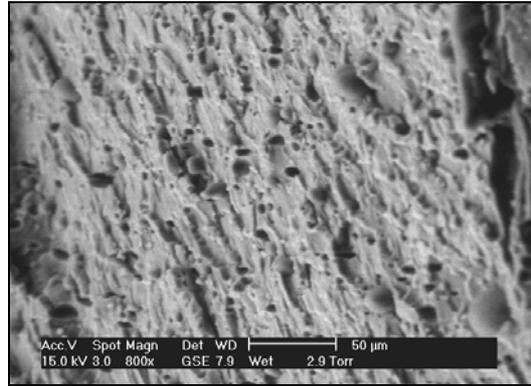


Figure 39 : Faciès de rupture d'un plot de mélange 80/20 après compression

La structure interne des plots de mélange 70/30 n'a pas pu être étudiée directement. Aussi nous nous sommes focalisés sur la fissure. Une observation révèle un ensemble constitué de fibres et de filaments, en accord avec la structure fibreuse déjà constatée lors des essais de flexion. La présence de filaments pourrait résulter de la déformation plastique d'une partie de la matière lors de la fissuration (*Figure 40*).

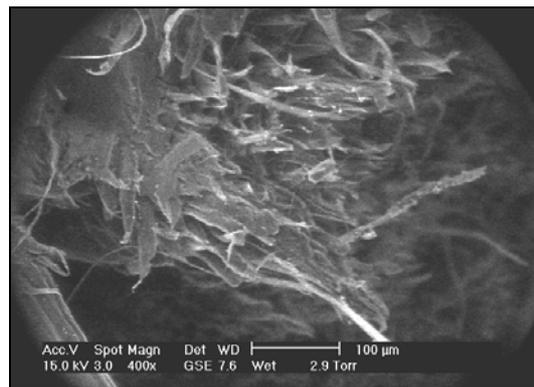


Figure 40 : Faciès de rupture d'un plot de mélange 70/30 après compression

b) Conclusion

L'observation des faciès de rupture après les essais de compression nous révèle dans le cas des trois mélanges des structures internes voisines à celles observées lors des essais de flexion. Dans le cas des mélanges 90/10 et 80/20, nous retrouvons une structure constituée de nodules de PEhd dispersés dans la matrice de PET. Pour les mélanges 70/30, nous avons une structure fibreuse.

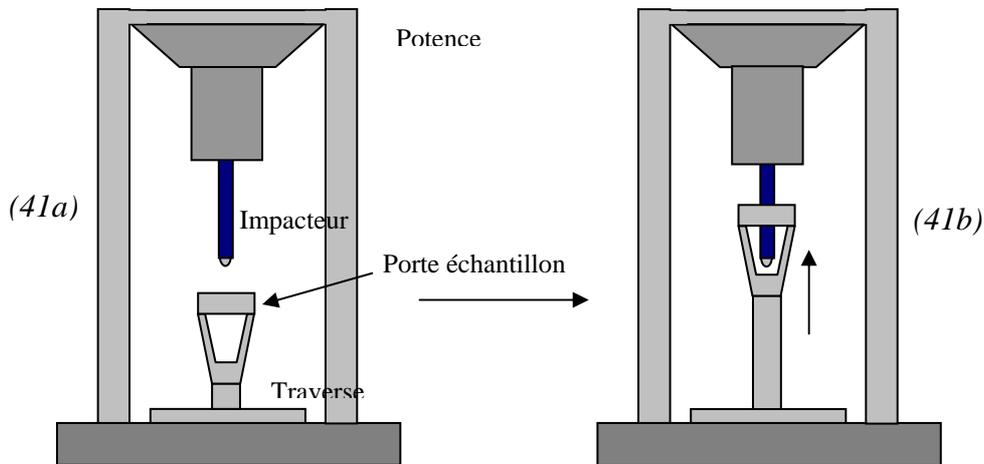
VI.3 Essais d'impact

VI.3.1. Présentation de l'essai

Après avoir caractérisé le comportement mécanique de nos matériaux par des essais "simples" de flexion et de compression, nous nous sommes intéressés à un essai plus complexe, l'essai d'impact. En effet, cet essai amène une sollicitation multiaxiale du matériau et reflète son comportement en utilisation réelle. Néanmoins la complexité de la géométrie de l'échantillon et du dispositif mis en place pour l'essai a rendu plus difficile l'exploitation des données recueillies.

a) Description de la machine

La machine utilisée est un vérin hydraulique ZWICK Rel 1843 (Figure 41).



(41a) : Mise en place de l'échantillon et mise sous pression du vérin hydraulique
(41b) : Propulsion de la traverse et percussion de l'échantillon par l'impacteur

Figure 41 : Principe de l'essai d'impact. Schéma de l'appareil Zwick Rel 1843

Elle est composée de plusieurs parties dont un caisson renfermant le dispositif expérimental. Celui-ci est constitué d'une potence et d'une traverse mobile permettant d'appliquer une sollicitation importante à grande vitesse sur l'échantillon. L'essai consiste ainsi en l'impact d'un impacteur hémisphérique, de diamètre 20 mm, sur une éprouvette cylindrique encastrée dans des mors spécialement conçu pour l'essai (Figure 42). L'impacteur est muni d'un capteur piézoélectrique qui permet d'enregistrer la force exercée sur le jonc au cours du test.

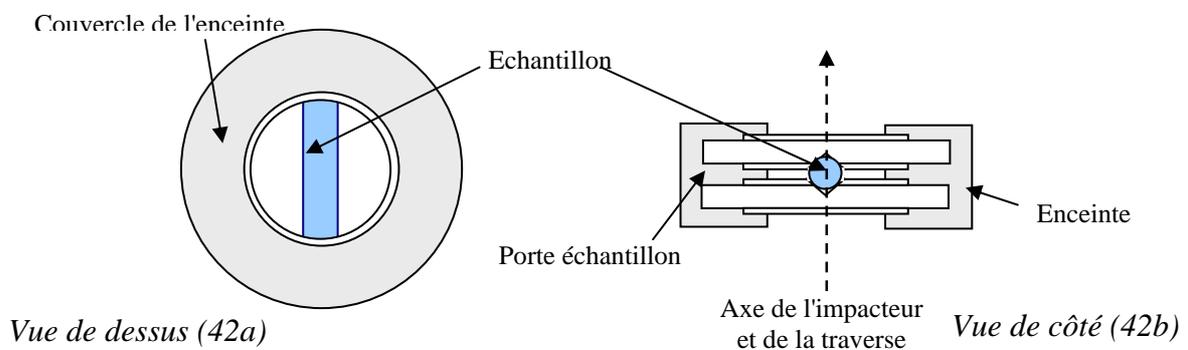


Figure 42 : Dispositif expérimental de maintien de l'échantillon

b) Conditions expérimentales

Les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes cylindriques de longueur $L = 8$ cm. La taille de ces échantillons a nécessité l'élaboration d'un montage spécifique qui a généré lors de l'utilisation de nombreux phénomènes de résonance et de bruits parasites que nous n'avons pas pu éliminer. Enfin, les essais ont été réalisés pour une vitesse de traverse de l'ordre de 6 m/s et une température de 25°C.

VI.3.2. Etude de tronçons de PET extrudé 100 %

15 tronçons de joncs de PET ont été testés au moyen de la machine ZWICK. Nous avons pu ainsi tracer l'évolution de la force appliquée sur l'échantillon en fonction du déplacement de la traverse, et donc de la pénétration de l'impacteur dans l'échantillon (Figure 43).

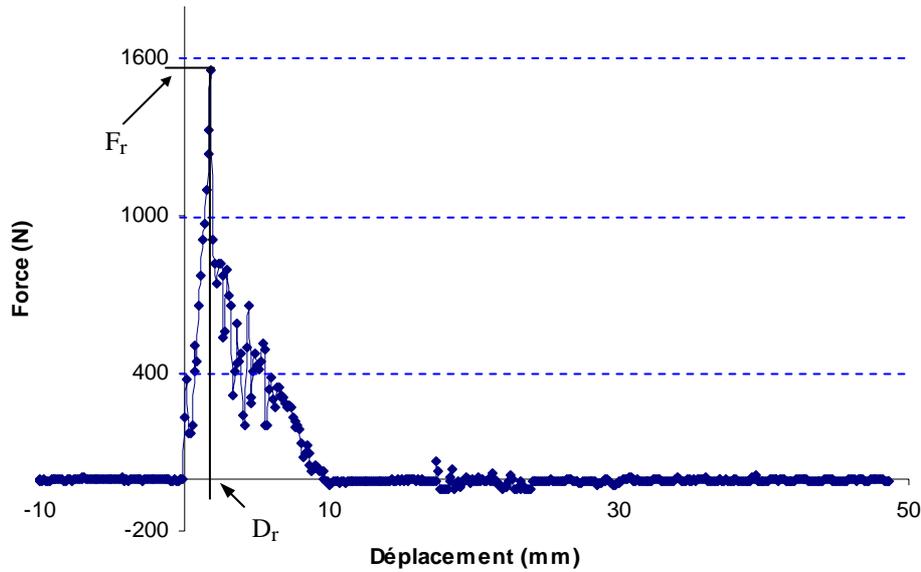


Figure 43 : Résultat type d'un essai d'impact réalisé sur un échantillon de PET

Les courbes observées se superposent à un bruit de fond. Celui-ci peut provenir de la configuration spécifique du porte échantillon, des vibrations de l'impacteur post-impact ou bien tout simplement du matériau. De ces courbes, nous pouvons déterminer deux grandeurs :

- la force à la rupture (F_r), le bruit nous empêchant de définir exactement cette force. Cette grandeur représente la charge produisant la rupture brutale de l'échantillon pour une vitesse de l'impacteur donnée.
- le déplacement à la rupture (D_r) représentatif de la déformation à la rupture de l'échantillon ε_r avec $\varepsilon_r = 1 - D_r/D_0$ (D_0 , diamètre de l'échantillon).

L'évolution de la force à la rupture peut être tracée en fonction de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe' de l'échantillon (Figure 44).

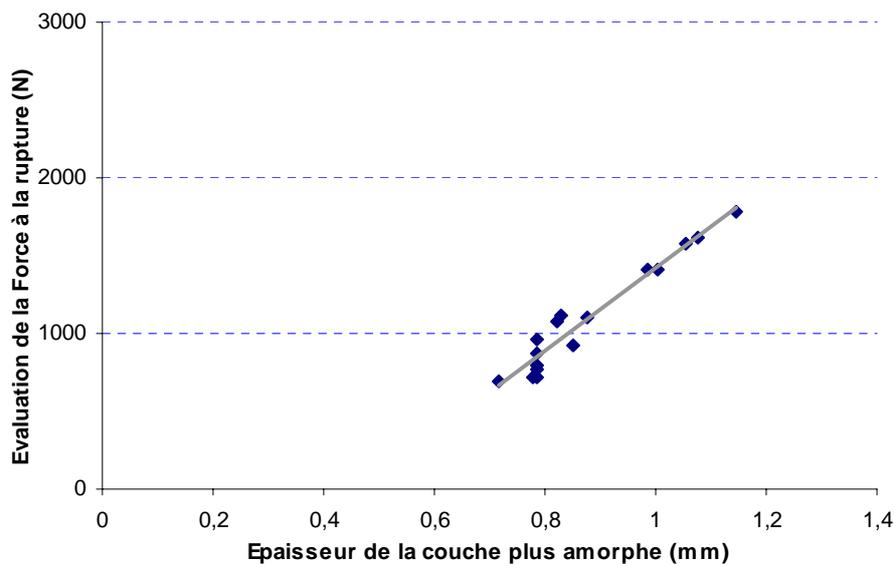


Figure 44 : Evolution de la force à la rupture en fonction de l'épaisseur de la couche amorphe de PET

Lorsque l'épaisseur de la couche plus amorphe augmente, la force à la rupture augmente indiquant que l'échantillon devient moins fragile. Il subira également de plus grandes déformations comme nous le montre la *figure 45*.

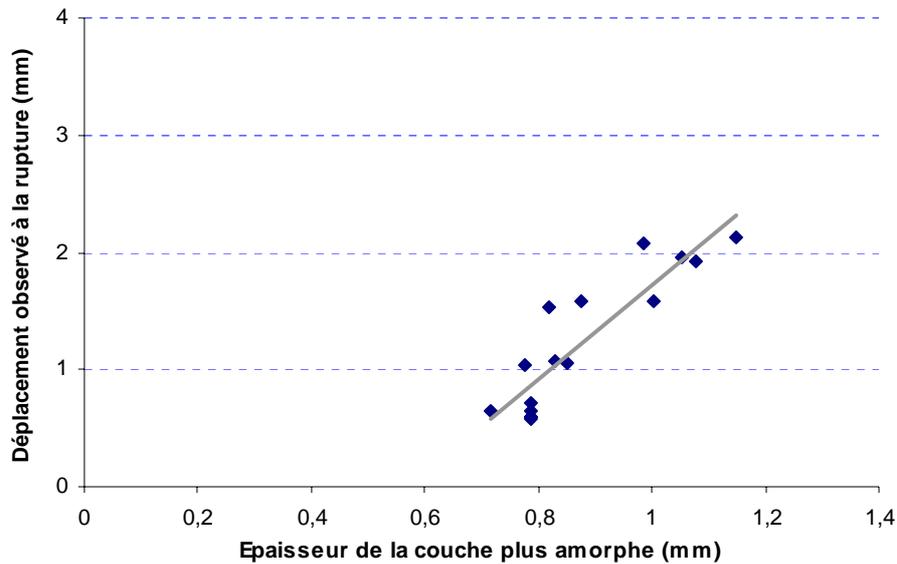


Figure 45 : Evolution du déplacement à la rupture en fonction de l'épaisseur de la couche plus amorphe

Nous retrouvons des résultats identiques à ceux issus des essais de flexion et de compression. Le refroidissement de la matière par la filière froide permet ainsi d'améliorer le comportement à l'essai d'impact des tronçons de jonc de PET.

VI.3.3. Etude de tronçons des mélanges PET/PEhd extrudés

15 tronçons issus de joncs extrudés ont été testés sur la machine ZWICK :

- 5 tronçons issus de mélanges 90/10,
- 5 tronçons issus de mélanges 80/20,
- 5 tronçons issus de mélanges 70/30.

Nous avons ainsi voulu étudier l'influence de la proportion de PEhd sur la tenue à l'impact de nos joncs. Comme précédemment, nous avons choisi des échantillons composés d'une épaisseur de couche amorphe similaire (épaisseur moyenne de couche de PET 'plus amorphe' de 0,7 à 0,8 mm), afin de limiter l'influence de cette couche sur le comportement mécanique de nos tronçons.

Nous avons tracé l'évolution de la force à la rupture en fonction de la proportion de PEhd dans le mélange (*Figure 46*). Dans un premier temps, l'ajout de PEhd fait chuter la valeur de la force à la rupture, ce qui est classique pour un mélange incompatible, comme nous l'avons vu précédemment. Puis, la valeur augmente révélant l'influence du PEhd sur la tenue du plot. Cette valeur croît régulièrement et devient supérieure aux valeurs trouvées pour un jonc de PET 100 % pour des proportions de PEhd de l'ordre de 30 %. Ce comportement est identique à celui observé lors des essais de flexion.

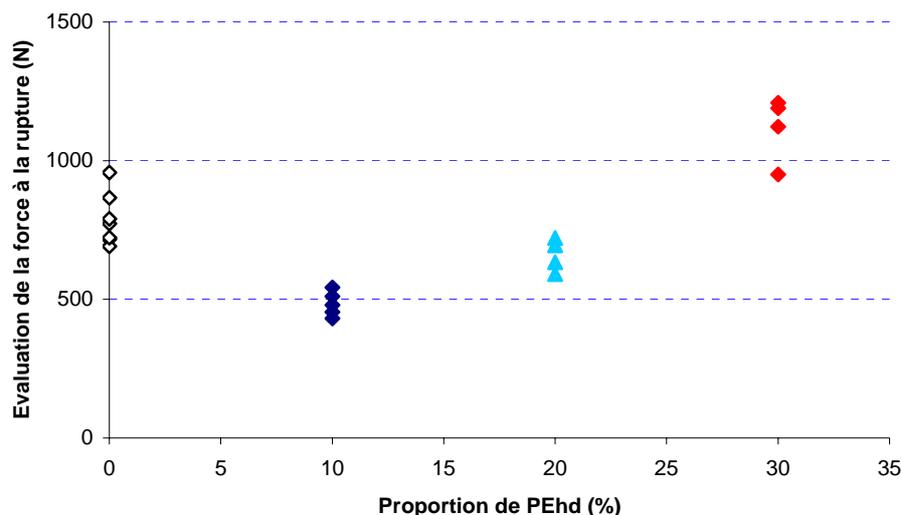


Figure 46 : Evolution de la force à la rupture en fonction de la proportion de PEhd contenue dans le mélange

Les déplacements constatés lors de la rupture confirment ces derniers résultats (Figure 47). L'ajout de PEhd améliore la tenue du jonc à la rupture. Les tronçons sont moins fragiles.

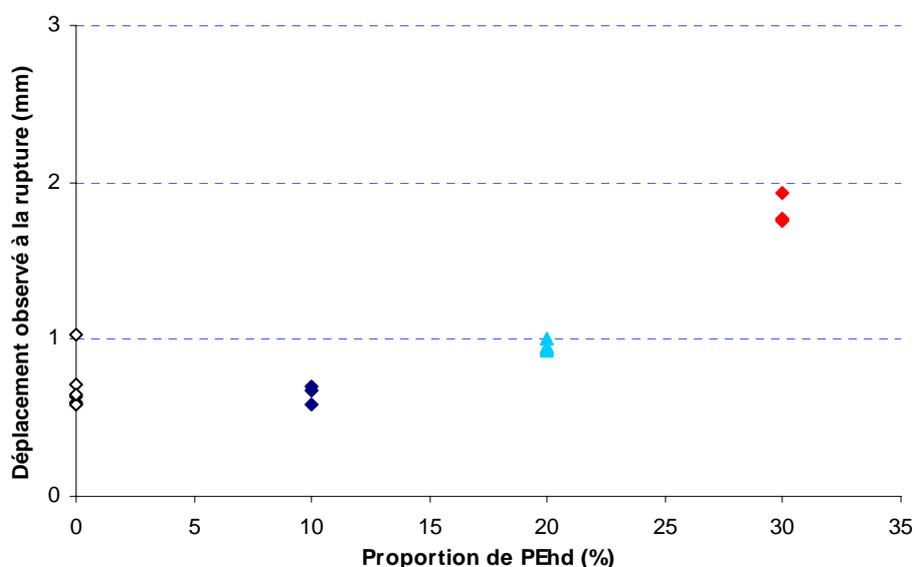


Figure 47 : Evolution des valeurs du déplacement observé à la rupture de l'échantillon en fonction de la proportion de PEhd

Nous pouvons toutefois, nous interroger sur l'origine de cette amélioration due à la proportion de PEhd ou au fait que ses nodules soient allongés, jouant ainsi le rôle de fibres renforçant la structure.

VI.4 Conclusion

Les différents essais mis en œuvre nous ont permis de caractériser les propriétés mécaniques des joncs issus de l'extrusion de mélanges PET/PEhd par le procédé SCAMIA. Il apparaît que ces propriétés dépendent de deux facteurs importants :

- l'épaisseur de la couche plus amorphe de PET à la périphérie des joncs. Ce facteur est essentiellement déterminé par les conditions d'extrusion appliquées dans le procédé et notamment du refroidissement subi par la matière,
- la proportion de PEhd dans les mélanges.

Ces deux facteurs interagissent sur les propriétés mécaniques dans le même sens. Ainsi, une augmentation de la couche plus amorphe amène une meilleure tenue du matériau aux sollicitations mécaniques. Elle permet donc d'assurer une certaine ductilité à l'extérieur du jonc et protège le PET sous forme semi cristalline, situé plus en profondeur. Celui-ci assure d'ailleurs la résistance du matériau.

De même, une augmentation de la proportion de PEhd améliore la tenue du matériau aux sollicitations mécaniques. L'influence du PEhd dans les mélanges est évidente même si son rôle n'est pas clairement défini. En effet, l'amélioration des propriétés mécaniques peut être due :

- à l'influence des propriétés mécaniques du PEhd,
- à l'influence de la morphologie interne du mélange où la distribution et la forme des nodules de PEhd vont améliorer la cohésion interfaciale des deux phases.

CHAPITRE VII

DISCUSSION – INFLUENCE DE LA MISE EN ŒUVRE ET DE LA MORPHOLOGIE SUR LA TENUE MECANIQUE DES MATERIAUX

CHAPITRE VII : DISCUSSION - INFLUENCE DE LA MISE EN ŒUVRE ET DE LA MORPHOLOGIE SUR LA TENUE MECANIQUE DES MATERIAUX

Le procédé SCAMIA nous a permis d'extruder des joncs de PET et de mélanges PET/PEhd de 1 cm de diamètre environ. Leur comportement mécanique s'étend sur une large gamme, allant de propriétés mécaniques médiocres à des propriétés mécaniques surprenantes pour des mélanges incompatibles. De plus, l'observation de leur structure a révélé que les conditions d'utilisation du procédé SCAMIA établissaient différentes structures susceptibles de jouer un rôle sur le comportement mécanique. Deux paramètres ont été identifiés sur lesquels nous revenons dans ce chapitre :

- la structure cristalline du jonc et notamment le degré de cristallinité du PET solidifié le long de l'épaisseur du jonc, paramètre clé pour les joncs de PET,
- La morphologie interne des joncs, spécialement dans le cas des joncs issus des mélanges PET/PEhd. Ce paramètre est directement relié à la distribution et à la forme de la phase dispersée [1-3].

Nous verrons aussi comment la proportion de PEhd dans les mélanges intervient sur les propriétés mécaniques.

VII.1 Influence de la structure cristalline du jonc sur le comportement mécanique

Nous nous intéresserons dans cette partie à l'influence du caractère semi-cristallin du PET sur le comportement des joncs. En effet, ce matériau peut exister sous deux formes, amorphe ou semi-cristalline, au contraire du PEhd. Comme nous l'avons vu dans le chapitre V, l'influence de la filière froide sur le refroidissement de la matière est importante. Ainsi, une variation de la température de la filière froide entraîne directement une variation du degré de cristallinité dans l'épaisseur du jonc.

De même, le débit d'alimentation et la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse jouent un rôle important puisqu'ils vont déterminer l'afflux de matière dans la filière, et par conséquent la pression et le débit de sortie. L'augmentation d'un de ces paramètres amène un débit plus important donc une vitesse de la matière plus importante. Le temps de séjour de celle-ci dans la filière est alors plus court et le refroidissement moins efficace. Nous obtiendrons un jonc possédant un degré de cristallinité en surface plus important que dans les conditions standards.

VII.1.1 Influence du procédé de mise en oeuvre

Plusieurs étapes définissent SCAMIA tel que nous l'avons utilisé :

- une étape d'extrusion avec plastification de la matière,
- une étape de remplissage de la filière froide par la matière à l'état fondue, couplée à
- une étape d'éjection de la matière refroidie par la sortie de la filière froide.

Ce procédé devrait fonctionner en continu, mais en réalité avec les instabilités constatées, il ne l'est pas (production de jonc 'au mètre'), ce qui le rapproche d'un procédé d'injection. En effet, si nous admettons que la filière froide est un moule dont le fond est ouvert, nous injectons de la matière fondue par l'entrée au moyen de l'extrudeuse. Cette étape est suivie d'une étape de refroidissement le long de la filière et la pièce est finalement expulsée en sortie de la filière froide. Nous retrouvons donc les principales étapes d'un procédé d'injection avec notamment ses différentes influences sur la morphologie du PET et des mélanges. Cette analogie est renforcée par les phénomènes de "bouchon" nous laissant penser à une étape de "compactage" lors du procédé.

Comme le rappelle Fernandez [4], l'injection de PET amène une structure hétérogène multicouche. Ces multicouches sont contrôlées par trois facteurs importants :

- le rôle nucléant des parois du moule, dans notre cas, de la filière froide,
- le fait qu'au contact des parois, la matière subit les contraintes de cisaillement les plus importantes tandis qu'au cœur de l'échantillon les molécules sont moins orientées.
- Le rapide refroidissement entraînant la trempe du PET au contact des parois, alors qu'à cœur, la matière cristallise plus lentement.

Dans notre cas, nous avons observé deux zones dans l'épaisseur de nos échantillons :

- une zone de peau, dite 'plus amorphe', caractérisée par un taux de cristallinité plus faible,
- et une zone 'semi-cristalline', comprenant les zones de transition et de cœur précédemment définies.

La structure chimique du polymère et le procédé lui-même définissent cette structure finale cœur/peau. Ainsi, dans le cas du procédé SCAMIA, la matière à l'état fondu à $T = 280\text{ °C}$ arrive en contact avec la filière froide à la température de $T = 90\text{ °C}$. Nous observons un refroidissement brutal de la matière en surface, qui se retrouve figée. A cœur, la matière se refroidit plus lentement et peut donc se relaxer et se réorganiser.

La modélisation confirme ces observations puisque l'un des résultats est l'existence d'un fort gradient thermique dans la matière au contact de la filière, sur une épaisseur de 500 à 1000 μm . En pénétrant dans l'épaisseur du jonc jusqu'au cœur, ce gradient diminue et entraîne un refroidissement de la matière extrêmement lent au centre du jonc. Le refroidissement brutal au contact de la filière froide amène la formation d'une couche de peau à caractère 'plus amorphe' et d'un cœur semi-cristallin, comme nous le confirment les thermogrammes du chapitre V. Cette épaisseur varie suivant :

- les températures appliquées à la filière froide, et donc selon les vitesses de refroidissement appliquées à la matière,
- le débit d'alimentation et la vitesse de rotation de la vis de l'extrudeuse SCAMIA déterminant la valeur du débit dans la filière froide.

La modélisation montre également qu'il existe de la matière fondue au centre du jonc, du fait de la faible vitesse de refroidissement présente. Cette matière se solidifie, lentement et dans des conditions statiques après la sortie du jonc de la filière. L'étude macroscopique, réalisée au chapitre V, confirme cette idée et met en évidence les différentes zones :

- une zone de peau,
- une zone intermédiaire,
- et la présence d'un noyau au centre du jonc.

Dans le cadre de notre discussion, nous assimilerons ces deux dernières zones à la zone de cœur 'semi-cristalline'.

VII.1.2 Influence sur les propriétés mécaniques

Cette double structure 'cœur/peau', 'semi-cristalline/amorphe', est à l'origine du bon comportement mécanique de nos joncs en PET. Nous retrouvons en surface le comportement mécanique d'un PET à caractère amorphe et en profondeur, celui d'un PET semi-cristallin. Les différents essais décrits au chapitre VI le confirment. Ainsi, les échantillons possédant la zone de peau à caractère 'plus amorphe' la plus épaisse ont une meilleure tenue à l'essai de flexion. Elle assure un comportement à la rupture supérieur à force de sollicitation constante. Il faudra

donc appliquer une force d'autant plus grande que la zone de peau à caractère 'plus amorphe' sera grande, pour pouvoir observer la rupture. Ce comportement se retrouve sur les valeurs du module de flexion du matériau. Un jonc possédant un faible caractère amorphe en peau se déformera moins et cassera plus vite.

Les études réalisées par Akkapeddi et Van Buskirk confirment ces conclusions puisqu'ils constatent que le PET à caractère amorphe possède un meilleur allongement à la rupture et donc une meilleure tenue à la flexion [5]. Le caractère semi-cristallin de la structure au cœur des joncs participe également à la meilleure tenue en flexion des éprouvettes. Les éprouvettes, plus résistantes à cœur, se déformeront moins vite que des éprouvettes totalement amorphes.

De même, leurs essais de choc Izod confirment que les éprouvettes en PET amorphe ont une meilleure tenue au choc que les éprouvettes de PET semi-cristallin. Nos essais d'impact sont en accord avec leurs résultats. Nous constatons également qu'une forte épaisseur à 'caractère amorphe' entraîne un caractère moins fragile. La force à la rupture augmente.

	PET amor.	PET cryst.
Allongement à la rupture (%)	>200	<10
Choc Izod (entaillé) (J/m)	50	23

Tableau 1 : Différence de comportement mécanique entre le PET amorphe et le PET semi-cristallin [5]

D'autres auteurs ont réalisé des études sur l'influence de la vitesse de refroidissement et noté l'influence de la structure amorphe du PET sur les caractéristiques mécaniques. Ainsi, les échantillons refroidis lentement, semi-cristallins, sont plus sensibles aux phénomènes de fissuration alors que les échantillons refroidis rapidement, amorphes, sont plus ductiles. Ces phénomènes s'expliquent par le fait que la rigidité et le module augmentent avec la cristallinité alors que les propriétés sollicitant la ductilité augmentent avec la chute du degré de cristallinité. A l'opposé, la tenue à l'impact n'est pas forcément influencée. Enfin, les échantillons rapidement refroidis ont de meilleures tenues à l'essai de flexion, tant par la force à la rupture que par le déplacement [6].

Nos essais de compression confirment le rôle 'ductile' de la couche à caractère 'plus amorphe'. Les plots à forte zone 'plus amorphe' commencent par se fendre sous l'action de l'écrasement. La zone de peau assure une tenue qui n'existe pas dans le cas des plots moins amorphe, puisque ceux-ci explosent sous l'action de la force appliquée. Cette différence de comportement est capitale pour la durée de vie d'un échantillon et dans l'hypothèse d'une application industrielle.

VII.1.3 Conclusion

L'extrusion du PET et de ses mélanges par le procédé SCAMIA peut améliorer les propriétés mécaniques des matériaux obtenus. Celles-ci sont le résultats d'un compromis subtil entre :

- la ductilité apportée par la structure amorphe de peau assurant une 'protection',
- la rigidité due à la structure semi-cristalline à cœur.

Ces deux composantes assurent une bonne tenue mécanique globale.

VII.2 Influence de la morphologie interne des mélanges

L'étude bibliographique nous a précédemment révélé que les mélanges PET/PEhd ne possédaient pas de bonnes propriétés mécaniques. Ces mauvaises propriétés proviennent essentiellement du manque d'adhésion interfaciale qui entraîne un mauvais transfert des

contraintes entre les constituants du mélange, la taille et la forme des particules de la phase dispersée jouant également un rôle [7, 8-10]. Les études réalisées dans les chapitres V et VI nous ont montré que les joncs extrudés issus de mélanges PET/PEhd possédaient tous une morphologie interne complexe, directement liée à la proportion de PEhd dans les mélanges et aux conditions d'extrusion du procédé SCAMIA. Cette morphologie va donc jouer directement un rôle dans le bon comportement mécanique des matériaux .

VII.2.1 Etablissement de la morphologie

Nous avons vu précédemment (cf. chapitre V) que l'établissement de la morphologie finale résultait de la compétition entre deux phénomènes : la scission et la coalescence des nodules de la phase dispersée. Deux paramètres clés étaient à prendre en compte :

- le rapport des viscosité p ,
- et le nombre capillaire Ca [11].

$$p = \eta_d / \eta_m \quad \text{et} \quad Ca = \frac{\dot{\gamma} \eta_m R_0}{\gamma_{12}}$$

avec η_d : viscosité de la phase dispersée,
 η_m : viscosité de la phase matrice,

R_0 rayon de la goutte,
 $\dot{\gamma}$ taux de cisaillement,
 γ_{12} tension interfaciale.

De la valeur de ces deux paramètres, dépendra la morphologie du mélange. Ainsi, pour des valeurs de Ca faibles ou pour des valeurs de p grandes, la phase dispersée se présentera sous forme de gouttes parfaitement stables. Sous l'effet du cisaillement, le nombre capillaire augmentera jusqu'à dépasser une valeur critique entraînant, à condition que p ne soit pas très grand, l'allongement de la goutte. La goutte continuera de s'allonger et adoptera une forme de filament, qui se déformera continuellement sous l'effet du cisaillement puis finira par se rompre en une série de gouttelettes.

VII.2.2 Interprétation du nombre capillaire et du rapport des viscosités

Dans le chapitre V, nous avons estimé les valeurs du rapport de viscosité avec $p = \eta_{PEhd} / \eta_{PET}$:

Fréquence	1 s⁻¹	10 s⁻¹	100 s⁻¹
p	90	27	8

Nous obtenions également des valeurs de Ca variant de 3.2 à 13.

Le rapport des viscosités PEhd/PET avoisine donc 20 pour les domaines de pulsation considérés, ce qui est très important. Dans ce cas, la théorie de Taylor ne prévoit qu'un type de morphologie : nodulaire.

En entrée de filière froide, alors que la température des matériaux et du bloc de répartition est égale à 280°C, la phase dispersée se présente donc sous la forme de nodules sphériques. Le refroidissement n'a alors pas encore commencé. L'étape d'extrusion ne se traduit donc pas par l'allongement de nodules mais plutôt par l'éclatement de ces nodules en nodules sphériques plus petits comme l'indiquent les travaux de Favis [12]. Celui-ci annonce en effet que pour de hauts rapports de viscosité ($p = 20$), les nodules de phase dispersée éclatent s'ils sont soumis à un écoulement élongationnel non-uniforme.

Le nombre capillaire Ca est également largement supérieur à 1. Cette valeur confirme les données apportées par le rapport des viscosités. Au cours de la plastification de nos matériaux, le PEhd s'organise selon une distribution sous forme de nodules parfaitement sphériques. Nous ne devrions donc constater ni l'allongement des nodules de PEhd dans le sens de l'écoulement, ni la structure fibrillaire à l'intérieur même de nos joncs.

Nous avons donc un autre paramètre qui va jouer sur l'établissement de la morphologie. Celui-ci doit être directement lié au procédé de mise en œuvre.

VII.2.3 Influence de la filière froide sur la morphologie

Nous avons vu précédemment que les contraintes de cisaillement mises en jeu par le procédé de mise en œuvre et subies par la phase dispersée influençaient directement la morphologie du mélange. Ainsi, si nous nous intéressons aux phénomènes qui ont lieu plus en avant dans la filière, nous observons que le PET va commencer à se refroidir et à se solidifier. La morphologie du mélange va évoluer et se modifier.

Le refroidissement brutal provoqué par le contact avec la filière froide fige le PET dans un état solide amorphe ou en tout cas peu cristallin. Donc, au contact de la filière froide, les couches de mélange d'extrême surface se solidifient rapidement. Nous observons une distribution de nodules de PEhd dans la matrice de PET comme prévu par la valeur du nombre capillaire. Le rapport des viscosités trop important empêche le développement de nodules de forme ellipsoïdale ou allongée (*Figure 1*).

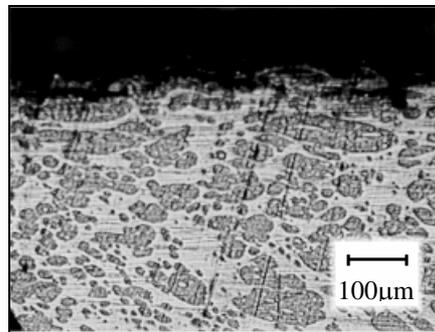


Figure 1 : Photographie d'un mélange 70/30. Périphérie du joncs. Présence de nodules pseudo-sphériques

Dans un second temps, le refroidissement continue mais le gradient de température est de moins en moins fort et l'effet de trempé diminue. Ceci amène une variation du rapport des viscosités, la viscosité du PET augmentant avec la chute de température. Finalement, p , rapport des viscosités de la phase dispersée et de la matrice, va fortement diminuer et atteindre des valeurs pour lesquelles la théorie de Taylor et celle de Wu [13] vont pouvoir s'appliquer. Les nodules de PEhd vont être cisailés, ce qui provoque leur allongement lorsque la matrice se fige, les nodules allongés se retrouvent piégés dans leur forme étirée. Au fur et à mesure que nous nous rapprochons du centre, les nodules allongés vont s'étirer à nouveau pour former des filaments. Ces filaments pourront d'ailleurs évoluer en chapelets de gouttes pour finalement se rompre et former des nodules de PEhd beaucoup moins gros (*Figure 2*). Nous avons effectivement observé ce phénomène dans la structure de nos échantillons (cf. Chapitre V).

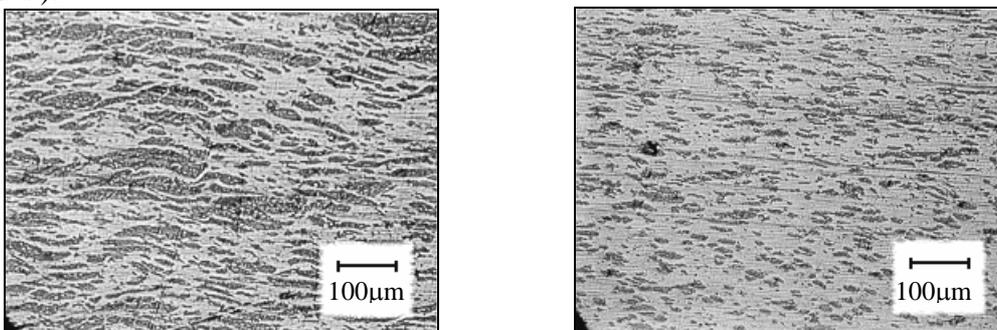
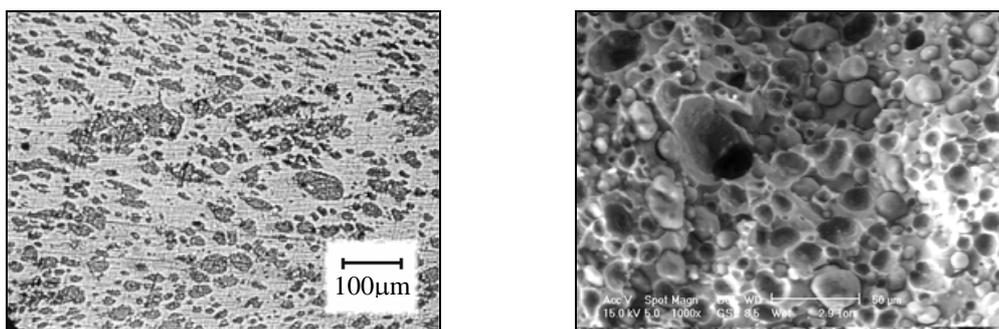


Figure 2 : Photographie d'un mélange 70/30. Zone de transition. Allongement et rupture des nodules

Les phénomènes au cœur de la matière fondue sont complètement différents. En effet, comme nous le montre la modélisation du procédé de mise en œuvre, les contraintes de cisaillement que subit la matière fondue, et d'autant plus la phase dispersée, sont nulles ou faibles au centre (cf. Chapitre IV). Sur l'axe, s'exerce à température élevée un écoulement élongationnel (la vitesse augmente), de faible taux d'élongation $\dot{\alpha} = dV/dz < 1 \text{ s}^{-1}$. Mais, à cœur, le phénomène le plus important est la faiblesse des vitesses de refroidissement, qui conduit à des temps de refroidissement importants, effaçant toute mémoire de l'écoulement. Ceci est d'ailleurs observé classiquement en injection.

Enfin, il se produit vraisemblablement des phénomènes de coalescence à cœur entraînant la formation de plus nodules de taille plus importante entre les nodules du centre et des nodules issus de la rupture de nodules observée dans la couche intermédiaire (Figure 3).



*Figure 3 : Photographies d'un mélange 70/30. Cœur du jonc.
Présence de nodules de taille importante*

VII.2.4 Influence de la morphologie sur les propriétés mécaniques

Nous avons vu qu'une amélioration des propriétés mécaniques des joncs de mélanges PET / PEhd passait essentiellement par une amélioration de l'adhésion interfaciale entre les deux phases. Cette meilleure adhésion permet ainsi d'éviter les phénomènes de décohésion à l'interface matrice / phase dispersée et de mieux transférer les efforts à cette dernière. Ainsi, Utracki [1-3] explique qu'un meilleur transfert des contraintes passe principalement par une meilleure distribution de la phase dispersée dans le mélange, par une fine distribution des particules de petite taille (pour un rapport des viscosités des composants évoluant entre 0.3 et 1.5). Traugott [14] montre, pour sa part, que les propriétés mécaniques des films de mélange PET / PEhd sont toujours meilleures quand ils sont sollicités dans le sens de l'écoulement, à savoir, dans le sens d'extrusion du film. L'orientation de la matière améliore en effet la transfert des contraintes à travers l'interface des phases quand celles-ci sont orientées dans la direction de l'écoulement. La morphologie de ces feuilles, pour un mélange PET/PEhd (85/15) se présente sous la forme d'une structure fibrillaire non-uniforme, d'aspect rugueux et orientée dans le sens de l'écoulement de la matière. Le PEhd joue donc le rôle de renfort. Plus simplement, sa morphologie fibrillaire permet d'augmenter l'adhésion interfaciale entre la phase dispersée et la matrice.

Dans le cadre de nos travaux, la présence de nodules en forme de fibres dans la matrice contribue également à une meilleure adhésion et donc à de meilleures propriétés mécaniques. La proportion croissante de PEhd amène la formation de nodules allongés entraînant un renforcement de la structure du jonc et notamment un meilleur comportement à l'essai de flexion démontré au chapitre VI. De même, la meilleure tenue aux essais d'impact de nos échantillons est également imputable à la présence de PEhd sous forme de nodules allongés. Ces conclusions sont confirmées par la faible participation des nodules allongés du PEhd lors des essais de compression. Comme nous l'avons vu dans le chapitre VI, la proportion de PEhd

dans le mélange n'a qu'une faible influence sur le comportement à la compression de nos plots. Dans ce cas, l'effort est appliqué dans le sens de l'écoulement de matière. La morphologie des nodules de PEhd, orientés dans le même sens de sollicitation ne joue plus son rôle de renfort (contrairement aux conclusions de Traugott sur ses essais de traction). Ceci est particulièrement vrai pour le mélange contenant 30 % de PEhd. Les photographies du chapitre VI révèlent la présence d'une structure fibrillaire dans les couches intermédiaires des joncs, structure moins évidente à observer dans les deux autres mélanges.

VII.3 Influence de la proportion de PEhd dans les mélanges

L'extrusion de la matière par le procédé SCAMIA a donc permis de s'affranchir des problèmes de décohésion interfaciale entre les deux phases en établissant une morphologie spécifique à chaque mélange. Cette morphologie va donc permettre d'exploiter les caractéristiques mécaniques du PEhd introduit dans la matrice, qui vont donc jouer un rôle sur le comportement mécaniques des matériaux extrudés.

De plus, ces propriétés ont évolué du fait de la réticulation du PEhd lors du procédé de mise en œuvre. Cette réticulation, révélée par l'étude rhéologique, a ainsi montré que la structure du PEhd évoluait pour former une structure de type gel. Nous pouvons penser que cette structure, se rapprochant de celle d'un élastomère, confèrera aux nodules des propriétés analogues.

a) Propriétés à l'impact

Plusieurs travaux annoncent que le PEhd possède de meilleures propriétés d'impact que le PET semi-cristallin. Ainsi, l'ajout de PEhd dans un matrice de PET peut améliorer la tenue à l'impact du PET [15]. Malheureusement, du fait des faibles interactions interfaciales, les effets du PEhd sur le PET restent souvent nuls. La morphologie du mélange décrite dans ces travaux révèle ainsi la dispersion de nodules de PEhd, lisses, et de cavités provoquées par l'arrachement de ces même nodules.

Les essais d'impact réalisés sur nos joncs issus de mélange PET/PEhd révèlent une amélioration nette du comportement à la rupture avec l'augmentation de la proportion de PEhd dans le mélange. Cette amélioration n'étant pas due au caractère 'plus amorphe' de la couche en surface, nous pensons qu'elle résulte d'un effet positif de la structure interne du jonc combiné à la présence du PEhd.

De plus, dans le cas des joncs contenant 30% en poids de PEhd, le comportement de l'éprouvette est meilleur que celui observé pour un échantillon de PET seul extrudé dans les même conditions. Le procédé SCAMIA introduit donc un facteur améliorant le comportement à l'impact des joncs. Ce facteur, indépendant des conditions de refroidissement, permet d'exploiter les propriétés mécaniques du PEhd en garantissant une cohésion entre les différentes phases.

b) Propriétés à la rupture (contrainte et allongement) : tenue en traction et en flexion

L'étude bibliographique réalisée précédemment montre que l'introduction de PEhd dans une matrice de PET entraîne une réduction de l'allongement à la rupture du matériau [16- 18]. Ainsi, des éprouvettes de mélanges sollicitées en traction ne se déforment plus et cassent rapidement [5] (Tableau 2).

	PET amor.	PET cryst.	PEhd	50/50
Résistance en traction (Mpa)	56	76	29	25.5
Allongement à la rupture (%)	>200	<10	43	2

Tableau 2 : Résistance à la traction et allongement à la rupture (%) en fonction de la proportion de PET dans le mélange [5]

Kumaravel constate ainsi une chute de l'allongement à la rupture de 60 % lorsque le pourcentage de PET augmente de 0 à 45 %. Inversement, l'addition de PET dans le PEhd provoque une meilleure résistance à la fissuration. La chute de l'allongement à la rupture s'accompagne d'une augmentation de la tenue à la flexion [19].

Les essais de flexion réalisés nous confirment que l'ajout de PEhd dans la matrice de PET améliore la tenue en flexion des joncs, indépendamment de l'épaisseur de la couche 'plus amorphe'. Une nouvelle fois, les propriétés mécaniques du PEhd interviennent positivement dans le comportement de nos matériaux puisque l'allongement à la rupture augmente avec la proportion de PEhd.

Nous constatons donc bien que la distribution et la forme de la phase dispersée jouent un rôle très important pour l'établissement des propriétés mécaniques.

VII.4 Conclusion

Les bonnes propriétés mécaniques des mélanges PET / PEhd extrudés par le procédé de mise en œuvre SCAMIA sont donc dues à une ensemble de facteurs que nous pouvons désormais lister :

- 1) La double structure 'semi-cristalline - amorphe' du PET qui permet d'obtenir une couche de surface à caractère amorphe avec de bonnes propriétés d'allongement à la rupture et de ductilité opposée à une couche de cœur rigide et compacte. Cette double structure, qui assure une bonne tenue mécanique des matériaux, résulte du passage de la matière dans la filière froide. Nous comprenons donc que le refroidissement du matériau est primordial.
- 2) La distribution de la phase dispersée, à savoir le PEhd. Le procédé SCAMIA permet d'obtenir une distribution de la phase dispersée dans la matrice spécifique à chaque mélange. Dans le cas où la proportion de PEhd est suffisante, cette phase dispersée joue un rôle de renfort fibrillaire dans la structure matricielle du matériau et participe également à l'amélioration des propriétés mécaniques.
- 3) La proportion de PEhd dans les mélanges. Cette proportion est amenée à jouer deux rôles au niveau de l'amélioration des propriétés mécaniques.
 - Si elle est importante, elle permet de s'assurer d'une structure qui améliorera les propriétés mécaniques finales. En effet, le procédé de mise en œuvre et le principe de la filière froide vont permettre de s'affranchir des problèmes de décohésion interfaciale entre les deux phases en induisant une structure fibrillaire du matériau.
 - Cette structure permet de profiter pleinement des propriétés caractéristiques du PEhd.

Ce dernier facteur est intimement lié au deuxième.

Les travaux de Hénaut [20] avaient révélé des résultats analogues dans le cas de l'extrusion de mélange de polyoléfines PE/PP grâce à l'orientation morphologique des phases. Elle montre ainsi l'augmentation de la ductilité pour des mélanges extrudés à partir de l'extrudeuse SCAMIA

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] L.A. Utracki, M.R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 96 (1982)
- [2] L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 602 (1983)
- [3] L.A. Utracki, '*Polymer Alloys and Blends*', Hanser, Munich (1989)
- [4] M.R. Fernandez, J.C. Merino, J.M. Pastor, *Polym Eng. Sci.*, 40, 95 (2000)
- [5] M.K. Akkapeddi, B. VanBuskirk, C.D. Mason, S.S. Chung, X. Swamikannu, *Polym Eng. Sci.*, 35, 72 (1995)
- [6] W.G. Ma, F.P. La Mantia, *Polymer Recycling*, 1, 69 (1995)
- [7] B.D. Davis, J.P. Chalifoux, *Polym*, 29, 1761 (1983)
- [8] B.D. Davis, J.P. Chalifoux, *Polym Eng. Sci.*, 20, 1591 (1987)
- [9] C.R. Lindsey, D.R. Paul, W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci*, 26, 1 (1987)
- [10] H. Chuang, C.D. Han, *J. Appl. Polym. Sci*, 30, 165 (1985)
- [11] G.I. Taylor, *Proc. R. Soc.*, A146, 501 (1934)
- [12] B.D. Favis, J.M. Willis, *J. Polym. Sci Part B*, 28, 2259 (1990)
- [13] S. Wu, *Polym. Eng. Sci*, 27, 335 (1987)
- [14] T.D. Traugott, J.W. Barlow, D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 2947 (1983)
- [15] L. Yao, C. Beatty, *ANTEC'97*, 2557 (1997)
- [16] A. Khelifi, F. Lai, *ANTEC'88*, 1824 (1988)
- [17] B. Boutevin, J.M. Lusinchi, Y. Pietrasanta, J.J. Robin, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 879 (1996)
- [18] *European Patent Application*, N° 0481 471 A1 (1991)
- [19] G. Kumaravel, S.A. Jabarin, *Adv. Polym. Tech.*, 15, 191 (1996)
- [20] I. Henaut, "*Etude de Mélanges non compatibilisés de Polyoléfines – Application au recyclage*". Thèse. Ecole des Mines de Paris

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

La consommation de PET est de plus en plus importante dans le secteur de l'emballage et, du fait de la faible durée de vie de ces produits, la majeure partie se retrouve sous forme de déchets. Les pouvoirs publics, nationaux comme européens, encouragent les industriels à trouver de nouveaux procédés techniques de revalorisation afin de favoriser le recyclage au détriment de l'élimination par mise en décharge ou incinération. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la revalorisation mécanique du PET, issu de bouteilles post-consommation et avons développé un procédé d'extrusion de profilés.

Le PET est un thermoplastique dont la viscosité est faible et il est donc très difficile de l'extruder correctement sous la forme de pièces massives. Nous avons donc décidé de l'utiliser dans des mélanges avec un autre polymère, le PEhd. Nous avons également repris un procédé utilisé précédemment pour l'extrusion de mélanges PEhd/PP : le procédé SCAMIA. En effet, ces travaux antérieurs concluaient sur l'influence positive de la filière froide sur les propriétés mécaniques des mélanges.

Notre étude s'est donc basée sur l'extrusion de mélanges PET/PEhd par le procédé SCAMIA. Pour cela, elle s'est articulée autour de trois thèmes principaux :

- le procédé de mise en œuvre,
- les propriétés morphologiques,
- les propriétés mécaniques des mélanges.

Le procédé de mise en œuvre SCAMIA est un procédé qui a été conçu pour la revalorisation mécanique des polyoléfinés. Les problèmes rencontrés lors de l'extrusion de PET pur ou sous forme de mélanges ont montré qu'il n'était pas conçu, sous sa forme actuelle, pour ces matériaux. En particulier, l'extrudeuse principale ne semble pas adaptée. Lors des manipulations, le PET ne se met que difficilement en pression et n'y reste pas en provoquant un désamorçage de l'extrudeuse qui se répercute sur le refroidissement de la matière dans la filière froide. Il n'est pas possible d'obtenir des joncs en continu. Cependant, le procédé SCAMIA reste un procédé innovant pour l'extrusion du PET. La filière froide permet en effet d'extruder le PET sous forme de jonc de 1 m de longueur et de 12 mm de diamètre environ. En adaptant une extrudeuse conçue pour le PET à celle-ci, il sera possible d'extruder des profilés relativement épais et possédant de bonnes propriétés mécaniques.

La filière froide a également d'autres avantages. Lors du refroidissement, elle génère une double structure amorphe/semi-cristalline alliant les bonnes propriétés mécaniques du PET sous ses deux formes. Ainsi, au contact de la filière, une zone 'plus amorphe' se crée en surface et assure la ductilité. Celle-ci enveloppe une zone semi-cristalline à cœur plus résistante, ce qui donne au matériau de bonnes propriétés mécaniques et notamment une bonne tenue aux efforts de flexion et de compression. Dans le cas des mélanges, le procédé SCAMIA permet d'obtenir des morphologies où la phase dispersée joue le rôle d'un renfort fibrillaire dans certain cas, dans la structure matricielle du matériau. Lors du passage de la matière dans la filière froide, l'allongement des nodules de PEhd permet d'augmenter la cohésion interfaciale entre les deux phases.

Les propriétés mécaniques dépendent donc fortement à la fois de la composition des mélanges et des conditions d'extrusion et de refroidissement de ceux-ci. Ainsi, les joncs de PET/PEhd, extrudés par le procédé SCAMIA, possèdent une bonne tenue à la flexion et aux essais d'impact. La combinaison double structure cœur/peau du PET et du renfort fibrillaire des

Conclusion générale et perspectives

nodules de PEhd assure aux joncs extrudés un bon comportement mécanique au contraire des mélanges PET/PEhd injectés.

Ces travaux montrent donc l'intérêt du procédé SCAMIA dans le développement de nouveaux marchés du PET recyclé en assurant des propriétés mécaniques satisfaisantes au PET retravaillé. Néanmoins, le procédé SCAMIA doit être encore fiabilisé afin d'assurer une production continue de pièces aux qualités mécaniques optimales. Cela passe :

- par la mise en place d'une extrudeuse conçue pour le PET,
- par l'étude de nouvelles conditions de mises en œuvre et de leurs répercussions sur les propriétés des pièces obtenues. Que se passerait-il si nous pouvions extruder du PET sous une forme totalement amorphe ou avec une peau totalement amorphe ?
- par l'étude de nouveaux profils de filières assurant au matériau de nouveaux marchés.

ANNEXES

ANNEXE 1 : TABLEAU RECAPITULATIF DES DIFFERENTS POLYMERES CITES DANS L'OUVRAGE

PET : polyéthylène téréphtalate

PE : polyéthylène

PEbd : polyéthylène basse densité

PEhd : polyéthylène haute densité

PEbdl : polyéthylène basse densité linéaire

PEbdr : polyéthylène basse densité réticulé

PP : polypropylène

PVC : polychlorure de vinyle

PS : polystyrène

PSE : polystyrène expansé

RESUME

Cette étude s'inscrit dans le cadre du recyclage des déchets de polyéthylène téréphtalate (PET) qui constitue un gisement abondant en raison de son emploi dans le secteur de l'emballage. Ce polymère étant un thermoplastique, la valorisation mécanique apparaît comme une méthode de choix pour le recycler. Toutefois, en raison de sa faible viscosité et donc de sa faible "extrudabilité", nous avons décidé de l'utiliser en mélange avec le polyéthylène haute densité (PEhd). L'enjeu de nos travaux a donc consisté à trouver des solutions pour extruder le PET et ses mélanges sous forme de profilés en assurant aux matériaux extrudés de bonnes propriétés mécaniques. Pour ce faire, nous avons étudié le procédé de mise en œuvre SCAMIA et son impact sur les mélanges PET/PEhd, et notamment le comportement rhéologique des mélanges à l'état fondu, les mécanismes d'établissement de la morphologie et les propriétés mécaniques des pièces extrudés.

Nous avons montré que le procédé SCAMIA et plus précisément l'utilisation de la filière froide permettait de contrôler la morphologie du PET et de ses mélanges. La formation d'une double structure cœur/peau du PET renforcée par la présence du PEhd leur assure des propriétés mécaniques satisfaisantes sans ajout de compatibilisant.

Mots clés : recyclage, polyéthylène téréphtalate, polyéthylène haute densité, mélange de polymères, filière froide, morphologie, propriétés mécaniques.

ABSTRACT

In the context of recycling plastic matter from waste, we study here polyethylene terephthalate (PET) because of its abundance in packaging. Because of its low viscosity, we blend it with high-density polyethylene (HDPE) in order to obtain a good extrudability. The reprocessing appears as a particular case of the processing of polymer blends, with the classical problem of incompatibility which induces poor mechanical properties. In order to extrude PET, we studied the SCAMIA extrusion reprocessing and its influence on PET and PET/HDPE blends. More precisely, we worked on their rheological behaviour, on the structure development and on the mechanical properties of the extruded materials.

We found good interaction between PET and HDPE (double skin/core structure of the PET, positive influence of HDPE) involving good mechanical properties.

It has been shown that, by appropriate processing conditions (especially the use of a cold die) inducing double structure and morphological orientation, it is possible to extrude PET, to prepare blends with HDPE and to keep good properties.

Key words : recycling, polyethylene terephthalate, high-density polyethylene, polymer blends, cold die, morphology, mechanical properties.