

Amélioration du comportement au feu de polyéthylène téréphtalate et d'alliages polyéthylène téréphtalate/polycarbonate recyclés.

Benjamin Swoboda

► To cite this version:

Benjamin Swoboda. Amélioration du comportement au feu de polyéthylène téréphtalate et d'alliages polyéthylène téréphtalate/polycarbonate recyclés.. Mécanique [physics.med-ph]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT: . tel-00199193

HAL Id: tel-00199193 https://theses.hal.science/tel-00199193

Submitted on 18 Dec 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés. UNIVERSITE MONTPELLIER II SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie des Matériaux

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

présentée et soutenue publiquement

par

Benjamin SWOBODA Ingénieur ENSIC

Le 20 novembre 2007

Amélioration du comportement au feu de PET et d'alliages PET/PC recyclés

JURY

M. B. BOUTEVIN, Professeur, ENS chimie Montpellier	, Président
M. JM. LOPEZ-CUESTA, Professeur, Ecole des Mines Alès	, Directeur de Thèse
M. P. CASSAGNAU, Professeur, Université de Lyon I	, Rapporteur
M. JI. VELASCO, Professeur, Université Polytechnique de Catalogne	, Rapporteur
M. V. VERNEY, Chargé de recherche CNRS, ENS chimie Clermont-Ferrand	, Examinateur
M. E. GENTHON, Responsable polymère et plasturgie du groupe SEB	, Examinateur
M. E. LEROY, Maître assistant, Ecole des Mines Alès	, Co-Directeur de Thèse
M. L. FERRY, Maître assistant, Ecole des Mines Alès	, Invité

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

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Centre des Matériaux de Grande Diffusion de l'Ecole des Mines d'Alès. Elle a été codirigée par le professeur Lopez-Cuesta et le docteur Leroy.

J'adresse mes sincères remerciements au professeur Lopez-Cuesta et au docteur Leroy pour avoir encadré ces travaux ainsi que pour la confiance qu'ils m'ont accordée au cours de ces trois années. Les nombreuses discussions et la pertinence de leurs remarques m'ont permis de réaliser ce travail. De plus, je tiens à les remercier pour leur sympathie et pour l'agréable ambiance de travail qu'ils ont su instaurer.

Je remercie également messieurs les professeurs Cassagnau et Velasco pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour avoir participé à ma soutenance de thèse. Merci au docteur Verney et au professeur Boutevin d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

Je tiens à remercier tout particulièrement monsieur Genthon pour sa collaboration, sa sympathie et pour avoir permis de donner à ce travail un axe industriel très intéressant. Je n'oublie pas non plus monsieur Cuillery avec lequel j'ai eu beaucoup de plaisir à travailler. Enfin, je remercie fortement le docteur Ferry de s'être impliqué dans ce travail mais également pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la participation des techniciens, je tiens donc à les remercier chaleureusement. Je pense notamment à Sylvain pour ses nombreuses discussions enrichissantes (pas forcement scientifiques...), à Jean-Marie pour m'avoir fait découvrir le monde de l'infiniment petit et enfin à Alain pour m'avoir fait connaitre les Cévennes de l'intérieur.

Je remercie également l'équipe de l'Abbaye Café, Christophe, Stéfy, Jacky, et Virginie pour toutes les soirées passées en leur compagnie et qui ont rendu Alès un peu plus vivant.

Enfin, merci à tous les thésards et amis que je me suis faits au cours de ces années. Je pense particulièrement à Fouad, Nicolas C, mamie, mais aussi aux roumains (quiche et rose vin), à Francisco, Carole et Franky pour les supers moments passés ensembles et ces années de folie, et à gogo Faben et Floky pour cette dernière année. Bien entendu un grand merci à la plus belle du monde qui fait que chaque jour passé est une fête.

Pour finir, je tiens à remercier ma famille ainsi que Clarisse, Yomel et Eléonore pour leurs nombreuses visites à Alès.

Table des matières

A. Etude bibliographique	3
I. Le recyclage du PET	4
1. Le recyclage du PET : un enjeu écologique et économique	4
1.1 Enjeu écologique	4
1.2 Enjeu économique	4
2. Les différents modes de recyclage ou valorisation	5
2.1 Le recyclage chimique	
2.2 La valorisation énergétique	6
2.3 Le recyclage mécanique	6
2.5 Le recyclage incedinque 2.4 Comparaison des différents modes de valorisation	0
2.5 Utilisation du PET recyclé mécaniquement	10
3 Les contaminants du PET recyclé	11
3.1 Les contaminants du l'El recycle	11
3.7 L'acátaldáhyda	12
2.2 L'aceitadenyde	12
3.5 L eau	. 15
3.4 Changements structuraux inteversibles fors de recyclage	. 14
4. Regeneration de la viscosite par des allongeurs de chaines	. 14
4.1 Exemples d'utilisation d'allongeur de chaînes du PET	. 15
4.1.1 Utilisation d'époxydes	. 15
4.1.2 Utilisation d'isocyanates	. 16
4.1.3 Utilisation d'anhydrides.	. 17
4.1.4 Utilisation d'oxazoline	. 17
4.1.5 Cas particulter du Thernenytenosphile (TPP)	. 18
4.2 La mise en œuvre des anongeurs de chames	. 20
4.2.1 La quantité d'allongeur.	. 20
4.2.2 Le temps de sejour	. 21
4.2.5 La temperature	. 22
4.2.5 Le profil de vis d'extrusion	22
5 Conclusion	23
I I l'ignifugation des polyesters they monlastiques	23
1. Dringing de l'implication	· 24
2. Cónéralités sur les reterdateurs de flemme	. 24
2. Ocherantes sur les retardateurs de namme	25
2.1 Mode d'action en phase condensée	20
2.2 Mode d'action en phase condensee	. 20
2.5 Test de caracterisation du comportement au feu des polymere	. 27
3. Retardateurs de flamme pour le PE1	. 28
3.1 Les composes phosphores	. 28
3.1.1 Phosphine et oxyde de phosphine	. 29
3.1.2 Prosphonates et polyphosphonates	. 30
3.1.3 Organophosphores azotes	. 30
2.1.5 Le phoenhore rouge	20
2.2 Nouveouv systèmes ispifuscents : les percelemes	. 52
5.2 Nouveaux systemes ignitugeants : les nanocharges	. 33
3.2.1 Les Wohnwohnonnies (WIVI1)	. 55
J.2.2 LOS KAUHHS	. 44

3.3 Les mélanges de polymères	46
4. Conclusion	
III. Les mélanges PET/PC	49
1. Généralités sur le PET et le PC	49
1.1 Présentation du PET	49
1.1.1 Structure du PET	49
1.1.2 Propriétés du PET	51
1.2 Présentation du PC	
1.2.1 Structure du PC	
1.2.2 Propriétés du PC	
2. Elaboration d'alliages de polymeres	
2.1 Procedes utilises pour la formation d'alliages par compoundage	
2.2 Les mélanges non miscibles	
2.3 Méthodes de compatibilisation	
2.3.1 Modification chimique des polymères	
2.3.2 Utilisation d'un copolymere	
2.5.5 Utilisation à une charge minerale	
3. Les metaliges PET/PC	
3.1 La reaction de transesterification	
3.1.2 Transferencian entre le PC et le PET.	
3.1.3 Catalyseur de transestérification	
3.1.4 Caractérisation de la compatibilisation	
3.2 Compatibilisation par l'ajout d'un tiers corps	68
3.3 Propriétés des mélanges PET/PC	
3.3.1 Mélange non commerciaux	
3.3.2 Mélanges commerciaux	
3.4 Blocage de la réaction de transesterification	
4. Conclusion	
IV. Conclusion du chapitre	
•	
B. Produits et techniques expérimentales utilisés	
L Produits utilisés et leurs caractéristiques	78
1 I PFT	78
2 Le PC	78
3. Les additifs	80
3.1 Le catalyseur	80
3.2 Le TPP	80
3 3 Le modifiant	
3 4 Les renforts	82
3.4.1 Protocole de modification de la MMT-Na+	
3.4.2 Protocole de modification des kaolins	
II. Matériels utilisés	
1. Karl Fischer	85
2. Viscosimètre	
2.1 Viscosimètre capillaire type « Ubbelohde »	
2.2 Viscosimètre en phase fondue	86
3. Appareillages analytiques	
3.1 Infra Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF)	
3.2 Diffraction des ravons X	
3 3 Zetasizer Nano	, 0. 88

	89
4.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	89
4.2 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)	91
5. Microscopie	92
6. Caractérisations mécaniques et thermomécaniques	93
6.1 Choc Charpy	93
6.2 Essai de flexion trois points	93
6.3 Analyse mécanique dynamique (DMA)	93
7. Caractérisation du comportement au feu	94
7.1 La mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI)	94
7.2 Test du comportement au feu par l'épiradiateur	95
7.3 Le cône calorimètre	96
7.4 Test UL 94	97
III. Les procédés de mise en forme	98
1. Conditions de séchage	98
1.1 Optimisation des conditions de séchage	98
1.2 Illustration de la dégradation hydrolytique	100
2. Le malaxeur	101
3. L'extrudeuse bivis	102
4. L'injection	104
-	
C. Elaboration, caractérisation et étude de la réaction au feu	
d'alliagos DET/DC	107
U amages r E 1/r C	10/
1. Etude des melanges PET/PC non compatibilises	108
1. Morphologie et cristalimite	108
2. Kneologie	111
3. Proprietes mecaniques	113
4. Reaction au feu	114
5. Discussion sur le comportement au feu des melanges PET/PC	117
5.1 Stabilité thermique des mélanges	118
5.2 Stabilite de la viscosite en phase fondue	123
	104
6. Conclusions	126
6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu	126
6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu 1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur	126 127 127
 6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu 1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur 1.1 Evolution de la morphologie 	126 127 127 128
 6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu 1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur 1.1 Evolution de la morphologie 1.2 Cinétique de la réaction de compatibilisation	126 127 127 128 129
 6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu 1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur 1.1 Evolution de la morphologie 1.2 Cinétique de la réaction de compatibilisation 1.3 Détermination du taux de copolymère formé dans les mélanges 	126 127 127 128 129 134
 6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu 1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur 1.1 Evolution de la morphologie 1.2 Cinétique de la réaction de compatibilisation 1.3 Détermination du taux de copolymère formé dans les mélanges 1.4 Stabilité thermique des copolymères	126 127 127 128 129 134 138
 6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu 1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur 1.1 Evolution de la morphologie 1.2 Cinétique de la réaction de compatibilisation 1.3 Détermination du taux de copolymère formé dans les mélanges 1.4 Stabilité thermique des copolymères 2. Compatibilisation des mélanges par extrusion réactive 	126 127 127 128 128 129 134 138 139
 6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu 1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur 1.1 Evolution de la morphologie 1.2 Cinétique de la réaction de compatibilisation 1.3 Détermination du taux de copolymère formé dans les mélanges 1.4 Stabilité thermique des copolymères 2. Compatibilisation des mélanges par extrusion réactive 	126 127 127 128 129 134 138 139 140
 6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu 1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur 1.1 Evolution de la morphologie 1.2 Cinétique de la réaction de compatibilisation 1.3 Détermination du taux de copolymère formé dans les mélanges 1.4 Stabilité thermique des copolymères 2. Compatibilisation des mélanges par extrusion réactive 2.1 Choix du catalyseur	126 127 127 128 129 134 138 139 140 141
 6. Conclusions	126 127 127 128 129 134 138 139 140 141 143
 6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu 1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur 1.1 Evolution de la morphologie 1.2 Cinétique de la réaction de compatibilisation 1.3 Détermination du taux de copolymère formé dans les mélanges 2. Compatibilisation des mélanges par extrusion réactive	126 127 127 128 129 134 138 139 140 141 143 145
 6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu 1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur 1.1 Evolution de la morphologie	126 127 127 128 129 134 138 139 140 141 143 145 147
 6. Conclusions	126 127 127 128 129 134 138 139 140 141 143 145 147 147
 6. Conclusions II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu 1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur 1.1 Evolution de la morphologie	126 127 127 128 129 134 138 139 140 141 143 145 147 147 148
 6. Conclusions	126 127 127 128 129 134 138 139 140 141 143 145 147 147 148 150
 6. Conclusions	126 127 127 128 129 134 138 139 140 141 143 145 147 147 148 150 156
 6. Conclusions	126 127 127 128 129 134 138 139 140 141 143 145 147 147 148 150 156 157

2. Réaction au feu	159
3. Discussions	160
4. Conclusion	162
IV. Conclusion du Chapitre	163
•	
D.Utilisation du TPP dans le PET et les mélanges PET/PC	165
I. Utilisation du TPP dans les homopolymères PET et PC	166
1. Utilisation du TPP comme allongeur de chaînes	166
2. Utilisation du TPP comme retardateur de flamme	168
2.1 Comportement au feu des homopolymères en présence de TPP	168
2.2 Mécanisme d'ignifugation du TPP	170
II. Utilisation du TPP dans les mélanges PET/PC	176
1. Optimisation du taux de TPP pour les mélanges PET/PC	176
1.1 Optimisation du taux de TPP en tant qu'allongeur de chaînes	176
1.2 Optimisation du taux de TPP en tant que retardateur de flamme	177
2. Utilisation du TPP dans les mélanges PET/PC compatibilisés	178
2.1 Blocage de la réaction de transesterification par le TPP	179
2.2 Synthèse du mélange compatibilisé à haute viscosité	180
3. Comportement au feu des mélanges en présence de TPP	181
3.1 Tests de comportement au feu	181
3.2 Mécanisme d'ignifugation	184
4. Comportement mécanique des mélanges	190
III. Performances globales	191
IV. Conclusion du chapitre	195
•	
E .Utilisation de charges minérales dans le PET et les mélang	es
PET/PC	197
I Utilisation de MMT comme renfort nour les nolvesters	198
1 Modification des montmorillonites	199
2 Mise en forme des nano-composites	203
2.1 Dispersion des MMT	204
2.2 Effet catalytique des MMT	208
3. Propriétés mécaniques des composites	211
4. Propriétés thermiques des composites	
5 Microsoft and Station	210

PET/PC	. 197
I. Utilisation de MMT comme renfort pour les polyesters	. 198
1. Modification des montmorillonites	. 199
2. Mise en forme des nano-composites	203
2.1 Dispersion des MMT	. 204
2.2 Effet catalytique des MMT	208
3. Propriétés mécaniques des composites	. 211
4. Propriétés thermiques des composites	212
5. Mécanismes d'ignifugation	218
5.1 Mécanisme d'ignifugation de la MMT-P	. 218
5.2 Mécanisme d'ignifugation du mélange 80/20 en fonction de la nature de	e la
MMT	.220
5.3 Mécanisme d'ignifugation du système MMT-P+TPP dans un mélange	
80/20	.223
6. Conclusion	.225
II. Utilisation de kaolin comme renfort pour les polyesters	. 226
1. Modification du kaolin	.226
2. Influence du traitement de surface	. 229
2.1 Dispersion des kaolins dans une matrice PET	.231
2.2 Propriétés mécaniques	.232
2.3 Propriétés thermiques	.233
2.4. Mécanisme d'ignifugation	.235
3. Système retardateur de flamme : kaolin modifié + TPP	240

3.1 Dispersion des kaolins	
3.2 Propriétés mécaniques	
3.3 Propriétés thermiques	
3.4 Mécanisme d'ignifugation	
4. Conclusion	
III. Performances globales des formulations	250
1. Performances globales des résines chargées par de la MMT ou du kaolin	250
2. Performance générales des différentes formulations	
IV. Conclusion du chapitre	254
Conclusion générale	257
Bibliographie	261
Notations et abréviations	271

 \mathbf{V}

Introduction générale

L'objectif de ces travaux est de développer une stratégie innovante de valorisation du PolyEthylène Téréphtalate (PET) recyclé issu de bouteilles post consommées. En effet, de nos jours, la valorisation du PET recyclé issu de bouteilles passe, soit par des stratégies de faible valorisation (synthèse de fibres), soit par des stratégies de valorisation isofonction « bottle to bottle ». Très peu d'applications proposent d'utiliser le PET recyclé comme plastique technique, ce qui nécessite une amélioration de ses propriétés. Dans cette étude, la valorisation du PET passera par l'amélioration de son comportement au feu. Des contraintes environnementales ainsi que des contraintes liées à la nature de la matrice seront également prises en compte. Le matériau devra être multifonctionnel avec un prix de production permettant son industrialisation avec des performances adéquates pour être utilisé en tant que plastique de substitution de certains polymères (polyamide, chlorure de polyvinyle, ...).

L'idée initiale est d'incorporer du PolyCarbonate (PC) dans le PET recyclé afin d'améliorer le comportement au feu de la résine finale. Le PC possède en effet un comportement au feu intrinsèquement meilleur que le PET et la compatibilisation entre les deux polyesters est possible. De plus, des améliorations du comportement mécanique sont susceptibles d'apparaître. Le PC utilisé sera du PC recyclé.

Une seconde voie d'ignifugation consiste à utiliser un composé allongeur de chaînes afin d'augmenter la viscosité du PET recyclé et limiter alors l'inflammabilité du mélange. Ces deux premières approches s'inscrivent dans une stratégie de développement de nouvelles voies d'ignifugation faisant intervenir la maitrise du procédé de mise en œuvre.

Enfin, une troisième stratégie est d'incorporer des nanocharges modifiées dans le mélange PET/PC afin de favoriser la création d'une structure charbonnée protectrice pendant la combustion du matériau. Cette dernière approche doit permettre de synthétiser des systèmes retardateurs de flamme non toxiques et efficaces à des taux de charge faibles.

Ce travail fait suite à la thèse de F. Laoutid [LAO 03, a] qui a étudié le développement de nouveaux systèmes retardateurs de flamme utilisant des composés minéraux et organo-minéraux dans le PET. Plus précisément, il a montré que l'utilisation conjointe de phosphore rouge et d'oxydes métalliques, tels que l'oxyde de magnésium ou l'oxyde de fer, permettait d'améliorer significativement la réaction au feu du PET. Cependant, l'incorporation de charges minérales, fibres de verre ou talc, semble inévitable pour éviter l'écoulement de la matière lors de la combustion. La présence du système retardateur de flamme complet dans la matrice a alors plusieurs conséquences : une diminution du taux de chaleur dégagée et du taux de CO_2 pendant la combustion mais aussi une augmentation de l'inflammabilité et une perte des propriétés mécaniques de la résine. Ces deux derniers points peuvent alors limiter l'utilisation du PET ignifugé pour les applications visées

(automobile, électrotechnique,...). Il convient donc de développer de nouvelles stratégies d'ignifugation pour pallier ces problèmes.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Une étude bibliographique approfondie sur le recyclage du PET, l'ignifugation des polyesters et les mélanges PET/PC est d'abord présentée. L'objectif de cette étude est de décrire une stratégie originale d'ignifugation du PET recyclé. Ensuite, les produits et techniques expérimentales utilisés pendant l'étude sont décrits. Le troisième chapitre de ce manuscrit étudie le comportement au feu des mélanges PET/PC. Une attention particulière est portée sur l'influence de la composition, de la morphologie et de la compatibilisation sur le comportement au feu des mélanges. De plus, le mode de dégradation du PET en présence de PC est étudié. Le quatrième chapitre traite de la mise en œuvre d'une réaction d'allongement de chaînes ainsi que de son influence sur le comportement au feu des mélanges. La composition et l'état de compatibilisation du mélange sont particulièrement étudiés. Enfin, le cinquième chapitre étudie l'efficacité de MontMorilloniTe (MMT) et de kaolin ultra fin pour l'ignifugation d'un mélange PET/PC. Dans un premier temps, la modification de ces charges est développée. Ensuite, l'influence de la composition du mélange et du traitement des nanocharges sont étudiés.

Deux projets de recherche ont été menés en lien avec cette thèse. Un projet académique faisant intervenir le CMGD et l'université de Rio Grande do Sul, de Porto Alègre, dans le cadre d'un accord CAPES-COFECUB (coopération scientifique entre le Brésil et La France). L'objectif de ce projet était de valoriser l'utilisation de kaolin ultra fin produit au Brésil. Le travail effectué au CMGD a été d'étudier les potentialités de ce kaolin dans les systèmes retardateurs de flamme pour le PET. Ce projet a donné lieu à plusieurs communications orales ainsi qu'à une publication [SWO 07, a]. Certains résultats de cette étude seront présentés dans ce manuscrit.

Le second projet est mené en partenariat avec le groupe SEB. L'objectif de ce projet était d'étudier les potentialités de remplacement de matrices usuelles par du PET recyclé pour diverses applications. Deux applications ont été particulièrement visées : le remplacement de la bakélite par un PET recyclé ignifugé (manche de poêle) et le remplacement d'un compound PolyAmide (PA)/Fibre de Verre (FV) par un composite à matrice PET recyclé (spatule). Cette étude a fait l'objet de deux rapports techniques confidentiels : « Projet de remplacement de la bakélite par le PET » et « Amélioration du comportement thermomécanique et de la réaction au feu du PET recyclé en vue de son utilisation comme plastique technique ». Le projet de remplacement du compound de PA a donné des résultats très intéressants et devrait déboucher sous peu sur un lancement en série de spatules Téfal en PET recyclé. Ce travail, conduit sur plusieurs mois, a été réalisé en parallèle des travaux de thèse, aucun résultat relatif à ce sujet ne sera présenté dans ce manuscrit.

A. Etude bibliographique

L'objectif de cette partie est d'exposer l'état de l'art des différents thèmes étudiés. Le développement de ces derniers, effectué tout au long de ce premier chapitre, aura pour but de dessiner une stratégie originale d'ignifugation du PET recyclé.

Ainsi, après avoir présenté les différentes méthodes de recyclage du PET, d'ignifugation du PET, les caractéristiques des mélanges de polymères et plus particulièrement des mélanges PET/PC, nous exposerons une stratégie d'ignifugation tenant compte des contraintes liées aux caractéristiques de la matrice PET et aux problèmes environnementaux.

I. Le recyclage du PET	
1. Le recyclage du PET : un enjeu écologique et économique	
1.1 Enjeu écologique	4
1.2 Enjeu économique	4
2. Les différents modes de recyclage ou valorisation	5
2.1 Le recyclage chimique	5
2.2 La valorisation énergétique	6
2.3 Le recyclage mécanique	6
2.4 Comparaison des différents modes de valorisation	8
2.5 Utilisation du PET recyclé mécaniquement	10
3. Les contaminants du PET recyclé	11
3.1 Les contaminants producteurs d'acide	11
3.2 L'acétaldéhyde	
3.3 L'eau	13
3.4 Changements structuraux irréversibles lors de recyclage	14
4. Régénération de la viscosité par des allongeurs de chaînes	14
4.1 Exemples d'utilisation d'allongeur de chaînes du PET	15
4.2 La mise en œuvre des allongeurs de chaînes	
5 Conclusion	
II. L'ignifugation des polyesters thermoplastiques	
1. Principe de l'ignifugation	
2. Généralités sur les retardateurs de flamme	
2.1 Mode d'action en phase gazeuse	
2.2 Mode d'action en phase condensée	
2.3 Test de caractérisation du comportement au feu des polymère	
3. Retardateurs de flamme pour le PET	
3.1 Les composés phosphorés	
3.2 Nouveaux systèmes ignifugeants : les nanocharges	33
3.3 Les mélanges de polymères	46
4. Conclusion	47
III. Les mélanges PET/PC	49
1. Généralités sur le PET et le PC	49
1.1 Présentation du PET	49
1.2 Présentation du PC	51
2. Elaboration d'alliages de polymères	53
2.1 Procédés utilisés pour la formation d'alliages par compoundage	53
2.2 Les mélanges non miscibles	54
2.3 Méthodes de compatibilisation	56
3. Les mélanges PET/PC	59
3.1 La réaction de transestérification	59
3.2 Compatibilisation par l'ajout d'un tiers corps	68
3.3 Propriétés des mélanges PET/PC	69
3.4 Blocage de la réaction de transesterification	72
4. Conclusion	73
IV. Conclusion du chapitre	75

I. Le recyclage du PET

1. Le recyclage du PET : un enjeu écologique et économique

<u>1.1 Enjeu écologique</u>

Le recyclage des matières plastiques est un enjeu écologique. En effet, le volume des déchets produits par an et par habitant dans les pays développés n'a cessé d'augmenter au cours de ces dernières années, créant une véritable problématique écologique par la pollution de l'air et des sols. En France, la loi du 13 juillet 1994 (décret n° 94-609) a permis de diminuer fortement cette pollution, due essentiellement au mode de traitement des déchets d'emballages plastiques qui favorisait l'incinération et/ou l'enfouissement. Cette loi a pour but d'inciter et d'encadrer le tri des déchets d'emballages industriels et commerciaux recyclables car elle stipule qu'aucun déchet recyclable ne devra être stocké ou détruit après 2012. Les seuls déchets autorisés à être enfouis seront désormais les déchets ultimes.

Ainsi le détenteur final d'un déchet d'emballage doit maintenant soit :

- le valoriser par ses propres moyens ;

- le céder par contrat à l'exploitant d'une installation agréée pour la valorisation ;

- le céder par contrat à un intermédiaire assurant des activités de transport, négoce ou courtage.

Le choix de la valorisation des déchets, en s'imposant, a conduit à la création d'organismes agréés par les pouvoirs publics comme Eco-emballages, Adelphe et Cyclamed, qui ont pour mission de structurer et de financer la collecte sélective, le tri et le recyclage des déchets d'emballages ménagers en partenariat avec les collectivités locales.

A partir de 1998, le décret n° 98-638 fixe la conception et la fabrication des emballages au cœur de l'amélioration de la valorisation. Enfin, en 2005, le décret 2005-1472 intègre les objectifs européens réévalués et fixe des objectifs chiffrés précis. Ainsi le recyclage devra être au minimum de 55 % en poids pour les déchets d'emballages. Le recyclage devra être de 60 % pour le verre, le papier et le carton, de 50 % pour les métaux et de 22,5 % pour les plastiques, de 15 % pour le bois. Ces objectifs devront être respectés à partir du 31 décembre 2008 (directive 2004/12/CE).

1.2 Enjeu économique

Le gisement des emballages ménagers en France représentait 4,7 millions de tonnes en 2000 soit 380 000 tonnes de bouteilles plastiques à recycler, ce qui fait du recyclage un enjeu économique. Pour cela, trois voies de valorisation peuvent être envisagées [VAL 07]. Les trois modes de valorisation des matières plastiques et donc des bouteilles PET sont présentées sur la **Figure A.1**. L'analyse de ces différents modes est réalisée dans le paragraphe suivant.



Figure A.1 : Les différentes voies de valorisation des matières plastiques

2. Les différents modes de recyclage ou valorisation

2.1 Le recyclage chimique

Cette méthode consiste à dépolymériser le PET afin de récupérer ses monomères qui sont principalement l'acide téréphtalique (TPA), le diméthyle téréphtalate (DMT) et le monoéthylène glycol (MEG). La méthode permet aussi d'obtenir des oligomères par une dépolymérisation partielle du polymère. Le recyclage chimique du PET peut se faire suivant plusieurs procédés : l'hydrolyse, la méthanolyse, ou la glycolyse [FAR 00], [PAS 97], [KAO 98], [CHE 01], [KOS 01], [GOJ 03]. En effet, la dépolymérisation du PET est possible grâce à la réversibilité de la transestérification dont l'équilibre est déplacé dans le sens de la dépolymérisation en excès de produit de la réaction

L'hydrolyse peut s'effectuer sous catalyse acide ou basique. L'hydrolyse à catalyse acide développée par Pusztaszeri [PUS 82] utilise un mélange d'eau et d'acide sulfurique pour attaquer les chaînes de PET. Cette attaque engendre une phase liquide (MEG, eau et acide) qui n'est pas récupérée et une phase solide formée de TPA et d'impuretés qui est ensuite purifiée afin d'obtenir un TPA pur. L'hydrolyse en milieu basique a été développée par Schwartz [SCH 95] et utilise de la soude et des surfactants. Cette méthode permet de récupérer le MEG par distillation et le TPA par acidification.

La méthanolyse est une méthode équivalente à l'hydrolyse. Le PET est hydrolysé par du méthanol sous forme vapeur. Une fois les purifications effectuées, il est possible de récupérer le DMT et le MEG. Cette méthode possède l'avantage de ne pas être sensible à la présence d'impuretés [SHI 00].

Enfin, la glycolyse consiste à alcoolyser le PET par un polyol de faible masse molaire (comme l'éthylène glycol). En présence de catalyseur cette réaction permet d'obtenir des oligomères de TPA [HUB 96].

Le gros désavantage de ce mode de valorisation est son coût élevé qui en fait pour le moment une méthode peu utilisée [SCH 98].

2.2 La valorisation énergétique

La valorisation énergétique consiste à utiliser les matières plastiques comme combustibles et à récupérer ainsi l'énergie dégagée. Cette opération se déroule dans une unité d'incinération de déchets de matières plastiques. Compte tenu du pouvoir calorifique élevé des polymères, le recyclage énergétique est très efficace pour des déchets plastiques souillés ou non triés qui ne sont donc pas réutilisables. A titre d'exemple, le pouvoir calorifique inférieur (PCI) du PET est de 33 MJ.kg⁻¹ alors que celui du charbon est de 29 MJ.kg⁻¹.

Le syndicat des producteurs des matières plastiques écrit dans un rapport datant de 2002 que si la totalité des déchets plastiques en Europe, à l'exclusion de la part recyclable, bénéficiait d'une valorisation énergétique, cela représenterait 5% de la demande énergétique européenne annuelle [ECO 02].

Ce type de valorisation conduit cependant à des émissions de gaz et de fumées contribuant à l'effet de serre. De plus, les résidus solides (mâchefers) et les cendres formées lors de la combustion doivent être traités et stockés.

2.3 Le recyclage mécanique

Le recyclage matière a pour but d'utiliser les matières plastiques usagées dans la production d'un nouvel objet. Le processus consiste à identifier les différentes sources de déchets du plastique à recycler (qui correspond en général à leurs domaines d'applications), à les collecter, à les trier, à les broyer, puis à les régénérer. La séparation est nécessaire à l'obtention de lots de matière purifiés. Le plastique peut être ensuite transformé en produits finis. Dans le cas des bouteilles plastiques, les différentes étapes sont schématisées sur la **Figure A.2**.



Figure A.2 : Les différentes étapes du recyclage mécanique pour les bouteilles plastiques [VAL 07]

Les bouteilles en plastique PET sont la ressource la plus exploitée pour le recyclage du PET. En effet, cette ressource est majeure, la collecte relativement simple et la pollution par d'autres polymères assez restreinte. Une bouteille en plastique est composée :

- D'un bouchon, généralement en copolymère d'Ethylène-Vinyl Acétate (EVA), PolyPropylène (PP) ou PolyEthylène (PE)
- D'une étiquette, généralement en papier, PolyStyrène (PS) ou PE
- D'adhésifs, utilisés pour coller les étiquettes
- Du corps de la bouteille, généralement en PET ou en chlorure de polyvinyle (PVC)

On trouve de plus dans la matrice formant la bouteille d'éventuels colorants azurants et catalyseurs. Le PVC est le polymère le plus contaminant pour le recyclage du PET, or certaines bouteilles sont en PVC. Les méthodes de tri optique permettent cependant d'obtenir des degrés de pureté inférieurs à 50 ppm.

Généralement, la séparation des différents constituants d'une bouteille plastique se fait grâce à leur différence de densité. En effet, comme le montre la **Figure A.3**, à part le PVC, tous les polluants peuvent être éliminés par cette méthode qui est peu coûteuse et facile à mettre en place.



Figure A.3 : Répartition des densités des constituants d'une bouteille plastique

La purification du PET récupéré est un enjeu majeur de la recyclabilité de ce polymère. En effet certaines contaminations pourront créer de dégradation du PET lors de sa mise en forme, donc de son recyclage.

Grâce aux nouveaux décrets et à l'attraction économique du recyclage, le tonnage issu de la collecte des bouteilles plastiques en France a suivi une évolution quasi exponentielle depuis 1993 pour arriver, en 2007, à un tonnage supérieur à 220 000 tonnes [VAL 07], comme le montre la **Figure A.4**.



Figure A.4 : Evolution du tonnage de la collecte des bouteilles plastiques en France [VAL 07]

2.4 Comparaison des différents modes de valorisation

La proportion d'utilisation des deux principaux modes de valorisation, énergétique et mécanique, est très différente suivant les pays et suivant les choix stratégiques adoptés (**Figure A.5**)



Figure A.5 : Choix stratégiques pour les matières plastiques dans différents pays (1998)

On constate que certains pays, comme la Suisse ou le Danemark, ont tendance à privilégier la valorisation énergétique plutôt que le recyclage mécanique. A contrario, la France et l'Allemagne semblent se diriger vers un choix différent.

En réalité, l'intérêt d'un mode de valorisation peut être évalué par des écobilans qui prennent en compte les impacts environnementaux et les coûts économiques des différents modes de valorisation en fonction des caractéristiques des gisements, des modes de collectes et du polymère.

Les écobilans concernant ces deux modes de valorisations ont été réalisés par Ecoemballage en 2002 [ECO 02]. Les conclusions des simulations montrent que lorsque les matières plastiques recyclées remplacent d'autres types de matériaux comme le bois ou le béton, la valorisation énergétique présente généralement un bilan plus avantageux que le recyclage mais ces résultats dépendent essentiellement du taux de substitution. Par contre, lorsque la matière recyclée est substituée au plastique vierge avec un taux de substitution proche de 1, le recyclage est plus avantageux que la valorisation énergétique pour tous les impacts quantifiés dans les analyses de cycles de vie.

Fort de ces résultats, l'évolution du mode de valorisation en France pour les bouteilles plastiques tend à privilégier le recyclage mécanique. Ainsi, en 2005, parmi les bouteilles collectées, une sur deux était recyclée mécaniquement alors que les proportions en 2000 étaient de 30 % pour le recyclage mécanique et 70 % pour la valorisation énergétique (sur 50 % de récupération totale des bouteilles du marché). En ce qui concerne l'ensemble des matières plastiques, la différence est encore plus accentuée puisque seulement 4 % étaient valorisés énergétiquement alors que plus de 50 % étaient valorisés mécaniquement en 2000 (**Figure A.6**).



Figure A.6 : *Répartition des différents modes de recyclage pour les matières plastiques en 2000 en France (Source ADEME)*

2.5 Utilisation du PET recyclé mécaniquement

Comme cela a été exposé précédemment, le recyclage mécanique des bouteilles en plastique conduit à une régénération du PET sous forme de paillettes après purification. Ces paillettes peuvent être alors réutilisées pour l'élaboration d'un objet. Les différents domaines d'utilisation de ces paillettes sont présentés sur la **Figure A.7**.



Figure A.7 : Domaines d'utilisation des paillettes de PET recyclé [VAL 07]

On constate que la majeure partie des paillettes PET est réutilisée pour la fabrication de fibres. Comme le montre le **Tableau A.1**, l'utilisation de PET bouteille pour des applications textiles correspond à une utilisation sous forme dégradée. En effet, les propriétés, notamment la masse molaire, requises pour la fabrication de fibres sont très largement inférieures à celles nécessaires pour la fabrication de bouteilles [MAR 02]. Ainsi, la valorisation économique du PET recyclé provenant de bouteilles reste limitée.

	[η] (dL/g) PET		
Fibres			
Textiles	0,40-0,70		
Films			
Bi-orientés	0,60-0,70		
Pour thermoformage	0,7-1,00		
Bouteilles			
Pour eau	0,70-0,78		
Pour boissons gazeuse	0,78-0,85		

Tableau A.1 : Viscosité caractéristique du PET en fonction de son utilisation

Ce phénomène s'explique par la présence d'impuretés dans le PET recyclé qui font chuter la masse molaire lors des étapes de mise en œuvre et qui limitent donc son utilisation en tant que plastique technique.

3. Les contaminants du PET recyclé

Plusieurs types de contaminants peuvent entraîner des dégradations de la matrice PET lors de sa transformation.

3.1 Les contaminants producteurs d'acide

Ces contaminants sont probablement les plus problématiques car ils créent des acides qui catalysent la dégradation hydrolytique des fonctions ester du PET lors de sa mise en œuvre.



Figure A.8 : Equation de dégradation hydrolytique des chaînes de PET

Les principaux contaminants producteurs d'acide sont les adhésifs (polyvinyle d'acétate) qui conduisent à la formation d'acide acétique et favorisent la création d'acide abiétique et le PVC qui forme de l'acide chlorhydrique en se dégradant.

L'élimination du PVC est relativement compliquée puisqu'il possède la même densité que le PET (**Figure A.3**). De nombreuses études sur l'effet du taux de PVC dans la matrice PET ont été réalisées. Ainsi, Torres et al. [TOR 00, a] ont étudié l'effet de la présence de divers taux de PVC (20 ppm et de 6000 ppm) dans la matrice PET recyclé. Les résultats, présentés **Tableau A.2**, montrent une chute de masse molaire très importante en présence de 6000 ppm de PVC lors de la mise en forme du PET alors qu'elle est relativement limitée pour un taux de 20 ppm. Ainsi, la perte de propriétés mécaniques pour le PET recyclé faiblement contaminé est relativement faible. D'après Pawlax [PAW

00], le taux de PVC présent dans le PET ne doit pas dépasser 50 ppm pour avoir une dégradation hydrolytique négligeable. La présence de PVC augmente aussi le taux d'oligomères cycliques lors de la mise en œuvre du PET.

	Masse molaire initiale	Masse molaire après injection	Module d'Young (MPa)	Elongation à la rupture (%)	Choc Charpy entaillé (kJm-2)
PET vierge	44 000	42 200	2140 (±206)	270 (±57)	3,0 (±0,2)
PET contenant 20 ppm de PVC	44 900	37 900	2170 (±184)	5,4 (±0,6)	2,4 (±0,5)
PET contenant 6000 ppm de PVC	47 600	31 300	1996 (±210)	3,0 (±0,4)	1,8 (±0,3)

Tableau A.2 : Propriétés mécaniques du PET recyclé en fonction du taux de PVC dans la matrice

3.2 L'acétaldéhyde

L'acétaldéhyde est le produit principal de la dégradation du PET. Il est formé par tautomérisation d'alcool vinylique, lui même obtenu lors de la recombinaison de l'ester vinylique en bout de chaîne (**Figure A.9**).



Figure A.9 : Equation de formation de l'acétaldéhyde

Le problème majeur de ce contaminant est qu'il peut migrer dans les aliments, il est cependant possible de limiter sa présence en effectuant la mise en œuvre à l'état fondu sous vide.

<u>3.3 L'eau</u>

La présence d'eau dans la matrice PET lors de sa mise en œuvre peut causer des dégradations hydrolytiques très importantes. Le taux d'humidité présent dans la résine PET avant sa transformation à chaud doit donc être minimal.

D'après les études menées sur l'effet de la dégradation hydrolytique du PET en présence d'eau, le taux résiduel d'eau dans la résine avant transformation doit être inférieur à 100 ppm (0,01 % wt) [RWE 99], [NAD 02]. D'autres auteurs [ASS 04], plus restrictifs, annoncent que le taux résiduel d'eau ne doit pas dépasser 20 ppm.

Pour obtenir un taux résiduel d'eau limité dans la résine, il est indispensable de sécher efficacement le PET avant son utilisation. Le **Tableau A.3** indique les différentes conditions opératoires de séchage utilisées pour la mise en forme du PET.

Auteurs	Type PET	Temps	T (° C)	Conditions
Evstatiev [EVS 02]	Recyclé	24 h	100°C	non précisé
Paci [PAC 98], [PAC 99]	R	4 h	170°C	ss vide
Torres [TOP 00 a]	Vierge	5 h	160°C	non précisé
Torres [TOR 00, a]	R	2h puis 4h	120°C puis 140°C	non précisé
Incarnato [INC 00]	R	12 h	110°C	poudre, ss vide
Rwei [RWE 99]	V	16 h	140°C	%H2O<110ppm
Monticciol [MON 98]	V	4 h	80°C	paillettes, ss vide
Mancini [MAN 99]	V	3 h	110°C	granules, ss vide
Assadi [ASS 04]	R	2h puis 4h	120°C puis 140°C	non précisé
Pegoretti [PEG 04]	R	4 h	100-130°C	non précisé
Samperi [SAM 04]	V	1 semaine	60°C	non précisé
Chiu[CHI 99]	V	12 h	60°C	non précisé
Pilati [PIL 97]	V	1 nuit	100°C	ss vide
Giannotta [GIA 94]	V, R	17 h	120°C	non précisé
Laoutid [LAO 03, a]	R	16 h	160°C	ss vide
I a Mantia [I AM 94]	R	3 h	100°C	ss vide
La Manua [LAM 74]	К	6 h	170°C	ss vide
Muller [MUL 87]	V, R	24 h	150°C	ss vide
Mehta [MEH 78]	V	24 h	60°C	ss vide
Khemani [KHE 00]	V	16 h	110°C	ss vide
Pawlak[PAW 00]	R	4 h	170°C	De T _{amb} à 170°C lentement puis 4H
		12 h	105°C	Idem, augm T°C lente
Rosu [ROS 99]	V	24 h	80°C	ss vide
Scheirs [SCH 98]	R	4 h	150°C	Séchage industriel
Van Antwerpen [VAN 72]	V	24 h	50°C	ss vide
Cardi [CAR 93]	V, R	16 h	120°C	non précisé
Japon [JAP 00]	V	6 h	150°C	ss vide

Tableau A.3 : Conditions de séchage du PET préconisées par différents auteurs

On constate que les conditions de séchage, qui sont primordiales pour limiter au maximum les dégradations de la matrice, sont très différentes suivant les auteurs. Une étude précise de l'efficacité du

séchage de notre étuve sous vide sur les paillettes de PET recyclé sera donc présentée dans le chapitre B du manuscrit (p. 99).

3.4 Changements structuraux irréversibles lors de recyclage

Désormais, les techniques de séparation et de purification du PET permettent d'obtenir des lots de paillettes très homogènes et pratiquement purs. Ainsi Sorepla, un des leaders français dans la distribution de paillettes PET provenant de bouteilles usagées, propose des lots dont les contaminants ne dépassent pas les taux suivants :

- 15 ppm de PE ;
- 50 ppm de PVC ;
- 5 ppm de métaux ;
- 10 ppm de polyacrylonitrile (PAN);
- 5 ppm d'étiquette.

Malgré ces efforts de purification qui limitent les dégradations du PET, des changements structuraux irréversibles apparaissent pendant sa mise en forme. Ainsi, d'après Assadi [ASS 04], des réactions de réticulation peuvent survenir lors de l'extrusion du PET.

En effet, Assadi et al. ont prouvé qu'en présence d'oxygène une compétition existe entre la scission des chaînes, due aux dégradations thermo-mécaniques, et la réticulation du polymère. Ainsi, pour une pression partielle en oxygène inférieure à 9.10^3 Pa, la réticulation est prédominante sur la scission des chaînes. Au-dessus de cette pression partielle, c'est l'inverse.

Ces conclusions sont très intéressantes car on constate que pour une atmosphère à faible pression partielle en oxygène, il est possible d'augmenter la viscosité du PET. Cette réticulation va cependant élargir la distribution des masses moléculaires et réduire la mobilité des chaînes. De plus, ces changements structuraux prouvent que le recyclage du PET est limité en nombre de cycles, car en cas de recyclages successifs, la structure des chaînes macromoléculaires ne peut plus être contrôlée.

Afin d'augmenter la masse molaire du PET, il sera donc préférable d'utiliser des allongeurs de chaînes qui consomment les fins de chaînes acides.

4. Régénération de la viscosité par des allongeurs de chaînes

L'utilisation d'allongeurs de chaînes pour les résines polyesters et en particulier pour le PET s'est largement développée ces dernières années, soit pour le PET tout juste polymérisé afin d'obtenir une résine de haute masse molaire, soit pour le PET recyclé afin de maintenir ses propriétés rhéologiques lors de sa mise en œuvre. Les systèmes allongeurs de chaînes sont des composés multifonctionnels qui sont capables de réagir avec les fins de chaînes du polymère créant ainsi des ponts entre les chaînes macromoléculaires.

Les premiers composés proposés comme allongeurs de chaîne du PET étaient des carbonates diphényles, des téréphtalates diphényles, ou des oxalates diphényles mais tous ces composés formaient des sous-produits indésirables, tels que du phénol, lors de la réaction d'allongement et certains n'étaient pas stables à haute température [GUO 99]. Désormais, les agents allongeurs de chaînes sont des composés qui possèdent des fonctions anhydride cyclique, époxyde, isocyanate, oxazoline ou encore carbodiimide [XAN 91]. La réaction entre les groupements terminaux du PET et l'allongeur de chaîne est très souvent une réaction d'addition irréversible [LOO 93] qui a lieu, soit en milieu fondu, soit en phase solide [INC 00]. Pour notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement aux réactions en milieu fondu utilisant un malaxeur ou une extrudeuse.

L'utilisation d'allongeurs de chaînes dans une matrice PET amène plusieurs avantages. Elle permet l'amélioration de la résistance au choc, de la stabilité hydrolytique et du comportement au feu [GUO 99]. L'amélioration de la stabilité hydrolytique est directement liée à la baisse de la concentration des fins de chaînes du PET qui réagissent avec l'allongeur tandis que l'amélioration du comportement au feu est due à l'augmentation de la viscosité du matériau, ce qui réduit la formation de gouttes et l'émission de composés volatils combustibles.

4.1 Exemples d'utilisation d'allongeur de chaînes du PET

4.1.1 Utilisation d'époxydes

Les allongeurs de chaînes possédant des fonctions époxydes sont capables de réagir avec les fins de chaînes alcool (OH) et acide (COOH) du PET.

Comme le montre le schéma suivant, la réaction entre l'allongeur et les fins de chaînes produit une nouvelle fonction alcool qui peut réagir à son tour avec la fonction époxy de l'allongeur :



Figure A.10 : Réaction entre les fins de chaînes PET et les fonctions époxydes

Ce mécanisme prouve alors qu'il y a formation de branchements entre les chaînes du polymère, ce qui engendre plusieurs effets :

- Tout d'abord, une perte de la viscosité intrinsèque de la résine. On sait en effet que pour des macromolécules de même masse molaire, une macromolécule linéaire aura une viscosité intrinsèque plus élevée qu'une macromolécule branchée [WEI 90].

- Ensuite, une baisse de la stabilité thermo oxydative du polymère branché [BIK 99]. On sait que la présence d'allongeurs de chaînes aux fonctions époxydes améliore la stabilité, mais les branchements de chaînes ont un effet contraire sur la stabilité.

- Enfin, pour les cas extrêmes, c'est à dire des quantités en allongeur de chaîne, une température et un temps de séjour importants, les branchements des chaînes peuvent former un gel insoluble dans les solvants habituels du PET. La formation de ce gel peut détériorer les procédés par un phénomène de prise en masse.

Malgré la présence de branchements de chaînes, les allongeurs possédant des fonctions époxydes sont très efficaces. Guo [GUO 99] propose d'utiliser, pour le PBT, du tétrahydrophthalate diglycidyl qui est commercialisé et qui donne d'excellents résultats avec un temps de séjour en extrudeuse de 2,5 min. Les propriétés thermiques et mécaniques de la résine sont nettement améliorées (résistance au choc doublée).

Plus récemment, Dhavalikar [**DHA 03**] a testé quatre composés époxydes commercialisés par Aldrich comme allongeurs de chaînes pour le PET.

4.1.2 Utilisation d'isocyanates

Les composés possédant des fonctions isocyanates et qui sont utilisés comme allongeur de chaînes pour les polyesters, possèdent le même inconvénient que les composés époxydes, c'est à dire qu'ils forment des branchements de chaînes lors de la réaction d'allongement.

Initialement, l'isocyanate le plus utilisé en temps qu'allongeur de chaînes du PET était le 4,4'méthylène bis(phényle isocyanate) (MDI) [XAN 91], la viscosité intrinsèque du PET peut alors passer de 0,68 dl/g à 1,1 dl/g, avec seulement 1,5 % de MDI.

Depuis les années 1985, les chercheurs développent l'utilisation de composés aux fonctions isocyanates bloquées. Kriek (1985) et Akkapeddi (1988) utilisent alors des composés aux fonctions isocyanates bloquées à l'aide de caprolactame. La technologie développée au Centre d'études sur le Recyclage des Matières Plastiques (CEREMAP) fait partie de ces composés puisqu'ils possèdent des fonctions isocyanates bloquées avec des fonctions amines. Le mécanisme réactionnel est alors basé sur le déblocage des fonctions isocyanates suivi de la réaction chimique entre les groupements terminaux hydroxyles et carboxyles du PET [LOP 04]. Il est important de noter que dans le cas de la technologie

CEREMAP, l'allongeur réagit préférentiellement avec les groupes hydroxyles du PET, ce qui nuit à la stabilité hydrolytique. Les expériences menées, sur le PET recyclé, lors des études du comportement au feu, prouvent cependant que son utilisation améliore significativement leur comportement au feu.

4.1.3 Utilisation d'anhydrides

L'utilisation d'allongeurs de chaînes possédant des fonctions anhydrides provoque, au même titre que ceux possédant des fonctions isocyanates et époxydes, des branchements sur les macromolécules du PET. Incarnato [INC 00] utilise cette propriété pour passer d'une viscosité extrêmement faible (0,48 dl/g) à une viscosité de 0,77 dl/g grâce au PMDA (dianhydride pyromellitique commercialisé par Aldrich) qui possède quatre groupes réactifs. L'augmentation de la masse molaire est alors très forte et très rapide par création d'un réseau tridimensionnel. La réaction entre PMDA est les fins de chaînes est présentée **Figure A.11**.



Figure A.11 : Réaction entre les fins de chaînes PET et un composé anhydrique

4.1.4 Utilisation d'oxazoline

Les composés possédant des fonctions oxazolines ont l'avantage, par rapport aux autres types d'agents, de ne pas engendrer de réaction de branchement. Le PET obtenu est donc un polymère linéaire de masse molaire et de viscosité élevées qui ne crée ni réseau, ni gel.

Inata et Matsumura sont à l'origine de plusieurs articles consacrés aux allongeurs de chaînes de type oxazoline [INA 85], [INA 86], [INA 87]. Leurs premiers travaux ont montré que les composés 2,2'-bis(2-oxazoline) (BOZ), 2,2' bis(5,6-dihydro-4H-1,3-oxazoline) et le N,N'-hexaméthylène bis(carbamoyl-2-oxazoline) sont les composés de type oxazoline les plus efficaces en tant qu'allongeurs de chaînes du PET parmi la dizaine testée. La présence de 0,5 % (mol) de BOZ permet de passer, dans des conditions adéquates, d'une viscosité de 0,66 dl/g à une viscosité de 1,0 dl/g et d'une concentration en fins de chaînes acides de 46 eq/10⁶g à une concentration de 5 eq/10⁶g. Les

résultats de l'étude ont aussi prouvé que ce type d'allongeur réagit préférentiellement avec les fins de chaînes acides [INA 85].

Malgré l'efficacité de ce composé et les avantages apportés à la résine lors de l'utilisation du BOZ, celui-ci n'est pas commercialisé. Le BOZ est synthétisé par un protocole lourd qui limite son utilisation. Certains auteurs, comme Loontjens et al. [LOO 93], proposent alors d'autres oxazolines comme le 1.2-bis-(oxazolinyl-2)éthane qui est commercialisé et aussi très efficace.

Tous les résultats relatif aux allongeurs de chaînes ont été obtenus pour du PET vierge et doivent donc être relativisés dans le cadre de l'utilisation de PET recyclé. Po [PO 94] et Cardi [CAR 93] ont montré que l'utilisation de PET recyclé limite l'efficacité du BOZ. Cardi constate que l'utilisation de BOZ dans le PET recyclé peut uniquement maintenir la viscosité initiale et diminue à peine la concentration en fins de chaînes acides. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une concentration en BOZ de deux fois la proportion stœchiométrique.

4.1.4 Cas particulier du TriPhénylPhosphite (TPP)

Le TPP est reconnu pour présenter une forte réactivité avec les fonctions amine, acide carboxylique ou encore alcool [CON 04], [MIT 69]. Ainsi, sa réactivité avec les fins de chaînes PET, en phase fondue, a pu être mise en évidence par Aharoni et al. [AHA 86]. Comme le montre la **Figure A.12**, ils ont constaté que la présence d'un faible taux de TPP pendant l'extrusion du PET permet une augmentation de la viscosité de la résine.



Figure A.12 : Illustration de l'augmentation de viscosité (●), et de la diminution des fins de chaînes hydroxyles (■) et acides (▲) du PET en fonction du taux de TPP (285°C, temps de séjour 5 min)

On constate de plus, **Figure A.12**, que la réaction d'allongement de chaînes consomme à la fois les fins de chaînes alcools et acides. Les recherches de Jacques et al. [JAC 96, a] ont permis de

proposer un mécanisme réactionnel du TPP avec les fins de chaînes du PET, en deux étapes. Une première réaction entre le TPP et les fins de chaînes alcools (**Figure A.13**) et une réaction entre le TPP et les fins de chaînes acides du PET (**Figure A.14**).

$$\sim CH_2 - CH_2 - OH + O - \overline{P} - OR_1$$

$$\sim CH_2 - CH_2 - O - \overline{P} - OR_1$$

$$\sim CH_2 - CH_2 - O - \overline{P} - OR_1 + O - OH$$

Figure A.13 : Mécanisme réactionnel entre le TPP et les fins de chaînes alcool

Figure A.14 : Mécanisme réactionnel entre le TPP et les fins de chaînes acide

On constate que le TPP fait partie des allongeurs de chaînes qui libèrent des sous produits indésirables, tels que du phénol. Il forme de plus du DiPhénylPhosphite (DPP). Ce DPP est à son tour susceptible de réagir avec les fins de chaînes du PET mais son efficacité en tant qu'allongeur de chaînes et beaucoup moins important que le TPP [JAC 96, a].

Xanthos et al. [XAN 02] et Delimoy et al. [DEL 98] proposent un bilan complet des réactions entre le TPP et le PET (**Figure A.15**) qui mettent en évidence l'allongement des chaînes du PET. Malgré cette équation bilan proposée, Jacques et al. confirment la présence résiduelle d'atomes de phosphore dans les chaînes macromoléculaires du PET (autour de 800 ppm pour une introduction de 2 % massique de TPP dans la matrice PET).



Figure A.15 : Bilan complet entre le PET et le TPP [DEL 98]

Jacques et al. ont plus particulièrement étudié l'influence du TPP dans un mélange de polyesters : PET/PBT (75/25 wt). Les résultats obtenus sont sensiblement les mêmes puisqu'ils ont remarqué que la présence de TPP permet d'augmenter la viscosité globale du mélange, cette augmentation de viscosité étant mise en évidence grâce au suivi du couple du malaxeur. La mise en

relation de l'augmentation du couple avec les masses molaires en poids correspondantes a permis de conclure qu'il existait une proportionnalité entre ces deux paramètres suivant une loi logarithmique :

 $\log(\eta) = \alpha \log(M_w) + k$ avec $\alpha = 3,4$ pour leur mélange Équation A.1

Les résultats ont également permis de mettre en évidence une évaporation non négligeable du TPP pendant la mise en œuvre. Le taux de TPP à introduire devra donc être légèrement supérieur au taux stœchiométrique théorique.

Enfin, Jacques et al. ont montré que la présence du phénol dans la résine finale engendrait des dégradations à long terme à haute température. Ainsi, la viscosité augmente fortement au début de la mise en œuvre grâce à la réaction d'allongement de chaînes, stagne, puis chute à cause des dégradations thermique et hydrolytique (dues au phénol).

4.2 La mise en œuvre des allongeurs de chaînes

Quelque soit le type d'allongeur de chaînes choisi, il est indispensable d'optimiser le procédé en vue de favoriser la réaction d'extension des chaînes et de minimiser les réactions de dégradation et de branchement. L'optimisation du procédé se fait très souvent par une méthode simple qui consiste à suivre l'évolution du couple de la vis de mélangeage en fonction du paramètre à optimiser. En effet, le couple du mélangeur (C) et la viscosité de la résine (η) sont liés par la relation :

$$\eta = K \frac{C}{v}$$
 où v est la vitesse de rotation des pales et K une constante Équation A.2

Des suivis de la viscosité intrinsèque ou de la concentration en fin de chaînes sont aussi possibles mais plus fastidieux.

L'optimisation peut se faire sur plusieurs paramètres :

4.2.1. La quantité d'allongeur

Le taux théorique d'allongeur de chaînes à ajouter, correspondant aux proportions stœchiométriques, peut être calculé par la relation suivante [BIK 99] :

$$W(\%) = \frac{Mw \times C_{COOH}}{2*10^4} \quad \text{Équation A.3}$$

 M_w est la masse molaire de l'allongeur, C_{COOH} est la concentration initiale des fins de chaînes acides (en eq/10⁶g). Cette équation est obtenue en considérant qu'une mole d'allongeur réagit avec 2 moles de polyester et en supposant que l'allongeur va réagir uniquement avec les fins de chaînes acides. Lorsque l'allongeur de chaîne réagit à la fois avec les fins de chaînes acides et les fins de chaînes alcool l'**Equation A.3** devient l'**Equation A.**4.

$$W(\%) = \frac{M_W \times (C_{COOH} + C_{OH})}{10^4} \quad \text{Équation A.4}$$

 C_{OH} est la concentration initiale des fins de chaînes alcools (en eq/10⁶g). Pour les allongeurs de chaînes non réticulant, l'optimisation de la quantité d'allongeur de chaînes à introduire se fait en général par un suivi de la viscosité intrinsèque du PET ou du couple de la vis en fonction de la quantité d'allongeur ajoutée, tous les autres paramètres étant fixés. Le taux d'allongeur optimisé est celui pour lequel on obtient la plus grande viscosité ou le plus grand couple.

Les résultats obtenus par les différents auteurs sont relativement uniformes. On constate en effet que le taux optimum d'allongeur de chaînes pour un PET vierge est de 1,5 fois la proportion stœchiométrique [BIK 99], [JAC 96, a]. L'écart par rapport à la proportion stœchiométrique s'explique par la formation de fins de chaînes pendant la mise en œuvre et/ou par la brièveté du temps de séjour, par exemple en extrusion. Comme on l'a vu dans le cas du TPP, des phénomènes d'évaporation sont aussi à prendre en compte. Pour le PET recyclé, le taux optimum se situe généralement autour de 2 fois la proportion stœchiométrique [CAR 93]. En effet, la dégradation lors de la mise en œuvre est plus importante pour un PET recyclé (présence d'impuretés). En dépit du coût additionnel, il est opportun d'introduire l'allongeur en excès car celui-ci limitera les dégradations de la résine pour de futures mises en forme à l'état fondu. Cependant le seuil critique de la formation de gel pour les composés créant des branchements de chaînes ne doit pas être dépassé.

4.2.2 Le temps de séjour

Le temps de séjour nécessaire pour obtenir une augmentation significative de la viscosité dépend fortement de l'efficacité de l'allongeur. Le temps de séjour dans le procédé doit être optimisé afin d'éviter au maximum les réactions de dégradation. Pour que la mise en œuvre puisse se faire en extrudeuse, on considère que l'allongeur est efficace lorsque la réaction a lieu avec un temps de séjour inférieur à 5 minutes. La **Figure A.16** montre un exemple d'optimisation du temps de séjour, UT représente la résine PET vierge, T50 la résine avec 0,5 % wt d'allongeur (PMDA) et T100 la résine avec 1,0 % wt d'allongeur. Ici le temps de séjour optimal est de 200 secondes pour T50 et de 300 secondes pour T100.



Figure A.16 : Couple en fonction du temps dans le malaxeur. Détermination du temps de séjour optimal [INC 00]

4.2.3 La température

L'optimisation de la température répond à des contraintes identiques. L'allure des courbes obtenues est semblable à celles présentées précédemment. L'optimisation se fait ici entre la réaction d'allongement et les réactions de dégradation thermique.

Pour la réaction d'allongement de PET, la température optimale varie entre 260 et 290°C.

4.2.4 La vitesse de la vis ou du malaxeur

L'optimisation de la vitesse de la vis résulte également d'un compromis entre efficacité et limitation de la dégradation. Les résultats obtenus pour un allongeur de chaînes avec des fonctions époxydes sont présentés **Figure A.17**.



Figure A.17 : Optimisation de la vitesse de vis [DHA 03]

Lorsque la vitesse de la vis augmente, les cinétiques des réactions augmentent. Les courbes ont la même allure que précédemment. Le compromis se fait ici entre la réaction d'allongement et les réactions de dégradation thermo-mécanique.

4.2.5 Le profil de vis d'extrusion

Chalamet et Vergnes [CHA 00], [CHA 02] ont étudié l'influence du profil de la vis lors d'une extrusion réactive entre du PA 12 et un dioxazoline. Deux profils de vis sont étudiés, l'un avec deux zones de malaxage (profil 1) et l'autre avec quatre zones de malaxage (profil 2). Le deuxième profil impose un cisaillement plus important et permet un temps de séjour plus long.

Les résultats montrent que la masse molaire finale du polymère est toujours plus basse pour le profil 2 que pour le profil 1. Ces conclusions sont probablement le résultat d'une forte dégradation dans le profil 2 due à la présence de quatre zones de malaxage [CHA 02]. Pour l'extrusion, on préférera alors un profil de vis classique à deux zones de malaxage afin de minimiser les dégradations mécaniques.

5 Conclusion

Le recyclage mécanique des bouteilles en PET est désormais largement privilégié. En effet, les techniques toujours plus efficaces de purification permettent d'obtenir des paillettes de PET provenant de bouteilles post consommées très homogènes. Malgré cela, les étapes de mise en œuvre d'un tel PET engendrent des dégradations inévitables qui font chuter la masse molaire de la résine et limitent alors ses applications. L'utilisation d'allongeurs de chaînes est préconisée afin d'apporter des solutions. Pour autant, aucune étude n'a mis en relation l'utilisation d'un allongeur de chaîne et les propriétés au feu des résines.

II. L'ignifugation des polyesters thermoplastiques

La suite de l'étude bibliographique porte sur les différentes méthodes d'ignifugation des thermoplastiques et plus particulièrement du PET. Nous exposerons dans un premier temps des généralités sur le mode d'action des retardateurs de flamme, puis nous détaillerons plus précisément les composés utilisés pour l'ignifugation du PET. Enfin, nous développerons les potentialités d'utilisation de nanocharges comme composé intervenant dans les systèmes retardateurs de flamme.

<u>1. Principe de l'ignifugation</u>

Le déroulement d'un incendie comporte plusieurs étapes (**Figure A.18**). La première est le départ de l'incendie, les flammes sont alors localisées et la température reste relativement basse. Dans un second temps, on note un embrasement généralisé (flash over) du à l'emballement des réactions de combustion et à la propagation du feu. Le flash over est généralement atteint pour des temps très courts (moins de 10 minutes) et engendre des températures de plus de 1000°C dans le lieu où se déroule l'incendie. Cette étape est donc l'étape critique au-delà de laquelle les personnes ne peuvent plus être sauvées. Les étapes suivantes sont la combustion des objets inflammables puis l'arrêt de l'incendie par manque de comburant [EFR 07].



Figure A.18 : Schématisation de l'évolution de la température lors d'un incendie

D'une manière générale, l'ignifugation des matières plastiques a pour but de limiter au maximum la propagation d'un feu par la combustion des polymères c'est-à-dire de repousser au maximum le temps d'apparition du flash over.

Le comportement au feu d'un polymère peut se caractériser par différentes propriétés. On retient essentiellement la fusibilité, l'auto-extinguibilité, l'inflammabilité, la capacité à propager l'incendie et le débit calorifique dégagé lors de la combustion. Pour limiter au maximum la propagation d'un incendie et donc retarder le flash over :

- La fusibilité, qui est la capacité du polymère à goutter lors de son inflammation doit être la plus faible possible.
- L'auto-extinguibilité, qui est la capacité du polymère à s'éteindre après une inflammation doit être la plus forte possible.
- L'inflammabilité, qui est le temps mis par le polymère pour s'enflammer dans des conditions fixées (atmosphère, source de chaleur,..) doit être maximale.
- Le débit calorifique dégagé pendant la combustion doit être minimal et homogène.

A ces différents critères viennent s'ajouter l'opacité et la toxicité des fumées qui peuvent jouer un rôle prépondérant dans la survie des victimes.

Afin d'améliorer les propriétés au feu des plastiques l'ajout d'un système retardateur de flamme dans la matrice polymère est recommandé.

2. Généralités sur les retardateurs de flamme

L'apparition et la propagation d'un incendie sont conditionnées par la présence simultanée d'une source de chaleur, d'un comburant et d'un combustible schématisés par le triangle du feu (**Figure A.19**).



Figure A.19 : Triangle du feu

Comme toutes les matières organiques, les polymères peuvent aisément servir de comburant alors que le combustible est l'oxygène de l'air. L'objectif des systèmes retardateurs de flamme est de limiter ou de supprimer l'un des trois éléments, ou d'isoler les éléments les uns des autres. Pour cela, deux modes d'action des retardateurs de flamme peuvent intervenir.

2.1 Mode d'action en phase gazeuse

Le mode d'action en phase gazeuse consiste à libérer des molécules gazeuses ou des radicaux libres lors de la combustion qui pourront soit [BRO 07] :

- diluer les gaz combustibles par des gaz inertes comme la vapeur d'eau, le dioxyde carbone ou de l'ammoniac. Les retardateurs de flamme correspondants sont généralement des minéraux hydratés, des borates ou des composés azotés.
- piéger les radicaux libres intervenant dans les mécanismes de combustion. Ces radicaux, très réactifs, sont généralement les radicaux H[•] et OH[•] qui alimentent la flamme. Les retardateurs correspondant sont souvent des composés halogénés.
- réduire la diffusion de l'oxygène vers le matériau.

2.2 Mode d'action en phase condensée

Le mode d'action en phase condensée, c'est-à-dire en phase solide, se traduit soit :

- par une réaction endothermique qui refroidit temporairement le matériau, ce qui limite la formation de volatiles combustibles. Ces retardateurs sont les hydroxydes métalliques, les hydroxycarbonates ou la mélamine.
- par la limitation de la mobilité des chaînes polymères qui minimise la formation de volatiles grâce, par exemple, par à une augmentation de viscosité. Ces retardateurs sont souvent des charges minérales comme les talcs ou les argiles.
- par la formation d'une barrière protectrice limitant les échanges thermiques et de matières entre la surface du polymère et l'atmosphère. Cette barrière peut être une couche carbonisée (ou charbonnée), intumescente, céramisée ou vitrifiée. Une couche charbonnée peut être formée grâce à une déshydratation du polymère (ou d'un additif). Celle-ci résulte de la formation de structures polycycliques.

Plusieurs catégories de retardateurs de flamme existent et correspondent à différents types d'éléments chimiques : halogènes, azote, phosphore, bore et métaux sous forme d'hydroxydes. Le **Tableau A.4** décrit les principaux retardateurs de flamme ainsi que leurs applications [BRO 07].

Retardateur	Commentaires	
Alumine trihydratée	Le plus utilisé car économique. Agit par déshydratation	
	endothermique et absorbeur de chaleur. La température maximale	
	de mise en œuvre est 200°C	
Hydroxyde de magnésium	Utilisé à la place du trihydrate d'aluminium pour de hautes	
	températures (300°C). Utilisé pour du PA, PP,	
Composés phosphorés	Réduit les fumés. Souvent utilisé en remplacement des halogénés.	
	Agit en phase condensée.	
Trioxyde d'antimoine	Utilisé uniquement en association avec les retardateurs halogénés.	
	Utilisé dans le PVC	
Composé chloré	Agit par extinction de flamme. Non favorable pour	
_	l'environnement. Tend à disparaître	
Composé bromé	Plus efficace que celui à base de chlore. Produit moins volatil. Le	
_	plus utilisé est certainement l'oxyde de décabromo diphényle	
Cyanurate de mélamine	Stable jusqu'à 320°C. Très bonnes propriétés mécaniques	
Borate de zinc	Stable jusqu'à 290°C. Améliore la formation de char. Utilisé pour	
	le PVC.	

Tableau A.4 : Les principaux retardateurs de flamme

Le choix du retardateur de flamme pour un polymère donné est fixé par la structure chimique du polymère qui conditionne l'efficacité du composé, par la composition et par les applications du polymère ignifugé. Des spécificités environnementales sont également à prendre en considération.

2.3 Test de caractérisation du comportement au feu des polymère

Afin d'évaluer les propriétés ignifuges des matériaux, plusieurs tests peuvent être utilisés. La description détaillée de ces tests sera réalisée dans le chapitre B de ce rapport. Dans ce paragraphe, on s'attachera uniquement à décrire succinctement les différents tests :

- La mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI) est un test simple et répandu. La valeur du LOI représente la concentration minimale d'oxygène d'un mélange azote/oxygène qui permet d'entretenir la combustion du matériau. Plus l'indice de LOI est élevé plus le comportement au feu du polymère est intéressant.
- Le test au cône calorimètre permet de déterminer la vitesse de libération de chaleur (HRR) par unité de surface au cours de la combustion du matériau. Le maximum de HRR (pic de HRR) est considéré comme un paramètre représentatif de l'intensité maximale d'un incendie causé par le matériau étudié.
- Le test UL94 (vertical) permet de classer les matériaux suivant leur auto-extinguibilité et leur fusibilité. Ainsi un classement V-2 représente un matériau auto-extinguible mais fusible, un classement V-1 représente un matériau auto-extinguible et non fusible, et un classement V-0 représente un matériau au caractère auto-extinguible plus marqué et non fusible.
Etudions à présent plus précisément les systèmes retardateurs de flamme existant pour l'ignifugation du PET.

3. Retardateurs de flamme pour le PET

Dans cette partie nous nous attacherons à présenter les différents retardateurs de flamme utilisés pour le PET. Afin de compléter cette recherche les retardateurs de flamme utilisés pour le PBT seront également indiqués.

Généralement, les retardateurs de flamme utilisés pour le PET sont des composés halogénés ou phosphorés. En effet, leur efficacité et leur faible coût leur confèrent un avantage certain. Cependant, depuis quelques années, certains composés halogénés ont été interdits du fait de leur toxicité, c'est le cas, par exemple du penta BromoDiphénylEther (pentaBDE) ou de l'octaBDE (directive 2003/11/EC). La tendance actuelle est donc de limiter l'utilisation de composés halogénés au profit des composés phosphorés.

Pour cette raison, l'étude bibliographique des retardateurs de flamme halogénés pour le PET ne sera pas effectuée mais on s'attachera, au contraire, à détailler les différents composés de remplacement.

Il existe principalement, comme composés de substitution pour l'ignifugation du PET, des composés à base de bore tels que ZnO.B₂O₃.2H₂O ou ZnO.2B₂O3.4H₂O, des systèmes intumescents tels que le mélange triphénylphosphine/silicagel/K₂CO₃ [BRO 07], mais surtout les composés à base de phosphore. Les composés à base de phosphore retiendront plus particulièrement notre attention car ils sont de loin les plus utilisés. Parallèlement, une nouvelle voix d'ignifugation du PET, et plus généralement des polymères, mettant en jeu des nanocharges est en pleine expansion. Cette nouvelle stratégie sera également développée dans la suite de l'exposé.

3.1 Les composés phosphorés

Les agents phosphorés agissent principalement dans la phase condensée mais peuvent aussi avoir une action en phase gazeuse. Ils sont particulièrement efficaces dans les matériaux contenant un taux élevé d'oxygène comme les polyesters.

L'action en phase gazeuse se fait par inhibition partielle des mécanismes de combustion en piégeant les radicaux H[•] suivant les réactions :

$$PO' + H' = HPO$$
 Équation A.5
 $HPO + H' = PO'$

L'action en phase condensée se fait par décomposition thermique du dérivé phosphoré en acide phosphorique qui :

• se condense pour donner des composés pyrophosphates avec libération d'eau :

$2 R_1 - P(O)(R) - OH = R_1 - P(O)(R) - O - P(O)(R) - R_1 + H_2O$ Équation A.6

Cette eau agit bien entendu en phase gazeuse en diluant les gaz inflammables.

• catalyse la déshydration des alcools qui produit des carbocations conduisant alors à des insaturations :

$$R - CH_2 - CH_2 - OH + H^{+} \longrightarrow R - CH_2 - CH_2^{+} + H_2O$$

$$R - CH_2 - CH_2^{+} \longrightarrow R - CH = CH_2 + H^{+}$$
Équation A.7

Le proton qui intervient dans la réaction de création du carbocation vient de l'acide phosphorique créé par décomposition thermique du composé phosphoré dans la matrice. Ces insaturations favorisent ensuite la formation d'une couche charbonnée [BRO 07].

Les additifs à base de phosphore sont extrêmement nombreux car celui-ci peut prendre plusieurs degrés d'oxydation. Nous citerons notamment : les oxyde de phosphine, les phosphinates, les phosphonates, les phosphotes, les phosphoniums, les phosphites ainsi que le phosphore rouge dont le degré d'oxydation est égal à 0.



Figure 20 : Formules des différents composés phosphorés

Des formulations ignifugées à matrice PET faisant intervenir des composés phosphorés sont détaillées dans les paragraphes suivants.

3.1.1 Phosphine et oxyde de phosphine

La majorité de ces retardateurs de flamme sont utilisés comme réactifs avec le PET. L'indice limite d'oxygène ou les classements V-0 dépendent de la concentration du phosphore dans les différentes compositions. Certaines formulations à matrice PET ou PBT mettant en jeu des phosphines sont indiquées dans le **Tableau A.5**.

Résines	Retardateur	Quantité/particularité	Efficacité
PET	Oxyde de triphenylphosphine	5% mol	LOI = 25
PET	Oxyde (bis-4-carboxyphenyl)phenyl-phosphine	Réagit avec le PET	LOI = 32
PBT+FV	Triphenylphosphine+mélamine phosphate	20% wt+15% wt	V-0
PBT	1,4 diisobutyl-2,3,4,5,6-tetrahydroxy-1,4-	10-15% wt	V-2/V-0
	diphosphacyclohexane 1,4-dioxyde		
PET	Oxyde de phosphine réactif	Réagit avec le PET	LOI = 29-34

Tableau A.5 : Formulations de PET ignifugé ; utilisation de phosphines [LEV 05]

3.1.2 Phosphonates et polyphosphonates

Les principaux retardateurs de flamme phosphonés ou polyphosphonés sont décrits dans une publication [ZER 02] et cinq brevets [HES 94], [SAN 97], [TOR 00, b], [DAV 97], [MOE 78]. Ces retardateurs sont employés comme additifs dans différentes compositions de polymères notamment le PET, PBT, PA,... Les résultats des tests UL-94 montrent que les compositions de polymères étudiées sont généralement de classe V-0 ou V-1. Ceci dépend de la nature et du pourcentage de retardateurs de flamme incorporés, des polymères concernés et des différents additifs présents (agents renforçants,...). Des formulations de PET (ou PBT) contenant des composés phosphonés ou polyphosphonées sont présentées dans le **Tableau A.6**.

Résines	Retardateur	Quantité/particularité	Efficacité
PBT+25%FV [LEV 05]	Phosphonate cyclique + talc ou Mg(OH) ₂	10% wt+10% wt	V-0
PBT [BAL 03]	Polysulfonyldiphenylène phénylphosphonate (PSPPP)	5% wt	LOI=30,3
PBT [BAL 03]	PSPP+oxyde polyphenylène	30% wt	LOI 25,2
PET [BAN 04]	Polysulfonyldiphenylène thiophenylphosphonate	2,5% wt	V-0
PBT+30%FV [LEV 05]	Phosphonate cyclique + cyanurate de mélamine ou melam	10% wt+12% wt ou 8% wt	V-0
PBT [LEV 05]	Spirophosphonate+ melamine porophosphate	15% wt+15% wt	LOI = 28-35
PBT [LEV 05]	Sulfonate+phosphonate cyclique+polyphosphate d'ammonium	0,5% wt+15% xt+15% wt	V-0
PET+FV [LEV 05]	Polyphosphonate avec ponts biphényle	12,5%wt	V-0

Tableau A.6 : Formulations de PET ignifugé ; utilisation de phosphonates

3.1.3 Organophosphorés azotés

Les retardateurs de flamme organiques phosphorés contenant des groupements amines ont également fait l'objet de plusieurs études [KIM 01], [DAY 82], [END 02], [BRA 80], [LEV 99], [SUE 77]. Les composés azotés, comme la mélamine, ne sont généralement pas utilisés seuls dans les polyesters. Leur association avec des molécules phosphorées leur procure une efficacité plus importante. Ainsi, pour des taux de charge de l'ordre de 20 % (wt), cette association de molécules permet au PET (ou au PBT) d'obtenir un classement V-0 au test UL94 et ceci généralement en présence de différents agents renforçants (fibres, charges,...) (**Tableau A.7**). Parmi les composés organophosphorés et azotés les plus courantes, nous citerons le phosphate de mélamine, le polyphosphate de mélamine et le pyrophosphate de mélamine.

Le phosphate de mélamine est un précurseur du polyphosphate de mélamine [COS 90]. Ces retardateur de flamme agissent à la fois dans la phase gazeuse grâce à libération d'eau (condensation du pyrophosphate en polyphosphate) mais surtout en phase condensée grâce à la condensation de la mélamine avec des structures polyphosphoriques.

Résines	Retardateur	Quantité/particularité	Efficacité
PBT+FV	Mélamine phosphate ou pyrophosphate	>30% wt	V-0
PET/PC+FV	Mélamine pyrophosphate	28% wt	V-0
PBT+FV	Mélamine pyrophosphate+ acide silicotungstique	20% wt + 1-2% wt	V-0
PET+FV	Mélamine polyphosphate	25% wt	V-0
Polyesters +FV	Mélamine polyphosphate+sels d'Al d'acide alkyphosphinique	10% wt+10% wt	V-0
PBT+FV	Triphenylphosphine sulfide+mélamine cyanurate	20% wt+15% wt	V-0
PBT+FV	Melem+cyclique aliphatique phosphonate	15% wt+10% wt	V-0
PBT+30%FV	Sel de Zn d'acide dimethylphosphinique + melam	8% wt+8% wt	V-0
PBT+30%FV	Acide diphosphinique + mélamine	11-15% wt+3-6% wt	V-0
PBT	Mélamine+ cyclique aliphatique phosphonate	12% wt+8% wt	V-0

 Tableau A.7 : Formulations de PET ignifugé ; utilisation de composés organophosphorés azotés

 [LEV 05]

3.1.4 Phosphates

De même, l'utilisation de composés phosphatés seuls ne permet pas, en général, d'obtenir un classement V0 au test UL94. Ainsi, ces composés sont souvent associés à du cyanurate de mélamine comme le montre le **Tableau A.8**. A haute température, le cyanurate de mélamine se dissocie en acide cyanurique et en mélamine. Ce composé intervient à la fois dans la phase gazeuse en diluant les gaz de combustion, grâce à la mélamine et à l'acide, par des gaz inertes (NH₃ et CO₂) mais aussi dans la phase condensée, grâce à la mélamine, par une libération d'eau.

Résines	Noms	Quantité/particularité	Efficacité
PET [LEV 05]	Bisphenol A	10% wt	+ extinguible
PET [YOS 86]	Trisbisphénylphosphate	15% wt	LOI = 31,5
PBT+FV	Resorcinol bis(diphénylphosphate) ou	20% wt+15% wt	V-0
	triphenylphosphate+cyanurate de mélamine		
PBT/PC (1/1)	Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)+ cyanurate de mélamine	15% wt+10% wt	V-0
+FV[LEV 05]			
PBT[LEV 05]	Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)+cyanurate de	10% wt+10% wt+0,5% wt	V-0
	mélamine+PTFE dispersé dans du SAN	Le PTFE sert d'anti-goutte	
PBT/PET ou	Resorcinol bis(diphenylphosphate)+ cyanurate de	10% wt+ $10%$ wt+ $5%$ wt	V-0
PBT+FV[LEV 05]	mélamine+calcium hypophosphite		
PBT[LEV 05]	Resorcinol bis(diphenylphosphate)+ cyanurate de mélamine	7.5% wt+12.5% wt	V-0
PBT[LEV 05]	Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)+polycarbonate	15% wt+15% wt	V-0
PBT+FV[LEV 05]	Bisphenol A bis(diphenyl phosphate) + triphenylphosphate +	10% wt+5% wt+10% wt	V-0
	novolac		

Tableau A.8 : Formulations de PET ignifugé ; utilisation de phosphates

3.1.5 Le phosphore rouge

Les principaux polymères formulés avec le phosphore rouge sont principalement les polyamides, la cellulose et à un degré moindre les polyuréthannes et les polyesters saturés. Le phosphore rouge est élaboré à partir du phosphore blanc. Le phosphore rouge est obtenu par chauffage en autoclave (400°C) sous atmosphère non oxydante. Il est peu toxique et relativement inerte jusqu'à 400°C.

La structure exacte du phosphore rouge n'est pas complètement élucidée, cependant un assemblage de 5 ou 6 anneaux de phosphore est le plus souvent proposé. Depuis son utilisation comme retardateur de flamme (brevet déposé par Bayer en 1963), d'importants efforts ont été réalisés afin de maîtriser la structure et les caractéristiques du phosphore rouge, notamment sa morphologie et la présence d'impuretés. L'encapsulation du phosphore rouge par un polymère compatible avec le polymère à ignifuger est la solution communément employée par la plupart des fournisseurs de phosphore rouge pour la plasturgie ; Italmatch, Clariant,... Le taux d'incorporation final de phosphore dans le polymère est généralement limité à quelques pour cents (3 % à 5 %). Au delà, l'efficacité décroît car le phosphore rouge semble contribuer par son oxydation à l'exothermicité du processus global de combustion. Le phosphore rouge agit en phase condensée en créant une couche charbonnée protectrice.

Différents agents de synergie, susceptibles de stabiliser la couche charbonnée dans différents polymères ont été proposés, oxyde de fer, alumine, borate de zinc, magnésie, bentonite, cyanurate de mélamine, TiO₂. Quelques formulations ignifugées à matrice PET faisant intervenir le phosphore rouge sont données dans le **Tableau A.9**.

L'étude de l'influence du phosphore rouge sur la dégradation thermique du PET montre que celui-ci réduit la vitesse de pyrolyse et augmente la quantité du résidu charbonné [LAO 03, a].

Résines	Noms	Quantité/particularité	Efficacité
PET [GRA 76]	Phosphore rouge	4%wt	LOI = 27,5
PETr+FV [LAO 03, b]	Phosphore rouge + Al_2O_3	3% wt+2% wt	LOI=35
PBT[LEV 05]	Phosphore rouge dispersé dans une matrice	7% wt+0,6% wt	V-0
	élastomère+potassium iodide+surfactant		
PBT+FV[LEV 05]	Phosphore rouge + novolac	10% wt+10% wt	V-0
PBT+FV[LEV 05]	Borate de zinc ou oxyde de zinc+phosphore rouge	10% wt+3% wt	LOI=31,5
PBT+FV[LEV 05]	Phosphore rouge+mélamine cyanurate+hydrotalcite	8% wt+10% wt+0,1% wt	V-0

Tableau A.9 : Formulations de PET ignifugé ; utilisation de phosphore rouge

On constate que de très nombreux systèmes ignifugeants existent pour les matrices PET ou PBT. Le point commun à toutes ces formulations est le taux important de retardateur de flamme nécessaire aux bonnes performances du composite vis-à-vis de la flamme et ce malgré l'action combinée de plusieurs molécules qui agissent bien souvent en synergie.

Il en résulte deux conséquences. La première est économique et la seconde est la dégradation, quasi systématique, des propriétés mécaniques du matériau [SCH 99]. En effet, les systèmes retardateurs de flamme peuvent détériorer le module et la résistance au choc mais surtout l'allongement à la rupture du matériau.

Le développement de nouveaux systèmes ignifugeants a pour but de remédier à ces inconvénients. La présentation de ces nouveaux systèmes est effectuée dans le paragraphe suivant.

3.2 Nouveaux systèmes ignifugeants : les nanocharges

L'utilisation de nanocharges comme constituants de systèmes retardateurs de flamme est de plus en plus étudiée. Les charges nanométriques possède l'avantage de conférer une efficacité importante à des taux de charge très faibles et permet également une amélioration des propriétés mécaniques.

3.2.1 Les MontMorilloniTes (MMT)

Récemment, de très nombreuses études [WIL 05], [WIL 06], [GIL 99, a] ont été menées sur l'utilisation de MMT organo-modifiées comme constituants de systèmes retardateurs de flamme. Ce paragraphe a pour vocation d'étudier la structure générale des MMT, les traitements chimiques de modification, la mise en œuvre des composites ainsi que les mécanismes d'ignifugation en présence de MMT et leur efficacité.

a) <u>Présentation générale</u>

La MMT est un phyllosilicate qui fait partie de la famille des smectites (**Figure A.21**). Les feuillets de la MMT sont constitués d'atomes qui forment des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) suivant l'empilement T:O:T (ou 2:1), comme présenté sur la **Figure A.22**.



Figure A.21 : Classification des différents silicates [REI 98]

La formule moléculaire de la MMT s'écrit généralement : $(M^{+}_{x} \cdot nH_{2}O)(Al_{2-y}Mg_{x})Si_{4}O_{10}(OH)_{2}$, où $M^{+} = Na^{+}$, K^{+} , Mg^{2+} , or Ca^{2+} [BRI 80] avec idéalement x = 0,33. Les cations M^{+} sont appelés cations compensateurs et sont présents pour assurer la neutralité des charges, un déséquilibre étant créé par des substitutions isomorphes de la couche d'oxyde de magnésium (couche octaédrique).



Figure A.22 : Schématisation des couches d'une MMT [RAY 03]

L'épaisseur de la couche octaédrique est de l'ordre de 1 nm alors que l'équidistance basale, qui est la somme de l'épaisseur du feuillet et de la distance interfoliaire, et qui abrite les cations compensateurs et les molécules d'eau, varie entre 1,2 et 1,4 nm en fonction de l'hydratation de l'argile. La dimension latérale des feuillets varie entre 400 et 700 nm.

b) Modification chimique

La MMT possède des ions interfoliaires minéraux essentiellement de type Na⁺ et Ca⁺. A l'état naturel, la MMT est donc hydrophile ce qui lui permet entre autre d'absorber des molécules d'eau, augmentant ainsi la distance interfoliaire qui fait passer l'équidistance basale de 1,2 à 1,4 nm. C'est le phénomène de gonflement. Ce caractère hydrophile ne lui permet donc pas a priori, d'être utilisée comme charge dans une matrice polymère, qui est par nature organique.

Cependant, une équipe de recherche de Toyota [OKA 87] a mis au point un protocole de modification de la MMT basé sur une réaction d'échange grâce à la capacité intrinsèque de l'argile à échanger des ions en solution. Cette propriété est caractérisée par la Capacité d'Echange Cationique (CEC) qui quantifie l'échange maximal de cations de la MMT. Classiquement la CEC d'une MMT se situe autour de 100 méq/g. Ainsi, il est possible d'échanger les cations minéraux contre des cations organiques permettant alors de rendre la MMT organophile. Les cations organiques proviennent généralement de sels omniums comme :

- Les sels d'ammonium ;
- Les sels de phosphonium ;
- Les sels d'imidazolinium.

L'organisation des chaînes organiques dans l'espace interfoliaire reste très complexe à déterminer, on constate cependant qu'elle engendre une augmentation de la distance interfoliaire plus ou moins importante. Hackett [HAC 98] propose un mécanisme qui explique cette augmentation en fonction de la longueur des chaînes organiques et donc de leur organisation dans l'espace interfoliaire. Selon eux, pour une CEC et une distance interfoliaire fixées, lorsque la longueur des chaînes organiques augmente, les ions adoptent une organisation de plus en plus dense jusqu'à atteindre un maximum au- delà duquel la pression devient supérieure à la force de cohésion des feuillets et permet ainsi l'expansion. Une fois la première expansion effectuée, les ions adoptent une organisation comportant une couche supplémentaire.

La température joue aussi un rôle important sur l'organisation des ions. En effet, Vaia et al. [VAI 94] ont montré que l'augmentation de la température favorise une organisation chaotique des ions, ce qui engendre une augmentation de l'espace interfoliaire plus importante.

Le protocole de modification est relativement simple, il consiste à disperser la MMT dans un solvant (exemple : eau, alcool ou un mélange des deux) puis à ajouter le sel soluble dans la solution. La réaction d'échange peut alors s'effectuer. Slabaugh et al. [SLA 68] ont montré que la nature du solvant influençait le gonflement de la MMT et donc l'efficacité de la modification, et que celui-ci était maximal dans un mélange de solvants polaire et apolaire. Ce phénomène s'explique par le changement de propriétés de la MMT en fonction de l'avancement de la réaction. Ainsi, les sites non modifiés hydrophiles sont recouverts par le solvant polaire, cette étape densifie le taux de modification

alors que le solvant apolaire permet la solvatation des ions organiques et donc un gonflement de la MMT.

La MMT modifiée est ensuite filtrée, lavée et séchée. La filtration est généralement effectuée sous vide (sous Buchner). La difficulté principale est de garder une agitation dans le filtrat afin d'éviter l'obstruction des pores par l'argile. En général, cette agitation se fait manuellement. Le séchage se fait sous vide à une température supérieure à 100°C pendant plus de 12 heures. L'inconvénient majeur de ce procédé est l'agglomération de l'argile pendant le séchage. Nous verrons dans la partie expérimentale que d'autres procédés peuvent être utilisés.

Gilman [GIL 00] a étudié plus précisément le protocole d'échange afin d'optimiser la réaction. Pour favoriser la dispersion de la MMT dans le solvant, il préconise de disperser au maximum 15 % de MMT dans la solution (en masse) et de l'agiter pendant 24 heures avec un agitateur mécanique à 300 tr/min minimum. En effet, le mécanisme de dispersion de la MMT dans une solution aqueuse peut se décomposer en trois étapes distinctes :

- la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire ;
- la dissociation des feuillets et l'obtention de feuillets unitaires ;
- la formation d'un gel.

Le mode d'association exact des feuillets formant le gel est encore peu connu, il apparaît cependant que celui-ci dépend fortement du pH et/ou de la force ionique. La formation du gel est une étape relativement longue qui nécessite un cisaillement élevé [PIG 98]. Le temps et la vitesse d'agitation pour une bonne dispersion doivent donc être importants.

Le sel organique sera dissous dans un solvant, puis les deux solutions seront ensuite rassemblées pour que la réaction d'échange ait lieu. La température de la réaction dépend essentiellement de la nature de l'ion organique. En effet, certaines réactions d'échange, par exemple en présence de sels de phosphonium, imposent de travailler à basse température [ZHU 01] (entre 0 et 5°C) alors qu'on travaille généralement à chaud (80°C) [VAI 97] [HAS 07].

c) Mise en œuvre des nanocomposites

Dans ce paragraphe, nous nous intéresserons succinctement à la mise en œuvre des nanocomposites à matrice thermoplastique. En effet, de très nombreux travaux détaillent avec précision les différentes méthodes de synthèse de nanocomposite. Des informations complémentaires pourront donc être trouvées dans la thèse de Boucard [BOU 04, a] ou dans l'article de Bourbigot et al. [BOU 03]

- La polymérisation in situ :

Cette méthode consiste à disperser l'argile organophile dans le monomère ou dans une solution contenant le monomère puis à effectuer la polymérisation (**Figure A.23**). De nombreux nanocomposites ont pu être préparés grâce à cette méthode parmi lesquels des matrices poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) [CHE 99], PC [HUA 00], PET [KE 99], [KE 05], [CHA 04] et PS [CHE 00], [ZHO 05].



Figure A.23 : Schématisation de la polymérisation in situ

- Intercalation en solution :

Cette méthode consiste à dissoudre le polymère dans un solvant et à disperser l'argile dans le même solvant. Les solutions sont ensuite rassemblées.

Cette voie de synthèse a été largement étudiée pour les matrices polyéthylène oxyde (PEO) [SHE 02], les copolymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS) [POU 05] ou encore le PE [SIB 07]. On peut cependant noter que cette voie de synthèse est très peu utilisée pour la matrice PET car il est très difficilement solubilisable.



Figure A.24 : Schématisation de l'intercalation en solution

- Intercalation en phase fondue :

L'intercalation en phase fondue consiste à faire fondre le polymère puis y disperser les feuillets d'argiles. Les procédés utilisés sont souvent le malaxeur (procédé discontinu) ou l'extrusion (procédé continu). Contrairement aux deux autres méthodes, cette voie de synthèse permet l'industrialisation des nanocomposites.



Figure A.25 : Schématisation de l'intercalation en phase fondue

La dispersion de l'argile dans la matrice est l'enjeu principal. Celle-ci dépend essentiellement des interactions physico-chimiques entre la MMT et le polymère, et des paramètres de mise en œuvre.

L'influence des paramètres de mise en œuvre sur la dispersion a été étudiée par Yang [YAN 06]. Il a montré que l'utilisation d'une extrudeuse bis vis co-rotatives était plus efficace qu'un mélangeur interne pour la dispersion des MMT dans la matrice et pour l'intercalation des chaînes dans l'espace interfoliaire. De plus, il conclut que la dispersion est dirigée par l'interaction entre la MMT et le polymère. Ainsi, lorsque l'état thermodynamique stable est atteint, ce qui est assez rapide, l'apport d'énergie mécanique est inutile. En d'autres termes, le temps de séjour dans le procédé n'a pas d'effet sur la dispersion, pour un taux de cisaillement fixe (mélangeur interne). Cet auteur montre de plus que le taux de cisaillement transféré du polymère à la charge doit être élevé, et qu'il est donc plus intéressant de travailler avec un polymère de masse molaire importante.

Dennis et al. [DEN 01] ont étudié l'influence des paramètres d'extrusion sur la mise en forme de nanocomposites à base de PA. Ils ont montré qu'il existait un temps de séjour et un taux de cisaillement optimaux pour la délamination des feuillets. Il apparaît que le profil de vis doit avoir une zone de contrainte forte au début pour permettre la dispersion initiale, puis une zone plus importante de contrainte faible ou moyenne pour permettre la pénétration du polymère dans les feuillets. Les meilleurs états de dispersion sont obtenus pour une extrudeuse bi-vis contra-rotatives non interpénétrées.

La comparaison de l'efficacité de cette méthode vis-à-vis de l'intercalation en solution a été récemment étudiée pour un système copolymère éthylène-acide acrylique(EAA)/MMT modifiée [FIL 07]. Les résultats montrent que la dispersion optimale des feuillets de MMT ainsi que le maximum d'intercalation sont obtenus par le procédé en voie fondue.

De plus, l'intercalation en solution ainsi que la polymérisation in situ ont l'inconvénient d'utiliser un solvant, ce qui impose une étape de récupération, de lavage et de mise en forme - Intercalation en phase fondue avec une étape unique :

Cette méthode est dérivée de la méthode précédente. Elle consiste à introduire séparément la MMT et le modifiant organique. La MMT utilisée est alors une MMT naturelle. La modification de la MMT s'effectue dans l'extrudeuse.



Figure A.26 : Schématisation de l'intercalation en phase fondue avec une étape unique

Ce procédé a éte mis au point pour une matrice EVA et un bromure d'alkyammonium comme organo-modifiant [ALE 01]. Ce procédé reste cependant peu développé.

d) Morphologie des composites

Suivant la méthode de préparation, la mise en œuvre et la nature des polymères et de la MMT, la morphologie des nanocomposites peut varier de trois façons [BOU 03] :



Figure A.27 : Différentes morphologies des nanocomposites

- Une structure microscopique où les empilements de feuillets de la MMT sont entourés par les chaînes de polymères et où il n'y a pas d'intercalation des chaînes dans l'espace interfoliaire.

- Une structure exfoliée (ou délaminée) où les feuillets sont dispersés de façon unitaire et où l'espace interfoliaire n'existe donc plus.

- Une structure intercalée où les chaînes de polymère ont pénétré dans l'espace interfoliaire.

La caractérisation des ces structures peut se faire par Microscopie Electronique à Transmission (MET) et par diffraction X. En effet, l'analyse par diffraction X permet de déterminer la taille de l'espace interfoliaire. Ainsi, si la taille de l'espace interfoliaire de l'argile dans le composite n'a pas augmenté, la structure est microscopique, si cette taille a augmenté, la structure est intercalée et s'il n'y a plus d'espace interfoliaire, la structure est exfoliée. L'observation des composites par MET permet quant à elle de visualiser les feuillets de MMT, la structure peut alors être déterminée. Cependant l'observation au MET ne permet pas d'avoir une vision globale de la structure et l'analyse par diffraction X donne parfois des conclusions erronées [BOU 03]. L'analyse de la viscosité à basse fréquence est alors préférée. En effet, une structure exfoliée et une dispersion homogène des MMT engendrent une forte augmentation de la viscosité de la matrice. Plus l'augmentation est importante, plus le degré d'exfoliation des feuillets sera important (pour des taux de charge en MMT raisonnable) [ROD 04].

Le paragraphe suivant se propose d'étudier les performances mécaniques, thermiques et surtout de tenue à la flamme des nanocomposites.

e) Performances des nanocomposites

On prête généralement aux nanocomposites des améliorations de module [WAN 06, a], de résistance aux solvants [HUA 01], de conductivité ionique [MEN 06], de stabilité thermique [WAN 06, a], de résistance au feu, de perméabilité [KE 05] et de cristallisation [CAL 07]. L'inconvénient majeur est une perte de la résistance au choc [WAN 06, a].

- <u>Performances mécaniques</u>

L'objectif principal des nanocomposites est d'obtenir un matériau aux propriétés mécaniques renforcées. Ainsi, les équipes de recherches de Toyota, qui ont les premières synthétisé des nanocomposites à matrice PA, avaient pour but d'améliorer les propriétés mécaniques du PA. De très nombreuses études caractérisent l'augmentation des propriétés mécaniques en fonction de la nature de la MMT, du taux de MMT, de la matrice, de la structure, de la dispersion....Nous nous contenterons ici de donner quelques exemples de propriétés mécaniques pour des nanocomposites à matrice PET.

Wang et al. [WAN 06, a] ont étudié l'influence du taux d'incorporation d'une MMT modifiée dans une matrice PET. Les résultats montrent que l'allongement à la rupture et la résistance au choc diminuent en fonction du taux d'introduction mais que la contrainte maximale et surtout le module augmentent fortement.

Kracalik et al. [KRA 07] ont utilisé du PET recyclé comme matrice pour la formulation de nanocomposites. Certaines propriétés mécaniques de ces composites sont résumées dans le **Tableau A.10**.

Formulation	Module (MPa)	Allongement à la rupture (%)
PETr	2150	377
PETr/Cloisite 30 B	2905	5,0
PETr/Cloisite 25 A	2984	30,6
PETr/Cloisite 25 AE	2762	153,8

Tableau A.10 : Propriétés mécaniques de nanocomposites à matrice PET recyclé

On constate que le module est systématiquement amélioré alors que l'allongement à la rupture diminue.

Dans les deux études, pour un taux de charge de 5 % (wt) les augmentations de la valeur du module sont proches de 40 %.

- <u>Performances thermiques</u> :

D'un point de vue général, la présence de nanocharges dans la matrice polymère améliore de manière significative la stabilité thermique des nanocomposites.

La stabilité thermique est généralement étudiée par thermogravimétrie c'est-à-dire par suivi de la perte de masse du polymère en fonction de la température. Les courbes thermogravimétriques des composites à matrice PET chargés avec différents taux de MMT sont présentées **Figure A.28** [WAN 06, a].



Figure A.28 : Courbes thermogravimétriques de nanocomposites à matrice PET. 1 = PET, 2 = PET+1% MMT, 3 = PET+3% MMT, 4 = PET+5% MMT

La présence de MMT dans la matrice PET améliore significativement la stabilité thermique du PET (environ 30-40°C).

L'amélioration de la stabilité thermique peut s'expliquer par un phénomène physique. En effet, la présence des feuillets, par effet barrière, retarde la diffusion des composés volatils.

- Performances au feu

L'influence des MMT sur les propriétés au feu des polymères a été démontrée par les chercheurs du National Institue of Standards and Technology (NIST) sur une matrice PA6 [GIL 97, a]. Les résultats, présentés **Figure A.29**, ont montré une baisse exceptionnelle, en relation avec le faible taux de charge, du taux de chaleur dégagé (HRR) par les nanocomposites pendant la combustion.



Figure A.29 : Courbes obtenues au cône calorimètre de nanocomposites à matrice PA6

Depuis cette publication, de très nombreuses recherches ont été réalisées sur l'effet des MMT en tant que charges ignifugeantes [CHI 06], [JAS 05], [BOU 04, b], [WAN 04]. Deux conclusions sont systématiquement retrouvées ; la présence de MMT diminue fortement le pic de HRR grâce à la formation d'une couche charbonnée stable mais elle diminue aussi le temps d'inflammation (TTI).

Cependant, très peu de recherches ont été effectuées sur l'utilisation de MMT dans une matrice PET. Un seul groupe de chercheurs a travaillé sur un système copolyester PET-co-DDP/MMT où le DDP est un polyester phosphoré greffé sur les chaînes de PET par condensation Wang [WAN 05], [WAN 06, b]. Les résultats ont montré une amélioration intéressante des propriétés au feu avec

notamment un LOI = 29 et un classement V-0 au test UL 94. Ces résultats ne peuvent cependant pas être extrapolés à une matrice PET et encore moins à une matrice PET recyclé.

L'influence de la structure des nanocomposites sur leurs performances au feu a fait l'objet de nombreuses études [GIL 99, a], [BOU 03], [BOU 05], [BOU 04, c]. Les résultats présentés dans ces différentes études ont montré des conclusions contradictoires. Certains auteurs ont conclu que la structure (intercalée, exfoliée,...) avait peu d'influence sur les propriétés au feu [BEL 07], [GIL 99, b], tandis que d'autres ont conclu que la structure exfoliée favorisait un comportement au feu avantageux [BOU 03], [BOU 03], [BOU 05].

f) Mécanisme d'ignifugation

Toutes les recherches ont montré une efficacité réelle de ce type de charge grâce à la formation d'une couche charbonnée très stable. Le mécanisme de formation de cette couche reste cependant incertain.

En effet, l'hypothèse initiale de mécanisme était basée sur un phénomène de migration des feuillets d'argile à la surface du polymère lors de la combustion. C'est la présence de cette argile qui forme alors la couche charbonnée protégeant ainsi le matériau [LEW 05].

Dans un second temps, l'effet catalytique de la MMT a été avancé. En effet, les travaux de Gilman [GIL 97, b] ont montré que le taux de formation de CO lors de la combustion d'un nanocomposite PA6/MMT était doublé par rapport à celui d'un PA6. Ce comportement démontre une concentration plus importante de composés oléfiniques et aromatiques dans la phase gazeuse. Il est alors raisonnable de penser que la présence de l'argile catalyse la formation de ces composés par des réactions de déshydrogénation lors de la décomposition de la phase condensée.

Camino et al. ont montré [BEL 07] que c'est l'acidité de la MMT, grâce à ces fonctions OH, qui lui confère des propriétés catalytiques pour la formation d'une structure charbonnée. Dans un milieu inerte, elle catalyse la coupure des liaisons C-C qui forme alors des volatiles mais catalyse aussi, dans une atmosphère oxydante, la coupure des liaisons C-H favorisant la formation de la couche.

Wilkie [JAN 05, a] a montré que la voie de dégradation catalysée par la MMT dépendait de la nature de la matrice et que celle-ci conditionnait les performances au feu du nanocomposite. Ainsi, la présence de MMT dans les matrices PA, PS ou EVA permet une meilleure amélioration de comportement au feu. Dans ces trois cas, la dégradation par des réactions intermoléculaires (aminolyse, acidolyse,...) est catalysée. C'est donc ce mode de dégradation qui privilégie la formation d'une couche et qui améliore le comportement au feu.

Enfin, Camino et al. [BEL 07] ont montré que l'influence de la structure était peu visible sur la baisse de HRR. En effet, d'après ces auteurs, c'est l'effet catalytique et la polarité de la molécule

modifiante qui sont à l'origine de la baisse du HRR. En effet, l'effet catalytique est plus important pour une morphologie exfoliée, mais une molécule modifiante non polaire pourra charbonner aussi bien dans toutes les structures (exfoliée, intercalée, micrométrique). Ceci amène une explication sur les résultats contradictoires de l'effet de la structure sur les performances au feu des nanocomposites.

3.2.2 Les kaolins

Comme le montre la **Figure A.21**, le kaolin est un phyllosilicate 1:1 qui fait partie de la sousfamille des kaolinites, il est constitué par un empilement de feuillets identiques. La formule générale de cette argile est $Si_2Al_2O_5(OH)_4$, les atomes Si et O forment une couche tétraédrique alors que les atomes Al, O et OH forment une couche octaédrique.

En comparaison avec la MMT, les kaolins ne possèdent pas d'ions interfoliaires. L'équidistance basale (d) se situe autour de 7Å.



Figure A.30 : Structure du kaolin

Les kaolins, sous forme de poudre, peuvent être directement utilisés comme renforts des matrices polymères pour améliorer leur rigidité [MAU 85], [CAR 01], [MAI 92].

Cependant, et ce malgré l'absence d'ions interfoliaires, des modifications chimiques peuvent être réalisées sur les feuillets de kaolin.

- Modification par physisorption :

La modification du kaolin par physisorption consiste à faire pénétrer des molécules organiques dans l'espace interfoliaire. Ces composés ne sont pas liés chimiquement mais permettent un gonflement de l'argile. Les molécules organiques pouvant être utilisées sont l'acétate de potassium, le formamide, de diméthylsulfoxyde (DMSO) et l'hydrazine [FRA 04]. Le degré d'intercalation dépend essentiellement de la taille des molécules, de la cristallinité du kaolin et bien sur de la nature de la molécule organique. L'intercalation de la molécule organique se fait essentiellement en solution aqueuse. Le kaolin est dispersé dans la solution aqueuse en présence de la molécule, la solution est agitée pendant plusieurs jours à température ambiante ou à chaud (autour de 80°C) [FRO 02], [CAB 04].

Elbolk [ELB 06] a fait pénétrer du DMSO entre les feuillets de kaolin élevant ainsi la distance basale de 7,1 Å à 11,1 Å. Ce gonflement de l'argile a permis d'obtenir une structure intercalée entre le kaolin modifié et du PS grâce à une polymérisation du styrène en présence du kaolin modifié (intercalation par polymérisation in situ).

L'intercalation d'une de ces molécules n'est, en général, que la première étape de la modification. Ainsi, le traitement par du DMSO est souvent suivi d'un traitement au méthanol [TUN 96], qui peut être suivi par un traitement avec une molécule organique de taille supérieure. Ainsi Cabedo et al. [CAB 04] ont fait pénétrer des alkylamines et des octadécylamines avec des chaînes alkyles à 18 carbones obtenant ainsi l'exfoliation des feuillets de kaolin. L'introduction d'un tel kaolin modifié dans une matrice éthylène vinyle alcool (EVOH) améliore alors les propriétés thermiques, barrière et de cristallisation.

Plus intéressant, Lomakin et al. [LOM 99] ont montré que la triphenylphosphine pouvait être intercalée par physisorption entre les feuillets de kaolin et que le comportement au feu du PA6 et du PS était alors amélioré en utilisant des taux de charges entre 7 et 10 % massiques avec un rapport modifiant/kaolin égal à 50/50. Les hypothèses explicatives de ces améliorations sont basées sur un changement de mode de décomposition de la molécule phosphorée qui agirait en phase condensée lorsqu'elle est intercalée alors qu'elle agit habituellement en phase gazeuse. L'hypothèse de physisorption n'a cependant pas été démontrée puisque la distance basale n'est pas augmentée.

- <u>Modification par greffage</u> :

La modification du kaolin par greffage peut être réalisée grâce aux fonctions silanols présentes à la surface des feuillets. Ces fonctions ont une réactivité très proche de celle des acides carboxyliques et peuvent donc réagir simplement avec des fonctions alcool, amine,



Figure A.31 : Schématisation d'un feuillet de kaolin

Le greffage peut par exemple se faire avec l'acide phénylphosphonique dans une solution eau/acétone sous reflux pendant plusieurs semaines [BRE 02].

Mareri et al. [MAR 98] ont eux mis au point un greffage du kaolin par voie sèche en pulvérisant de l'acide stéarique sur la poudre de kaolin suivi d'un greffage en solution aqueuse en présence d'ammonium quaternaire. Les résultats montrent que les composites PP/kaolin modifié présente une rigidité non détériorée et une résistance au choc améliorée.

Enfin Shehata et al. [SHE 04] ont réalisé une modification surfacique du kaolin à l'aide d'un complexe organométallique préalablement synthétisé :



Figure A.32 : Modification surfacique du kaolin à l'aide d'un complexe organométallique

L'introduction de ce kaolin modifié dans une matrice PP a permis une diminution très importante du taux de chaleur dégagée pendant la combustion (jusqu'à 60 %) mais avec un taux de charge lui aussi très important (jusqu'à 50 % en masse).

Comme nous venons de le voir, il existe très peu d'études sur les potentialités des kaolins modifiés en tant que retardateurs de flamme et aucune pour une matrice PET.

Cependant, des synergies entre le kaolin et des retardateurs conventionnels ont été montrées. Ainsi, Chang et al. [CHA 07] ont mis en évidence une synergie entre le kaolin et l'oxalate d'hydroxyle d'aluminium dans une matrice PE/EPDM (éthylène propylène diène rubber). Estevão et al. [EST 05] ont trouvé une synergie intéressante entre le kaolin, le polyphosphate d'ammonium et le pentaerythritol pour une matrice copolymère formée d'éthylène et de butyle acrylate (30 % wt). Cette synergie permet d'obtenir un système intumescent efficace. Les potentialités des kaolins en tant qu'agent retardateur de flamme sont donc démontrées.

3.3 Les mélanges de polymères

Un certain nombre d'articles étudie la dégradation thermique de mélanges de polymères [ROE 05]. Dans la plupart des cas, on observe un effet positif de la présence du second polymère s'il possède une stabilité thermique plus importante que la matrice. L'effet de la compatibilisation sur la stabilité thermique du mélange semble faible. Par exemple, dans le cas d'un mélange PP/PA majoritaire en PP,

la stabilité thermique du PP est augmentée en présence de PA mais la compatibilisation du mélange ne l'améliore que très légèrement malgré un changement de morphologie important.

En revanche, très peu d'articles étudient le comportement au feu de mélanges de polymères ou l'effet de la compatibilisation sur le comportement au feu du mélange. On peut citer cependant les articles de Lizymol et Thomas [LIZ 97], de Renaud et al. [REN 05] et d'Almeras et al. [ALM 02]. Ainsi, Lizymol et Thomas [LIZ 97] ont étudié et comparé le comportement au feu de différents mélanges à base de PVC et d'EVA. Intrinsèquement, ces deux polymères ont un comportement au feu très différent puisque l'EVA a une faible résistance au feu avec un LOI de 17 % alors que le PVC a une très bonne résistance au feu, grâce à la présence de chlore, avec un LOI de 38 %. Le PVC et l'EVA sont partiellement miscibles, en effet, un mélange de PVC/EVA équimassique (50/50) est immiscible alors qu'un mélange PVC/EVA dans les proportions 70/30 % wt est miscible. Lizymol et Thomas ont trouvé que la valeur du LOI ainsi que d'autres propriétés au feu, comme la densité de fumée ou la stabilité thermique, dépendaient uniquement de la composition et non de la miscibilité. Ils concluent alors que la miscibilité n'a pas d'influence sur le comportement au feu de ces mélanges.

Renaut et al. [REN 05] et Almeras et al. [ALM 02] ont étudié respectivement les propriétés au feu de mélanges PP/PC et PP/PA. Dans les deux cas, ils ont montré que l'introduction d'un agent compatibilisant, comme des copolymères PolyPropylène greffés Anydride Maléique (PP-g-MA), permettait d'améliorer significativement le comportement au feu des résines. Pour eux, la compatibilisation des mélanges est gage d'une amélioration globale du comportement au feu.

D'autres auteurs [TAN 06] ont étudié les propriétés au feu de mélanges de polymères chargés. Ainsi, Tang et al. ont montré que la présence d'un système retardateur de flamme et de PA dans une matrice PP permet d'améliorer significativement la résistance au feu. Cette forte amélioration étant due à un effet de synergie entre le PA et le système retardateur. De plus la présence de MMT modifiée dans le PA permet une amélioration encore plus importante du comportement au feu de la résine. Cette amélioration étant moins bonne lorsque la MMT n'est pas introduite préférentiellement dans le PA.

<u>4. Conclusion</u>

L'étude bibliographique des agents ignifugeants de polymères et plus particulièrement du PET, montre que les composés commerciaux existants à base de phosphore sont très efficaces mais qu'ils nécessitent un taux de charge très important (autour de 20 % en masse) faisant chuter du même coup les propriétés mécaniques de la résine finale.

Les recherches actuelles de nouveaux systèmes ignifugeants s'orientent alors vers des systèmes comportant des nanocharges jouant à la fois le rôle de retardateur de flamme et de renfort mécanique. Les taux d'introduction massiques étant significativement réduits (autour de 5 % en masse). Quelle que soit la nature de la nanocharge, le mécanisme d'ignifugation est basé sur la formation d'une couche charbonnée protectrice qui semble être favorisée par leur activité catalytique.

Nous constatons cependant qu'aucune étude n'a abordé la potentialité des MMT ou même des kaolins comme charges ignifugeantes pour le PET et encore moins pour le PET recyclé.

De plus, l'utilisation d'un mélange de polymères peut être un moyen original pour améliorer le comportement au feu de la résine. Cette méthode peut s'inscrire dans une approche environnementale, lorsque le mélange formé est constitué de polymères recyclés.

III. Les mélanges PET/PC

La réalisation de mélanges de polymères est souvent motivée par la recherche de nouvelles propriétés. Ces nouvelles propriétés peuvent être aussi bien mécaniques (amélioration du module d'Young ou de la résistance au choc), chimiques (résistance au solvant) ou, comme on vient de le voir, thermiques (stabilité thermique, résistance au feu).

Nous développerons dans cette partie quelques généralités sur la formation d'alliages de polymères, puis nous verrons les potentialités de mélanges à base de PET recyclé en étudiant avec précision les mélanges PET/PC.

<u>1. Généralités sur le PET et le PC</u>

Le PC et le PET sont des polymères qui font partie de la famille des polyesters.

1.1 Présentation du PET

1.1.1 Structure du PET

Le PET est un polyester aromatique dont la formule développée est la suivante :



Figure A.33 : Structure chimique du motif monomère du PET

Le nom commercial le plus répandu est le DACRON[®] vendu par Unifi. Son prix de vente varie généralement entre 1000-1500 euros/tonne. Les composites à base de PET sont quant à eux beaucoup plus onéreux. Le Rynite[®] de Dupont de Nemours vaut entre 3000-4000 euros/tonne (PET+FV).

La cristallinité du PET dépend essentiellement des conditions de refroidissement de celui-ci lors de sa mise en forme. Généralement, le PET donne les propriétés thermomécaniques optimales à l'état cristallin. La première étape de synthèse du PET est une transestérification du diméthyle téréphtalate (DMT) et de l'éthylène glycol (EG) à haute température. Cette réaction consiste à échanger le groupe – OR de l'ester et le groupe –OR' de l'alcool.

L'étape de transestérification dans la synthèse du PET est écrite ci-dessous [PSR 07, a] :



Figure A.34 : Etape de transestérification

Le méthanol est ensuite éliminé en chauffant à 210°C puis on chauffe à 270°C afin d'amorcer la réaction de condensation du bis-(2-hydroxyethyl)téréphtalate et ainsi former le polyéthylène téréphtalate :



Figure A.35 : Polymérisation du PET par polycondensation

Le PET est essentiellement utilisé sous forme de fibres ou de polyester étiré pour la production de bouteilles plastiques.

Le PET peut aussi être obtenu à partir de l'acide téréphtalique et de l'EG par estérification directe.

1.1.2 Propriétés du PET

Le PET est un polymère technique, il possède des propriétés mécaniques intéressantes qui sont résumées dans le **Tableau A.11** [IRO 99].

Module d'Young	Contrainte	Elongation	Résistance au choc entaillée (Jm ⁻¹)
(MPa)	maximale (MPa)	maximale (%)	
1700-2000	50	180	90

Tableau A.11 : Propriétés mécaniques du PET

De plus, ses propriétés de perméabilité, son faible taux d'absorption d'eau et sa forte résistance chimique sont souvent mises à profit.

Suivant son application, le PET doit être plus ou moins cristallin. Ainsi pour des applications d'emballage alimentaire (film, bouteille), le taux de cristallisation sera généralement faible. En revanche, pour des applications plus techniques (automobile, isolant,...), le taux de cristallisation est généralement plus élevé.

Sa température de transition vitreuse et sa température de fusion se situent respectivement autour de 80°C et autour de 260°C.

Ses propriétés au feu sont médiocres, il est en effet classé HB au test UL 94, ce qui correspond à un polymère très fusible et non auto-extinguible. Son LOI se situe généralement autour de 21 %.

1.2 Présentation du PC

1.2.1 Structure du PC

Le polycarbonate de bisphénol A, classiquement appelé polycarbonate, est un thermoplastique transparent. Les marques déposées les plus répandues du polycarbonate de bisphénol A sont commercialisées par General Electric sous le nom de Lexan® et par Bayer sous le nom de Makrolon®.

La formule chimique du motif monomère du PC est :



Figure A.36 : Structure chimique du motif monomère du PC

Il est obtenu par condensation du sel de bisphénol A sur le phosgène. Le sel de bisphénol A s'obtenant par la réaction suivante [PSR 07, b]:



Figure A.37 : Obtention du sel de bisphénol A

On peut noter que le bisphénol A est en fait l'éthylène de bisphénol A de nom 2.2-bis-(4hydroxyphenyl)propane.

La réaction de polymérisation du PC est décrite par l'équation :



Figure A.38 : Polymérisation du polycarbonate

Le PC ainsi obtenu est amorphe avec une température de transition vitreuse autour de 150°C. Il est principalement utilisé pour la fabrication de vérandas, de casques de motos, de vitres, des verres de lunettes ou encore de disques compacts.

1.2.2 Propriétés du PC

Le PC est utilisé essentiellement pour sa dureté, sa très grande résistance aux chocs et sa transparence.

Module d'Young	Contrainte	Elongation	Résistance au choc entaillée (Jm ⁻¹)
(MPa)	maxixmale (MPa)	maximale (%)	
2300-2400	62-65	110	850

Ses principales propriétés mécaniques sont résumées dans le Tableau A.12 [HAN 89].

Tableau A.12 : Propriétés mécaniques du PC

Il possède aussi un bon comportement au feu avec un LOI de 28 %, un classement V-2 au test UL 94 et une température maximale au test du fil incandescent de 850°C. Le polycarbonate est donc auto-extinguible.

Le bon comportement au feu du polycarbonate s'explique essentiellement par sa capacité intrinsèque à charbonner [VAN 75]. Le taux de charbonnement du PC varie entre 20 et 30 % [JAN 05, b].

2. Elaboration d'alliages de polymères

La synthèse de nouveaux matériaux polymères est un challenge important. De cette synthèse découlent souvent de nouvelles propriétés et donc de nouvelles applications. Il existe trois modes de préparation de nouveaux matériaux :

- la synthèse de nouveaux monomères ou le développement de nouveaux procédés de polymérisation ;
- la formation de copolymères ;
- le mélange de polymères.

Cette dernière méthode est probablement la plus simple et les résultats obtenus peuvent être très intéressant. Les propriétés des mélanges dépendent généralement de la miscibilité des polymères. Une attention particulière sera donc portée sur la miscibilité et sur les techniques de compatibilisation de polymères.

2.1 Procédés utilisés pour la formation d'alliages par compoundage.

Les procédés les plus couramment utilisés pour le mélange de polymères sont, sans aucun doute, l'extrusion (procédé continu) et le malaxage (procédé discontinu). Comme le montre la **Figure A.39**, l'extrudeuse est formée d'une trémie qui permet l'introduction des polymères sous forme de granulés ou de paillettes, d'un fourreau à l'intérieur duquel se trouve une vis sans fin qui permet de mélanger et mettre sous pression les polymères fondus, et enfin d'une filière qui permet de mettre en forme le polymère.



Figure A.39 : Schéma d'une extrudeuse

Il existe de nombreux types d'extrudeuse determiner essentiellement suivant le nombre, le profil et la taille des vis dans le fourreau.

Il existe aussi de nombreux types de malaxeur, des malaxeurs verticaux ou horizontaux, discontinus ou continus. Du plus simple, formé d'une chambre dans laquelle tournent deux rotors en forme d'hélice (**Figure A.40**), au plus compliqué avec plusieurs chambres dans lesquelles tournent des hélices aux profils variés. Le volume total des chambres peut varier de 0,5 L à 1600 L.



Figure A.40 : Schéma d'un malaxeur

Tous ces malaxeurs possèdent des systèmes chauffants permettant de fondre les polymères, ils sont en général situés sur la paroi arrière, la plaque frontale et la chambre du malaxeur.

2.2 Les mélanges non miscibles

Dans la plupart des cas, et ce pour des raisons thermodynamiques, les polymères sont immiscibles.

La majorité des mélanges de polymères se caractérise donc par une structure multiphasée. Les propriétés d'un tel mélange dépendent alors :

- des propriétés intrinsèques des homopolymères ;
- des taux des constituants ;
- de la morphologie du mélange.

Ce dernier point dépend essentiellement de la nature des polymères et des paramètres de mise en œuvre. Ainsi, Wu [WU 87] donne une relation empirique reliant le diamètre final, noté D, des nodules de polymère dispersé dans une matrice en fonction du rapport des viscosités $(\frac{\eta_d}{\eta_m})$, de la tension interfaciale (Γ) et de la vitesse de cisaillement (γ) :

$$D = \frac{4\Gamma \eta_d^{\pm 0.84}}{\gamma \eta_m}$$
, l'exposant est positif si $\eta_d \ge 1$, Équation A.8

Ainsi avec Γ et γ fixés, un rapport de viscosité identique favorise une dispersion optimale. De même si $\frac{\eta_d}{\eta_m}$ et Γ sont fixés, une augmentation du cisaillement devrait diminuer le diamètre des nodules. En réalité, on constate que le diamètre des nodules passe par un minimum lorsque la vitesse de cisaillement augmente [SUN 95].

Yang et al. [YAN 97] ont étudié l'influence du procédé sur la dispersion des nodules. Ils ont montré qu'une extrudeuse bi vis contra-rotatives interpénétrées donne une dispersion plus rapide qu'une bi-vis co-rotatives. L'augmentation de la vitesse de vis et les éléments à pas inverse augmentent significativement la dispersion. De plus, la dispersion est améliorée pour des taux de remplissage de l'extrudeuse importants. Il a été montré que le taux de remplissage optimum pour avoir une dispersion homogène est de 50-70 %.

Macosko et al. ont montré [SCO 95] que la morphologie définitive des mélanges était atteinte très rapidement et que le mécanisme de formation des nodules, schématisé sur la **Figure A.41**, faisait passer le polymère minoritaire de la forme de ruban à une forme de lacet, puis à des particules de formes irrégulières et enfin à des particules sphériques.



Figure A.41 : Les différentes morphologies d'un mélange de polymère en fonction du temps

La morphologie dépend donc du procédé mais elle dépend aussi de la composition et de la viscosité des deux homopolymères suivant la loi [MIL 88] :

$$\frac{\eta_1(\gamma)}{\eta_2(\gamma)} \cdot \frac{\Phi_2}{\Phi_1} \cong 1 \qquad \text{Équation A.9}$$

avec Φ_i correspondant à la fraction volumique de la phase i et $\eta(\gamma)_i$ la viscosité en phase fondue au cisaillement et à la température de mise en œuvre.

Ces mélanges non miscibles donnent très souvent des propriétés médiocres dues à une morphologie grossière et à une faible adhésion interfaciale. Pour obtenir un mélange aux propriétés améliorées il est donc intéressant de le compatibiliser. Le paragraphe suivant discute des méthodes de compatibilisation d'un mélange non miscible.

2.3 Méthodes de compatibilisation

La réalisation d'alliages de polymères consiste à stabiliser le mélange en diminuant la tension interfaciale existant entre les deux phases. Plusieurs méthodes de compatibilisation peuvent être utilisées.

2.3.1 Modification chimique des polymères

La compatibilisation par modification chimique des polymères consiste à fonctionnaliser un des deux ou les deux polymères afin de les faire réagir ensemble. Cette compatibilisation par

modification chimique se fait très souvent en extrudeuse. Cette méthode de compatibilisation ne sera pas détaillée ici.

2.3.2 Utilisation d'un copolymère

L'adhésion interfaciale peut être améliorée par la présence d'un copolymère qui se place à l'interface entre les deux homopolymères et qui diminue donc la tension interfaciale [XAN 92] (**Figure A.42**). En général, quelques pourcents de copolymère suffisent à stabiliser le mélange.

Le copolymère peut être introduit initialement dans le mélange avec les homopolymères ou bien être formé *in situ* pendant l'étape d'extrusion. Le plus souvent ce copolymère est un copolymère des deux homopolymères.

En ce qui concerne le copolymère introduit initialement, l'efficacité de la compatibilisation est contrôlée par la nature du copolymère. Ainsi, Lee et al. [LEE 97] ont montré que l'ajout d'un copolymère par bloc était plus efficace qu'un copolymère alterné.



Figure A.42 : Exemple d'une compatibilisation par un copolymère par blocs

En ce qui concerne le copolymère formé in situ, il est formé grâce à des réactions chimiques entre les chaînes macromoléculaires des deux homopolymères. Les deux homopolymères doivent donc avoir des fonctions réactives compatibles. Xanthos [XAN 92] propose, par exemple, des réactions entre des fonctions acides carboxyliques, amines ou hydroxyles et des fonctions anhydriques, époxydes, oxazolines, carbodiimides ou isocyanates.

Quelques réactions compatibilisantes sont présentées sur la Figure A.43.



Figure A.43 : Différentes réactions compatibilisantes par formation d'un copolymère. Utilisation des fonctions chimiques en fin de chaîne [XAN 92]

Ces exemples de réaction de compatibilisation font intervenir les fonctions en fin de chaînes du polymère. Il existe aussi de nombreuses réactions faisant intervenir des fonctions chimiques en milieu de chaîne. Ces réactions sont appelées des transréactions et prennent place notamment entre des mélanges de polyesters et/ou de polyamide comme le montre le **Tableau A.13** [XAN 99].

Réaction	Réactif	Réactif	Transréaction
Echange ester-ester	Ester	Ester	A-COO-A + B-COO-B = A-COO-B
(Transesterification)			
Alcoolyse	Ester	Alcool	A-COO-R + B-OH = A-COO-B + R-OH
Aminolyse	Ester	Amine	$A-COO-R + B-NH_2 = B-CONH-B + R-OH$
Acidolyse	Ester	Acide	A- COO - R + B - $COOH$ = A - COO - B + R - $COOH$
Echange Amide-Ester	Amide	Ester	A-CO-NH-A + B-COO-B = A-CO-NH-B + B-COO-A
Echange Amide-Amide	Amide	Amide	A-CO-NH-A + B-CO-NH-B = A-CO-NH-B
(transamidation)			

Tableau A.13 : Différentes réactions compatibilisantes par formation d'un copolymère. Utilisationdes fonctions chimiques en milieu de chaînes

La réaction de formation de copolymères in-situ doit être assez rapide pour être compatible avec les temps de séjour relatifs à la mise en œuvre de polymères. Elle nécessite donc parfois l'utilisation de catalyseur.

2.3.3 Utilisation d'une charge minérale

Depuis peu, un groupe de chercheurs a montré qu'il était possible d'utiliser des charges minérales, telles que la MMT, pour catalyser des transréactions pendant le malaxage de polymères. Ainsi Ray et al. [RAY 06] ont montré que l'introduction de MMT organo-modifiée permettait de catalyser une réaction de transestérification entre du PC et du PMMA. Cette réaction formant des copolymères PC-PMMA qui compatibilisent alors le mélange. Pour un temps de séjour de 10 minutes dans le malaxeur, le mélange PC/PMMA opaque et immiscible devient alors miscible et transparent en présence de 3% de MMT.

3. Les mélanges PET/PC

3.1 La réaction de transestérification.

La miscibilité du PC et du PET fait l'objet d'une controverse [KON 02], [ZHA 01]. De nombreux auteurs trouvent des résultats contradictoires. Devaux [DEV 79] est le premier a mettre en évidence une réaction compatibilisante, une transestérification, entre le PC et le PET qui apparaît dans certaines conditions. En réalité, le degré d'avancement de cette transestérification est à l'origine des différents niveaux de miscibilités constatés. En effet, cette réaction dépend fortement des résidus catalytiques de polymérisation présents dans le PET, des impuretés et des conditions de mélanges. Ainsi, suivant la nature du PET, la composition du mélange, et le procédé utilisé, il est possible d'obtenir une compatibilisation entre le PC et le PET par formation de copolymères PET-PC.

3.1.1 Transréaction entre le PC et le PET

En réalité, plusieurs transréactions peuvent avoir lieu entre le PC et le PET en phase fondue. En effet, le PC et le PET possèdent tous les deux des fonctions alcools et acides en fin de chaînes et des fonctions esters dans leurs chaînes macromoléculaires. La **Figure A.44** illustre, de façon schématique, les trois réactions qui peuvent former des copolymères PET-PC.



Scheme 2.5 Direct Ester Exchange

Figure A.44 : Transréactions possibles entre le PET et le PC

Licciardello et al. ont montré que la réaction de transestérification entre le PC et le PET était prépondérante devant les réactions d'alcoholyse et d'acidolyse en présence de catalyseur. Plus précisément, Devaux [DEV 99] a pu calculer les constantes initiales de vitesse des transréactions pour un mélange PBT/PC à 250°C sans catalyseur :

Réactions	Constante de vitesse (10 ⁸ mol.g ⁻¹ min ⁻¹)
Echange sur les homopolymères	31,1
Alcoolyse du PC	5,1
Alcoolyse du PBT	Non mesurable
Acidolyse du PC	10,5
Transesterification PBT/PC	1970

Tableau A.14 : Constantes cinétiques des différentes transréactions entre le PC et le PBT

On remarque que la réaction de transestérification entre le PBT et le PC est effectivement la réaction prépondérante.

3.1.2 Transestérification entre le PC et le PET

La réaction de transesterification, qui est donc la réaction prédominante entre le PET et le PC, forme des copolymères (I et II) PC/PET suivant la réaction présentée **Figure A.45**.



Figure A.45 : Réaction de transestérification prépondérante en présence de catalyseur [LIC 03]

Cette réaction de transestérification peut s'accompagne de réactions de dégradation des copolymères **Figure A.46**.



Figure A.46 : Réaction de décomposition des copolymères PET/PC [LIC 03]

D'une manière générale, la réaction de transestérification transforme dans un premier temps, les homopolymères en copolymères par blocs puis en copolymères aléatoires [LIC 03] [CAN 03] [LEE 97] [LIT 02]. L'augmentation du temps de séjour dans l'extrudeuse augmente donc l'alternance des unités PET et PC dans les copolymères. Marchese et al. [MAR 03] ont montré que la structure du copolymère influençait fortement la compatibilisation du mélange. Ainsi, dans l'hypothèse que la masse molaire de la partie PET et celle de la partie PC soient équivalentes dans les blocs des copolymères, lorsque la masse molaire d'une des parties est :

- supérieure à 8000 g.mol⁻¹, le mélange n'est pas compatibilisé

- autour de 2500 g.mol⁻¹, le mélange est compatibilisé et partiellement cristallin

- inférieure à 1500 g.mol⁻¹, le mélange est compatibilisé et amorphe

En d'autres termes, la présence de copolymères alternés favorise la compatibilisation du mélange.

Une étude cinétique de la réaction de transestérification a été effectuée par Cannon et al. [CAN 03]. Ceux-ci ont montré que cette réaction suivait une loi cinétique du second ordre avec équilibre. Cette étude cinétique a aussi montré que la réaction de fragmentation (sur les homopolymères et sur les copolymères) qui accompagne la réaction de transestérification possède une cinétique du même ordre. La réaction de transestérification permet donc une compatibilisation du mélange PET/PC mais dégrade aussi la résine avec une cinétique du même ordre.

La dégradation des homopolymères lors de la compatibilisation du mélange se traduit par une baisse de leur viscosité [IGN 97, b]. Ignatov et al. ont mis en évidence cette baisse de viscosité par l'analyse de l'indice de fluidité (MFR) du mélange en fonction du temps de séjour dans un malaxeur (**Figure A.47**).



Figure A.47 : Viscosité d'un mélange PET/PC (50/50 %wt) en présence de 0,045 % de catalyseur (Sm(aca)₃) en fonction du temps. A 270°C (+) et 250°C (*)

On constate que la viscosité d'un mélange PET/PC en présence de 0,045 % de catalyseur à $270^{\circ}C$ (+) diminue dramatiquement au bout de 15 minutes. La chute est cependant moins importante pour une température de $250^{\circ}C$ (*).

Les produits de dégradation majeurs engendrés par les réactions secondaires sont présentés sur la **Figure A.48**.



Figure A.48 : *Produits de dégradation majeurs lors de la transestérification du PET et du PC [CAN 03]*

3.1.3 Catalyseur de transestérification

L'obtention d'un mélange PET/PC homogène, sans catalyseur est incompatible avec une mise en œuvre par extrusion. En effet, le temps de réaction est de 20 minutes pour un mélange réalisé à 300°C et jusqu'à 120 minutes pour un mélange effectué à 280°C [CAN 03].

De nombreux catalyseurs de transestérification ont été étudiés dans la littérature [CAN 03], [IGN 97, a], [IGN 97, b], [IGN 96], [FIO 97]. Les catalyseurs les plus classiques sont ceux à base de titane (Ti) (Ti(BuO)₄ par exemple). En effet, ils sont utilisés lors de la polymérisation du PET, il n'est donc pas rare que des résidus de ces catalyseurs soient présents dans l'homopolymère de PET et qu'on les retrouve alors dans le mélange PET/PC. La présence de résidus catalytiques dans le PET est d'ailleurs à l'origine de nombreuses études [CAN 03], [FIO 97]; en effet, leur nature et leur taux doivent être pris en compte dans l'étude de la réaction de transestérification. Une liste de catalyseurs résiduels souvent présents dans le PET a été proposée par Cannon (**Figure A.49**).



Figure A.49 : Structure des différents résidus catalytiques présents dans le PET
Leur efficacité sur la réaction de transestérification entre le PET et le PC est classée comme suit :

$$Ti(BuO)_4 >> SmL_3 > EuL_3 > Ca+Sb > CeAc_3 = Er(NO_3)_3$$
, $B_{12}H_4 > Tb(Aca)_3$. $diPy = 0$

L'étude de l'influence des résidus catalytiques sur la réaction de transestérification a montré que ceux à base de titane sont les plus efficaces pour cette réaction. Il est cependant important de noter que leur activité n'est pas suffisante pour une compatibilisation en extrudeuse. En effet, l'immiscibilité initiale des polymères PC et PET assujettit la réaction à l'interface des polymères. Les résidus catalytiques présents dans le PET ne peuvent donc que peu intervenir.

L'ajout d'un catalyseur supplémentaire est alors indispensable si l'on veut réduire le temps de réaction et adapter cette méthode de compatibilisation à une application industrielle.

D'après Ignatov [IGN, 96], [IGN 97, a], le catalyseur $Ti(BuO)_4$ n'est pas le plus adapté pour la mise en œuvre de la réaction de transestérification. En effet, l'activité catalytique du $Ti(BuO)_4$ est très forte, la compatibilisation se fait alors quasiment instantanément, mais provoque une décoloration de la résine [IGN 97, b] et une décarboxylation des produits qui conduit à la formation de liaisons éther dans le copolymère [ZHA 01].

Ignatov et al. ont alors étudié des catalyseurs à base de Lanthanide (La), de Samarium (Sm), de Zinc (Zn), ou encore de Calcium (Ca). La réactivité des différents catalyseurs sur la réaction de transestérification a pu être classée (acac est l'acétonate d'acétyle et ac est l'acétate) :

 $Sm(acac)_3 = Sm(formyle phénolate)_3 > La(acac)_3 > Al(acac)_3 = Ba(acac)_2 > Zn(acac)_2 = Zn(ac)_2 > Sr(acac)_2 = Ca(acac)_2 > La(phthalimide)_3 > La_2(tartrate)_3 > La_2(oxalate)_3 = Sm(phthalate)_3 = Sm(ac)_3 = résidus catalytiques dans le PET$

Les catalyseurs à base de Sm et de La sont très intéressants. Leur activité est importante, ils permettent alors d'obtenir, pour un mélange PET/PC (50/50 wt), une homogénéisation avec seulement 0,045 % wt de catalyseur et un temps de séjour dans l'extrudeuse de 1 minute. Les tests sur les catalyseurs montrent qu'un taux inférieur à 0,03 % wt donne un polymère opaque non compatibilisé. Entre 0,03 % wt et 0,045 % wt, le polymère est transparent mais n'est pas tout à fait compatibilisé. Et au-dessus de 0,045 % wt, le polymère est transparent et entièrement compatibilisé.

3.1.4 Caractérisation de la compatibilisation

- Analyse des températures de transition vitreuse

La technique de caractérisation de la compatibilisation la plus utilisée [ZHA 01], [FOX 82], est l'étude des températures de transition vitreuse (T_g) du mélange. Ainsi, la présence de deux T_g

distinctes dans le mélange prouve que le mélange n'est pas compatibilisé, alors qu'une T_g unique prouve que le mélange est compatibilisé. Après compatibilisation du mélange, si la réaction continue, la longueur des chaînes du PC et du PET diminue de plus en plus sans changer la valeur de la T_g . La valeur de la T_g change cependant lorsque l'on change la composition du mélange en suivant une loi classique des mélanges (loi pour des mélanges miscibles) comme la loi de Fox [FOX 56]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_{PET}}{T_g^{PET}} + \frac{W_{PC}}{T_g^{PC}}$$
Équation A.10

L'étude des T_g du mélange permet aussi, par exemple, de déterminer le temps nécessaire à la compatibilisation ou le taux de catalyseur optimum pour obtenir la compatibilisation (**Figure A.50**).



Figure A.50 : Détermination du taux de catalyseur optimum pour la compatibilisation d'un mélange PET/PC (50/50 %wt) à 280°C [IGN 97, b]

La courbe de la **Figure A.50** prouve que, dans les conditions de cette étude, un taux de catalyseur supérieur à 0,04% suffit à obtenir un mélange homogène.

- La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La méthode du suivi de la réaction de transestérification par RMN est basée sur le changement d'environnement des protons aliphatiques du PET et a été mise au point par Devaux [DEV 82, a], [DEV 82, b]. Ce changement d'environnement est exposé sur la **Figure A.51** [CAN 03] :



Figure A.51 : Effet initial de la réaction de transestérification sur les protons aliphatiques du PET

Le suivi RMN de la réaction de transestérification permet à la fois de déterminer les paramètres cinétiques de la réaction mais aussi le taux de copolymères présent dans le mélange. Ainsi, Hopfe et al. [HOP 97] ont pu tracer l'évolution de la concentration en copolymères dans des mélanges PBT/PC à différentes compositions (**Figure A.52**).



Figure A.52 : Evolution de la concentration de copolymères en fonction du temps de réaction et de la composition du mélange. 1 = 70/30, 2 = 50/50, 3 = 30/70 (PBT/PC % wt)

Les résultats de la **Figure A.52** montrent que la réaction de transestérification est favorisée par un mélange plus riche en PBT qu'en PC et que le taux de copolymère pour une composition 70/30 (PBT/PC) peut atteindre 30 % molaire.

- La spectoscopie Infra Rouge (IR)

Wang et al. [WAN 90, a], [WAN 90, b] ont étudié les modifications des spectres IR de mélanges PET/PC (50/50 wt) en fonction de l'état de compatibilisation.

Les absorptions en IR des groupes carbonyles du PET et du PC sont respectivement à 1720 cm⁻¹ et 1780 cm⁻¹. La bande correspondante au groupe carbonyle du PET augmente avec le taux de copolymère alors que celle du PC diminue.

Quand la concentration en copolymère augmente, de nouvelles bandes apparaissent à 1070 cm⁻¹, 1740 cm⁻¹ et la bande à 1780 cm⁻¹ passe à 1770 cm⁻¹. Le pic à 1070 cm⁻¹ correspondant à la vibration du carbonate de l'ester l'aromatique De plus, plus la réaction est avancée plus le pic à 1740 cm⁻¹ est intense et celui à 1780 cm⁻¹ diminue.

Bande IR (cm ⁻¹)	Evolution lorsque la compatibilisation progresse
1070	Carbonate de l'ester aromatique : Apparait/augmente
1720	Carbonyle du PET : augmente
1780	Carbonyle du PC : diminue
1740	Apparait/Augmente

L'évolution des pics caractéristiques est résumée dans le tableau suivant :

De même, Hopfe et al. [HOP 97], qui ont étudié les spectres IR de mélanges PBT/PC non compatibilisés et PBT/PC compatibilisés, ont constaté une apparition de deux pics aux longueurs d'onde 1070 cm⁻¹ et 1740 cm⁻¹, créés par des esters aromatiques.

- Test de solubilisation

Les tests de solubilisation peuvent prouver à la fois l'efficacité d'un catalyseur mais aussi la nature des copolymères formés (à blocs ou alternés). Ces tests consistent à plonger une partie représentative du mélange dans un solvant qui solubilise le PC mais pas le PET. Ce solvant peut être un mélange formé de tétrahydrofuranne : dichlorométhane : acide trifluoroacétique (75 : 25 : 1 en vol.) ou de la DiEthylene TriAmine (DETA).

Si aucune réaction n'a lieu entre le PET et le PC, on retrouve toute la partie PC dans la fraction soluble et toute la partie PET dans la fraction insoluble.

La formation d'un copolymère par bloc fait chuter la fraction soluble totale alors que la formation d'un copolymère alterné l'augmente. En effet les copolymères par bloc sont insolubles alors que les copolymères alternés sont solubles dans les solvants précédemment cités. Fiorini et al. [FIO 97] ont ainsi étudié l'efficacité des catalyseurs de transestérification pour un mélange PET/PC (50/50 wt) dans un malaxeur (**Figure A.53**).

Tableau A.15 : Pics caractéristiques évoluant lors de la réaction de transestérification



Figure A.53 : Fraction soluble d'un mélange PET/PC (50/50 % wt) en fonction de l'avancement de la réaction de transestérification et du catalyseur. 1 = Ti, 2 = Sm, 3 = Ce, 4 = Er, 5 = Tb, 6 = Ca/Sb, 7 = Eu

On constate, par exemple, que la présence du catalyseur à base de Ti forme, entre 0 et 10 minutes, des copolymères par blocs puis 100 % de copolymères alternés au bout de 20 minutes. On constate, de plus, que ce catalyseur est le plus efficace.

3.2 Compatibilisation par l'ajout d'un tiers corps

La compatibilisation d'un mélange PET/PC peut également être réalisée par l'ajout d'un tiers corps. Ce tiers corps pouvant également améliorer la résistance aux chocs du mélange.

D'après Lee et al. [LEE 82], l'ajout d'élastomères améliore significativement la résistance au choc mais détériore la stabilité thermique. Il propose alors d'ajouter à hauteur de 2,5 à 10 % wt un copolyester formé à partir d'éthylène glycol, de cyclohexane-1,4-dimethanol et d'acide térephtalique qui compatibilise le mélange et améliore la résistance au choc.

Wu [WU 00] a étudié le mélange terpolymère à base de PET recyclé, de PC recyclé et du copolymère d'éthylene-glycidylméthacrylate-méthacrylate (E-GMA-MA). L'ajout de l'E-GMA-MA permet d'éviter une séparation de phase entre le PC et le PET et d'améliorer la résistance au choc de la résine. Le mélange se fait par extrusion réactive. Pour un mélange à 280°C et un temps de séjour de 90 secondes avec 10% de E-GMA-MA, le mélange est homogène et la résilience est de 10 kJ/m² alors que le mélange PET/PC seul présente une résistance aux chocs de 2,7 kJ/m².

3.3 Propriétés des mélanges PET/PC

3.3.1 Mélange non commerciaux

Propriétés mécaniques

Initialement, l'objectif principal de l'introduction du PC dans une matrice PET avait pour but d'améliorer les propriétés mécaniques du mélange et notamment la rigidité et la résistance au choc. Toutes les études mécaniques [FRA 05], [KON 02], [MBA 06], sur des mélanges non compatibilisés, ont cependant montré que la présence de PC ne permettait pas d'obtenir d'améliorations significatives (**Tableau A.16**).

	PET	PET/PC	PET/PC	PET/PC	PC
		(80/20)	(70/30)	(50/50)	
Module en flexion (MPa)	2200	2120-2150	2225	2240	2110-2130
Contrainte maximale (MPa)	77	77-81	82	85	87
Résistance au choc (kJ/m ²)	2,8	2,1-2,2	2,2	3,8	70-73

Tableau A.16 : Propriétés mécaniques de mélanges PET/PC recyclés non compatibilisés [FRA 05]

Plus décevant encore, la compatibilisation du mélange PET/PC qui, comme nous venons de la voir, a fait l'objet de nombreuses recherches, devait permettre les améliorations de propriétés mécaniques attendues. Les résultats n'ont cependant pas montré d'améliorations importantes. Les propriétés des composites de Kong et al. [KON 02] sont exposées dans le **Tableau A.17**.

Echantillon	Module d'Young	Contrainte	Elongation à la	Résistance au	
	(GPa)	maximale (MPa)	rupture (%)	choc (MJ.m ⁻²)	
PC	$1,10\pm0,01$	50,9±3,0	91±16	0,89±0,26	
50/50 compatibilisé	$1,39\pm0,01$	46,4±4,8	174±53	0,51±0,13	
70/30 compatibilisé	1,42±0,01	59,4±3,5	389±24	0,33±0,08	
90/10 compatibilisé	$1,40\pm0,02$	57,6±3,9	477±32	0,36±0,07	
50/50 non compatibilisé	$1,18\pm0,02$	45,2±1,5	164±12	$0,44{\pm}0,09$	
70/30 non compatibilisé	1,19±0,01	47,1±3,0	288±27	0,36±0,08	
90/10 non compatibilisé	1,23±0,02	54,9±4,3	460±37	0,36±0,09	
РЕТ	1,29±0,04	52,3±5,2	498±50	0,34±0,04	

Tableau A.17 : Propriétés mécaniques de mélanges PET/PC en fonction de la composition et de la compatibilisation

On constate que le module augmente légèrement lorsque le mélange est compatibilisé mais que la résistance au choc ne subit pas de réelle amélioration.

- <u>Morphologie</u>

La morphologie des mélanges PET/PC non compatibilisés et compatibilisés a été étudiée par Kong et al. [KON 02] et Wilkinson et al. [WIL 05, b]. Kong et al. ont réalisé des mélanges PET/PC à différentes compositions dans une extrudeuse bis vis à 300°C. Les clichés obtenus au Microscope Electronique à Balayage (MEB) sont présentés **Figure A.55**.



Figure A.54 : *Morphologies des mélanges PET/PC 50/50 (a), 70/30 (b), 80/20 (c), 90/10 (d) non catalysés (1) et 50/50 (a), 70/30 (b), 90/10 (c) catalysés avec 0,075 % de Sm(acac)₃ (2)*

La distinction entre les phases PET et PC se fait par une attaque chimique sélective du PC. Cette méthode sera décrite plus précisément dans le chapitre suivant.

On constate simplement que les mélanges 50/50 (catalysés ou non) ont une morphologie cocontinue alors que les autres compositions ont une morphologie nodulaire. Dans le cas des mélanges non compatibilisés et majoritaires en PET, la taille des nodules de PC varie entre 3 et 5µm pour un mélange 70/30 et entre 1 et 2µm pour un mélange 90/10. Lorsque le mélange est compatibilisé, la taille des nodules a alors tendance à diminuer [KON 02].

- Cristallisation

Tous les auteurs s'accordent à dire que plus la réaction de transestérification s'étend, plus le taux de cristallisation diminue [CAN 03], [HOP 97]. De même, l'augmentation du taux de PC et la présence de catalyseur dans la matrice de PET diminue le taux de cristallisation par rapport au PET vierge.

Cette inhibition de cristallisation du PET est attribuée, pour les mélanges sans catalyseur, à la restriction physique induite par la présence de PC et pour les mélanges compatibilisés à la présence des copolymères qui sont amorphes [KON 02].

- Propriétés thermiques

Aucune étude publiée n'a analysé avec précision le comportement thermique des mélanges PET/PC. La plupart des résultats sur les propriétés thermiques se limitent à l'analyse de la température de fusion (T_m) par DSC. Les conclusions générales de ces études sont que l'introduction de PC dans la matrice PET ne modifie pas la température de fusion pour des mélanges non compatibilisés mais qu'on observe une chute qui peut aller jusqu'à 20° pour un mélange entièrement compatibilisé [IGN 97, a], [MAR 03], [ELL 98]. Nous n'avons pas trouvé de références sur les propriétés au feu des mélanges PET/PC mais certains grades de mélanges PET/PC commerciaux sont ignifugés, des études industrielles confidentielles ont donc probablement été réalisées.

3.3.2 Mélanges commerciaux

Les résines commerciales des mélanges PET/PC les plus répandues sont le Xenoy® de General Electric ou le Makroblend® de Bayer. Les propriétés mécaniques et de comportement au feu d'un grade de chacune de ces résines sont décrites dans les **Tableaux A.18 et A.19**. Les grades présentés sont non renforcés et non ignifugés.

Le **Tableau A.18** présente les propriétés du Xenoy® 2735 (résine non renforcée, formée par un alliage PET+PC).

PROPRIETES	VALEUR	UNITEE	NORME
Mécanique			
Contrainte max (50 mm/min)	54	MPa	ASTM D 638
Elongation à la rupture (50 mm/min)	110	%	ASTM D 638
Impact Izod entaillé, 23°C	748	J/m	ASTM D 256
Physique			
Densité	1,21		ASTM D 792
Volume spécifique	0,83	cm ³ /g	ASTM D 792
Absorption d'eau, 24 heures	0,16	%	ASTM D 570
Comportement feu			
UL 94 1,5 mm	HB	Catégorie	UL 94

Tableau A.18 : Propriétés du Xenoy 2735 [GE 07]

Le **Tableau A.19** présente les propriétés du Makroblend® DP 7645 (alliage PET/PC, pas de charge minérale, présence d'élastomère).

PROPRIETES	VALEUR	UNITEE	NORME
Mécanique			
Contrainte max (50 mm/min)	50	MPa	ISO 527-1,-2
Elongation à la rupture (50 mm/min)	>50	%	ISO 527-1,-2
Module (1 mm/min)	2200	MPa	ISO 527-1,-2
Impact Charpy entaillé, 23°C	55	kJ/m ²	ISO 179-1eA
Impact Izod, entaillé, 23°C	55	kJ/m ²	ISO 180-1eA
Comportement feu			
UL 94 1,6 mm	HB	Catégorie	UL 94
UL 94 0,8 mm	HB	Catégorie	UL 94
Autre			
Densité	1,21		ISO 1183

Tableau A.19 : Propriétés du Makroblend DP 7645 [BAY 07]

D'après les **Tableau A.18 et A.19**, les résines commerciales formées de PET et de PC présentent un comportement mécanique intéressant avec notamment une résistance au choc élevée.

Ils ne possèdent cependant pas un bon comportement au feu. Ces résines sont classées HB au test UL 94, il est donc interdit de les utiliser pour des applications électriques. De plus, la valeur du LOI se situe souvent autour de 20 %.

En général, ce type de résine trouve ses applications dans l'automobile. Il est important de noter que tous les grades des mélanges PET/PC commerciaux sont des mélanges majoritaires en PC et qu'ils sont généralement renforcés, soit avec des charges minérales, soit avec des modificateurs d'impact comme le polybutadiène, l'ABS, le polyacrylate ou encore le PE [NAD 02]. L'avantage principal de la présence du PET dans ces mélanges est d'améliorer la résistance chimique et la résistance à la chaleur.

Ces mélanges ne sont généralement pas compatibilisés [NAD 02]. En effet, la compatibilisation est souvent difficile à contrôler. De plus, l'étude des propriétés de mélanges « non commerciaux » a montré :

- le faible intérêt de la compatibilisation sur les propriétés mécaniques
- l'effet néfaste de la compatibilisation (dégradation de la matrice)

Une autre stratégie de recherche peut alors être développée : l'inhibition de la réaction de transestérification.

3.4 Blocage de la réaction de transesterification

Comme on vient de le voir, les réactions intensives de transestérification peuvent détériorer les polymères mis en jeu. Ainsi, des recherches ont été effectuées pour trouver des composés capables de bloquer les réactions de transestérification. Les composés les plus efficaces sont des composés à base

de phosphore tels que le Di-N-OctadecylPhosphite (DNOP), le DiPhenylPhosphite (DPP), le TriPhenylPhosphite (TPP) ou encore l'acide phosphorique [DEN 02].

Fortunato et al. [FOR 94] et Delimoy et al. [DEL 95], [DEL 98] ont étudié l'effet du TPP sur des mélanges de polyesters et notamment l'effet d'inhibition de la réaction de transestérification. Cependant, bien que l'effet de tels composés soit clairement démontré, les mécanismes de blocage restent incertains. Ils émettent l'hypothèse d'un blocage de la transestérification dû à une inhibition des catalyseurs (présents dans le PET ou rajoutés). Ils ont montré en particulier que le catalyseur Ti(BuO)₄ et le DPP pouvaient former une complexe plus stable que le titanate suivant la réaction (**Figure A.56**).



Figure A.55 : Inhibition du catalyseur par le DPP

On constate qu'un ratio molaire d'au moins 2/1 doit être respecté pour une inhibition complète. Le proton nécessaire à la formation du complexe est obtenu par tautomérisation du DNOP ou du DPP en diphosphonate, ce qui est impossible dans le cas du TPP. Mais en réalité, comme nous l'avons déjà vu dans la partie « allongement de chaînes », le TPP réagit avec les fins de chaînes du PET en libérant du DPP.

Un autre groupe de chercheurs propose cependant un mécanisme différent de transformation de la fonction phosphite en phosphonate faisant intervenir l'humidité résiduelle des polymères, par hydrolyse des phosphites en phosphonate [CHE 90].

Van Bennekom et al. [VAN 97] et Dias et al [DIA 00] ont eux aussi utilisé le TPP comme inhibiteur de transestérification. Van Bennekom et al. ont mis en évidence un blocage de la réaction de transestérification entre le PC et le PBT sans ajout de catalyseur alors que Dias et al. n'ont pas observé l'inhibition attendue.

Une hypothèse pouvant expliquer ces résultats contradictoires est que l'efficacité de l'inhibition dépend de la nature du catalyseur (résiduel ou rajouté).

4. Conclusion

L'étude bibliographique des mélanges PET/PC nous a montré que, comme la plupart des polymères, ces deux polyesters sont immiscibles. Cependant une réaction de transestérification entre

les deux homopolymères peut engendrer des copolymères, par blocs, puis alternés, qui compatibilisent le mélange. Cette compatibilisation peut être effectuée en extrudeuse grâce à l'ajout de catalyseurs spécifiques. Cependant, la compatibilisation du mélange affecte très peu les propriétés mécaniques de la résine. De plus elle fait chuter la température de fusion et la stabilité thermique. L'utilisation de composés inhibiteurs de transestérification est alors recommandée. Aucune étude publique n'a analysé le comportement au feu d'un tel mélange. Il peut être intéressant alors de connaître le comportement au feu de mélanges PET/PC et notamment d'étudier l'influence de la compatibilisation sur les propriétés au feu.

IV. Conclusion du chapitre

L'étude bibliographique sur le recyclage du PET a montré que le mode de recyclage des bouteilles plastiques tend à privilégier la valorisation mécanique. Cependant l'analyse du marché utilisant le PET recyclé prouve que la valorisation économique et technologique de cette ressource est sous-exploitée. En effet, le PET bouteille est un plastique technique à haute masse molaire dont les propriétés (mécanique, barrière,...) sont importantes. Son utilisation en tant que fibre, ce qui représente plus de 70 % de son application, n'exploite pas ces propriétés. Ceci s'explique essentiellement par les dégradations de la matrice recyclée engendrées lors sa transformation par la présence d'impuretés. Cependant, de nos jours, les procédés de purification ainsi que le développement d'allongeurs de chaînes toujours plus efficaces permettraient d'envisager des applications différentes pour ce plastique recyclé. Ainsi, l'objectif de ce travail sera de développer une stratégie innovante de valorisation du PET recyclé pour des applications techniques.

Le PET est un polyester semi cristallin qui possède une stabilité thermique intéressante mais un comportement au feu plutôt médiocre. Ainsi, l'amélioration de son comportement au feu peut constituer une valorisation importante du PET, notamment lorsque la matrice utilisée provient de matière recyclée. L'étude bibliographique des composés ignifugeants du PET a montré que la tendance actuelle était de limiter l'utilisation de composés halogénés au profit de composés phosphorés et/ou de nanocharges. Ce changement s'inscrit dans une logique écologique mais bouleverse les modes classiques d'ignifugation, qui utilisaient principalement des composés efficaces en phase gazeuse, au profit de composés efficaces en phase condensée. Dès lors, de nombreuses études proposent de nouveaux systèmes retardateurs de flamme basés sur ce mode d'action. En ce qui concerne l'ignifugation du PET, on constate que les composés commerciaux existants à base de phosphore sont très efficaces mais nécessitent un taux d'incorporation très important faisant alors chuter les propriétés mécaniques de la résine finale. De plus, les études sur l'utilisation de nanocharges pour l'ignifugation du PET restent très restreintes. L'objectif de ce travail est alors de développer de nouvelles stratégies d'ignifugation du PET recyclé en tenant compte des contraintes environnementales et des contraintes liées aux spécificités de la matrice.

La première stratégie développée sera de mélanger le PET recyclé avec du PC. En effet, l'étude bibliographique sur les mélanges PET/PC a montré que le PC pouvait être compatibilisé avec le PET et qu'il possédait un comportement au feu intrinsèquement meilleur. Afin de conserver une thématique de valorisation de polymères recyclés, le PC utilisé sera du PC recyclé.

Les premières analyses auront donc pour objectif d'étudier le comportement au feu d'un mélange PET/PC avec notamment l'influence de la composition et l'influence de la compatibilisation.

La deuxième stratégie est d'utiliser un allongeur de chaînes afin de régénérer la viscosité de la matrice PET recyclé. Ce point est primordial du fait de la nature du polymère utilisé (PET recyclé) et de la très grande fusibilité du PET à haute température qui est l'un de ses principaux points faibles. Parmi tous les composés disponibles, le TPP retiendra notre attention. En effet, ce composé peut jouer à la fois le rôle d'allongeur de chaînes et le rôle de retardateur de flamme grâce à sa teneur en phosphore [BRO 07].

Enfin, l'utilisation de nanocharges dans le mélange PET/PC avec ou sans TPP sera étudiée. Nous verrons notamment l'influence de la modification de charges comme la MMT ou le kaolin sur le comportement au feu du mélange.

B. Produits et techniques expérimentales utilisés

Ce chapitre a pour objectif de présenter les produits, les techniques de caractérisation et les méthodes d'élaboration des composites utilisés pour réaliser ce travail. Dans un premier temps, les caractéristiques des deux polymères, le PET et le PC, ainsi que des additifs utilisés pendant l'étude seront données. Les méthodes de caractérisation seront ensuite détaillées. Enfin, les différents procédés de mise en forme ainsi que leurs conditions d'utilisation seront présentés.

I. Produits utilisés et leurs caractéristiques	78
1. Le PET	78
2. Le PC	78
3. Les additifs	80
3.1 Le catalyseur	80
3.2 Le TPP	80
3.3 Le modifiant	81
3.4 Les renforts	82
II. Matériels utilisés	85
1. Karl Fischer	85
2. Viscosimètre	85
2.1 Viscosimètre selon Ubbelhode	85
2.2 Viscosimètre en phase fondue	86
3. Appareillages analytiques	87
3.1 Infra Rouge à Transformé de Fourrier (IRTF)	87
3.2 Diffraction des rayons X	87
3.3 Zetasizer Nano	88
4. Analyses thermiques	89
4.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)	89
4.2 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)	91
5. Microscopie	92
6. Caractérisations mécaniques et thermomécaniques	93
6.1 Choc Charpy	93
6.2 Essai de flexion trois points	93
6.3 Analyse mécanique dynamique (DMA)	93
7. Caractérisation du comportement au feu	94
7.1 La mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI)	94
7.2 Test du comportement au feu par l'épiradiateur	95
7.3 Le cône calorimètre	96
7.4 Test UL 94	97
III. Les procédés de mise en forme	98
1. Conditions de séchage	98
1.1 Optimisation des conditions de séchage	98
1.2 Illustration de la dégradation hydrolytique	100
2. Le malaxeur	101
3. L'extrudeuse bivis	102
4. L'injection	104

I. Produits utilisés et leurs caractéristiques

Le but de ce paragraphe est de présenter les produits utilisés. Certaines caractéristiques de ces produits sont données directement par le fournisseur tandis que d'autres ont été déterminées au laboratoire. Dans ce dernier cas les techniques expérimentales utilisées pour la détermination de ces paramètres sont décrites dans le paragraphe suivant.

<u>1. Le PET</u>

Le PET recyclé provient d'un même lot de la société Sorepla. Il nous a été livré sous la forme d'un big-bag de 500 kg pour un prix de 0,88 €/kg. Ce PET provient uniquement de régénération de bouteilles plastiques et se présente sous forme de paillettes transparentes légèrement bleutées. Sa fiche technique fournie par Sorepla est résumée dans le **Tableau B.1**.

Propriété	Valeur
Polluant	
PE	< 30 ppm
PVC	< 65 ppm
Métaux	<5 ppm
PAN	< 10 pmm
Etiquette	< 5ppm
Autres	
Granulométrie	8 mm
Densité	$> 350 \text{ kg/m}^3$
Couleur	cristal
Viscosité intrinsèque	$0,76 \pm 0,02 \text{ dl/g}$
Température de fusion DSC (10°C/min)	245 ± 5 °C

Tableau B.1: Propriétés du PET recyclé Sorepla

Nous avons eu l'occasion de vérifier ou de déterminer certaines propriétés de ce PET. Ainsi, la mesure de la viscosité intrinsèque donne un résultat semblable à celui annoncé. On trouve en effet une viscosité de 0,76 dl/g. La température de fusion, déterminée par DSC avec une montée à 20°C/min, est de température de fusion, $T_f = 255^{\circ}C$.

<u>2. Le PC</u>

La source de PC choisie pour notre étude est le PC sous forme de porteur de mémoire optique, autrement dit le PC sous forme de CD ou DVD. Cette source représente actuellement 16 % des applications du PC et est relativement simple à recycler. En effet la pollution par d'autres polymères ou d'autres matériaux est quasi inexistante lorsqu'on récupère les rebus de production d'entreprise de mise en forme de CD ou DVD. Le recyclage de CD déjà métallisés et vernis est quant à lui beaucoup plus complexe mais possible.

Les sociétés comme MPO (Moulage Plastique de l'Ouest) qui travaillent dans la production de disques ont des rebus de production, lors de l'étape de moulage du PC sous forme de CD, de l'ordre de 8 %. On comprend en effet que la qualité du moulage pour la fabrication de CD doit être exemplaire. Parmi ces 8 % de rebus, seulement 3 % sont réutilisés et restitués dans les lignes de production. A elle seule, la société internationale MPO dispose d'une capacité de production annuelle de 425 millions de CD et de 225 millions de DVD, les ressources en PC recyclé pour cette seule société s'élèvent donc à 19,5 millions de CD et DVD par an soit 292,5 tonnes par an. Le polycarbonate utilisé tout au long de notre étude provient des rebus de production d'injection de PC de la société MPO.

Ce PC, qui est présenté sous forme de CD, est alors broyé à l'aide d'un broyeur à couteau afin d'obtenir des granulés de diamètre de 6 mm.

Aucune donnée technique ne nous a été fournie, il est cependant possible d'obtenir des valeurs de références grâce aux grades Bayer Makrolon® CD 2005 et Makrolon® DP1-1265, spécialement vendus pour l'industrie du CD. Le **Tableau B.2** donne les propriétés du PC Makrolon® CD 2005.

Propriété	Valeur	Unité
Mécanique		
Module (1mm/min)	2350	Mpa
Contrainte maximale (50 mm/min)	64	Mpa
Elongation à la rupture (50 mm/min)	95	%
Choc Charpy entaillé 3mm, 23°C	45	kJ/m ²
Izod entaillé 3,2mm, 23°C	55	kJ/m ²
Autres		
Transition vitreuse (10°C/min)	145	°C
UL 94 (0,71mm)	V2	catégorie
LOI	27	%
Densité	1190	Kg/m ³
Viscosité intrinsèque	40	Cm ³ /g

 Tableau B.2 : Propriétés du PC Makrolon® CD 2005

La particularité du PC utilisé pour l'industrie du disque est d'être extrêmement fluide. On constate que la viscosité intrinsèque est de 0,40 dl/g pour le Makrolon® CD 2005 et 0,39 dl/g pour le Makrolon® DP1-1265. Habituellement, la viscosité intrinsèque d'un PC Makrolon® varie entre 0,45 et 0,64 dl/g. Nos tests au viscosimètre Ubbelodhe donnent une viscosité du PC recyclé de 0,37 dl/g, ce qui est en accord avec ce qui vient d'être énoncé.

3. Les additifs

3.1 Le catalyseur

Comme nous l'avons vu lors de la partie bibliographique, il existe un grand nombre de catalyseurs pour la réaction de transestérification entre le PET et le PC. Le plus efficace, mais pas le plus approprié, est sans aucun doute le $Ti(BuO)_4$. En effet, son efficacité est tellement grande que pour les temps de séjour caractéristiques de l'extrudeuse (de l'ordre de la minute), la réaction n'a plus uniquement l'effet voulu de la compatibilisation mais engendre aussi des dégradations conséquentes par coupure des chaînes.

Les catalyseurs les plus adaptés à la mise en œuvre de mélanges PET/PC en extrudeuse, proposée par Ignatov et al., [IGN 97, a] sont le $Sm(acac)_3$ et le $La(acac)_3$. Le $La(acac)_3$ étant classé comme cancérigène nous décidons donc d'utiliser préférentiellement le $Sm(acac)_3$. Ces deux catalyseurs sont fournis par Acros Organics (Numéro CAS $Sm(acac)_3$: 13465-58-2 et $La(acac)_3$: 14284-88-9).



Figure B.1 : Structure chimique des catalyseurs

<u>3.2 Le TPP</u>

Le TPP, dont la structure chimique est présenté **Figure B.2**, utilisé lors de l'étude est fourni par Acros Organics (pureté supérieuree 99%, numéro CAS : 101-02-0). Ce composé se présente sous forme liquide. Il sera utilisé à la fois pour ses propriétés d'allongeur de chaînes du PET, de retardateur de flamme grâce à sa teneur en phosphore mais aussi d'inhibiteur de la réaction de transestérification. La masse molaire du TPP est de M_{TPP}= 310 g/mol.



Figure B.2 : Structure chimique du TPP

3.3 Le modifiant

Le composé utilisé pour la modification de la MMT purifié est un sel de phosphonium dérivé du TPP. Le nom commercial est l'iodure de méthyltriphenoxyphosphonium (Numéro CAS : 17579-99-6) vendu par Acros Organics dont la formule développée est présentée ci-dessous :



Figure B.3 : Structure chimique de l'iodure de méthyltriphenoxyphosphonium.

Ce sel peut être synthétisé en suivant le protocole décrit dans la publication de Hudson et Powroznyk [HUD 04]. Ce protocole utilise le TPP et l'iodométhane comme réactifs dans un réacteur en absence d'humidité. La réaction de substitution nucléophile (SN₂) s'effectue à 90°C (reflux) pendant 16 h. La réaction de synthèse de l'iodure de méthyltriphenoxyphosphonium s'écrit :

 $(PhO)_{3}P + CH_{3}I = (PhO)_{3}P^{+}CH_{3}I^{-}$ Équation B.1

Les analyses Infra Rouge réalisées sur le sel synthétisé en laboratoire sont présentées sur la **Figure B.4**.



Figure B.4 : Spectres IR du TPP, du sel commercial et du sel synthétisé au laboratoire

Le spectre IR du sel synthétisé présente des pics caractéristiques du sel de phosphonium (en comparaison avec le sel commercial). Les plus importants sont ceux à 790, 930 1010 et 1315 cm⁻¹. L'apparition des pics à 930 et 1315 cm⁻¹ est sans aucun doute due à la liaison P-CH₃ qui se situe entre 1346 et 1255 cm⁻¹ pour une déformation symétrique, et entre 977 et 842cm⁻¹ pour une déformation de vibration [LIN 91].

La synthèse d'un tel sel est donc facilement réalisable, cependant, afin d'utiliser un produit d'une pureté homogène, toutes les réactions de modification se feront avec le sel phosphonium commercial.

3.4 Les renforts

Deux types d'argiles ont été utilisés dans cette étude ; des montmorillonites et des kaolins. Les montmorillonites, la Nanofil® EXM 757 (notée MMT-Na+) et la Nanofil® SE 3010 (notée MMT-N) ont été fournies par Süd-Chemie. La Nanofil® EXM 757 est une montmorillonite naturelle purifiée alors que la Nanofil® SE 3010 est une montmorillonite organomodifiée présentant des cations ammoniums entre ses feuillets.

Le kaolin est fourni par l'université de Porto Alegre (Brésil). C'est un kaolin ultra fin dont le procédé d'extraction permet d'obtenir des feuillets de kaolin sous forme unitaire (**Figure B.5**). L'analyse dimensionnelle des feuillets de kaolin par granulométrie donne une taille de 0,32 µm.



Figure B.5 : Photographie au MEB du kaolin

L'analyse de la composition du kaolin a été réalisée par spectroscopie à fluorescence des rayons X :

	SiO ₂	Al_2O_3	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P_2O_5	PF
Kaolin	44,9	39,1	1,6	1,1	<0,01	0,15	0,01	0,30	0,02	0,05	14,45

Tableau B.3 : *Composition du kaolin par spectroscopie à fluorescence des rayons X* La surface spécifique du kaolin est de 21,81 m²/g.

3.4.1 Protocole de modification de la MMT-Na+

Comme cela a été présenté dans l'exposé bibliographique, la MMT-Na+, qui possède des ions interfoliaires minéraux (Na+, Ca+,...), peut subir des modifications par des réactions d'échange d'ions en milieu aqueux. Le protocole d'échange entre les ions minéraux et les ions organiques est bien connu. La première étape consiste à disperser le plus efficacement possible les feuillets de la MMT dans la solution aqueuse. Pour cela, on introduit 50 grammes de MMT naturelle dans 3 litres d'eau distillée. La dispersion se fait grâce à un agitateur mécanique tournant à 300 tours/min pendant 24 heures.

Le sel dérivé du TPP présenté plus haut est quant à lui introduit dans un mélange eau distillée/acétone (80/20 wt) afin de favoriser la solubilisation. L'étude bibliographique a montré, de plus, qu'un mélange de solvants polaire et apolaire favorisait la réaction d'échange [SLA 68]. Les proportions sont 25 grammes de sel dans 3 litres de solvant. Le mélange s'effectue pendant 12 heures.

Une fois ces deux étapes réalisées, la solution contenant le sel et la solution contenant la MMT-Na+ sont mélangées. La solution est ensuite mélangée à une vitesse de 450 tours/min pendant 16 heures. Toutes ces étapes sont réalisées à froid grâce à un bain marie de glace. L'optimisation du

protocole d'échange sera présentée dans la partie D de ce rapport. Le schéma du montage est présenté **Figure B.6**.



Figure B.6 : Photographie du montage pour la modification de MMT

La MMT est ensuite récupérée et lavée (mélange eau distillée/acétone) par centrifugation puis séchée par lyophilisation. Le lavage par centrifugation est un procédé beaucoup plus rapide que le lavage par filtration sur Buchner car le filtre a tendance à s'obstruer à cause du dépôt de MMT. Le séchage par lyophilisation permet quant à lui d'éliminer une étape de broyage, par rapport à un séchage classique sous vide, car il permet l'obtention d'une poudre.

3.4.2 Protocole de modification des kaolins

La modification du kaolin se fait à 80°C dans un réacteur étanche afin d'éviter l'évaporation du TPP liquide. Le protocole consiste à introduire lentement le TPP sur la poudre de kaolin tout en agitant vigoureusement le mélange. L'agitation est ensuite maintenue pendant 72 heures. La proportion massique du mélange kaolin/TPP est de 70/30.

II. Matériels utilisés

1. Karl Fischer

Le Karl Fischer est un appareil qui permet de déterminer le pourcentage d'humidité présent dans un matériau. Il fonctionne par dosage volumétrique et se doit donc d'être étalonné. L'étalonnage consiste à vérifier le titre en iode du réactif grâce à une solution standard contenant un pourcentage d'eau connu. Le dosage de l'eau est basé sur une réaction d'oxydo-réduction entre l'iode en solution sous forme complexe et l'eau :

 $H_2O + SO_2 + I_2 + CH_3OH \longrightarrow HSO_4CH_3 + 2HI$ Équation B.2

La réaction se fait mole à mole en milieu pyridine c'est à dire une mole d'eau pour une mole d'iode.

Le dosage de l'eau dans les polymères est réalisé avec un appareil de titrage volumétrique METROHM TITRINO, équipé d'un four adapté à la titration de l'eau dans les échantillons solides.

L'échantillon est introduit sous forme de granulés dans le four à 270°C. L'eau désorbée est entraînée par un courant d'azote préalablement séché, par un tamis moléculaire, dans la cellule de titrage contenant du méthanol. L'eau peut alors être dosée.

2. Viscosimètre

2.1 Viscosimètre capillaire type « Ubbelohde »

La viscosité intrinsèque [η] est directement liée à la taille des chaînes polymères par la loi de Mark Houwink présentée ci-dessous :

$$M = K[\eta]^a$$
 Équation B.3

M étant la masse moléculaire moyenne en viscosité, K et a étant des constantes respectivement liées à la taille et la conformation de la molécule qui dépendent du polymère du solvant et de la température.

La viscosité intrinsèque se détermine donc avec un polymère en solution dans un solvant donné et à une température donnée. Une fois le polymère solubilisé, on introduit la solution dans le viscosimètre Ubbelohde et l'on détermine le temps nécessaire à la solution pour s'écouler de M1 à M2 (**Figure B.7**). Le viscosimètre évolue dans des conditions isothermes grâce à un bain d'huile thermostaté.

La répétition de cette manipulation à différentes concentrations permet par extrapolation à concentration nulle de déterminer la viscosité intrinsèque. La détermination de la viscosité intrinsèque

du PET et du PC se fait à 25°C dans le 2-chlorophénol. Dans ces conditions K= $3,8.10^4$ et a = 1,3 pour le PET et K= $6,0.10^4$ et 1,22 pour le PC [HAN 89].



Figure B.7 : Schéma d'un viscosimètre Ubbelohde

2.2 Viscosimètre en phase fondue

Les études de viscosité en phase fondue permettent de connaître le comportement rhéologique des polymères fondus. Les essais rhéologiques ont été réalisés avec un appareillage ARES de TA Instruments, équipé de deux plateaux parallèles de 25 mm de diamètre. L'échantillon, préalablement séché, est placé entre les deux plateaux puis fondu. L'entrefer est toujours de 1 mm et la déformation toujours de 20 %.

Lorsque le test est lancé, les plateaux oscillent et la résistance à la rotation des plateaux par le polymère fondu est proportionnelle à la viscosité. Différents tests ont été réalisés :

- comportement en fonction du cisaillement ; la température est de 260°C ou 270°C (elle sera précisé à chaque fois), la fréquence varie de 0,1 rad/s à 100 rad/s. L'objectif est d'étudier le comportement rhéologique des polymères et/ou la dispersion des charges dans la matrice
- comportement en fonction du temps ; la température est de 260°C, la fréquence est fixée à 0,1 rad/s, la durée du temps est de 20 minutes (1200 sec). L'objectif est d'étudier la dégradation des polymères en phase fondue. Une vitesse de dégradation caractérisant le pourcentage de perte de viscosité par minute sera définie dans le chapitre C.

3. Appareillages analytiques

3.1 Infra Rouge à Transformée de Fourrier (IRTF)

Les analyses Infra-Rouge (IR) permettent de déterminer la nature des liaisons chimiques. Cette technique d'analyse est basée sur la déformation propre à chaque liaison. Ainsi, la sollicitation énergétique du faisceau IR de l'appareil engendre une « réponse » propre en fonction de la nature de la liaison (rotation ou vibration). Chaque pic d'absorption est donc caractéristique d'un certain type de liaison. La longueur d'onde de sollicitation est comprise entre 4000 et 400 cm⁻¹. La mesure se présente sous forme de spectre décrivant l'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Il est donc possible d'identifier des liaisons chimiques grâce à des tables de référence. De plus, des analyses quantitatives peuvent réalisées. En effet, l'intensité du pic d'absorption est proportionnelle à la présence de liaisons du même type au sein du composé. Cette technique d'analyse quantitative sera utilisée pour caractériser l'évolution d'une liaison chimique dans le polymère. Ainsi, avant comparaison, les spectres IR de chaque composé devront être normés par rapport à l'intensité d'un pic invariant. Pour les mélanges PET/PC ce pic correspondra au cycle aromatique du PET (1409 cm⁻¹) [AWA 05].

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre à transformée de Fourier BRUCKER IFS 66. Ce spectromètre utilise la transformée de Fourier afin de convertir l'interférogramme mesuré en fonction du temps en un spectre de transmittance en fonction de la longueur d'onde. L'accessoire de réflexion est une platine monoréflexion Golden Gate, ce dispositif permet l'étude d'échantillons liquides ou solides sans préparation particulière. L'échantillon est placé sur la platine et reçoit un couple de 110 cN.m. Pour chaque mesure, on effectue un blanc, et 32 passages sont réalisés avec une résolution de 2 cm⁻¹.

3.2 Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. L'irradiation de la matière permet donc de connaître sa nature cristallographique et ses dimensions caractéristiques.

Le principe de la mesure est basé sur la diffraction des rayons X par les plans cristallins qui composent le matériau. La loi de Bragg permet alors de déterminer la distance interatomique du réseau cristallin :

 $2d\sin\theta = n.\lambda$ Avec d = distance entre deux plans cristallographiques

 θ = demi angle de déviation

 $\lambda =$ longueur d'onde des rayons X

n = ordre de diffraction (nombre entier)

Les analyses par diffraction X réalisées ont été effectués à l'aide d'un diffractomètre Bruker AXS D8 advance.

Les échantillons sous forme de poudre sont compressés manuellement afin d'obtenir une pastille avec une surface plane. Les analyses sur les résines sont réalisées directement sur les éprouvettes injectées.

3.3 Zetasizer Nano

Le Zetasizer Nano est un appareil de Malvern Instruments qui permet à la fois de mesurer la taille (granulomètre) et le potentiel Zeta des particules en suspension (Zetamètre).

La granulométrie a pour objet la détermination de la taille des particules élémentaires et/ou des agrégats constitués par ces particules ainsi que la fréquence statistique des différentes tailles des grains dans l'ensemble étudié. La technique de mesure utilisée est la granulométrie par diffusion dynamique de la lumière. Cette technique est fondée sur la mesure du mouvement brownien des particules qui est un mouvement aléatoire des particules provoqué par les impacts des molécules du solvant sur la surface de la particule.

Les solutions sont préparées toujours de la même façon. On disperse 30 mg de particules dans 20 mL de solvant, la solution est ensuite mise sous agitation magnétique pendant 20 minutes puis agitée par ultra-sons pendant 10 secondes.

La dispersion et la stabilité dans le temps d'une suspension sont régies par un équilibre entre les forces attractives de Van der Walls et les forces électrostatiques répulsives. Le potentiel Zêta représente le potentiel électrostatique des particules dans la solution, il mesure l'importance de la répulsion ou de l'attraction entre les particules. Une suspension présentant un potentiel Zêta inférieur à + 10 mV est souvent instable, alors qu'une valeur supérieure à + 30 mV confère en général une bonne stabilité. On considèrera que plus le potentiel Zêta est élevé, plus on se rapproche des conditions de stabilité des émulsions ou des dispersions et inversement. Plus le potentiel Zêta est faible, plus on tend vers l'agrégation des particules. Le potentiel zêta est calculé à partir de la valeur de la mobilité selon différents modèles en fonction du solvant utilisé. Lorsque le solvant utilisé est aqueux, le modèle choisi pour le calcul du potentiel zêta est le modèle de Smoluschowski ; lorsque le solvant est organique, on choisi le modèle de Huckel. La mesure du potentiel zêta permet d'obtenir des informations sur la dispersion des particules dans un solvant donné et donc sur l'affinité entre les particules et le solvant. Le but ultime est de caractériser la modification de surface de particules. Les solutions analysées sont les mêmes que pour les mesures de granulométrie par DLS.

4. Analyses thermiques

4.1 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

- <u>Principe</u> :

La DSC permet de déterminer et de quantifier les phénomènes énergétiques accompagnant un changement d'état physique d'un matériau tel qu'une évolution structurale ou une réaction chimique. En général, le but d'une étude DSC est de déterminer les températures caractéristiques d'un matériau et le taux de cristallinité du polymère. Le schéma de principe de la DSC est présenté **Figure B.8**.



Figure B.8 : Schéma de principe de la DSC

L'échantillon est placé dans un récipient témoin. Les deux récipients sont chauffés et l'ordinateur convertit la différence de température, qui existe entre les deux récipients, en flux de chaleur. La courbe qui suit l'évolution du flux de chaleur en fonction de la température peut alors être tracée. Pour l'étude nous avons utilisé un appareil SETARAM DSC 92.

- <u>Protocole</u> :

Tous les tests sont effectués sous azote afin d'éviter une dégradation thermo-oxidative pendant les manipulations. Le programme thermique mis au point est présenté sur **la Figure B.9**.



Figure B.9 : Programme thermique pour l'étude de la cristallisation

Ce protocole permet de calculer le taux de cristallisation « maximum » et la vitesse de cristallisation. Les rampes de température sont :

- Montée à 5°C/min : permet de d'obtenir l'aire du pic de fusion et donc le taux de cristallisation « process ».

- Descente à 20°C/min : permet d'obtenir la température de cristallisation à 20°C/min

- Montée à 5°C/min : permet de d'obtenir l'aire du pic de fusion et donc le taux de cristallisation « maximal »

- Descente à 10°C/min : permet d'obtenir la température de cristallisation à 10°C/min

- Montée à 20°C/min

- Descente à 5°C/min : permet d'obtenir la température de cristallisation à 5°C/min

Le pic de fusion lors de la première montée provient de la fusion des cristaux obtenue lors du refroidissement durant le procédé d'injection, le taux de cristallisation correspondant est appelé taux de cristallisation « process ». Le taux de cristallisation « maximal » est calculé à l'aide du pic de fusion de la deuxième montée en température, après effacement de l'histoire thermique du matériau.

Le taux de cristallisation se calcule en déterminant l'aire du pic de fusion (enthalpie de fusion) grâce au logiciel de la DSC. L'aire du pic, donnée en J/g est alors divisée par l'aire du pic de fusion d'une hypothétique résine de PET 100% cristalline d'où la formule :

$$X_{c} = 100 \times \frac{\Delta H_{m} - |\Delta H_{c}|}{\Delta H_{m}^{0}} \text{ avec } \Delta H_{m}^{0} = 135,8J/g$$

 ΔH_c est l'aire du pic de cristallisation froide qui peut exister pour le PET.

La vitesse de cristallisation, en h⁻¹, se calcule suivant la formule donnée par Khanna [KHA 90]:

 $CRC = \frac{\Delta \Phi}{\Delta T_c}$ où ϕ est la vitesse de refroidissement et T_c la température de cristallisation

correspondante.

Ainsi le coefficient directeur de la droite de vitesse de cristallisation en fonction de la température de cristallisation donne la vitesse de cristallisation anisotherme.

A ces deux critères viennent s'ajouter une troisième donnée qui est la valeur de la température de cristallisation à 20° C/min (T_{c20°C/min}) qui caractérise le début de la cristallisation.

Les trois paramètres de la cristallisation sont donc le début de cristallisation ($T_{c20^{\circ}C/min}$), la vitesse de cristallisation (CRC) et le taux de cristallisation (X_c).

4.2 Analyse ThermoGravimétrique (ATG)

L'ATG permet de mesurer les variations de masse accompagnant les modifications de structure lors d'un traitement thermique tel que la décomposition ou l'oxydation. Le traitement thermique peut être isotherme ou suivre une montée en température programmée. Une courbe thermogravimétrique représente donc la variation de masse de l'échantillon, en fonction de la température ou du temps.

Deux protocoles ont été réalisés :

- analyse en fonction de la température ; l'échantillon subit une montée en température régulière avec une vitesse de 5°/min. La température variant de 30°C à 700°C. La température de début de dégradation est définie comme étant la température de dégradation correspondante à une perte de masse de l'échantillon de 5 % (Td). De plus, la courbe représentant la dérivée de la perte de masse en fonction de la température peut être tracée.
- analyse en fonction du temps ; l'échantillon subit un traitement thermique isotherme à 350°C pendant 120 minutes. La perte de masse associée est enregistrée.

Les tests peuvent être réalisés sous atmosphère oxydante (air) ou sous atmosphère inerte (azote). Ce paramètre sera spécifié à chaque présentation de résultat de tests d'ATG.

Nos essais ont été réalisés sur un appareil NETZSCH STA 409 qui permet d'effectuer simultanément des analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles. Les analyses

thermiques différentielles renseignent sur l'énergie dégagée associée aux pertes de masse. La valeur de l'énergie totale dégagée (en mJ/mg) entre 30°C et 700°C lors de l'analyse en fonction de la température pourra être utilisée.

5. Microscopie

L'observation au microscope des échantillons est très intéressante puisqu'elle peut nous renseigner sur la morphologie des résines comme la dispersion, la taille ou encore la distribution des tailles de particules dans une matrice.

Le microscope utilisé est un Microscope Electronique à Balayage (MEB) environnemental de la société FEI Company et de modèle FEI quanta 200 FEG. La résolution maximale du MEB est de 1,5 nm.

Lors de l'observation des mélanges PET/PC, la distinction des phases nécessitera un traitement chimique adapté. En effet, ces deux polymères ayant le même type d'atomes, il sera impossible de les distinguer au MEB. La dissolution sélective de la phase PC a été choisie.

Après fracture cryogénique de l'échantillon, la surface à analyser est plongée dans une solution de DiEthylèneTriAmine (DETA) [KON 02], [HOB 98] pendant 5 min. Elle est ensuite séchée grossièrement à l'aide de papier absorbant puis plus finement à l'aide d'un jet d'air comprimé. Un bon séchage des échantillons est primordial avant leur observation. En effet, la présence de gouttes de solvant sur les échantillons déstabilise la pression de la chambre du MEB par évaporation du solvant résiduel. L'attaque de la DETA, sur la surface de l'échantillon, va dissoudre sélectivement le PC sans altérer le PET. L'observation de la surface permettra alors d'identifier des « cratères » laissés par la dissolution du PC. Une mesure des diamètres des cratères sera effectuée à l'aide du logiciel d'analyse d'images XT docu (Analysis Image Processing). Pour chaque échantillon, un minimum de cent diamètres de nodules sera mesuré afin de déterminer un diamètre moyen de nodule représentatif de l'échantillon.

Les observations au MEB auront aussi pour objectif de caractériser la dispersion des charges dans le mélange ou la structure de la cendre de certaines compositions. Dans ce cas le traitement chimique ne sera pas réalisé.

Des analyses quantitatives, grâce à la micro-analyse X, de la structure de la couche charbonnée seront parfois réalisées. Dans ce cas la totalité des résidus, une fois broyés et mélangés, sont compactés et placés dans la cellule du microscope. L'analyse chimique des éléments est alors réalisée sur une surface d'environ 0,5 mm². On considère alors que l'analyse quantitative est représentative de toute la structure charbonnée. Lorsque la micro-analyse X ne suit pas ce protocole l'analyse quantitative des éléments ne peut pas être réalisée, c'est uniquement l'identification des éléments qui sera recherchée.

6. Caractérisations mécaniques et thermomécaniques

6.1 Choc Charpy

Les essais au choc Charpy sont des essais simples et économiques qui ont pour but d'évaluer la résistance au choc d'un matériau. L'impact de Charpy est défini comme étant l'énergie cinétique requise pour la rupture de l'échantillon. Les essais au choc Charpy sont réalisés à l'aide d'un mouton pendule ZWICK.

Une fois libéré, le marteau vient frapper l'échantillon et l'appareil délivre alors l'énergie nécessaire à la rupture de l'échantillon. Le calcul de l'énergie de rupture est basé sur des lois mécaniques simples qui correspondent au calcul de la perte d'énergie potentielle du pendule lorsqu'il percute l'échantillon. Si le pendule est lâché d'une hauteur h_0 et qu'il remonte à une hauteur h_f , la perte d'énergie (en J) vaut $W = m.g.(h_0 - h_f)$, m étant la masse du pendule et g l'accélération gravitationnelle.

Le calcule de la résilience, exprimée en kJ/m², s'obtient grâce à la formule : $a_c = \frac{W}{h \cdot b_n} \times 10^3$,

h étant l'épaisseur de l'éprouvette et b_n sa largeur.

Les tests sont réalisés sur des éprouvettes entaillées répondant à la norme ISO 179/1eA (entaille en V de 2 mm). Les dimensions de nos éprouvettes sont donc h = 4 mm et $b_n = 8$ mm. Pour chaque composition, dix échantillons sont testés.

6.2 Essai de flexion trois points

Les essais en flexion ont pour but de déterminer les propriétés mécaniques telles que le module en flexion, la contrainte maximale,... du matériau Les tests en flexion trois points sont réalisés sur une presse ADAMEL.

Le protocole d'essai servant à déterminer le module suit la norme ISO 178, la déformation se fait à une vitesse de 2mm/min jusqu'à 1 %. Les éprouvettes ont une largeur de 10 mm et une épaisseur 4 mm.

6.3 Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les analyses mécaniques dynamiques mesurent les propriétés mécaniques des matériaux lorsqu'une sollicitation dynamique est appliquée.

L'étude du comportement viscoélastique de nos résines a été réalisée à l'aide du Viscoanalyseur Metravib, à basse fréquence (5 Hz). Le dispositif expérimental permet l'acquisition des thermogrammes viscoélastiques sur un domaine de température s'étalant de 30°C à 200°C avec une vitesse de montée en température de 3°C/min. Il mesure la raideur complexe (K) du produit étudié

pris entre deux plans parallèles. Un déplacement sinusoïdal d'amplitude X est imposé sur l'un des plans. La force F est mesurée sur l'autre et on en déduit K=F/X. Les déformations imposées au milieu sont de l'ordre de quelques micromètres. La raideur, ainsi déterminée, et les dimensions de l'échantillon permettent alors d'obtenir le module complexe du matériau. Le déphasage δ entre la force et le déplacement (angle de perte) est déterminé.

Le porte échantillon utilisé pour nos tests fait travailler l'éprouvette en flexion trois points avec une distance entre les points de quelques centimètres. Ce type de porte échantillon ne permet donc pas de déterminer des valeurs de module précises même si l'ordre de grandeur est respecté (effet de bord non négligeables).

7. Caractérisation du comportement au feu

7.1 La mesure de l'indice limite d'oxygène (LOI)

Inventé par Fenimore et Martin en 1966, le LOI caractérise l'inflammabilité relative des matériaux. Initialement normalisé aux Etat Unis (ASTM D 2863) et en France, la mesure du LOI constitue maintenant une norme internationale ISO 4589. Le LOI est le taux d'oxygène limite (dans un mélange O_2 - N_2) en deçà duquel la combustion, dûment amorcée, ne se propage pas et au delà duquel elle se propage. Le taux d'oxygène dans l'atmosphère étant de 21 %, les matériaux ayant un LOI inférieur à 21% seront classés combustibles, alors que les matériaux pour lesquels le LOI est supérieur à 21% seront classés auto-extinguibles, leur combustion ne peut se propager sans un rapport externe d'énergie. Il est cependant important de préciser que la valeur du LOI dépend fortement de la température et que les tests seront effectués à 25°C.

Le but des essais est de déterminer le taux d'oxygène qui forme la frontière entre une atmosphère trop pauvre en oxygène pour pouvoir brûler et une atmosphère trop riche. Cette détermination du LOI se fait par dichotomie, c'est-à-dire qu'on amorce l'inflammation de l'échantillon par une flamme de gaz et on constate s'il a brûlé ou non suivant le taux d'oxygène présent dans l'atmosphère. Les critères positifs pour qu'un échantillon soit considéré comme brûlé sont doubles ; Soit l'échantillon brûle pendant plus de 3 minutes, soit il brûle sur une distance supérieure à 50 mm. De même, les critères pour qu'un échantillon soit considéré comme imbrûlé sont doubles ; Soit l'échantillon brûle pendant moins de 3 minutes, soit il brûle sur une distance inférieure à 50 mm. Les dimensions de l'éprouvette utilisée sont 80*10*4 mm³. Le schéma du dispositif de l'appareil est présenté **Figure B.10**.



Figure B.10 : Mesure de l'indice limite d'oxygène

7.2 Test du comportement au feu par l'épiradiateur

Cet essai est régi par les normes françaises NF P 902-501 à NF P 902-507 et est applicable aux matériaux fusibles.

L'essai consiste à soumettre une éprouvette, de dimension 70*70*4 mm³, à un rayonnement calorifique constant d'une puissance de 500 Watts. La **Figure B.11**, présente l'appareillage.



Figure B.11 : Schéma de l'épiradiateur

Le radiateur est placé au dessus de l'éprouvette. Dès que l'éprouvette s'enflamme, le radiateur est laissé encore pendant 3 secondes au-dessus de l'échantillon puis il est retiré. Dès que l'éprouvette s'éteint, le radiateur est replacé au-dessus de celle-ci. Ces opérations sont répétées pendant un temps total de 5 min et sur plusieurs échantillons d'un même lot (entre 3 et 5).

Pendant ces tests, le temps initial d'inflammation (temps d'ignition) est relevé et la durée moyenne des inflammations est calculée. Le temps d'ignition caractérise la facilité du matériau à s'enflammer, c'est-à-dire l'inflammabilité alors que la durée moyenne des inflammations rend compte du caractère auto-extinguible des matériaux. De plus, l'observation du comportement du matériau lors des inflammations permet de conclure sur la fusibilité des échantillons.

7.3 Le cône calorimètre

V . Babraukaus (Fire Research – National bureau of Standards) a conçu le cône calorimètre au début des années 1980. Son principe de fonctionnement est basé sur la consommation d'oxygène lors de la combustion d'un matériau.

Thornton a montré, en 1917, que la quantité de chaleur dégagée, rapportée à la masse d'oxygène consommée au cours de la combustion d'un grand nombre de liquides et de gaz, est constante. Huggett a étendu cette relation à la plupart des matériaux combustibles, naturels ou synthétiques, utilisés dans la construction. La valeur de $13,1.10^3$ kJ / kg ± $(0,7.10^3$ kJ / kg) a été expérimentalement attribuée à cette constante. La connaissance de la déplétion massique en oxygène, provoquée par la combustion d'un matériau, permet le calcul du débit calorifique du à la combustion.

L'échantillon est soumis à un flux de chaleur de 50 kW /m² émis par un cône tronqué. Cette valeur du flux thermique permet la simulation d'un incendie déclaré dans un local ventilé. Un analyseur paramagnétique (« balance de rotation paramagnétique » : paramagnetic torque balance) détermine de la quantité d'oxygène consommée laquelle, via la relation de Huggett, donne accès à la quantité de chaleur dégagée par unité de surface et de temps, notée HRR (Heat Release Rate) et exprimée en kW/m². C'est ce paramètre et la valeur de son maximum (pic de HRR ou HRR max) qui sont couramment pris en compte pour l'évaluation des propriétés au feu. Il s'agit, en effet, d'un indicateur de la propension du matériau à propager la flamme à son environnement. L'inflammabilité du matériau sera aussi déterminée grâce au temps d'inflammation noté TTI (en seconde). De plus, la valeur de l'énergie totale dégagée pendant la combustion (THR en MJ/m²) pourra être utilisée.



Figure B.12 : Schéma du cône calorimètre

7.4 Test UL 94

Un test UL94 vertical a été mis en place au laboratoire afin de caractériser le comportement auto-extinguible et la fusibilité des résines. Les échantillons, dont les dimensions sont 100*10*4 mm³, sont placés verticalement et testés comme le montre la **Figure B.13**.



Figure B.13 : Montage pour le test UL 94

L'échantillon est exposé à la flamme deux fois pendant 10 secondes avec une pause de 10 secondes entre les deux expositions. Pour chaque échantillon, on note le temps d'extinction et le nombre de gouttes tombées après chaque exposition. Chaque composition est testée deux fois. Les matériaux sont classés V-2, V-1 ou V-0, en fonction de la combustibilité. Les critères de classement sont résumés dans le **Tableau B.4**.

	V-2	V-1	V-0
Durée de la 1 ^{ère} combustion	<30 sec	<30 sec	<10 sec
Durée de la 2 nd combustion	<60 sec	<60 sec	<30 sec
Durée totale de la combustion	<250 sec	<250 sec	<50 sec
Inflammation du coton	oui	non	non

Tableau B.4 : Critères de classement du test UL 94 vertical

III. Les procédés de mise en forme

<u>1. Conditions de séchage</u>

Le séchage de la résine PET, et des autres composés mis en œuvre avec le PET, est indispensable afin d'éviter au maximum l'introduction d'eau dans les procédés et éviter ainsi les dégradations hydrolytiques. Les conditions de séchage sont des paramètres primordiaux qui doivent faire l'objet d'une pré-étude avant toute mise en œuvre des résines PET.

Les protocoles de séchage du PET sont très variables d'un auteur à l'autre (voir **Tableau A.3**). En effet, ces protocoles dépendent essentiellement de facteurs qui sont propres à l'utilisateur comme l'efficacité du four utilisé, la quantité de matière à sécher ou même l'organisation des expériences. Ce dernier point doit permettre d'éviter au maximum la reprise d'eau des polymères avant leur mise en forme.

Nous avons donc mené une étude sur l'efficacité du séchage des résines PET et PC qui a été réalisé à l'aide du Karl Fischer et du rhéomètre ARES.

<u>1.1 Optimisation des conditions de séchage</u>

Les tests au Karl Fischer sont réalisés sur des paillettes de PET et PC recyclé après un séchage sous vide d'une durée variable à 120°C. Les taux d'humidité résiduelle dans les résines en fonctions du temps de séchage des polymères sont tracés, grâce à des courbes de tendance, et présentés **Figure B.14 et B.15**.



Figure B.14 : Evolution du taux résiduel d'eau dans le PET en fonction du temps de séchage



Figure B.15 : Evolution du taux résiduel d'eau dans le PC en fonction du temps de séchage

Le taux résiduel d'eau dans les matrices en fonction du temps de séchage suit approximativement une courbe de type 1/t. Grâce à ces deux courbes, il est possible de déterminer le temps de séchage minimum de chacune des résines afin d'obtenir un taux résiduel d'eau inférieur à 100 ppm (0,01 %). Ce temps se situe autour de 6 heures pour le PC et autour de 9 heures pour le PET.

Le PET a une réabsorption d'eau très rapide. Afin d'éviter la dégradation hydrolytique du PET pendant sa mise en œuvre, il est donc non seulement primordial de le sécher dans des conditions adéquates mais aussi de l'utiliser dans des délais convenables après sa sortie du four. Une étude sur la reprise d'eau du PET a été réalisée grâce au Karl Fischer, la courbe de tendance est présentée **Figure B.16**.


Figure B.16 : Reprise d'eau du PET séché 15 heures sous vide à 120°C

On constate qu'une exposition à l'air ambiant des paillettes de PET pendant plus de 20 minutes suffit à faire passer le taux d'humidité au dessus du taux autorisé pour les étapes de transformation (100 ppm). Le taux d'humidité relative de l'air étant non contrôlé.

Les conditions issues de cette étude seront respectés à chaque étape de transformation des polymères en séchant le PET et le PC respectivement 9 heures et 6 heures (minimum) et soit en ayant un temps de séjour de la matière dans la trémie inférieure à 20 minutes, soit en adaptant une trémie chauffante sur les procédés de mise en forme (notamment sur la presse à injecter).

De plus, tous les composés entrant dans la composition de la résine (le catalyseur, les charges renforçantes, ...) seront préalablement séchés dans une étuve classique à 120°C pendant 16 heures.

1.2 Illustration de la dégradation hydrolytique

L'utilisation d'un rhéomètre ARES en phase fondue nous permet de déterminer la chute de la viscosité subie par la transformation d'un PET non séché. Les tests s'effectuent à 260°C sur les paillettes de PET plus ou moins bien séchées. Les résultats sont présentés **Figure B.17**.



Figure B.17 : Dégradation hydrolytique lors de la transformation d'un PET non séché

On constate que l'utilisation du PET non séché en phase fondue diminue presque de moitié la viscosité complexe de la résine par rapport à l'utilisation d'une résine étuvée (on passe de 500 à 300 Pa.s). Sachant que la viscosité est un paramètre primordial pour le comportement au feu des polymères, cette étude justifie le grand soin qui sera apporté au séchage du PET avant son utilisation.

2. Le malaxeur

Le mélangeur interne utilisé est un mélangeur HAAKE Rheomix fixé sur un moteur Rheocord commandé par un système Polylab. La chambre de mélange utilisée a une contenance de 300 cm³. Lorsque la chambre a atteint 270°C, les capteurs sont calibrés. La vitesse de rotation des rotors est fixée à 60 tours/min.

Lors du mélange, le couple du malaxeur est enregistré. Ce couple est directement proportionnel à la viscosité de la résine fondue (**Equation A.2**). Ainsi, le suivi du couple permet de suivre l'évolution de la viscosité et donc d'étudier l'évolution de réactions qui ont un effet sur la masse molaire du mélange (exemple : les réactions d'allongement de chaînes). Les courbes de suivi du couple se présentent sous la forme :



Figure B.18 : Evolution du couple du malaxeur en fonction temps

Après la fonte de la matrice et la stabilisation du couple, l'agent réactif est introduit. L'introduction de l'agent réactif, 5 minutes après l'introduction de la matrice, marque le temps initial de début de réaction.

Initialement, le couple du malaxeur augmente fortement. La pente à l'origine de la courbe représente la vitesse initiale de la réaction alors que le sommet de la courbe représente le taux de réaction. Par la suite, le couple chute, ce phénomène est dû aux réactions de dégradation. En effet, le système réactif peut être décrit par une série de réactions qui augmentent la viscosité (et donc le couple) et une série de réactions qui diminuent la viscosité. Dans un premier temps, les réactions qui augmentent la viscosité sont prédominantes sur les réactions de dégradation, tandis que dans un second temps ce sont les réactions de dégradation qui deviennent prédominantes.

A l'issue du mélange on récupère le produit en démontant la chambre et en grattant les rotors à l'aide de spatules. Afin d'effectuer des analyses sur ces résines, le mélange récupéré est directement introduit dans un moule plaque de dimension 100*100*4 mm³ et pressé à 260°C pendant 30 secondes. Les plaques sont ensuite refroidies à l'aide d'air comprimé. Ce protocole permet de bloquer au maximum les réactions dès la sortie du malaxeur et donc de pouvoir identifier leur avancement.

3. L'extrudeuse bivis

L'extrudeuse utilisée est une extrudeuse bi vis Clextral BC 21 de longueur 1200 mm (L/D= 48). C'est une bi-vis co-rotatives interpénétrées. Le chauffage du fourreau est divisé en 13 zones indépendantes. Les vis peuvent tourner avec une vitesse comprise entre 0 et 400 tr/min. Les éléments de convoyage disponibles pour le profil de vis sont des éléments de 25 ou de 12,5 mm de longueur avec des pas de 16 mm, 25 mm ou 33 mm. Les éléments de malaxage disponibles sont des malaxeurs bilobes décalé de 45° ou 90° et des éléments à pas inverse de pas 25 mm et de longueur 12,5 mm. Certains de ces éléments de vis sont présentés par les photographies suivantes :



Figure B.19 : Eléments de convoyage : (A) pas 16mm, longueur 12.5 mm, (B) pas 25mm, longueur 12.5 mm, (C) pas 33mm, longueur 25 et Eléments de malaxage : (D) bilobe décalé de 90°, longueur 25 mm, (E) bilobe décalé de 45°, longueur 25 mm

Le profil de vis mis au point et utilisé dans l'étude est présenté Figure B.22.



Figure B.20 : Profil de vis utilisé pendant l'étude

Ce profil de vis possède trois zones de malaxage d'une longueur totale de 150 mm réparties le long de la vis. La première zone (75 mm) a pour but de fondre les paillettes de polymères entrantes, la deuxième (25 mm), placée juste après l'ouverture du fourreau, sert à disperser les charges dans la résine ; la troisième (50 mm) est placée à la fin de l'extrudeuse afin d'homogénéiser le mélange.

Les mélanges sont extrudés avec une vitesse de vis de 350 tr/min, un débit de 6 kg/h, ce qui correspond à un temps de séjour de 1 minute.

Contrairement au malaxeur, l'extrudeuse est un procédé continu mais qui ne permet pas de suivre facilement les réactions mises en place. La seule possibilité de suivi est d'effectuer des prélèvements tout au long de la vis. Pour cela on dispose de trois points de prélèvement numérotés 1, 2 et 3 dont les positions sont indiquées en rouge sur la **Figure B.20**.

Dans la suite du rapport, le procédé utilisé sera précisé pour chaque formulation.

4. L'injection

Le but de l'injection est de mouler des pièces de forme bien précise. Dans notre, étude les pièces moulées servent aux différents essais. La forme haltère correspond à la norme ISO 527-2-1A et la forme plaque ne correspond pas à une norme précise. Les dimensions des plaques sont 100*100*4 mm³. Le moulage par injection peut se décomposer en quatre étapes :

- Dosage et plastification de la matière grâce à un système vis/fourreau
- Remplissage du moule par injection sous pression de la matière fondue
- > Maintien en pression et compensation du retrait
- Refroidissement de la pièce puis éjection

La presse à injecter utilisée est une presse SANDRETTO SERIE OTTO AT à force de fermeture de 95 tonnes. Les conditions d'injection utilisées sont les mêmes pour toutes les résines réalisées. Le temps de cycle est de 1 min et la vitesse de vis de 70 tr/min. Le profil de température est le suivant :



Figure B.21 : Schéma de la presse à injecter et profil de température utilisé

C. Elaboration, caractérisation et étude de la réaction au feu d'alliages PET/PC

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre vont nous permettre de comprendre comment la réalisation d'alliages entre le PET recyclé et le PC recyclé modifie et améliore certaines caractéristiques de la réaction au feu du PET. Nous étudierons dans un premier temps, la morphologie, les propriétés mécaniques et la réaction au feu de mélanges PET/PC non compatibilisés en soulignant notamment l'influence de la composition.

Dans un deuxième temps, nous étudierons la compatibilisation des mélanges PET/PC par une réaction de transestérification à l'interface entre les deux polymères. Cette réaction sera réalisée sans catalyseur en malaxeur, puis en présence de catalyseur en extrusion réactive. Dans chaque cas, nous caractériserons les propriétés, notamment de réaction au feu, des alliages obtenus en soulignant l'influence de l'avancement de la réaction de compatibilisation et de l'utilisation, ou non, d'un catalyseur.

I. Etude des mélanges PET/PC non compatibilisés	108
1. Morphologie et cristallinité	108
2. Rhéologie	
3. Propriétés mécaniques	113
4. Réaction au feu	114
5. Discussion sur le comportement au feu des mélanges PET/PC	117
5.1 Stabilité thermique des mélanges	118
5.2 Stabilité de la viscosité en phase fondue	123
6. Conclusion	126
II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu	127
1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur	127
1.1 Évolution de la morphologie	128
1.2 Cinétique de la réaction de compatibilisation	129
1.3 Détermination du taux de copolymère formé dans les mélanges	
1.4 Stabilité thermique des copolymères	
2. Compatibilisation des mélanges par extrusion réactive	139
2.1 Choix du catalyseur	139
2.2 Optimisation du taux de catalyseur	
2.3 Suivi de la réaction de transestérification en cours d'extrusion	143
2.4 Evaluation du taux de copolymères dans les mélanges catalysés	
3. Propriétés mécaniques et thermiques des mélanges compatibilisés	147
3.1 Propriétés mécaniques des mélanges compatibilisés	147
3.2 Réaction au feu des mélanges compatibilisés	147
4. Discussion sur le comportement au feu des mélanges PET/PC compatibilisés	150
5. Conclusion	156
III. Comparaison des mélanges avec des matières vierges et commerciales	157
1. Propriétés mécaniques	158
2. Réaction au feu	159
3. Discussions	160
4. Conclusion	
IV. Conclusion du Chapitre	163

I. Etude des mélanges PET/PC non compatibilisés

Dans ce paragraphe, nous allons étudier des mélanges PET/PC de proportions massiques 100/0 (PET pur), 90/10, 80/20, 70/30, 50/50, 30/70 et 0/100 (PC pur). Tous ces mélanges sont mis en œuvre par extrusion bi-vis, avant d'être injectés sous forme d'éprouvettes suivant les protocoles décrits dans le chapitre B (p. 98).

Les échantillons sont ensuite caractérisés du point de vue structural (morphologie et cristallinité), de la rhéologie, des propriétés mécaniques et du comportement au feu qui sera analysé en détails.

1. Morphologie et cristallinité

La **Figure C.1** montre les morphologies des mélanges 90/10, 80/20, 70/30 et 50/50. Les clichés ont été obtenus par MEB après un traitement des échantillons à la DETA qui a pour effet une dissolution sélective du PC (p. 92). Les « cratères » visibles sur les clichés représentent donc l'emplacement du PC dissous. Notons que cette technique n'est pas applicable au mélange 30/70 pour lequel le PC constitue la phase majoritaire et continue. Nous n'avons donc pas pu étudier sa morphologie.

Les morphologies observées sur la **Figure C.1** sont caractéristiques de mélanges de polymères non miscibles : Pour les mélanges où la phase PET est majoritaire, une dispersion de la phase PC (minoritaire) sous forme de nodules est observée. Le mélange équi-massique (50/50) présente quant à lui une morphologie co-continue.





Figure C.1 : Morphologies des mélanges 90/10 (a), 80/20 (b), 70/30 (c), 50/50 (d)

Le diamètre moyen des trous laissés par les nodules de PC a été évalué par analyse d'images à l'aide du logiciel XT docu (Analysis Image Processing) en considérant au minimum cent nodules pour chaque composition. Le **Tableau C.1** montre une évolution décroissante du diamètre moyen des nodules au fur et à mesure que la composition évolue vers le PET pur, comme le prévoit la littérature [KON 02]. On remarque que les valeurs des diamètres moyens des nodules sont très faibles. Le profil de vis utilisé permet donc une dispersion très efficace du PC dans le PET.

Composition	90/10	80/20	70/30
Diamètre moyen (µm)	0,21	0,24	0,78
Ecart type	0,06	0,04	0,23

Tableau C.1 : Diamètre moyen des nodules de PC pour les mélanges majoritaire en PET

Le **Tableau C.2** montre les résultats de l'analyse thermique par DSC suivant le protocole décrit dans le Chapitre B (p. 89). Rappelons que ce protocole comprend notamment :

- une première montée en température à 5 °C/min permettant de déterminer les enthalpies de fusion et de cristallisation dues la phase PET dans les différents mélanges après injection, ce qui nous permet de calculer un taux de cristallisation X_{process} (lié aux conditions d'injection).
- une deuxième montée en température à 5 °C/min permettant de déterminer les enthalpies de fusion et de cristallisation de la phase PET dans les différents mélanges après cristallisation contrôlée, ce qui nous permet de calculer un taux de cristallisation X_{intrinsèque} (considéré comme maximal).
- trois descentes en température à des vitesses différentes (20, 10 puis 5 °C/min.) permettant de caractériser la cinétique de cristallisation.

On remarque que les valeurs de $X_{process}$ sont faibles, du fait des conditions de refroidissement des mélanges lors de l'injection, qui ne favorisent pas la cristallisation du PET. En effet, la température du moule d'injection est réglée à 40°C alors que la température optimale du moule pour favoriser la cristallisation se situe entre 120 et 140°C [CAN 03].

Le taux de cristallisation $X_{intrinsèque}$ décroît lorsque le taux de PC augmente. Cette évolution est due à l'introduction du PC qui est amorphe. L'évolution linéairement (**Figure C.2**) montre cependant que dans la phase PET, le taux de cristallinité reste constant. En présence de PC, la température de fusion diminue par rapport au PET seul. Cette diminution est la plus importante pour le mélange 80/20 alors qu'elle a tendance à être limitée pour le mélange majoritaire en PC.

Enfin, les caractéristiques cinétiques de cristallisation des mélanges évoluent elles aussi en fonction de la composition. Le début de la cristallisation, caractérisée par la valeur de $T_{c20^{\circ}C/min}$, est favorisé par des taux importants de PC. De même, la vitesse de cristallisation CRC est plus élevée en présence de PC et est d'autant plus importante que le taux de PET est faible.

	Résine	РЕТ	80/20	70/30	50/50	30/70
	$\Delta H_m(J/g)$	34,5	24,1	20,7	13,6	11,8
1 ^{ère} montée (5°C/min)	$\Delta H_{c} \left(J/g \right)$	19,1	12,5	11,6	7,8	7,4
	X _{process} (%)	11,3	8,5	6,7	4,3	3,2
	$\Delta H_m(J/g)$	30,2	26,7	21,7	17,8	10,9
2 ^{ème} montée (5°C/min)	$\Delta H_{c} \left(J/g \right)$	0	0	0	0	0
	X _{intrinsèque} (%)	22,3	19,7	16,0	13,1	8,0
	$T_{f}(^{\circ}C)$	262	254	256	256	258
	T _{c20°C/min}	170	180	182	182	186
	CRC (h ⁻¹)	40	60	82	91	111

Tableau C.2 : Résultats de l'analyse thermique DSC des différentes compositions.



Figure C.2: Evolution du taux de cristallisation en fonction du taux de PC

2. Rhéologie

Les observations morphologiques, inversion de phase pour un mélange équi-massique et bonne dispersion des nodules de PC pour les autres compositions, suggèrent que dans les conditions d'extrusion, les deux polymères présentent des viscosités relativement proches (**Equation A.9**).

La **Figure C.3** montre la viscosité dynamique des deux polymères mesurée en fonction du taux de cisaillement, par rhéométrie plan/plan à 270 °C. Comme nous pouvons le constater, les viscosités du PET et du PC sont en effet assez proches et varient peu pour des vitesses de cisaillement comprises entre 0,1 et 100 rad/s.



Figure C.3 : Viscosité dynamique du PET et du PC à 270°C

Nous pouvons estimer le taux de cisaillement dans l'extrudeuse en considérant une extrudeuse monovis et en supposant qu'il n'y a pas de jeu entre le haut du filet et le cylindre (fourreau), que le polymère est incompressible et le processus isotherme, et enfin que les écoulements sont laminaires et sans glissement. Le taux de cisaillement alors est donné par l'équation suivante :

$$\overline{\gamma} = \frac{\pi D_b N}{H}$$
 Équation C.1

où γ est le taux de cisaillement moyen, N la vitesse de rotation de la vis, D_b le diamètre du fourreau et H la distance entre le fourreau et le corps de la vis. D'après nos conditions d'extrusion le taux de cisaillement moyen vaut :

$$\frac{-\gamma}{\gamma} = \frac{3.14 \times 25 \times 350}{4} = 115 \text{ s}^{-1} = 722 \text{ rad/s}$$

Le taux moyen de cisaillement dans l'extrudeuse est donc largement supérieur à la gamme étudiée en rhéométrie. De plus ce taux de cisaillement est sous-estimé puisqu'il a été calculé en considérant que l'extrudeuse est une extrudeuse monovis. Toutefois, compte tenu des morphologies observées, ceci suggère que même pour des taux de cisaillement élevés, les viscosités du PET et du PC sont proches.

Intéressons nous maintenant à la rhéologie des mélanges PET/PC : La **Figure C.4** représente l'évolution de la viscosité pour chaque mélange en fonction de la fréquence, à 260°C. La présence du PC augmente considérablement la viscosité dynamique de la matrice PET. Cette augmentation est

d'autant plus forte que le taux de PC introduit, est important et ce indépendamment de la faible viscosité du PC. Le modèle de Palierne [PAL 90] prédit qualitativement cette tendance pour une morphologie nodulaire. Ce résultat est tout à fait intéressant car une viscosité élevée est un paramètre clé pour l'amélioration de la réaction au feu [OHL 00].

Par ailleurs, le comportement des mélanges est très différent de celui du PET pur. Alors que celui-ci présente un comportement newtonien (la viscosité ne varie pas en fonction de la fréquence), les mélanges PET/PC subissent une chute de viscosité à fréquence importante. Cette chute de viscosité peut être due soit au comportement du mélange (non newtonien), soit à des réactions chimiques ou à des dégradations qui ont lieu pendant l'essai. Pour conclure sur ce phénomène, nous effectuerons des tests de vieillissement des mélanges par suivi de la viscosité en fonction du temps (p. 124).



Figure C.4 : Viscosité complexe des résines en fonction de la fréquence à 260°C

3. Propriétés mécaniques

Les valeurs de module d'élasticité en flexion et d'énergie de rupture au choc Charpy sont présentées dans le **Tableau C.3**. Compte tenu de l'écart type relativement important, on peut conclure que la valeur du module des différentes compositions est quasiment identique (autour de 2000 MPa). Ainsi la morphologie des mélanges et leur taux de cristallinité n'ont pas d'influence sur la rigidité du matériau. De plus, malgré la forte résistance au choc du PC pur, l'ajout de PC dans la matrice PET ne permet pas d'améliorer la résistance au choc de ces mélanges par rapport au PET seul.

constate meme une baisse importante de la resistance au choc.									
Résine	PET	90/10	80/20	70/30	50/50	30/70	PC		
Module (MPa)	2017	1792	2004	1926	2102	2083	2041		
Ecart type	272	139	132	142	109	45	88		
Résilience (kJ/m ²)	3,0	2,5	2,4	2,6	1,9	0,9	8,8		
Ecart type	0,54	0,19	0,17	0,40	0,60	0,03	0,27		

On retrouve ici les conclusions de la littérature [FRAI 05], [KON 02] à savoir l'impossibilité d'utiliser le PC pour améliorer les propriétés au choc du PET. Pour le mélange majoritaire en PC, on constate même une baisse importante de la résistance au choc.

Tableau C.3 : Propriétés mécaniques des différentes compositions

4. Réaction au feu

Les valeurs de l'Indice Limite d'Oxygène (LOI) des différents mélanges sont données par la **Figure C.5.** Pour les mélanges majoritaires en PET nous observons une augmentation linéaire du LOI avec le taux massique de PC, comme le montre la **Figure C.6.** Le mélange 50/50 possède, lui, une valeur de LOI équivalent à celui du PC pur, ce qui constitue un résultat intéressant étant donné notre objectif d'améliorer la réaction au feu du PET. Ce phénomène est peut être dû à l'existence, pour cette composition, d'une phase PC continue. Toutefois, il est difficile de conclure car le mélange majoritaire en PC (30/70) possède un LOI supérieur à celui du PC pur. Un phénomène de synergie entre les deux polymères est clairement présent.



Figure C.5 : Valeur de LOI pour les différentes compositions



Figure C.6 : Evolution du LOI pour les mélanges majoritaires en PET en fonction du taux de PC

Les résultats des tests réalisés à l'épiradiateur sont présentés sur la **Figure C.7**. On constate que le PC pur possède un caractère auto-extinguible beaucoup plus marqué que le PET pur puisque la durée moyenne des inflammations pour le PC est deux fois moins importante que pour le PET. Par ailleurs, dans les conditions du test, le PC est légèrement moins inflammable que le PET, avec un temps d'ignition supérieur d'environ 6 %.

Pour les mélanges PET/PC majoritaires en PET, on constate une baisse des temps d'ignition ainsi qu'une très légère baisse des durées moyennes d'inflammation. Le mélange équi-massique présente quant à lui un comportement très proche de celui du PC pur. Ceci suggère un effet favorable de la morphologie co-continue du mélange équi-massique sur sa réaction au feu. Enfin, dans le cas du mélange majoritaire en PC, une baisse du temps d'ignition par rapport au PC et une augmentation de la durée moyenne d'inflammation sont notées. L'effet de synergie observé pour le LOI n'est donc plus présent.



Figure C.7 : Résultats du test à l'épiradiateur pour les différentes compositions

Les résultats des tests effectués au cône calorimètre sont présentés sur la **Figure C.8**. Les variations du temps d'ignition en fonction de la composition des mélanges sont cohérentes avec les résultats obtenus à l'épiradiateur. Comme le montre la **Figure C.9**, la valeur du maximum du débit calorifique (HRRmax) diminue linéairement en fonction du taux de PC pour les mélanges majoritaires en PET. La valeur du HRRmax du mélange 50/50 étant quasiment identique à celle du PC seul.



Figure C.8 : Temps d'ignition et HRRmax obtenus lors du test au cône calorimètre



Figure C.9 : Evolution du HRRmax pour les mélanges majoritaires en PET en fonction du taux de PC

5. Discussion sur le comportement au feu des mélanges PET/PC

Comme nous venons de le voir, la composition du mélange PET/PC a une influence importante sur la réaction au feu. Trois types de comportement peuvent être identifiés :

- dans le cas des mélanges majoritaires en PET, les valeurs de LOI et de HRR max ont tendance à s'améliorer par rapport au PET seul et varient linéairement avec le taux de PC introduit ; par contre, l'inflammabilité a tendance à augmenter alors que l'auto-extinguibilité reste stable,
- pour le mélange équi-massique, dont la morphologie est co-continue, tous les paramètres caractéristiques du comportement au feu pris en compte sont proches ou identiques à ceux du PC pur ; ce résultat est très intéressant puisque ce type de résine peut être substituée au PC lorsqu'il est utilisé pour ses propriétés au feu, ceci en ajoutant à la fois un avantage économique car le PET est moins cher que le PC, et un avantage technique car la matrice finale est semi cristalline,
- enfin dans le cas du mélange où le PC est majoritaire et dont la morphologie n'a pas pu être déterminée, on constate une augmentation importante de l'inflammabilité et une diminution du caractère auto-extinguible par rapport au mélange 50/50 et au PC pur; seul le LOI semble profiter d'une synergie entre le PC et le PET, pour cette composition.

L'analyse de la stabilité thermique ainsi que le suivi de la viscosité en fonction du temps de ces résines vont nous permettre d'expliquer certaines propriétés mise en évidence lors des tests de réaction au feu.

5.1 Stabilité thermique des mélanges

Les courbes thermogravimétriques sous argon sont présentées **Figure C.10.** On constate que quelle que soit la composition du mélange, la stabilité thermique initiale des mélanges chute par rapport au PET ou au PC. Comme le montre le **Tableau C.4**, dans le cas des mélanges majoritaires en PET, plus le taux de PC est important est plus la température de début de dégradation (Td) est faible. Pour les deux autres mélanges, la chute est relativement importante. On constate cependant que la stabilité thermique à haute température des mélanges est plus importante que celle du PET seul. De plus, le taux de résidu augmente lorsque le pourcentage de PC augmente.



Figure C.10 : Courbes thermogravimétriques sous argon des différentes compositions

Résines	РЕТ	90/10	80/20	70/30	50/50	30/70	PC
Td (°C)	397	395	378	355	364	365	442
Taux de charbonnnement (%)	23,5	24,5	27,0	27,0	29,0	32,0	32,0

 Tableau C.4 : Température de début de dégradation (Td) et taux de charbonnement obtenus lors des analyses thermogravimétriques sous argon

L'observation de la dérivée des courbes thermogravimétriques (**Figure C.11**) permet de conclure qu'il existe une étape unique de dégradation sous atmosphère inerte pour les homopolymères. Ceci est en accord avec la littérature. D'après Jang et Wilkie [JAN 05 b] la réaction de dégradation principale du PC sous argon est une coupure de chaînes de l'isopropylidène et une hydrolyse/alcoholyse et/ou une décarboxylation des groupes carbonates (**Figure C.12**).



Figure C.11 : Dérivées des courbes thermogravimétriques sous argon des différentes compositions



Figure C.12 : Energies de liaison du motif PC

De même, d'après Assadi et al. [ASS 04] et Holland et al. [HOL 02], la dégradation thermique du PET se fait par un réarrangement d'esters qui conduit à la formation de fins de chaîne acides et vinyle esters et par une décarboxylation de la molécule résultante.

En revanche, la dégradation sous argon des mélanges PET/PC semble constituée par deux étapes distinctes. Une première étape représentée par le pic initial de faible intensité et une seconde étape principale. Le **Tableau C.5** montre que c'est l'apparition de cette première étape de dégradation qui correspond à la perte de la stabilité thermique initiale. En effet la température moyenne de dégradation de la seconde étape des mélanges est quasiment identique à celle du PET pur.

	PET	80/20	50/50	30/70	РС
Température 1 ^{er} pic (°C)	-	310	370	370	-
Température 2 nd pic (°C)	425	430	435	430	475

 Tableau C.5 : Températures de dégradation des différentes étapes

La suite des tests doit nous aider à identifier l'origine de cette nouvelle étape de dégradation. L'analyse de la stabilité, sous air, des résines est présentée sur la **Figure C.13.** On retrouve ici les mêmes résultats que pour les tests sous argon à savoir que les mélanges ont une stabilité thermique initiale plus faible que les homopolymères. Le **Tableau C.6** donne les valeurs des températures de début de dégradation (sous air) suivant le critère défini dans le chapitre précédente. Ces valeurs sont très proches de celles déterminées sous argon (**Tableau C.4**). Ceci nous incite à conclure que la dégradation initiale n'est pas due à des réactions de dégradation radicalaires impliquant l'oxygène.



Figure C.13 : Courbes thermogravimétriques sous air des différentes compositions

	РЕТ	90/10	80/20	70/30	50/50	30/70	РС
Td (°C)	382	372	361	353	375	356	439

Tableau C.6 : Température de début de dégradation des différentes compositions, sous air

La dérivée des courbes thermogravimétriques sous air montre que la dégradation thermooxydative donne lieu à deux pertes de masse successives (Figure C.14) : La première perte de masse , pic principal, correspond à la dégradation des polymères directement sous la forme de volatils combustibles. Par contre la deuxième perte de masse, pic de plus faible intensité, semble correspondre à la dégradation, à haute température, d'une structure charbonnée (formée à plus basse température). Sur la **Figure C.14** et le **Tableau C.7**, on constate que cette deuxième perte de masse a lieu à des températures de plus en plus élevées à mesure que le taux de PC augmente, indiquant une stabilité thermique plus importante de la structure charbonnée formée. Cette évolution, due à la capacité de charbonnement intrinsèque au PC, s'accompagne d'une diminution sensible de la chaleur totale dégagée par la dégradation thermo-oxydative (**Tableau C.7**).



Figure C.14 : Dérivées des courbes thermogravimétriques sous air

	РЕТ	80/20	50/50	30/70	PC
Energie totale dégagée (mJ/mg)	710	640	540	530	505
Température 1 ^{er} pic (°C)	420	430	410	395	480
Température 2 ^{ème} pic (°C)	510	540	580	580	590

Tableau C.7 : Energie totale dégagée déterminée par ATD et température des pics de vitesse de perte de masse

Le taux de charbonnement des différents mélanges a été évalué grâce à la combustion d'échantillons de 1 gramme dans un four à 700°C pendant 4 minutes. La **Figure C.15** montre les photographies des résidus obtenus, et le **Tableau C.8** donne les valeurs du taux de charbonnement calculées. On observe sur les photographies que le charbonnement intrinsèque du PET sous air est pratiquement nul. En revanche le PC charbonne fortement et sa présence dans les mélanges permet

d'améliorer le pouvoir de charbonnnement des résines, ce qui explique la chute du pic de débit calorifique (HRRmax) lors des essais au cône calorimètre.

	РЕТ	80/20	50/50	РС
Taux de charbonnement (%)	0	3,5	9	9

Tableau C.8 : Taux de charbonnement des différentes compositions après combustion à 700°C



Figure C.15 : Résidus après combustion à 700°C : PET (a), de PC (b), du mélange 80/20 (c) et 50/50 (d)

Comme le prouve la **Figure C.16**, l'amélioration du pouvoir charbonnant des mélanges est supérieure à l'amélioration attendue dans le cadre d'une loi linéaire classique. On conclut donc à une synergie entre le PET et le PC permettant la formation d'un taux de charbonnement plus important qui permet l'amélioration du comportement au feu des mélanges.



Figure C.16 : Comparaison du taux de charbonnement réel par rapport au charbonnement attendu dans le cadre d'une loi des mélanges

Les améliorations du comportement au feu des résines en présence de PC, constatées lors des tests de caractérisation, sont donc dues à une augmentation du pouvoir charbonnant des mélanges par rapport au PET seul. Cette amélioration du pouvoir charbonnant étant due à la présence de PC, grâce à son pouvoir charbonnant intrinsèque, mais aussi à un phénomène de synergie entre le PET et le PC. L'identification de l'origine de cette synergie sera réalisée dans la partie II de ce chapitre.

5.2 Stabilité de la viscosité en phase fondue

Le suivi de la viscosité à l'état fondu en fonction du temps va nous permettre d'identifier le phénomène à l'origine de la chute de la stabilité thermique initiale des mélanges et donc d'expliquer l'augmentation de l'inflammabilité pour certains mélanges. Les tests sont effectués avec un rhéomètre dynamique plan/plan à 260°C et à une fréquence fixe de 0,1 rad/s. Les courbes de la **Figure C.17** montrent l'évolution de la viscosité dans le temps.



Figure C.17 : Evolution des viscosités complexes des différentes résines en fonction de la composition

Ce test permet tout d'abord d'identifier la viscosité initiale des résines. Comme on l'a déjà vu, les mélanges aux morphologies nodulaires possèdent une viscosité initiale plus importante que le mélange co-continu ou que les homopolymères. Plus intéressant, on constate que la viscosité des mélanges a tendance à chuter au bout de plusieurs centaines de secondes. L'analyse de la chute de la viscosité en fonction du temps permet de déterminer une « vitesse de dégradation » des résines en phase fondue. Cette « vitesse de dégradation », définie comme étant le coefficient directeur de la droite tangente à la courbe au début de la chute de viscosité (exemple : flèche sur la courbe de l'échantillon 50/50), caractérise le pourcentage de perte de viscosité par minute. Les résultats de cette analyse sont donnés dans le **Tableau C.9** : dans l'intervalle de temps étudié, le PC ne subit pratiquement pas de dégradation par coupure de chaînes (ce qui se traduirait par une baisse de viscosité). En revanche, le PET est plus sensible aux dégradations thermo-mécanique et thermo-oxidative, puisque sa viscosité diminue plus rapidement. La viscosité des mélanges diminue quant à elle très fortement, notamment lorsque le taux de PC est faible.

	PET	80/20	70/30	50/50	30/70	РС
Viscosité initiale (Pa.s)	240	850	1210	400	520	200
Vitesse de dégradation (%/min)	1,3	3,4	2,3	2,1	1,8	0,4

Tableau C.9 : Vitesse de dégradation par coupure de chaînes en phase fondue

Cette dégradation favorisée par la présence de PC semble donc être due à une réaction chimique entre les deux polymères. Cette hypothèse est confirmée par une analyse thermogravimétrique en mode isotherme à 350°C sous atmosphère inerte et oxydante (**Figure C.18**), qui montre que les pertes de masse sont relativement similaires sous air et sous argon. On en conclut ainsi que la dégradation due au mélange des deux polymères provient d'une réaction chimique et non d'une dégradation par voix radicalaire.

La réaction de dégradation mise en jeu, qui conduit à une baisse de la viscosité, puis à la formation de volatils et donc à la perte de la stabilité thermique initiale des mélanges, est vraisemblablement la réaction de transestérification entre le PC et le PET, rapide à ces températures élevées et dont on a vu dans la littérature [LIC 03] qu'elle conduit à des coupures de chaînes.



Figure C.18 : *Courbes thermogravimétriques (isotherme à 350°C) sous atmosphère inerte ou oxydante*

Comme nous l'avons vu, le PET et le PC sont initialement immiscibles. Ainsi la réaction de transestérification, qui compatibilise le mélange dans un premier temps et dégrade la matrice dans un second temps, prend place à l'interface entre le PET et le PC. Dans le cas des mélanges majoritaires en PET et donc de morphologie nodulaire, il est possible de calculer la surface de contact totale (S_c) entre le PC et le PET en fonction du diamètre moyen des nodules de PC et le taux de PC dans le mélange :

$$S_c = \frac{\rho * S}{V}$$
 Équation C.2

avec ρ la fraction volumique de PC dans le mélange, S la surface d'un nodule, V le volume d'un nodule

	90/10	80/20	70/30
ρ (%)	11,5	22,7	33,5
Diamètre moyen des nodules (µm)	0,21	0,24	0,78
$S_c (m^2/\mu m^3)$	1,65.10 ⁻¹²	2,84.10 ⁻¹²	1,29.10 ⁻¹²

Grâce à la valeur des diamètres moyens des nodules, la surface de contact entre le PC et le PET dans les mélanges en fonction de la composition peut être calculée (**Tableau C.10**).

Tableau C.10 : Surface de contact entre le PC et le PET pour des mélanges majoritaires en PET

Il existe donc un optimum de composition pour lequel la surface de contact est maximale. Cette composition, qui devrait maximiser la réaction de transestérification correspond a un taux de 80 % en PET et de 20 % en PC. Cette composition est donc la plus sensible aux dégradations (**Tableau C.9**) et est donc susceptible de présenter l'inflammabilité la plus élevée comme le montrent les résultats des **Figures C.7 et C.8**.

6. Conclusions

Le comportement au feu des mélanges PET/PC dépend de la composition du mélange et également de sa morphologie. L'ajout d'un faible taux de PC dans une matrice PET permet l'amélioration de la plupart des propriétés liées au comportement au feu, exceptée l'inflammabilité. Un mélange co-continu de PET et de PC possède le même comportement au feu que le PC. Enfin, le mélange majoritaire en PC possède quant à lui le même comportement au feu que le PC avec cependant une inflammabilité accrue.

L'augmentation de l'inflammabilité de certains mélanges peut s'expliquer par l'accélération, plus ou moins forte suivant sa composition, de la dégradation thermique des polymères à cause de la réaction de transestérification entre le PC et le PET à haute température. Les mélanges majoritaires en PET et de morphologie nodulaire sont particulièrement affectés puisque la réaction de transestérification est favorisée dans ces conditions [HOP 97].

Néanmoins, la combustion des mélanges PET/PC favorise la formation d'une couche charbonnée qui conditionne l'amélioration des autres propriétés au feu telles que la chaleur totale dégagée, le HRRmax ou le LOI.

II. Compatibilisation des mélanges PET/PC : effet sur la réaction au feu

Pour cette partie du mémoire qui vise à caractériser l'influence de la compatibilisation sur le comportement au feu des mélanges PET/PC, trois compositions ont été retenues : la composition 80/20, qui privilégie la formation de copolymères pour la morphologie nodulaire, et les mélanges 50/50 et 30/70, pour leur comportement au feu très différent des mélanges majoritaires en PET.

Comme on l'a vu dans la partie bibliographique, la compatibilisation des mélanges peut se faire soit sans catalyseur, les temps de réaction étant relativement longs pour des températures compatibles avec une mise en œuvre à échelle industrielle (environ 30 minutes), soit en présence d'un catalyseur qui permet de réduire considérablement le temps de réaction jusqu'à le rendre compatible avec le temps de séjour dans une extrudeuse bi-vis (environ 1 minute). Nous commencerons donc par étudier la compatibilisation sans catalyseur des mélanges de compositions 80/20 et 50/50 à l'aide d'un malaxeur HAAKE. Dans un deuxième temps, nous passerons à l'étude de la compatibilisation par extrusion réactive, des compositions 80/20, 50/50 et 30/70, en présence de catalyseur.

1. Compatibilisation des mélanges en malaxeur sans catalyseur

La compatibilisation des mélanges sans catalyseur est réalisée dans un mélangeur HAAKE à 270°C avec une vitesse de rotation des pales de 60 tr/min. Les deux polymères sont introduits à l'instant t=0 et le couple des rotors est enregistré. Son évolution en fonction du temps est présentée sur la **Figure C.19** :



Figure 19 : Suivi du couple du malaxeur pour différentes compositions

Dans le cas du PET seul, on remarque que le couple lié au malaxage tend à diminuer légèrement tout au long de l'expérience. Ce couple étant directement proportionnel à la viscosité du polymère, cela signifie que la la viscosité du PET chute progressivement du fait de sa dégradation thermo-mécanique et thermo-oxidative en phase fondue, comme nous l'avons observé lors des tests de stabilité thermique avec le rhéomètre dynamique (p. 124).

L'évolution de la viscosité des mélanges est très différente, avec une augmentation dans un premier temps, puis une chute dans un second temps. Afin de suivre l'évolution de la réaction, et de mettre en relation cette augmentation de viscosité avec la réaction de compatibilisation par transestérification, des prélèvements ont été réalisés dans le malaxeur. Pour la composition 80/20, le 1^{er} prélèvement est effectué à 5 min, le 2^{eme} prélèvement est effectué à 15 min et le 3^{eme} prélèvement est effectué à 30 min. Pour la composition 50/50, le 1^{er} prélèvement est effectué à 5 min, le 2^{eme} prélèvement est effectué à 5 min.

1.1 Evolution de la morphologie

Les observations des morphologies par MEB et leur caractérisation par analyse d'image sont réalisées suivant le même protocole que précédemment (p. 108). La **Figure C.20** illustre l'évolution de la morphologie pour les trois prélèvements du mélange 80/20. Le diamètre moyen des nodules du mélange 80/20 en fonction du temps est donné dans le **Tableau C.11**.

	1 ^{er} prélèvement	2 ^{ème} prélèvement	3 ^{ème} prélèvement
Diamètre moyen des nodules (µm)	0,25	0,17	0,44
Ecart type	0,04	0,05	0,11

Tableau C.11 : Diamètre moyen des nodules des trois prélèvements

Le diamètre moyen initial se situe autour de 0,25 μ m, ce qui correspond exactement au diamètre moyen des nodules du mélange 80/20 réalisé en extrudeuse pour un mélange non compatibilisé. Le diamètre des nodules tend ensuite à diminuer (au sommet du pic du couple sur la **Figure C.19**) puis à augmenter fortement (à la fin du pic du couple). Une interprétation de cette évolution sera proposée dans la suite du rapport.



Figure C.20 : Morphologie du mélange 80/20 pour le 1^{er} prélèvement (a), 2^{ème} prélèvement (b), 3^{ème} prélèvement (c)

1.2 Cinétique de la réaction de compatibilisation

Cette variation de la taille des nodules peut être mise en relation avec l'avancement de la réaction et donc avec la compatibilisation du mélange. L'état de compatibilisation est analysé par DMA grâce à l'observation des pics de l'angle de perte, associés aux phénomènes de transition vitreuse dans les mélanges. Le protocole utilisé est décrit dans le chapitre B. Comme indiqué lors de l'étude bibliographique, un mélange compatibilisé présente généralement une transition vitreuse unique, alors qu'un mélange non compatibilisé présente deux transitions vitreuses distinctes.

Sur les **Figures C.21 et C.22**, on constate ainsi deux pics d'angle de perte distincts lors du premier prélèvement, pour chacune des compositions (80/20 et 50/50). Les températures au maximum de ces pics, associées aux températures de transition vitreuse (T_g) des phases PET et PC sont données dans le **Tableau C.12**. La présence de ces deux transitions vitreuses caractérise un mélange non compatibilisé.

Lors du deuxième prélèvement, on constate toujours la présence de deux pics, mais avec un écart de température plus faible. Ce phénomène est du à une compatibilisation partielle des mélanges.

Enfin, pour le troisième prélèvement, un pic unique est observé pour chacune des compositions, les mélanges sont donc entièrement compatibilisés.



Figure C.21 : Analyses DMA des prélèvements de la composition 80/20



Figure C.22 : Analyses DMA des prélèvements de la composition 50/50

Résine	T _g PET (°C)	$T_{g} PC (^{\circ}C)$
80/20 1 ^{er} prélèvement	99	146
80/20 2 ^{ème} prélèvement	112	142
80/20 3 ^{ème} prélèvement	117	117
50/50 1 ^{er} prélèvement	99	153
50/50 2 ^{ème} prélèvement	107	142
50/50 3 ^{ème} prélèvement	137	137

Tableau C.12 : Températures de transition vitreuse, déterminées par DMA, des différentsprélèvements des deux compositions

Les différents échantillons ont aussi été caractérisés par DSC (**Tableau C.13**). Quelle que soit la composition, les températures de cristallisation froide et chaude ont tendance respectivement à augmenter et à diminuer au fur et à mesure des prélèvements. Ceci peut être interprété comme une moins bonne cristallisation due à la compatibilisation du mélange. L'effet de la compatibilisation sur la cristallisation du mélange sera étudié plus en détail dans la partie suivante. Les températures de fusion diminuent avec la compatibilisation. Ce phénomène peut s'expliquer par une dégradation partielle de la résine où par une cristallisation plus grossière des mélanges compatibilisés.

Les valeurs de T_g mesurées sont différentes de celle obtenues en DMA, ce qui est normal compte tenu des protocoles utilisés (mesure dynamique dans le cas de la DMA). Les conclusions relatives à la compatibilisation partielle ou totale en fonction du nombre de T_g restent cependant valables. La compatibilisation totale du mélange intervient pour une valeur de T_g de 92°C pour la composition 80/20 et de 108°C pour la composition 50/50.

Une loi de mélange classique telle que la loi de FOX [FOX 56] prédit les valeurs de T_g d'un mélange en fonction de la composition :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_{PET}}{T_{gPET}} + \frac{W_{PC}}{T_{gPC}}$$
Équation A.8

où W_{PET} et W_{PC} sont respectivement la fraction massique de PET et de PC.

Les valeurs théoriques des températures de transition vitreuse des mélanges sont donc $T_{g80/20} = 90^{\circ}$ C et $T_{g50/50} = 105^{\circ}$ C. Ces valeurs théoriques sont donc très proches des valeurs expérimentales.

Résine	80/20 1 ^{er} prélèvement	80/20 2 ^{ème} prélèvement	80/20 3 ^{ème} prélèvement
T _g PET	83	86	92
T _g PC	143	138	92
T _c froide	154	167	178
T _f	253	252	251,5
T _c chaude	173	166,5	165
Résine	50/50 1 ^{er} prélèvement	50/50 2 ^{ème} prélèvement	50/50 3 ^{ème} prélèvement
T _g PET	83	95	108
T _g PC	142	124	108
T _c froide	163	170	180
T _f	252	248	245
T _c chaude	178	171	168

Tableau C.13 : Analyses thermiques par DSC des différents prélèvements des deux compositions

Comme nous l'avons vu dans la partie bibliographique, l'analyse IR peut être un moyen supplémentaire pour caractériser la compatibilisation. On rappelle dans le **Tableau 14** l'évolution des pics caractérisant la formation des copolymères :

Bande IR (cm ⁻¹)	Evolution lorsque la compatibilisation progresse
1070	Carbonate de l'ester aromatique : apparaît/augmente
1720	Carbonyle du PET : augmente
1780	Carbonyle du PC : diminue
1740	Apparaît/Augmente

 Tableau C.14 : Bandes IR caractéristiques des copolymères PET/PC

Afin de pouvoir observer ces évolutions, les spectres IR ont été traités de la manière suivante : après avoir été normés par rapport au pic correspondant au cycle aromatique du PET (1409 cm⁻¹), les spectres du 3^{ème} et du 1^{er} prélèvement ont été soustraits. La **Figure C.23** correspond au spectre obtenu pour le mélange 80/20 et la **Figure C.24** correspond au mélange 50/50.



Figure C.23 : *Résultat de la soustraction des spectres IR du 3^{ème} et du 1^{er} prélèvement du mélange* 80/20



Figure C.24 : *Résultat de la soustraction des spectres IR du 3^{ème} et du 1^{er} prélèvement du mélange* 50/50

L'augmentation du pic à 1070 cm⁻¹ et la diminution du pic à 1780 cm⁻¹ sont clairement identifiables. L'augmentation des pics à 1720 cm⁻¹ et 1740 cm⁻¹ est cependant moins visible. Cette

analyse par spectroscopie infrarouge confirme donc la formation des copolymères dans le malaxeur entre le prélèvement 1 et le prélèvement 3 pour les deux compositions.

Les différentes méthodes d'analyse de la compatibilisation (DSC, DMA et IRTF) ont montré des résultats semblables. A savoir que la compatibilisation des mélanges PET/PC en malaxeur sans catalyseur intervient pour un temps de séjour de 30 minutes pour le mélange 80/20 et de 35 minutes pour le mélange 50/50. De plus, un lien étroit entre l'évolution du couple du malaxeur, la variation du diamètre moyen des nodules de PC et la compatibilisation a été établi.

1.3 Détermination du taux de copolymère formé dans les mélanges

Ce paragraphe a pour objectif de présenter différentes techniques mises au point pour évaluer le taux de copolymères dans les mélanges PET/PC entièrement compatibilisés (3^{ème} prélèvement). L'influence des copolymères sur le comportement au feu des mélanges pourra alors être étudiée.

- <u>Utilisation du MEB</u>

Le phénomène de diminution et d'augmentation du diamètre des nodules, mis en évidence lors de l'analyse de la morphologie au MEB, peut être attribué au changement de solubilité des copolymères dans la DETA en fonction de leur nature. Comme cela a été décrit dans la partie bibliographique, la transestérification forme initialement des copolymères PET-PC à blocs qui sont insolubles dans la DETA (en tout cas la partie PET). Dans un second temps les copolymères deviennent de plus en plus alternés et deviennent alors de plus en plus solubles dans la DETA. Ainsi, comme on peut le voir sur le schéma suivant (**Figure C.25**), la compatibilisation partielle du mélange $(2^{eme} \text{ prélèvement})$ crée des copolymères peu alternés, qui sont insolubles, et qui limitent donc la taille de la partie soluble uniquement au PC restant (---). Dans le cas de la compatibilisation totale, en présence de copolymères suffisamment alternés pour être solubles, la partie soluble contient à la fois le PC restant et les copolymères (----), la taille des nodules a donc tendance à augmenter.



Figure C.25 : Schématisation de la solubilité des copolymères en fonction de leur structure

Ce modèle schématique permet d'évaluer facilement l'ordre de grandeur du taux de copolymères formés dans le mélange. En effet, des analyses d'image obtenues au MEB permettent de

déterminer la concentration moyenne en nombre des nodules dans un volume donné, ainsi que le diamètre moyen des nodules.

Ainsi pour le mélange totalement compatibilisé (3^{ème} prélèvement), si l'on suppose que tout le PC réagit pour former des copolymères et que la partie soluble n'est donc formée que de copolymères, il est possible de calculer le pourcentage maximal de copolymère dans le mélange à cet instant.

Le volume maximal de copolymère dans le 3^{ème} prélèvement est donné par :

$$V_{copo_{MAX}} = \frac{4}{3}\pi R^3$$
 Équation C.3

R étant le diamètre de la fraction soluble si les copolymères sont solubles. D'après les données du **Tableau C.11** :

$$V_{copoMAX} = \frac{4}{3}\pi (0.44.10^{-6})^3 = 3.6.10^{-19} \text{ m}^3 \text{ par nodule}$$

D'après les analyses de la photographie MEB du $3^{\text{ème}}$ prélèvement (**Figure C.20 b et c**), on dénombre une concentration volumique de nodule de 1 nodule par 9.10^{-19} m³. Si on considère que les copolymères et les homopolymères ont la même densité. On en déduit donc que le pourcentage (massique ou volumique) de copolymères maximal dans le mélange 80/20 au $3^{\text{ème}}$ prélèvement est de 40 %.

- Dissolution sélective

Afin de vérifier la validité de ces calculs nous avons effectué des tests de solubilisation à plus grande échelle sur les différents échantillons. Ces tests sont effectués sur des échantillons de 1 gramme. Après avoir fractionné au maximum l'échantillon pour favoriser la solubilisation, les différents prélèvements sont plongés séparément dans une solution de DETA pendant 10 minutes. La fraction non soluble est ensuite récupérée puis séchée pendant une nuit. Dans le cas du mélange 50/50, la fraction soluble est reprécipitée et récupérée. Le pourcentage de dissolution de chaque prélèvement pour chaque composition est donné dans le **Tableau C.15** :

Résine	80/20 1 ^{er} prélèvement	80/20 2 ^{ème} prélèvement	80/20 3 ^{ème} prélèvement
% soluble	20	14	36
Résine	50/50 1 ^{er} prélèvement	50/50 2 ^{ème} prélèvement	50/50 3 ^{ème} prélèvement

Tableau C.15 : Evolution de la fraction massique soluble dans le chlorure de méthylène

On constate tout d'abord que le pourcentage de dissolution pour le 1^{er} prélèvement correspond à la fraction massique du PC de chaque composition. Aucun copolymère n'est donc à priori formé. Pour le 2^{ème} prélèvement le pourcentage de dissolution tend à diminuer pour les deux compositions.
Cette diminution est due à la formation de copolymères par blocs non solubles qui consomment du PC et qui limitent donc la concentration de PC. Ce résultat est en accord avec la bibliographie et avec les résultats obtenus lors de l'étude de la morphologie. Pour le 3^{ème} prélèvement, le pourcentage de dissolution augmente. Ce pourcentage de dissolution correspond aux copolymères qui sont devenus solubles grâce à leur structure alternée et au PC restant.

Pour le 3^{ème} prélèvement du mélange 80/20, s'il l'on considère que tout le PC à réagi pour former des copolymères, le taux de copolymères massique maximal est de 36 %. Le taux de copolymères calculé grâce à l'analyse de la morphologie est en bon accord avec ce résultat. Pour le mélange 50/50, on constate que le pourcentage de dissolution est passé à 61 %. L'augmentation est donc moins importante dans cette composition. La différence de réactivité pourrait s'expliquer par la surface de contact qui peut être inférieure pour une morphologie co-continue. Dans ce cas, il parait peu probable que tout le PC ait réagi pour former des copolymères.

- Utilisation de la DSC

Nous constatons que le taux de cristallisation intrinsèque des mélanges non compatibilisés et entièrement compatibilisés (3^{ème} prélèvement) (**Tableau C.16**) diminue dans le cas des mélanges compatibilisés et que cette diminution est plus importante pour des mélanges riches en PET. Cette diminution peut être attribuée à la présence des copolymères alternés, qui d'après Kong et al. [KON 02], sont amorphes. Nous avons vu dans la partie précédente que l'introduction de PC amorphe dans la matrice PET faisait chuter le taux de cristallisation total de la résine de façon linéaire. Si l'on fait l'hypothèse que les copolymères ont le même effet que le PC sur le taux de cristallisation, il est alors possible de déterminer le taux de cristallisation que nous avons montrée précédemment (**Figure C.2**).

Résine	PET	80/20	80/20 3 ^{ème} prélèvement	50/50	50/50 3 ^{ème} prélèvement
X _{process} (%)	11,3	8,5	7,4	4,3	4,0
X _{intrinsèque} (%)	22,3	19,7	10,7	13,1	10,6
$\Delta \mathbf{X}_{ ext{intrins} ext{eque}}$			9,0		2,5
$T_{f}(^{\circ}C)$	262	254	251	256	250

Tableau C.16 : Analyses par DSC des différents mélanges

Ainsi, les relations suivantes sont obtenues:

• Dans le cas du mélange 80/20 compatibilisé:

Taux de cristallinité = $-0,2245 \times Taux de copolymères + 19,7$

• Dans le cas du mélange 50/50 compatibilisé:

Taux de cristallinité = $-0,2245 \times Taux de copolymères + 13,1$

Ainsi le **Tableau 17** donne les évaluations du pourcentage massique de copolymères formés pour les différentes compositions compatibilisées :

	80/20 3 ^{ème} prélèvement	50/50 3 ^{ème} prélèvement
Taux de copolymères (%)	40	11

Tableau C.17 : Taux de copolymères des mélanges compatibilisés sans catalyseur

D'après cette méthode de calcul, l'ordre de grandeur du taux de copolymère dans le mélange 80/20 est de 40 %, ce qui est en bon accord avec les autres méthodes développées dans ce paragraphe.

Alors que les autres méthodes d'évaluation du taux de copolymères ne sont réellement applicables qu'aux morphologies nodulaires, la méthode utilisant la DSC permet d'évaluer le taux de copolymère dans le mélange co-continu. On constate que ce taux est beaucoup plus faible que pour le mélange 80/20, puisqu'il se situe autour de 10 %. Ce résultat est en accord avec les tests effectués par Hopfe et al. [HOP 97] sur les mélanges PBT/PC qui, par des analyses RMN, ont évalué le taux molaire de copolymères à 30 % pour un mélange 70/30, à 20 % pour un mélange 50/50 et à 10 % pour un mélange 30/70.

Le **Tableau C.18** résume le taux de copolymères déterminé par les différentes méthodes. L'ordre de grandeur du taux de copolymères dans le mélange 80/20 est toujours de 40 % (massique). Les méthodes faisant intervenir la dissolution sélective ne peuvent pas être appliquées à la composition 50/50. Pour la méthode utilisant l'analyse DSC, un taux de copolymère de l'ordre de 10 % a été trouvé.

Méthode	Microscopie	Dissolution sélective	DSC
Taux de copolymères			
Composition 80/20	40 %	36 %	40 %
Composition 50/50	-	-	11 %

Tableau C.18 : Résumé des taux de copolymères déterminés avec les différentes méthodes

1.4 Stabilité thermique des copolymères

Des analyses de stabilité thermique, sous air, ont été réalisées sur les parties solubles et non solubles du mélange 50/50 (**Figure C.26/27** et **Tableau C.19**). Comme on peut le voir, la stabilité thermique initiale des parties dissoutes et non dissoutes diminue en fonction de la compatibilisation. On peut donc conclure que la présence de copolymères (alternés dans la partie dissoute et à blocs dans la partie non dissoute) se traduit par une perte globale de la stabilité thermique du mélange. Cette perte

est relativement importante pour la partie dissoute, car après seulement 5 minutes de malaxage, la température de début de dégradation a baissé de plus de 60°C par rapport au PC.

Sur les **Figures C.26 et C.27**, nous observons cependant une augmentation de la stabilité thermique à haute température, par rapport à celle du PET, associée à un charbonnement plus important. Cette augmentation est d'ailleurs plus marquée pour les parties non dissoutes. Le taux de résidu passe alors de 1 % pour les homopolymères à 5,5 % en présence de copolymères (**Tableau C.19**). Les copolymères favorisent donc la création d'une structure charbonnée quelle que soit leur nature (à blocs ou alternés), celle-ci devrait améliorer le comportement au feu global des mélanges compatibilisés.

		Partie non d	lissoute	Partie dissoute			
	PET 50/50 seul Malaxé 5min		50/50 Malaxé 30 min	PC seul	50/50 Malaxé 5 min	50/50 Malaxé 35 min	
T début de dégradation (°C)	382	382	361	438	376	363	
Taux de résidu (%)	1,0	2,5	5,5	1,0	5,5	5,5	

Tableau C.19 : Dégradation thermique initiale et taux de résidu obtenus lors du test ATD-TG sous airdes parties dissoutes et non dissoutes du mélange 50/50



Figure C.26 : Stabilité thermique sous air de la partie insoluble des différents prélèvements du mélange 50/50



Figure C.27 : Stabilité thermique sous air de la partie soluble des différents prélèvements du mélange 50/50

2. Compatibilisation des mélanges par extrusion réactive

Dans cette partie du rapport, les mélanges sont compatibilisés dans une extrudeuse bi-vis en présence de catalyseur. Dans un premier temps, le choix et l'optimisation du taux de catalyseur sont réalisés. Puis nous nous attacherons au suivi de la réaction de transestérification le long de la vis d'extrusion, et enfin à la détermination du taux de copolymères à la sortie de l'extrudeuse en fonction de la composition du mélange.

2.1 Choix du catalyseur

Comme nous l'avons montré précédemment, l'évolution du couple du malaxeur peut être reliée à l'avancement de la réaction de transestérification. Ainsi au sommet du pic, la compatibilisation semble partielle, correspondant à la formation de copolymères par blocs, alors qu'à la fin du pic elle apparaît totale, avec des copolymères alternés. Le suivi du couple du malaxeur permet d'évaluer une cinétique globale de la réaction de transestérification. Cette méthode permet de plus de déterminer la vitesse initiale de réaction grâce à la tangente initiale du couple lors de la montée. Il est donc possible d'identifier par le suivi du couple l'efficacité d'un catalyseur pour la réaction de transestérification.

Des tests de suivi de couple pour une composition 80/20 en fonction du taux et de la nature du catalyseur ont alors été réalisés dans le malaxeur. Deux catalyseurs différents ont été utilisés, l'acétyle acétate de lanthanium noté La et l'acétyle acétate de samarium noté Sm. On constate, d'après la **Figure C.28**, que plus le taux de catalyseur est important, plus la vitesse de la réaction de

compatibilisation est importante. On constate, de plus, que globalement les catalyseurs La et Sm ont une efficacité équivalente.

Le suivi du couple du malaxeur et donc de la viscosité des mélanges est une méthode originale et simple pour suivre l'évolution de la réaction de transestérification. Cette méthode sera utilisée dans la suite du rapport.



Figure C.28 : *Evolution du couple du malaxeur en fonction du taux et du type de catalyseur (mélange* 80/20)

2.2 Optimisation du taux de catalyseur

L'étude précédente n'a pas montré de différence marquée entre le catalyseur à base de samarium et celui à base de lanthanium. C'est celui à base de samarium qui sera utilisé pour la suite de l'étude car sa toxicité est moins prononcée que celui à base de lanthanium. D'après la littérature, le taux de catalyseur utilisé pour la compatibilisation d'un mélange PET/PC en extrudeuse varie entre 0,03 % et 0,06 % en masse (suivant la composition et les caractéristiques d'extrusion). La première étape de l'étude a donc été d'optimiser le taux de catalyseur nécessaire à la compatibilisation de notre mélange pour un temps de séjour fixé (1 minute). Pour cela trois taux de catalyseur ont été testés ; 0,015 %, 0,025 % et 0,05 % wt pour le mélange 80/20. On note 80/20 cata 0,015 %, la résine de composition 80/20 PET/PC (% wt) en présence de 0,015 % (wt) de catalyseur. 80/20 cata 0,025 % et 80/20 cata 0,05 % celles compatibilisées respectivement avec un taux de 0,02 5 % et de 0,05 % de catalyseur. Les mêmes notations sont utilisées pour les deux autres compositions.

Comme dans la première partie de ce chapitre, l'étude de la compatibilisation peut se faire par DMA. En effet, l'analyse DMA permet de visualiser facilement les températures de transition vitreuse

d'un polymère notamment en traçant l'angle de perte du module en fonction de la température. Les résultats des analyses DMA des mélanges 80/20, 50/50 et 30/70 sont présentés sur la **Figure C.29**.

Quelle que soit la composition, un taux de 0,025% est insuffisant à la compatibilisation totale des mélanges dans l'extrudeuse, puisqu'on observe deux T_g dans le mélange. En revanche un taux de 0,05% permet une compatibilisation complète pour toutes les compositions testées. Ce taux de catalyseur sera donc utilisé pour compatibiliser les mélanges en extrudeuse.





Figure C.29: Analyses DMA des différentes compositions en fonction du taux de catalyseur

L'étude morphologique du mélange 80/20 en fonction du taux de catalyseur est présentée sur la **Figure C.30**. Les valeurs des tailles moyennes des nodules obtenues par analyse d'image sont présentées dans le **Tableau C.20** : Pour le mélange compatibilisé avec 0,05 % de catalyseur, la taille des nodules est supérieure à celle obtenue pour le mélange 80/20 non catalysé, alors que pour des taux inférieurs le diamètre moyen est plus faible ou égal au mélange non catalysé. Ces résultats confirment le fait qu'un taux de catalyseur inferieur à 0,05 % ne permet donc pas d'obtenir des copolymères alternés et donc ne permet pas une compatibilisation totale du mélange.

	80/20	80/20 cata 0,015%	80/20 cata 0,025%	80/20 cata 0,05%
Diamètre moyen des nodules (µm)	0,24	0,21	0,24	0,78
Ecart type	0,04	0,06	0,04	0,23

Tableau C.20 : Diamètre moyen des nodules du mélange 80/20 en fonction du taux de catalyseur



Figure C.30 : Morphologie du mélange 80/20 compatibilisé avec 0,05 % (a), 0,025 % (b) et 0,015 % (c) de catalyseur

2.3 Suivi de la réaction de transestérification en cours d'extrusion

Un suivi de la réaction de transestérification en extrudeuse, pour le mélange 80/20, en présence de 0,05 % de catalyseur a aussi été réalisé. On rappel que des prélèvements de matière ont été effectués après chaque élément de malaxage et à la sortie de l'extrudeuse (chiffres 1, 2, 3 et 4 sur la **Figure B.20**).

La morphologie de chaque prélèvement est présentée sur les clichés de la **Figure C.31** : L'évolution du diamètre moyen en fonction de l'avancement de la réaction suit la même tendance que pour les prélèvements effectués dans le malaxeur sans catalyseur (**Tableau C.21**). Le diamètre moyen passe par un minimum avant d'augmenter fortement.

	80/20 1 ^{er} prélèvement	80/20 2 ^{ème} prélèvement	80/20 3 ^{ème} prélèvement	80/20 4 ^{ème} prélèvement
Diamètre moyen des nodules (µm)	0,38	0,33	0,36	0,78
Ecart type	0,14	0,09	0,07	0,23

Tableau C.21 : Diamètre moyen des nodules des différents prélèvements pour un mélange 80/20

Dans ce cas, l'analyse de la compatibilisation ne peut pas se faire par DMA car le prélèvement des échantillons le long de la vis représente une quantité de polymère très restreinte (quelques grammes). L'analyse des T_g se fait donc par DSC. Le **Tableau C.22** présente les résultats de l'analyse thermique DSC des échantillons prélevés et montre que la compatibilisation devient totale à partir du troisième prélèvement (présence d'une T_g unique). C'est-à-dire après le malaxeur M3. La suite de la réaction a pour conséquence d'augmenter l'alternance des copolymères ce qui accroît la fraction soluble du mélange et diminue la température de fusion de l'alliage compatibilisé.

	80/20 1 ^{er} prélèvement	80/20 2 ^{ème} prélèvement	80/20 3 ^{ème} prélèvement	80/20 4 ^{ème} prélèvement
T _g PET (°C)	84	88	93	93
T _g PC (°C)	144	121	93	93
$T_{f}(^{\circ}C)$	259	257	255	248

Tableau C.22 : Analyses DSC des différents prélèvements pour un mélange 80/20





Figure C.31 : Morphologie du mélange le long de la vis d'extrusion ; 1^{er} prélèvement (a), 2^{ème} prélèvement (b), 3^{ème} prélèvement (c), 4^{ème} prélèvement (d)

2.4 Evaluation du taux de copolymères dans les mélanges catalysés

- Utilisation du MEB

En réalisant un calcul similaire à celui utilisé précédemment pour évaluer le pourcentage massique de copolymère formé pour les mélanges compatibilisés sans catalyseur à l'aide des clichés obtenus au MEB, il est possible de déterminer un ordre de grandeur du pourcentage de copolymères dans le mélange 80/20 catalysé avec 0,05%.

L'analyse d'image (**Figure C.31** (d)) permet de déterminer la concentration des nodules dans ce mélange. Pour ce mélange, la concentration en nodules est plus faible que celle obtenue dans le cas des mélanges compatibilisé sans catalyseur. Elle est de 1 nodule par 5.10^{-18} m³. D'après le diamètre moyen des nodules, on en conclut donc que le pourcentage de copolymères maximal est de 40 % (**Equation C.4**).

On retrouve ici le même ordre de grandeur que dans le cas d'un mélange compatibilisé sans catalyseur mais avec un temps de séjour dans l'extrudeuse beaucoup plus court.

- Utilisation de la DSC

L'influence de la compatibilisation sur la cristallisation des mélanges a été étudiée par DSC (**Tableau C.23**). Les pics de cristallisation des mélanges catalysés sont presque inexistants et très étalés. Le calcul de la vitesse de cristallisation n'est donc pas possible.

Résine	РЕТ	80/20	80/20 cata 0,05%	50/50 50/50 cata 0,05%		30/70	30/70 cata 0,05%		
X _{process} (%)	11,3	8,5	7,0	4,3	3,9	3,2	3,0		
X _{intrinsèque} (%)	22,3	19,7	9,3	13,1	9,1	8,0	6,8		
$\Delta \mathbf{X}_{ ext{intrins} \hat{\mathbf{e}} ext{que}}$			10,4	10,4 4,0		4,0			1,2
T _c (20°C/min)	170	180	-	182	-	186	-		
$T_{f}(^{\circ}C)$	262	254	248	256	250	258	255		
CRC (h ⁻¹)	40	60	-	91	-	111	-		

 Tableau C.23 : Propriétés cristallographiques des différentes compositions en fonction de leur état de compatibilisation

La détermination de taux de cristallisation intrinsèque des mélanges compatibilisés en présence de catalyseur permet de prévoir le taux de copolymères formé lors de la compatibilisation. La méthode utilisée est identique à celle utilisée dans le cadre des mélanges compatibilisés sans catalyseur. C'est donc la linéarité existant entre la baisse du taux de cristallisation du mélange et le taux de copolymères amorphes qui est utilisé pour ce calcul. On rappelle alors les équations linéaires pour les différentes compositions.

• Dans le cas du mélange 80/20 compatibilisé :

Taux de cristallinité = $-0,2245 \times Taux$ *de copolymère* + 19,7

• Dans le cas du mélange 50/50 compatibilisé :

Taux de cristallinité = $-0,2245 \times Taux de copolymère + 13,1$

• Dans le cas du mélange 70/30 compatibilisé :

Taux de cristallinité = $-0,2245 \times Taux de copolymère + 8,0$

Ainsi, le **Tableau C.24** donne les évaluations du pourcentage massique de copolymères formés pour les différents mélanges :

	80/20 cata 0,05%	50/50 cata 0,05%	30/70 cata 0,05%
Taux de copolymères (%)	46	18	5

 Tableau C.24 : Taux de copolymères formés lors de la compatibilisation en fonction de la composition

L'ordre de grandeur du taux de copolymères dans le mélange 80/20 est le même que celui déterminé grâce à la méthode d'analyse de la morphologie. On constate qu'il est beaucoup plus important que pour les deux autres compositions et que le classement des taux de copolymères est

identique à celui déterminé par Hopfe et al. [HOP 97] pour les mélanges PBT/PC. De plus, on constate d'après les **Tableaux C.24 et C.17** que le taux de copolymères formés, lors d'une compatibilisation en extrudeuse en présence de catalyseur, est légèrement supérieur à celui de mélanges réalisés en mélangeur interne.

Etudions désormais les performances mécaniques et thermiques des mélanges compatibilisé avec ou sans catalyseur afin de comprendre l'influence du taux de copolymères et de la présence du catalyseur.

3. Propriétés mécaniques et thermiques des mélanges compatibilisés

Dans ce qui suit, on désigne par « 80/20 malaxé 30min », la résine de composition 80/20 PET/PC (% wt) compatibilisé sans catalyseur grâce à un malaxage de 30 min. La même notation est utilisée pour la composition 50/50.

3.1 Propriétés mécaniques des mélanges compatibilisés

L'analyse des propriétés mécaniques des résines compatibilisées sans catalyseur n'a pas été réalisée. Le **Tableau C.25** montre que l'influence de la compatibilisation, en présence de catalyseur, sur les propriétés mécaniques des mélanges (module en flexion et résilience) est négligeable excepté sur la rigidité des compositions 80/20. Comme prévu par la bibliographie [KON 02], la compatibilisation ne permet pas d'améliorer la résilience des résines.

Résine	80/20) 80/20 cata 50/50 0,05%		50/50 cata 0,05%	30/70	30/70 cata 0,05%
Module (MPa)	2004	2315	2102	2048	2083	2184
Ecart type	132	115	109	70	45	49
Résilience (kJ/m ²)	2,4	2,1	1,9	1,5	0,9	0,8
Ecart type	0,17	0,63	0,60	0,49	0,03	0,08

Tableau C.25 : Influence de la compatibilisation sur les propriétés mécaniques des mélanges

3.2 Réaction au feu des mélanges compatibilisés

Les valeurs de LOI présentées sur la **Figure C.32** montrent que la compatibilisation de la résine 80/20 permet une légère augmentation du LOI notamment en l'absence de catalyseur. En l'absence de catalyseur la même conclusion est possible pour la composition 50/50, on note cependant

une baisse importante du LOI pour le mélange 50/50 catalysé ainsi que pour le mélange 30/70 catalysé.



Figure C.32 : Valeurs du LOI en fonction de la composition et de l'état de compatibilisation

Les résultats obtenus à l'épiradiateur, présentés à la **Figure C.33**, montrent que la compatibilisation sans catalyseur influence peu les propriétés des résines. Les effets sont cependant plutôt négatifs puisque l'inflammabilité est légèrement augmentée et que l'auto-extinguibilité est diminuée.

La compatibilisation des mélanges grâce au catalyseur fait quant à elle chuter le temps d'ignition quelle que soit la composition. Dans le cas des mélanges 50/50 et 30/70, les durées moyennes d'inflammation varient peu alors que dans le cas du mélange 80/20, elles sont fortement diminuées.

L'augmentation du caractère auto-extinguible des mélanges 80/20 compatibilisés en présence de catalyseur est un résultat tout à fait intéressant. En effet la présence du catalyseur et/ou la forte concentration en copolymère semble augmenter l'inflammabilité mais aussi réduire considérablement la durée moyenne d'inflammation, ce qui est un point faible du PET. Ainsi la durée moyenne d'inflammation du mélange 80/20 compatibilisé en présence de catalyseur est identique à celle du PC seul.



Figure C.33 : Test à l'épiradiateur des différentes compositions et de leur état de compatibilisation

La diminution conjointe du temps d'ignition et de la durée moyenne des inflammations, obtenue lors des tests à l'épiradiateur, en fonction du taux de catalyseur pour un mélange 80/20 extrudé est visible sur la **Figure C.34**.



Figure C.34 : Test à l'épiradiateur du mélange 80/20 en fonction du taux de catalyseur

Concernant les résultats obtenus lors des tests au cône calorimètre (**Figure C.35**) : La compatibilisation des mélanges n'a que peu d'influence sur le HRRmax des résines. En revanche, des

conclusions identiques à celles obtenues à l'épiradiateur en ce qui concerne l'inflammabilité des résines peuvent être tirées; la présence de catalyseur diminue fortement le temps d'ignition notamment pour la composition 50/50.



Figure C.35 : Test au cône calorimètre des différentes compositions et des différents états de compatibilisation

4. Discussion sur le comportement au feu des mélanges PET/PC <u>compatibilisés</u>

Comme pour les mélanges non compatibilisés, des tests de stabilité thermique par ATG et des suivis de la viscosité ont été réalisés sur les mélanges compatibilisés. Les courbes thermogravimétriques sous argon des différentes compositions sont données par la **Figure C.36** : Pour les trois compositions 80/20, 50/50 et 30/70, la stabilité thermique initiale sous argon est fortement diminuée en présence de catalyseur alors qu'elle ne varie pas lorsque la compatibilisation se fait sans catalyseur.

L'analyse thermogravimétrique des différentes résines sous air conduit aux mêmes conclusions (**Figure C.37**). Ainsi, la stabilité thermique initiale des mélanges compatibilisés en présence de catalyseur est réduite.

Comme le montre la **Figure C.38**, cette réduction de stabilité thermique initiale est due à la présence d'une étape supplémentaire de dégradation qui n'existe pas pour les mélanges compatibilisés sans catalyseur. C'est donc le catalyseur qui est à l'origine de cette chute de stabilité et qui engendre

une inflammabilité plus élevée des mélanges. Cette nouvelle étape de dégradation est probablement due au caractère volatil des produits de dégradations de la réaction de transestérification formés, soit pendant l'extrusion, soit lors de la montée en température pendant le test et dont la formation est favorisée par la présence du catalyseur.



Figure C.36 : Courbes thermogravimétriques sous argon des différentes compositions en fonction de la compatibilisation



Figure C.37 : Courbes thermogravimétriques sous air des différentes compositions en fonction de la compatibilisation



Figure C.38 : Dérivées des courbes thermogravimétriques sous air en fonction de la compatibilisation

Le suivi de la viscosité en fonction du temps (**Figure C.39**) montre en effet que la présence de catalyseur favorise la chute de la viscosité des mélanges. La dégradation a lieu lors de l'extrusion puisque les viscosités initiales des mélanges catalysés sont plus faibles que celles des mélanges non catalysés. Mais elle est aussi plus importante lors du test de stabilité. Les vitesses de dégradation (**Tableau C.26**) montrent que le catalyseur favorise, en effet, la dégradation de la viscosité des résines par coupures de chaîne. Les mélanges compatibilisés sans catalyseur ne subissent en revanche pas d'augmentation de leur vitesse de dégradation. La composition 80/20 catalysée subit très nettement la dégradation la plus importante. La viscosité initiale est en effet largement diminuée par rapport à la composition 80/20 et la vitesse de dégradation en phase fondue est augmentée de 400 %. C'est ensuite la composition 50/50 qui est la plus sensible à la dégradation puis enfin la composition 30/70.

	80/20	80/20 cata 0,025%	80/20 cata 0,05%	80/20 malaxé 30 min	50/50	50/50 cata 0,05%	50/50 malaxé 35min	30/70	30/70 cata 0,05%
Viscosité initiale (Pa.s)	850	400	160	400	520	525	550	520	235
Vitesse de dégradation (%/min)	3,4	4,5	13,8	2,6	1,8	4,8	2,4	1,8	3,7

Tableau C.26 : Vitesse de dégradation des résines en phase fondue des différentes compositions en
fonction de la compatibilisation



Figure C.39 : Evolution de la viscosité complexe en fonction du temps et de la compatibilisation

Les **Figures C.36 et C.37** montrent que la stabilité thermique à haute température de la composition 80/20 est améliorée en présence de catalyseur. Les deux autres compositions ne suivant pas cette tendance, on peut conclure que cette amélioration est due à la formation d'une couche

charbonnée favorisée par un taux important de copolymères et par la présence du catalyseur pour la composition 80/20.

Des tests de combustion d'un gramme de résine dans un four à 700°C ont été effectués. Pour cette expérience, 0,05 % de catalyseur ont été mélangés aux homopolymères et ont été testés (PET cata 0,05 % et PC cata 0,05 %).

Les résultats montrent que le taux de charbonnement des résines catalysées est amélioré (**Tableau C.27**), uniquement pour les mélanges PET/PC et particulièrement pour le mélange de composition 80/20. C'est donc la présence combinée du catalyseur et des copolymères qui semble être à l'origine de l'augmentation du pouvoir charbonnant de la résine.

La création de la couche charbonnée, favorisée dans le cas d'un mélange 80/20 catalysé, explique l'amélioration importante du caractère auto-extinguible de cette composition.

	PET	PET cata 0,05%	80/20	80/20 malaxé 30 min	80/20 cata 0,05%	50/50	50/50 malaxé 35 min	50/50 cata 0,05%	PC	PC cata 0,05%
Taux de charbonnement (%)	0	0,5	3,5	4	6	9	9	10	9	9

Tableau C.27 : Taux de charbonnement des résines compatibilisées avec catalyseur

En outre, la formation de cette couche charbonnée permet de limiter la libération d'énergie totale lors de la combustion. On constate effectivement que le catalyseur de transestérification est à l'origine de la baisse d'énergie libérée (**Tableau C.28**). Et que cette baisse est d'autant plus forte que le taux de copolymère est important.

	80/20	80/20 malaxé 30 min	80/20 cata 0,05%	50/50	50/50 malaxé 35 min	50/50 cata 0,05%	30/70	30/70 cata 0,05%
Energie libérée (mJ/mg)	640	650	540	540	540	470	530	470

Tableau C.28 : Energie totale libérée lors de la combustion des différentes résines

5. Conclusion

La compatibilisation des mélanges PET/PC peut être réalisée dans un malaxeur sans utiliser de catalyseur. Le temps de réaction pour obtenir une compatibilisation est alors d'une trentaine de minutes. Le suivi de la morphologie par dissolution sélective est utilisé avantageusement pour comprendre la structure des copolymères formés et l'avancée de la compatibilisation du mélange. De plus, l'avancée de la compatibilisation a pu être reliée à l'évolution du couple du malaxeur. Le suivi du couple permet alors de suivre simplement la réaction de transestérification.

Différentes méthodes d'analyse du taux de copolymères formé lors de la réaction de compatibilisation, en fonction de la composition initiale du mélange ont été développées. Toutes donnent un taux de copolymères autour de 40 % pour le mélange 80/20, un taux plus faible pour le mélange 50/50 (autour de 20 %) et un taux très faible pour le mélange 30/70 (autour de 5 %).

L'étude des résines compatibilisées a montré que la compatibilisation sans catalyseur n'améliorait pas leur comportement au feu. Cependant, la compatibilisation en présence de catalyseur permet une diminution significative de l'énergie totale libérée pendant la combustion notamment pour le mélange 80/20. De plus, le caractère auto-extinguible de cette même composition est fortement amélioré en présence de catalyseur. Néanmoins, une augmentation importante de l'inflammabilité des résines en présence du catalyseur est observée. En effet, les analyses thermogravimétriques ont montré une perte de la stabilité thermique initiale due à la formation de produits de dégradation volatils produits par la réaction de transestérification et donc favorisée en présence de catalyseur. Cependant, la coupure des chaînes des copolymères, favorisée par la présence du catalyseur engendre une quantité de structure charbonnée plus importante qui explique les améliorations constatées pour certaines propriétés au feu, notamment pour le mélange 80/20 dont le taux de copolymères est le plus important.

III. Comparaison des mélanges avec des matières vierges et commerciales

La comparaison des propriétés des résines recyclées par rapport à des résines vierges ou à une résine commerciale va nous permettre de situer les performances thermiques et mécaniques de nos mélanges. De plus, l'étude du comportement au feu d'un mélange PET/PC à base de polymères vierges permettra de généraliser les conclusions précédemment énoncées quant à la réaction au feu des mélanges PET/PC.

Les homopolymères vierges de PET et de PC sont fournis respectivement par Novapet (Novapet LBS Soft) et par Bayer. Le mélange PET/PC commercial étudié est fourni par GE plastics sous le nom de Xenoy. Le grade testé est le XL 1339, ce qui correspond à un mélange non chargé et non ignifugé. La composition de ce mélange n'est pas donnée par le fournisseur.

Le mélange à base de polymères vierges est mis en forme dans les mêmes conditions que pour les polymères recyclés. La composition étudiée fait intervenir 80 % de PET et 20 % de PC (wt). Le mélange est extrudé puis injecté. On note 80/20v, le mélange non compatibilisé réalisé avec les matières vierges et 80/20v cata 0,05 %, le mélange extrudé avec 0,05 % de catalyseur et réalisé avec les matières vierges. La résine commerciale est uniquement injectée, les paramètres d'injection étant identiques.

L'analyse DMA réalisée sur les mélanges à base de matière vierge (**Figure C.40**) montre que la compatibilisation est effective pour un taux de catalyseur de 0,05 %. En ce qui concerne la résine commerciale, deux pics assimilés aux températures de transition vitreuse des phases PET et PC sont observés. La résine commerciale n'est donc pas compatibilisée. On constate de plus que l'influence de la fraction PC est beaucoup plus importante que celle du PET. Le mélange commercial est donc majoritaire en PC. Les courbes DMA de cette résine et du mélange 30/70 sont très proches, la composition du mélange commercial est très certainement dans ces proportions. La comparaison des performances se fera donc entre ces deux résines.



Figure C.40 : Courbes DMA des résines vierges et commerciale

<u>1. Propriétés mécaniques</u>

Les modules en flexion des mélanges réalisés avec les matrices vierges et la résine commerciale sont légèrement supérieurs à ceux des matrices recyclées (**Tableau C.29**). La résistance au choc n'est pas modifiée dans le cas de matrice vierge. En revanche, la résistance au choc du mélange commercial (Xenoy) est très largement supérieure à celle du mélange 30/70. C'est vraisemblablement la présence d'un tiers-corps qui est à l'origine de cette forte résilience. Ce composé ne présente a priori pas de température de transition vitreuse au-dessus de 30°C, puisqu'aucune valeur n'est détectée lors de l'analyse par DMA. Ce tiers corps est donc probablement un élastomère.

Résine	PETv	80/20v	80/20	80/20v cata 0,05%	80/20 cata 0,05%	Xenoy	30/70	PCv	РС
Module (MPa)	2103	2205	2004	2315	2315	2345	2083	2353	2041
Ecart type	250	123	132	158	115	72	45	25	88
Résilience (kJ/m2)	3,5	2,1	2,4	1,9	2,1	39,8	0,9	11,1	8,8
Ecart type	0,34	0,14	0,17	0,23	0,63	1,9	0,03	1,1	0,27

Tableau C.29 : Comparaison des propriétés mécaniques entre les résines vierges et recyclées

2. Réaction au feu

La valeur du LOI du PET vierge est de 2 % supérieure par rapport à celle du PET recyclé (**Figure C.41**). Les LOI des mélanges 80/20v et 80/20v compatibilisé sont légèrement supérieurs à ceux des matières recyclées. La résine commerciale Xenoy présente un LOI relativement faible puisqu'il se situe à la limite de l'auto-extinguibilité. Cette valeur est bien plus faible qu'un mélange 30/70 classique, est à même de traduire l'existence d'un tiers-corps à faible valeur d'indice limite d'oxygène.



Figure C.41 : Valeur de LOI pour les résines vierges et recyclées

Les tests au cône calorimètre montrent que le PET vierge présente un comportement global plus intéressant que celui du PET recyclé (**Figure C.42**). En effet, le HRRmax est plus faible et le temps d'ignition est plus élevé. Au même titre que le LOI, l'évolution des mélanges 80/20v est identique à celle des mélanges recyclés avec une performance globale légèrement accrue.

La résine commerciale possède quant à elle une valeur de HRRmax relativement basse et équivalente au mélange 30/70 mais une inflammabilité plus importante.



Figure C.42 : Test au cône calorimètre des résines vierges et recyclées

Enfin, les tests à l'épiradiateur montrent que la compatibilisation du mélange 80/20v par le catalyseur améliore de façon importante l'auto-extinguibilité de la résine (**Tableau C.30**). Cependant, en comparaison avec le mélange recyclé, l'impact de la compatibilisation sur l'inflammabilité semble être moins important. On constate par ailleurs que le Xenoy a une durée moyenne d'inflammation très importante, il n'est donc pas auto-extinguible.

Echantillons	PETv	PET	80/20v	80/20	80/20v cata 0,05%	80/20 cata 0,05%	Xenoy	30/70	PCv	PC
Temps d'ignition (s)	99	97	94	89	90	74	81	97	104	104
Ecart type	5,8	7,0	4,3	9,0	3,1	2,0	3,3	4,1	2,1	8,0
Durée moyenne d'inflammation (s)	17,8	19,0	15,7	17,6	9,9	9,2	174,0	15,2	10,1	9,3

Tableau C.30 : Test à l'épiradiateur des résines vierges et recyclées

3. Discussions

Comme l'atteste la **Figure C.43**, la différence fondamentale existant entre les polymères vierges et ceux recyclés est la chute de viscosité engendrée lors du recyclage. Cette chute de viscosité a bien entendu des conséquences néfastes sur les propriétés au feu des polymères et donc des mélanges. La conséquence immédiate d'une baisse de la viscosité est une augmentation de

l'inflammabilité des résines puisque le temps de création des espèces volatiles est réduit. Les résultats des tests d'inflammabilité des homopolymères sont en bon accord avec ce qui vient d'être énoncé.



Figure C.43 : Viscosité complexe des homopolymères vierges et recyclés en fonction du temps

L'inflammabilité des mélanges peut être aussi affectée par la stabilité thermique des mélanges. La **Figure C.44** présente l'évolution de la viscosité en fonction du temps à 260°C. La réalisation des mélanges avec des matières vierges permet d'obtenir une viscosité initiale et une stabilisation de la viscosité plus importantes. Ces deux paramètres engendrent donc une inflammabilité réduite des mélanges réalisés avec des matières vierges.



Figure C.44 : Viscosité complexe des mélanges vierges et recyclés en fonction du temps

La diminution de la valeur du HRR max observée dans le cas du PET vierge par rapport au PET recyclé peut s'expliquer par la nature chimique différente des chaînes dans les deux polymères qui peuvent donc réagir différemment au test. En effet, la particularité du PET recyclé, utilisé pour des bouteilles plastiques, est d'être un copolymère d'éthylène glycol et de diméthyle téréphtalate mais également d'une quantité minoritaire d'autres monomères (2-12%) comme l'acide isophtalique (IPA), le cyclohexane diméthanol (CHDM),...Le PET bouteille est un copolymère modifié caractérisé par une cristallinité diminuée, ce qui lui permet donc d'obtenir une excellente clarté [XAN 02].

<u>4. Conclusion</u>

La différence de viscosité et de structure chimique pouvant exister entre le PET vierge et le PET recyclé entraîne des changements de comportement au feu entre les deux matrices. La différence de comportement au feu reste cependant faible et se limite essentiellement à l'inflammabilité qui est accrue dans le cas du matériau recyclé.

Ainsi, le comportement au feu de mélanges PET/PC réalisés avec des matières vierges suit les mêmes évolutions que ceux réalisés avec les matières recyclées (en fonction de la composition, de la compatibilisation, de la présence du catalyseur,...) mais avec une performance globale légèrement supérieure.

Cette étude permet donc de généraliser les résultats présentés dans ce chapitre, et obtenus avec des matériaux recyclés, aux mélanges PET/PC vierges.

IV. Conclusion du Chapitre

L'introduction de PC dans la matrice PET améliore significativement son comportement au feu. Cette amélioration est contrôlée par la morphologie et par la composition du mélange.

Ainsi, dans le cas d'un mélange majoritaire en PET, et donc de morphologie nodulaire, l'incorporation d'un taux faible de PC améliore le LOI et diminue le pic de HRR. On constate de plus que ces améliorations varient linéairement en fonction du taux de PC dans le mélange. On note cependant une augmentation de l'inflammabilité des mélanges.

Dans le cas d'un mélange équi-massique, qui présente une morphologie co-continue, le comportement au feu est équivalent à celui du PC pur. Cette observation est très intéressante car elle ouvre une voie de valorisation du PET recyclé. En effet, la substitution de cinquante pourcents de PC par du PET permet de conserver un comportement au feu identique au PC seul et d'obtenir un matériau semi-cristallin.

Le mélange majoritaire en PC possède sensiblement le même comportement au feu que le PC seul mais avec une inflammabilité accrue. De plus, la valorisation du PET recyclé reste limitée. Ce type de composition n'est donc pas intéressant vis-à-vis des objectifs de notre étude.

La compatibilisation des mélanges en phase fondue peut se faire soit sans catalyseur avec un temps de séjour suffisamment long, soit en présence de catalyseur avec un temps de séjour réduit. La réalisation de la compatibilisation par ces deux méthodes nous a permis à la fois d'étudier l'influence des copolymères formés et l'influence du catalyseur lors de la combustion des mélanges PET/PC. De plus, la mise en forme des mélanges en malaxeur a permis d'identifier une méthode simple de suivi de la réaction de transestérification grâce à l'étude du couple du procédé. Des méthodes pour déterminer le taux de copolymères présents dans les mélanges ont aussi été développées. Les résultats ont montré que le taux de copolymères formés dépend essentiellement de la composition du mélange. Ainsi les mélanges 80/20, 50/50 et 30/70 entièrement compatibilisés auront respectivement un taux de copolymères autour de 40 %, 20 % et 5 %.

D'une manière générale, il a été constaté que la compatibilisation, c'est-à-dire la présence de copolymères, sans catalyseur n'améliorait pas le comportement au feu des mélanges alors que de nombreux changement sont constatés en présence de catalyseur.

Ainsi, la compatibilisation d'un mélange de composition 80/20 en présence de catalyseur améliore fortement l'auto-extinguibilité de la résine. En contre-partie, cette compatibilisation augmente l'inflammabilité par la formation de chaînes courtes pendant la mise en œuvre, favorisée par la présence du catalyseur. Ce phénomène est d'autant plus important lors de l'utilisation de matières recyclées.

La compatibilisation d'un mélange équi-massique en présence de catalyseur n'a que peu d'intérêt puisque celle-ci augmente l'inflammabilité sans pour autant améliorer de façon intéressante une autre propriété de réaction au feu.

Les améliorations de comportement au feu observées pour les mélanges PET/PC non compatibilisés par rapport au PET et pour les mélanges PET/PC compatibilisés par rapport au mélange non compatibilisé proviennent de la création d'une structure charbonnée plus ou moins stable pendant la combustion des mélanges.

La création de cette structure charbonnée est due à deux phénomènes distincts ; le pouvoir charbonnant intrinsèque du PC et la réaction de transestérification. Ainsi, l'ajout de PC améliore le comportement au feu global des mélanges puisqu'il charbonne intrinsèquement et la réaction de transestérification crée des copolymères, qui en présence de catalyseur, ont un pouvoir charbonnant important. Certaines compositions, et notamment la composition 80/20 qui, dans nos conditions de mise en œuvre, favorise la réaction, ont donc un pouvoir charbonnant particulièrement amélioré.

Cependant, la réaction de transestérification est aussi à l'origine de l'augmentation d'inflammabilité de certaines formulations car elle favorise la création de chaînes de copolymères courtes qui sont donc volatiles. Ce phénomène est alors accéléré en présence de catalyseur puisque la combustion a lieu à haute température.

La suite de l'étude a pour but de mettre en place une réaction d'allongement de chaînes après la compatibilisation de la résine afin de régénérer la viscosité dégradée par le catalyseur. Cette réaction se fera avec le TPP qui possède l'avantage d'être à la fois un allongeur de chaînes du PET, un retardateur de flamme des polyesters et un inhibiteur de la réaction de transestérification.

D .Utilisation du TPP dans le PET et les mélanges PET/PC

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont montré que la compatibilisation des mélanges PET/PC en présence de catalyseur permet d'améliorer considérablement le caractère autoextinguible de la résine notamment pour des compositions majoritaires en PET. Néanmoins, cette compatibilisation engendre une chute de la viscosité globale du mélange et augmente donc son inflammabilité. Le but de ce chapitre est donc de présenter un mode de synthèse d'un mélange PET/PC compatibilisé à viscosité régénérée. La régénération de la viscosité se fera grâce à l'utilisation d'un allongeur de chaînes en phase fondue. L'allongeur de chaînes sélectionné est le TPP. Ce composé est en effet particulièrement intéressant pour notre étude puisqu'il peut jouer à la fois le rôle de régénérateur de viscosité, grâce à sa réactivité avec les bouts de chaîne du PET, mais aussi le rôle de retardateur de flamme grâce à sa teneur en phosphore. Dans un premier temps, nous étudierons l'effet du TPP dans les homopolymères, puis nous nous intéresserons à son effet dans les mélanges PET/PC non compatibilisés. Enfin, nous caractériserons le comportement au feu des résines compatibilisés en présence de catalyseur dont la viscosité a été rehaussée à l'aide du TPP.

I. Utilisation du TPP dans les homopolymères PET et PC	166
1. Utilisation du TPP comme allongeur de chaînes	
2. Utilisation du TPP comme retardateur de flamme	
2.1 Comportement au feu des homopolymères en présence de TPP	
2.2 Mécanisme d'ignifugation du TPP	
II. Utilisation du TPP dans les mélanges PET/PC	
1. Optimisation du taux de TPP pour les mélanges PET/PC	
1.1 Optimisation du taux de TPP en tant qu'allongeur de chaînes	
1.2 Optimisation du taux de TPP en tant que retardateur de flamme	
2. Utilisation du TPP dans les mélanges PET/PC compatibilisés	
2.1 Blocage de la réaction de transestérification par le TPP	
2.2 Synthèse du mélange compatibilisé à haute viscosité	
3. Comportement au feu des mélanges en présence de TPP	
3.1 Tests de comportement au feu	
3.2 Mécanisme d'ignifugation	
4. Comportement mécanique des mélanges	
III. Performances globales	191
IV. Conclusions du chapitre	

I. Utilisation du TPP dans les homopolymères PET et PC

L'objectif de cette partie est d'étudier la réactivité du TPP en phase fondue avec le PET (réaction d'allongement de chaînes) ainsi que son rôle de retardateur de flamme dans les homopolymères PET et PC.

1. Utilisation du TPP comme allongeur de chaînes

La réaction d'allongement des chaînes du PET peut être mise en évidence de différentes manières. Le suivi en phase fondue par rhéométrie en est une. La **Figure D.1** montre l'évolution dans le temps de la viscosité du PET et du PC purs en présence de TPP. Plus précisément lors de ce test le TPP est introduit avec les paillettes de PET ou de PC dans la cellule de l'appareil (ARES). En d'autres termes le mélangeage entre le TPP et la matrice polymère se fait grâce au cisaillement de l'appareil.

La mesure est donc effectuée par rhéométrie dynamique (10 rad/s) avec une géométrie plan/plan (voir chapitre D).



Figure D.1 : Effet du TPP sur la viscosité des homopolymères, 260°C

L'ajout de TPP dans la matrice PET permet une augmentation importante de la viscosité initiale. En effet, celle-ci passe de 400 Pa.s pour le PET seul à plus de 1000 Pa.s pour le PET en présence de TPP.

On constate qu'il n'est pas possible de visualiser l'augmentation initiale de la viscosité avec cette expérience. Ceci est dû au temps de mise en place de l'échantillon qui est relativement important (autour de 4 minutes) et qui ne permet pas l'enregistrement des premiers points.

La viscosité du PET en présence de TPP a tendance à être stable pendant la première partie de l'expérience (200 secondes) puis à chuter pour des temps plus élevés. La présence de TPP dans la matrice PET réduit donc la stabilité thermique de la résine au delà d'un certain temps de mélangeage.

Dans le PC, le TPP ne présente pas de réactivité d'allongement de chaînes. Au contraire, la présence de TPP a tendance à diminuer légèrement la viscosité du PC.

L'évolution rhéologique associée à la réaction d'allongement de chaînes peut aussi être mise en évidence par un suivi du couple du malaxeur HAAKE lors du mélangeage du TPP et de la matrice. On constate en effet (**Figure D.2**) que l'introduction du TPP au temps t=5 minutes engendre une augmentation brutale du couple c'est-à-dire une augmentation nette de la viscosité du PET.



Figure D.2 : Effet du TPP, dans une matrice PET, sur le couple du malaxeur HAAKE

Les tests effectués ont montré que le couple du malaxeur, pour un mélange de PET et de TPP, suit une courbe en cloche (**Figure B.18**). Il est donc important de stopper le malaxage au sommet de la courbe si l'on veut avoir un PET avec une viscosité maximale. La valeur maximale du couple est conditionnée par l'équilibre entre deux réactions antagonistes ; la réaction d'allongement de chaînes qui est prédominante dans la première phase et les réactions de dégradation qui deviennent prédominantes dans la seconde phase.

Les réactions de dégradations proviennent de l'oxygène présent dans le malaxeur, du cisaillement à haute température et de la concentration en sous-produits de la réaction d'allongement de chaînes. Cette dernière produit en effet du phénol qui favorise la dégradation hydrolytique du PET. Les deux premiers facteurs peuvent être considérés comme constants pour toutes les manipulations alors que le troisième dépend essentiellement de la concentration en TPP et de l'avancement de la réaction.

2. Utilisation du TPP comme retardateur de flamme

Les mélanges étudiés dans cette partie ont été réalisés à l'aide du malaxeur HAAKE décrit dans la partie expérimentale. Dès la sortie du malaxeur, les résines sont pressées dans une empreinte permettant de mouler quatre plaques de dimension 100*100*4 cm³. La résine n'ayant pas le temps de se solidifier entre la sortie du malaxeur et la mise en forme, le pressage se fait avec un temps de maintien de 30 secondes. Ce faible temps de pressage permet de considérer que les réactions (allongement de chaînes, transestérification, dégradation, ...) avancent de manière négligeable pendant la mise en forme des éprouvettes.

On notera PET+4 %TPP, le mélange de 4 % de TPP dans la matrice PET qui est prélevé au maximum de viscosité (environ 5 minutes de malaxage entre le TPP et le PET). Le mélange de 4 % de TPP dans la matrice PC après 5 minutes de malaxage entre les deux composés sera noté PC+4 %TPP.

2.1 Comportement au feu des homopolymères en présence de TPP

Le TPP est un composé organique contenant 10% (wt) de phosphore, il peut donc être utilisé comme retardateur de flamme pour des polyesters.

Les valeurs du LOI des différentes compositions sont données dans le **Tableau D.1**. La présence du TPP permet, pour les deux matrices, une augmentation significative du LOI de l'ordre de 20 %.

	PET	PET+4%TPP	PC	PC+4%TPP
LOI (%)	22,5	27,0	27,6	34,9

Tableau D.1 : Evolution du LOI en présence de TPP dans les homopolymères

Les résultats du test à l'épiradiateur, donnés dans le **Tableau D.2**, montrent que l'inflammabilité du PET en présence de TPP est fortement réduite. L'inflammabilité du mélange PC+4%TPP est quant à elle inchangée. De plus, le TPP n'a pas d'influence sur les durées moyennes des inflammations. L'introduction de 4% de TPP dans la matrice PET ou PC ne permet donc pas d'améliorer leur caractère auto-extinguible.

	РЕТ	PET+4%TPP	РС	PC+4%TPP
Temps d'ignition (s)	98	131	104	107
Ecart type	7	11	8	5
Durée moyenne d'inflammation (s)	19,0	19,5	9,3	10,7

Tableau D.2 : Test à l'épiradiateur des homopolymères en présence de TPP

Enfin, les courbes de débit calorifique en fonction du temps, obtenues lors des tests au cône calorimètre, sont présentées à la **Figure D.3**. Le temps d'inflammation du PET additivé en TPP est considérablement augmenté par rapport à celui du PET seul. La présence de TPP n'affecte cependant pas l'inflammabilité du PC. Les résultats sur l'inflammabilité des résines, obtenus lors du test à l'épiradiateur, sont donc en bon accord avec ceux obtenus au cône calorimètre.



Figure D.3 : Test au cône calorimètre des homopolymères en présence de TPP

Quelle que soit la matrice, le pic de HRR diminue de façon significative pour les homopolymères additivés avec le TPP. Comme on peut le constater dans le **Tableau D.3**, cette baisse de pic de HRR s'accompagne, dans le cas du PET, d'une chute importante de l'énergie totale dégagée, déterminée au cône calorimètre, lors de la combustion (THR) alors qu'elle ne varie pas dans le cas du PC.

	PET	PET+4%TPP	РС	PC+4%TPP
THR (MJ/m ²)	98	42	69	69

Tableau D.3 : Energie totale dégagée lors de la combustion des échantillons au cône calorimètre

L'ajout de TPP dans une matrice PET ou PC n'implique donc pas les mêmes effets sur le comportement au feu des résines résultantes. En effet, le PET additivé avec le TPP possède à la fois une inflammabilité réduite et une baisse importante du HRRmax et du THR. Dans le cas du PC, l'inflammabilité et le THR sont inchangés alors que le pic de HRR diminue. Le mode d'action du TPP dans chacun des deux homopolymères doit donc être étudié plus en détail.

2.2 Mécanisme d'ignifugation du TPP

L'étude bibliographique a montré que les phosphites ont un mode d'action essentiellement en phase condensée favorisant la formation d'une couche charbonnée. Pour vérifier l'hypothèse d'un mode d'action en phase condensée, des tests de stabilité thermique sous air et sous argon ont été réalisés. Les courbes de stabilité thermique et les températures de début de dégradation en fonction de la nature de l'atmosphère et de la composition sont données par la **Figure D.4** et le **Tableau D.4**.

	Sous air				Sous argon			
	РЕТ	PET+4%TPP	PC	PC+4%TPP	PET	PET+4%TPP	PC	PC+4%TPP
Td (°C)	382	378	439	440	397	385	442	443

Tableau D.4 : Température de début de dégradation thermique sous air et sous argon

La stabilité thermique sous air et sous argon des homopolymères en présence de TPP est quasiment identique. Plus précisément, on ne remarque pas de différences entre les courbes de résines chargées en TPP sous atmosphère oxydante et sous atmosphère inerte (**Figure D.4**). On peut donc conclure que le TPP n'a pas d'effet d'inhibiteur de réaction de combustion (atmosphère oxydante) et de manière plus générale qu'il n'a pas d'effet dans la phase gazeuse.



Figure D.4 : Influence du TPP sur la dégradation thermique des homopolymères sous air et sous argon

Sous atmosphère oxydante, il est possible de déterminer l'énergie totale dégagée lors de la combustion pendant les tests de stabilité thermique à partir des courbes ATD.

L'action en phase condensée du TPP diminue ainsi l'énergie totale libérée de la combustion du PET alors qu'elle ne change pas celle du PC (**Tableau D.5**).

	PET	PET+4%TPP	РС	PC+4%TPP
Energie libérée (mJ/mg)	710	305	505	510

Tableau D.5 : Energie totale libérée pendant le test de stabilité thermique sous air

Le mode d'action du TPP semble être identique pour les deux homopolymères, il existe cependant des différences importantes de performances lorsqu'il est utilisé dans le PET ou dans le PC. Nous allons donc étudier plus précisément la couche charbonnée engendrée lors de la combustion des résines en présence de TPP.

Le taux de charbonnement de chaque composition est déterminé grâce à la combustion d'un gramme de résine dans un four à 700°C pendant 4 minutes. Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

	PET	PET+4%TPP	РС	PC+4%TPP
Taux de charbonnement (%)	0	11,5	9	9

Tableau D.6 : Influence du TPP sur le taux de charbonnement des homopolymères

Le TPP permet effectivement une augmentation très importante du taux de charbonnement pour une matrice PET. Cependant pour une matrice PC, le taux de charbonnement, intrinsèquement élevé, n'est pas amélioré. Ce phénomène, lié à la nature chimique des polymères, explique la différence observée sur les valeurs de l'énergie totale libérée des deux matrices. En effet, l'augmentation du taux de charbonnement du PET permet de limiter l'énergie totale de combustion et le pic de HRR. Dans le cas du PC, cela explique pourquoi l'énergie totale libérée n'est pas réduite. De plus, la chute du HRRmax du PC en présence de TPP ne peut pas être expliquée par une augmentation du taux de charbonnement.

Des observations au MEB des résidus charbonnés, obtenus lors du test de combustion des résines dans un four, ont été réalisées. Les clichés correspondant au résidu charbonné du PET avec du TPP (**Figure D.5**) montrent que la structure de la couche charbonnée est peu homogène. La protection du matériau obtenue pour ce type de structure est alors limitée. De plus, la résistance mécanique d'une telle couche peut être limitée.


Figure D.5 : Structure du résidu charbonné du mélange PET/TPP



Figure D.6 : Micro-analyse X de la partie blanche de la couche charbonnée du mélange PET/TPP

En présence de TPP, la couche charbonnée du PC, **Figure D.7**, est plus homogène que celle du PET. La structure plane et compacte, c'est-à-dire l'absence de porosité ou de fissure, semble conférer à cette couche une protection beaucoup plus efficace que celle générée dans le PET.



Figure D.7 : Structure du résidu charbonné du mélange PC/TPP



Figure D.8 : Micro-analyse X de la partie blanche de la couche charbonnée du mélange PC/TPP

De plus, en comparaison avec la couche charbonnée obtenue lors de la combustion du PC seul (**Figure D.9**), on constate que la présence de TPP dans la matrice TPP permet d'améliorer l'homogénéité de la structure charbonnée. L'homogénéisation de la structure charbonnée peut expliquer les améliorations de comportement au feu, notamment la baisse du pic de HRR, du PC additivé de TPP par rapport au PC seul.



Figure D.9 : Structure du résidu charbonné du PC seul

Sur les couches charbonnées des deux mélanges (homopolymère/TPP), un composé de nature différente de la matrice est observé. Ce composé (tache claire) a été analysé par micro-analyseur X (croix). Les deux analyses d'éléments chimiques sont données en **Figure D.6** pour l'échantillon à matrice PET et en **Figure D.8** pour l'échantillon à matrice PC. Dans les deux cas, on observe des pics prépondérants de carbone et d'oxygène, dus à la couche charbonnée, mais aussi un pic non négligeable de phosphore qui apparait peu lors de l'analyse de la matrice charbonnée. Le composé blanchâtre observé est donc un composé contenant du phosphore. Cette analyse permet ainsi de valider le mode d'action du TPP en phase condensé.

Ainsi, ces observations peuvent expliquer les résultats obtenus lors des tests de comportement au feu et notamment ceux obtenus au cône calorimètre. En effet, la présence de TPP dans le PET favorise la formation d'une structure charbonnée, ce qui diminue l'énergie totale libérée lors de la combustion. Cependant cette couche, bien qu'importante (en masse), n'est pas homogène ce qui limite son efficacité et explique la forme de la courbe obtenue au cône calorimètre pour le mélange PET+4%TPP (présence d'un pic de HHR).

Dans le PC, le TPP n'augmente pas le taux de la couche charbonnée mais il améliore sa structure ce qui a pour conséquence de réguler la libération d'énergie et donc de diminuer le pic de HRR mais pas de diminuer la libération d'énergie totale.

Il reste désormais à expliquer l'amélioration de l'inflammabilité du PET en présence de TPP observé lors des tests de comportement au feu. Comme nous l'avons vu, le TPP ne semble pas intervenir dans la phase gazeuse et l'amélioration de l'inflammabilité n'a lieu que pour le PET. La réduction de l'inflammabilité du PET grâce à la réaction d'allongement des chaînes entre PET par le TPP peut donc être une hypothèse plausible. Afin de vérifier cette hypothèse, des tests

d'inflammabilité ont été réalisés à l'aide du cône calorimètre en fonction de l'avancement de la réaction d'allongement de chaînes. Ainsi trois séries d'échantillons ont été préparées :

- une série correspondant au début de la réaction avec une viscosité légèrement supérieure au PET seul (environ 6 minutes de malaxage, Figure D.2)
- une série correspondant au maximum d'augmentation de viscosité (environ 10 minutes de malaxage, Figure D.2)
- une série correspondant à la fin de la réaction avec une viscosité légèrement supérieure au PET seul et égale à la première série (environ 15 minutes de malaxage, Figure D.2)

Les résultats obtenus au cône calorimètre sont présentés dans le Tableau D.7.

	РЕТ	Début (5min)	Max (10 min)	Fin (15 min)
TTI (s)	71	81	89	69
HRRmax (kW/m ²)	710	511	502	506
Viscosité (Pa.s)	170	800	21800	900

Tableau D.7 : Résultats du cône calorimètre en fonction de l'avancement de la réactiond'allongement de chaînes

On constate alors que le temps d'inflammation varie en fonction de la viscosité initiale du mélange. Ainsi, lorsque la viscosité est maximale, le temps d'inflammation est maximal. Il semble de plus que la présence de composés hydrolysants, comme le phénol, libéré lors de la réaction d'allongement, augmente l'inflammabilité puisque le temps d'inflammation des échantillons correspondants à la fin de la réaction est plus faible que celui des échantillons correspondants au début de la réaction. Les deux échantillons, prélevés à 5 et 15 minutes, ayant quasiment la même viscosité. Enfin, notons que concernant le HRRmax, aucune variation significative en fonction de l'avancement de la réaction n'est constatée.

II. Utilisation du TPP dans les mélanges PET/PC 1. Optimisation du taux de TPP pour les mélanges PET/PC

L'optimisation du taux de TPP ainsi que la méthode de synthèse d'un mélange PET/PC compatibilisé en présence de catalyseur à viscosité rehaussée seront présentées pour la composition 80/20. Néanmoins, ce travail a également été réalisé pour la composition 50/50 avec des conclusions identiques. L'analyse du comportement au feu des deux compositions sera cependant réalisée.

1.1 Optimisation du taux de TPP en tant qu'allongeur de chaînes

L'optimisation du taux de TPP en tant qu'allongeur de chaînes a été réalisée grâce à un suivi du couple du malaxeur, le but étant de déterminer le taux de TPP dans un mélange 80/20 permettant d'obtenir une augmentation de viscosité maximale.

Le PET et le PC sont introduits en même temps, au temps t = 0 alors que le TPP est introduit au temps t = 5 min. L'évolution du couple en fonction du temps pour différents taux de TPP est donnée sur la **Figure D.10**.





Comme nous l'avons vu précédemment, lors de la réaction de transestérification, la pente à l'origine des courbes à t=5min peut être assimilée à la vitesse initiale de la réaction. La **Figure D.10** montre que la vitesse initiale de réaction est d'autant plus importante que le taux de TPP est important.

La valeur maximale du couple est conditionnée, quant à elle, par l'équilibre entre la réaction d'allongement de chaînes qui est prédominante dans la première phase et les réactions de dégradation qui deviennent prédominantes dans la seconde phase. Ces dernières sont liées au fait que la réaction d'allongement de chaînes entre le TPP et le PET produit du phénol qui favorise la dégradation hydrolytique du PET. Il existe donc un taux de TPP optimum pour obtenir une augmentation de viscosité maximale. Pour des mélanges 80/20, ce taux est proche de 4 % (**Figure D.10**).

Le taux théorique stœchiométrique peut être calculé grâce à l'Equation A.4.

$$W(\%) = \frac{M_{TPP} \times (C_{COOH} + C_{OH})}{10^4} \quad \text{Equation A.4}$$

Avec
$$(C_{COOH} + C_{OH}) = \frac{2.10^6}{M_{PET}}$$
, Équation D.1, [JAC 96, a]

D'après la relation de Mark Houwink, la masse molaire du PET [HAN 89] est $M = 3.8.10^4 \eta^{1..3} = 26000 g.mol^{-1}$

Ceci donne un taux théorique stœchiométrique de 2,3 % de TPP, qui passe à 1,8 % pour un mélange 80/20. La différence entre le taux théorique et le taux expérimental peut s'expliquer par une évaporation partielle du TPP lors de la mise en œuvre et/ou par le fait que la mise en œuvre dégrade le PET en créant de nouvelles fins de chaînes qui peuvent alors réagir avec le TPP.

En effet, après une étape d'extrusion, par exemple, le PET voit chuter sa viscosité intrinsèque à 0,72dl/g, ce qui correspond à une masse molaire de $M_n = 24500$ g/mol soit un nouveau taux de TPP de X = 2,5 %, qui passe à 2 % pour un mélange 80/20. L'effet de la dégradation du PET pendant la mise en œuvre semble donc négligeable par rapport à l'évaporation du TPP.

1.2 Optimisation du taux de TPP en tant que retardateur de flamme

Comme on l'a déjà vu, le TPP peut être utilisé comme retardateur de flamme pour des résines polyesters. Son efficacité varie cependant en fonction de la nature des polyesters, il est donc intéressant de déterminer le taux optimum de TPP dans un mélange PET/PC 80/20 non compatibilisé.

L'efficacité du TPP en tant qu'agent ignifugeant pour un mélange 80/20 est présentée sur la **Figure D.11**. On constate que le LOI évolue de manière importante pour un taux de TPP inférieur à 4 %. Au-delà de ce taux, le LOI n'évolue plus et atteint un palier à 28,5 %. D'après ces résultats, on constate que 4 % de TPP suffisent à atteindre un indice de LOI avantageux.

La **Figure D.12** présente les résultats obtenus au cône calorimètre pour des mélanges 80/20 en présence de 4 ou 8 % de TPP. On constate que la présence du TPP permet à la fois d'améliorer le TTI des résines et de diminuer le pic max du HRR. Lorsque le taux de TPP passe de 4 à 8 % on note une légère diminution du pic de HRR mais pas d'augmentation du temps d'ignition. En tenant en compte des considérations économiques, le taux de 8% ne parait donc pas avantageux.

Les différents tests de comportement au feu nous incitent donc à choisir un taux de TPP de 4 % pour la suite de l'étude. De même, le suivi de la réaction d'allongement de chaînes a montré que le taux optimum pour obtenir une augmentation maximale de viscosité était de 4% pour une composition 80/20.



Dans la suite de l'étude nous choisissons donc de travailler avec un taux de charge de 4%.

Figure D.11 : Evolution du LOI en fonction du taux de TPP dans un mélange 80/20



Figure D.12 : Résultats du test au cône calorimètre en fonction du taux de TPP dans un mélange 80/20

2. Utilisation du TPP dans les mélanges PET/PC compatibilisés

Les résultats du chapitre précédent ont montré que la compatibilisation des mélanges en présence de catalyseur permet une amélioration du comportement au feu grâce à la formation d'une couche charbonnée surtout pour la composition 80/20. Cependant, l'inflammabilité des mélanges est

augmentée car la formation de volatils est favorisée par des coupures de chaînes dues au catalyseur de transestérification. Le but de cette partie est de synthétiser une résine compatibilisée à haute viscosité grâce à l'utilisation du TPP.

L'étude bibliographique a montré que le TPP pouvait jouer le rôle d'inhibiteur de transestérifiaction [FOR 94], [DEL 95]. Une étude préliminaire du blocage de la réaction par le TPP est nécessaire pour définir les étapes de synthèse de notre mélange compatibilisé à haute viscosité.

2.1 Blocage de la réaction de transesterification par le TPP

Comme nous l'avons montré, le malaxage d'un mélange 80/20 pendant 30 minutes permet d'obtenir une compatibilisation totale sans catalyseur. Pour le mélange 80/20 après 5 minutes dans le malaxeur la différence entre la T_g du PET et la T_g du PC est de $\Delta T = 45^{\circ}$ C (**Figure D.13**).

En ce qui concerne la courbe correspondant à la résine 80/20 malaxée 30 min en présence de TPP, on constate la présence de deux pics distincts, gage de la non compatibilisation de la résine. Cependant, les pics sont séparés par un $\Delta T = 30^{\circ}$ C qui est inferieur à celui de la résine non compatibilisée. Le blocage de la transestérification par le TPP est donc efficace mais pas total. En accord avec Delimoy et al. [DEL 95], la présence de TPP agit donc comme un inhibiteur partiel de transestérification. Par ailleurs, le décalage des T_g vers les basses températures, pour le mélange 80/20 malaxé 30 minutes en présence de TPP, traduit le comportement plastifiant du TPP vis-à-vis du mélange.



Figure D.13 : Effet du TPP sur la compatibilisation d'un mélange 80/20 en malaxeur

Dans cette expérience aucun catalyseur n'a été rajouté au mélange 80/20, on peut donc uniquement conclure que le TPP est un inhibiteur des catalyseurs résiduels présents dans la matrice PET.

2.2 Synthèse du mélange compatibilisé à haute viscosité

Le TPP bloquant la réaction de transestérification, il est indispensable de réaliser la compatibilisation et la réaction d'allongement de chaînes l'une après l'autre. De plus, on a vu que la présence du catalyseur était souhaitable vis-à-vis du comportement au feu. La compatibilisation aura donc lieu dans le malaxeur mais en présence de catalyseur.

La **Figure D.14** donne les différentes étapes de synthèse de cette résine. La première étape consiste à compatibiliser la résine par l'introduction du catalyseur. Afin de contrôler au mieux la réaction de compatibilisation, le taux de catalyseur introduit est de 0,025 % wt. L'introduction du catalyseur se fait au temps t = 5min. On constate alors une augmentation du couple qui correspond à la compatibilisation du mélange.

A partir de t = 20 min, le couple tend à diminuer ce qui correspond à la fin de la compatibilisation.

A t = 23 min, on introduit alors le TPP. L'étude antérieure nous incite à utiliser 4 % TPP afin d'avoir une augmentation de viscosité maximale et un comportement au feu intéressant.

On note une perte sensible dû couple dû à l'introduction du TPP et à son effet plastifiant. La réaction d'allongement de chaînes se déroule ensuite. Ce mélange est alors nommé 80/20 catalysé 0,025 % puis 4 % TPP.



Figure D.14 : Différentes étapes de la synthèse d'un mélange compatibilisé à viscosité rehaussée

La **Figure D.15** prouve l'efficacité de la compatibilisation du mélange 80/20 catalysé 0,025 % puis 4 % TPP puisque ce mélange possède une T_g unique. On constate que le pic assimilé à la T_g unique du mélange est décalé vers les basses températures. On retrouve ainsi l'effet plastifiant du TPP sur le mélange PET/PC.



Figure D.15 : Etat de la compatiblisation de la résine synthétisée

3. Comportement au feu des mélanges en présence de TPP

3.1 Tests de comportement au feu

On rappelle que le mélange 50/50 catalysé 0,05% puis 4% TPP a été réalisé suivant un protocole inchangé.

La **Figure D.16** montre l'évolution du LOI pour des mélanges de compositions 80/20 et 50/50 additivé ou non avec du TPP et compatibilisé ou non avec le catalyseur. La présence de TPP dans les deux compositions permet une augmentation importante du LOI. Lorsque les résines sont compatibilisées et additivées de TPP, la valeur du LOI reste identique ou assez proche des valeurs pour les résines non compatibilisées en présence de TPP.



Figure D.16 : Evolution du LOI des différentes résines

Les tests à l'épiradiateur prouvent que le TPP permet de réduire fortement l'inflammabilité des mélanges (**Tableau D.8**). Cette amélioration est conservée dans le cas de résines catalysées alors que l'inflammabilité avait très largement augmenté à cause de la présence du catalyseur. Le TPP n'a pas d'influence sur le caractère auto-extinguible des mélanges 80/20. On constate cependant que les mélanges catalysés et chargés en TPP ont un caractère auto-extinguible amélioré. L'action conjuguée de la compatibilisation en présence de catalyseur et du TPP dans les mélanges PET/PC permet donc d'obtenir à la fois une résine à l'inflammabilité réduite et au caractère auto-extinguible amélioré.

Echantillons	80/20	80/20 cata 0,025%	80/20+4% TPP	80/20 cata 0,025% puis 4%TPP	50/50	50/50 cata 0,025%	50/50+4% TPP	50/50 cata 0,025% puis 4% TPP
Temps d'ignition (s)	89	78	104	101	110	83	122	120
Ecart type	9,0	2,6	2,5	3,5	15,9	2,6	4,0	4,6
Durée moyenne d'inflammation (s)	17,6	11,6	19,7	10,2	10,8	10,8	9,3	8,9

Tableau D.8 : Résultats du test à l'épiradiateur des différentes résines

L'analyse du comportement au feu des ces mélanges au cône calorimètre montre des conclusions identiques à celles à l'épiradiateur en ce qui concerne l'inflammabilité des résines compatibilisées en présence de TPP. Ainsi, on observe une forte réduction de l'inflammabilité de ces mélanges par rapport aux mélanges compatibilisés (**Figure D.17 et D.18**).

Les résultats montrent de plus une baisse très importante de la valeur du HRR max. Cette baisse étant plus importante pour le mélange 80/20 que pour le mélange 50/50. La forme de la courbe obtenue pour les mélanges compatibilisés en présence de TPP nous renseigne sur l'efficacité de ce système. Ainsi, contrairement aux autres mélanges dont les courbes sont formées par des pics, on observe dans ce cas une courbe plus étalée avec un plateau à HRR constant. Le plateau garantit une libération lente et constante de la chaleur lors de la combustion, alors que les pics correspondent à des libérations de chaleur rapides et non contrôlées.



Figure D.17 : Test au cône calorimètre des mélanges 80/20



Figure D.18 : Test au cône calorimètre des mélanges 50/50

3.2 Mécanisme d'ignifugation

Il a été montré que le TPP agissait en phase condensée dans les homopolymères de PET et de PC mais que cette action engendrait des couches charbonnées de structures différentes en fonction de la matrice. Il est donc intéressant d'étudier la structure de la couche charbonnée pour les mélanges PET/PC en présence de TPP notamment en fonction de la compatibilisation. Les micrographies des couches charbonnées, obtenues au microscope électronique à balayage après la combustion de 1 gramme de résine dans un four à 700°C, sont présentées sur la **Figure D.19**.

L'ajout de TPP dans les mélanges 80/20 ou 50/50 permet d'obtenir une couche charbonnée relativement homogène dont la structure se rapproche plus de celle obtenue pour le mélange PC+4%TPP que de celle obtenue pour le mélange PET+4%TPP. Lorsque le mélange est préalablement compatibilisé, notamment pour la composition 80/20, on note une forte amélioration de l'homogénéité de la couche charbonnée. Le changement de structure de la couche charbonnée pour les mélanges compatibilisés explique, en partie, l'amélioration du comportement au feu de ces résines.

L'analyse quantitative des éléments chimiques présents dans les résidus a été réalisée sur les mélanges 80/20 afin de comprendre l'origine du changement de structure. La totalité des résidus, une fois broyés et mélangés, sont compactés et placés dans la cellule du microscope. L'analyse chimique des éléments est alors réalisée sur une surface d'environ 0,5 mm². On considère alors que l'analyse quantitative est représentative de toute la structure charbonnée.

Alors que le taux de carbone et d'oxygène est relativement constant entre les différentes compositions (excepté peut être pour la matrice PC), on remarque que la concentration en phosphore dans les résidus de la composition 80/20 catalysée en présence de TPP est largement supérieure à celle des autres compositions (**Tableau D.9**). Elle est en effet cinq fois plus élevée que pour les autres formulations. Cette augmentation de concentration permet de conclure que l'action du TPP, pour cette composition, c'est-à-dire en présence de copolymères, en phase condensée semble être plus efficace.

	PET+4%TPP	PC+4%TPP	80/20+4%TPP	80/20 cata puis 4%TPP
Taux massique de C (%)	60	64	62	61
Taux massique de O (%)	40	35	38	37
Taux massique de P (%)	0,52	0,68	0,35	2,71

 Tableau D.9 : Analyse quantitative des éléments chimiques présents dans les cendres des différents

 mélanges



Figure D.19 : Structure de la couche charbonnée du mélange 80/20+4%TPP (a), 80/20 cata puis 4% TPP(b), 50/50+4%TPP(c), 50/50 cata puis 4% TPP(d)

Des tests de combustion au four permettent, de plus, de calculer le taux de charbonnnement de chaque formulation. Le **Tableau D.10** montre que le TPP agit en effet en phase condensée et qu'il augmente de façon importante le taux de charbonnement des mélanges PET/PC. La compatibilisation initiale des mélanges engendre de plus une augmentation du taux de charbonnement. Cette augmentation est spectaculaire pour la composition 80/20. En effet, la compatibilisation du mélange 80/20 en présence de TPP permet d'obtenir un taux de charbonnement supérieur à celui du mélange 50/50 compatibilisé en présence de TPP (qui charbonne intrinsèquement plus). L'augmentation du taux de charbonnement pour les résines compatibilisées en présence de TPP explique, sans aucun doute, la forte baisse des valeurs des pics de HRR et notamment pour la composition 80/20.

Les fortes augmentations du taux de charbonnement des résines préalablement compatibilisées sont dues à la présence des copolymères. La concentration en copolymère étant plus importante pour

la composition 80/20, on note alors une augmentation du taux de charbonnement plus importante pour cette composition.

	80/20	80/20 cata	80/20+4% TPP	80/20 cata +4%TPP	50/50	50/50 cata	50/50+4% TPP	50/50 cata +4%TPP
Taux de charbonnement (%)	3,5	6	10,5	17,5	9	10	14	16,5

Tableau D.10 : Taux de charbonnement des différents mélanges

D'après la littérature [BRO 07] les phosphites agissent comme des catalyseurs des réactions de déshydratation des alcools, ce qui conduit à des carbocations puis à des insaturations dans la chaîne carbonnée (**Figure D.20**). Ces insaturations favorisant ensuite la création d'un réseau cyclique qui engendre alors la structure charbonnée.

 $R - CH_2 - CH_2 - OH + H^* \longrightarrow R - CH_2 - CH_2^* + H_2O$ $R - CH_2 - CH_2^* \longrightarrow R - CH = CH_2 + H^*$

Figure D.20 : Réactions catalysées par les phosphites lors de la combustion d'une chaîne de polymère

Les résultats de la partie I de ce chapitre ont montré que la présence de TPP dans une matrice PET favorisait la formation d'une structure charbonnée mais n'engendrait que peu de changement dans le cas d'une matrice PC. Ainsi, le TPP semble catalyser avec succès les réactions de déshydration des chaînes macromoléculaires de PET alors que l'effet catalytique du TPP semble moins efficace sur les réactions de déshydration des chaînes du PC.

La formation des copolymères alternés engendre une forte augmentation du pouvoir charbonnant de la résine. Ainsi, le TPP semble favoriser les réactions de déshydrations de ces chaînes macromoléculaires.

Le charbonnement des résines est illustré par la **Figure D.21**. Les photographies représentent les échantillons après un test à l'épiradiateur. On remarque que la composition 80/20 charbonne peu, le matériau n'est pas protégé et la formation de gouttes enflammées est possible. La composition 50/50 compatibilisée en présence de TPP charbonne plus, mais la couche charbonnée n'est pas répartie sur toute la surface du matériau, la protection est donc limitée et la formation de gouttes reste possible. Enfin, pour la composition 80/20, on observe la formation d'une couche charbonnée très importante, homogène et répartie sur toute la surface. La protection du matériau est donc très efficace et la formation de gouttes est limitée.



Figure D.21 : Illustration de la couche charbonnée des mélanges 80/20 (a), 50/50 cata puis 4%TPP (b) et 80/20 cata puis 4%TPP (c et d) après le test à l'épiradiateur

Il reste désormais à expliquer l'augmentation des temps d'inflammation constatée pour les mélanges compatibilisés ou non, en présence de TPP. L'hypothèse de l'influence de la réaction d'allongement de chaînes, retenue dans le cas des homopolymères peut s'appliquer aux mélanges. Ainsi les mélanges avec des compositions majoritaires en PET présenteront les augmentations de viscosité les plus importantes et auront donc les temps d'ignition les plus importants (**Figure D.22**). Les résultats obtenus au cône calorimètre et à l'épiradiateur montrent en effet que l'augmentation du temps d'ignition est plus importante pour la composition 80/20 que pour la composition 50/50. On constate cependant, **Figure D.23**, que la présence de TPP diminue la stabilité thermique des résines. Ceci est du à la présence du phénol créé lors de la réaction d'allongement de chaînes entre le PET et le TPP et qui dégrade la matrice à haute température (notamment le PET) par hydrolyse.



Figure D.22 : Stabilité thermique en phase fondue des différentes formulations

Comme le montre la **Figure D.23**, l'utilisation de TPP dans les mélanges compatibilisés permet de limiter la perte de stabilité thermique initiale engendrée par la présence du catalyseur.





Figure D.23 : Courbes thermogravimétriques sous air des différents mélanges ; composition 80/20 (a) et composition 50/50 (b)

Les dérivées des courbes thermogravimétriques (**Figure D.24**) des mélanges 50/50 (par exemple) sous air montrent en effet que l'étape initiale de dégradation engendrée par le catalyseur disparait lorsqu'on utilise le TPP. L'apparition de cette étape de dégradation initiale en présence de catalyseur a été attribuée à la volatilisation de composés formés par la réaction de transestérification pendant la mise en œuvre et/ou pendant la montée en température lors du test. La disparition du pic pour le mélange compatibilisé en présence de TPP, nous pousse à conclure que ce pic est essentiellement dû à la dégradation de la résine lors du test à cause d'une reprise de la réaction de transestérification de transestérification permet de faire disparaître ce phénomène.



Figure D.24 : Dérivées des courbes thermogravimétriques sous air des mélanges 50/50

Enfin, les tests de stabilité thermique sous air permettent de déterminer l'énergie totale libérée pendant la combustion. Le **Tableau D.11** montre que le TPP limite cette libération d'énergie et met en évidence une synergie entre les copolymères et le TPP pour la diminution de l'énergie libérée.

	80/20	80/20 cata 0,025%	80/20+4 %TPP	80/20 cata 0,025% puis 4%TPP	50/50	50/50 cata 0,025%	50/50+4%TPP	50/50 cata 0,025% puis 4%TPP
Energie totale libérée (mJ/mg)	640	540	420	360	540	470	340	320

Tableau D.11 : Energie totale libérée pendant la combustion du test de stabilité thermique

4. Comportement mécanique des mélanges

Des tests mécaniques sur les mélanges de composition 80/20 ont également été réalisés (**Tableau D.12**). La détermination du module est réalisée par flexion trois points.

La réaction d'allongement de chaîne augmente significativement le module de la résine de 2315 MPa à 2505 MPa. La résine compatibilisée, dont la viscosité a été rehaussée, présente un module du même ordre.

	PET	80/20	80/20 cata 0,025%	80/20+4%TPP	80/20 cata 0,025%+4%TPP
E (MPa)	2017	2076	2315	2505	2610
Ecart type	272	115	132	156	99

Tableau D.12 : Résultats des tests mécaniques

III. Performances globales

Cette section a pour objet de synthétiser les performances globales des formulations réalisées.

Le **Tableau D.13** présente pour chaque composition deux résultats du test UL94 (échantillon de 4 mm d'épaisseur). Le temps d'extinction représente le caractère auto-extinguible, le nombre de gouttes la fusibilité et la combustion du coton la capacité à propager le feu. Comme on pouvait l'attendre, le PET possède le comportement au feu le plus faible puisqu'il est peu auto-extinguible, très fusible et présente une capacité importante à propager le feu. Le PC est lui beaucoup plus auto-extinguible et beaucoup moins fusible. Cependant on constate que ce type de classement est très peu discriminant pour les polymères ne comportant pas de retardateur de flamme, puisque le PET et le PC ont un classement identique (V-2).

Les résultats présentés dans le **Tableau D.13** sont en accord avec les conclusions des tests à l'épiradiateur. En effet, pour des mélanges majoritaires en PET, la présence de PC diminue sensiblement la fusibilité du matériau. Mais surtout, la compatibilisation permet d'améliorer fortement le caractère auto-extinguible du mélange. Nous constatons cependant que la fusibilité des mélanges compatibilisés n'est pas réduite. En ce qui concerne le mélange 80/20 en présence de TPP, une amélioration de l'auto-extinguibilité non détectée lors du test à l'épiradiateur est observée. La fusibilité n'est cependant pas améliorée. Le mélange 50/50 se comporte comme le PC pur et la compatibilisation de celui-ci détériore son comportement vis-à-vis de la flamme. La présence de TPP dans le mélange non compatibilisé ne permet pas de réduire la fusibilité.

Par ailleurs, les deux mélanges compatibilisés en présence de TPP présentent un comportement différent puisque ce sont les seuls à être classés V-0. Ces résines possèdent un caractère auto-extinguible fort et une fusibilité réduite. L'amélioration de ces propriétés est due à la formation de la structure charbonnée. Cette protection permet de limiter la propagation de la flamme, la formation de gouttes et surtout la libération de gouttes enflammées.

	, ère	I	l l l l l l l l l l l l l l l l l l l	• ème	1		
				2011			
	application			application			
	Temps	Nombre de	Combustion	Temps	Nombre de	Combustion	
	d'extinction	goutte	du coton ?	d'extinction	goutte	du coton ?	Classement
PET	5 s	4	Oui	4 s	8	Oui	V2
	5s	3	Oui	2s	7	Oui	• 2
PET+4%TPP	4s	2	Oui	3s	6	Oui	V2
	5s	3	Oui	3s	5	Oui	12
80/20	4 s	1	Oui	Х	4	Oui	V2
	3 s	1	Oui	Х	6	Oui	¥ 2
80/20 cata 0,025%	X	2	Non	Х	5	Oui	V2
	28	1	Oui	Х	4	Oui	v Z
80/20+4% TPP	2s	2	Non	Х	4	Oui	V2
	Х	1	Non	Х	4	Oui	V 2
80/20 cata 0,025% puis 4% TPP	X	0	Non	Х	2	Non	V0
	Х	0	Non	Х	2	Non	
50/50	Х	0	Non	Х	1	Oui	V2
	Х	0	Non	Х	1	Oui	v 2
50/50 cata 0,025%	6 s	1	Oui	1 s	1	Oui	V2
	9s	1	Oui	1s	3	Oui	v Z
50/50+4%TPP	Х	0	Non	Х	3	Oui	V2
	Х	0	Non	Х	2	Oui	V Z
50/50 cata 0,025%							
puis 4% TPP	Х	0	Non	Х	1	Non	V0
	Х	0	Non	Х	2	Non	
PC	Х	0	Non	Х	1	Oui	V2
	2s	0	Non	Х	1	Oui	v Z
PC+4%TPP	X	0	Non	X	1	Oui	V2
	X	0	Non	Х	1	Oui	V 2

Tableau D.13 : Test UL94 sur les différents mélanges

Intéressons nous maintenant aux résultats obtenus au cône calorimètre. L'indice de propagation (FPI) est obtenu par le calcul suivant : $FPI = \frac{HRR_{max}}{TTI}$ [SCH 05]. Cet indice de propagation prend en compte à la fois l'inflammabilité et l'énergie maximale de libération de chaleur du matériau. Il représente la capacité du matériau à propager un incendie. Ainsi défini, plus l'indice de propagation sera faible plus le matériau aura un comportement au feu intéressant.

Ce type de classement (**Figure D.25**) permet de visualiser très rapidement les formulations au comportement au feu avantageuses et les améliorations apportées par l'ajout de composés. Ainsi on constate que le TPP est très efficace dans une matrice PET alors qu'il n'a presque aucune action retardatrice de flamme dans une matrice PC. L'amélioration des performances par le TPP est plus importante pour un mélange 80/20 que pour un mélange 50/50.

Pour ce critère, la compatibilisation des mélanges a un effet négatif. En effet, les valeurs de HRRmax ne diminuent pas avec la compatibilisation alors que les TTI diminuent.

On constate enfin que la performance des mélanges compatibilisés en présence de TPP est très intéressante. Le FPI de ces deux formulations est identique mais la synergie observée entre l'effet catalytique (présence de copolymères) et le TPP est beaucoup plus importante pour la composition 80/20 que pour la composition 50/50. En effet, nous avons vu que la synergie était due à la présence des copolymères et du TPP. Or, la concentration de copolymères est plus importante dans le mélange 80/20 que dans le mélange 50/50.



Figure D.25 : Evolution de l'indice de propagation en fonction de la formulation des résines

Enfin, il est possible de classer la performance des formulations en fonction de leur indice de propagation et de la quantité totale d'énergie libérée lors de la combustion (obtenue au cône calorimètre) (**Figure D.26**). Ce classement permet d'apprécier « le mode de libération » d'énergie lors de la combustion en fonction de la durée de combustion. En effet, un matériau avec un FPI et un THR important aura une combustion rapide et violente avec une libération d'énergie importante. Plus le THR et le FPI tendent vers zéro, meilleur sera le comportement au feu.



Figure D.26 : Performance thermique globale des différentes formulations

Le THR du mélange PET en présence de TPP est fortement réduit alors qu'il est inchangé dans le cas du PC pur. La synergie entre les copolymères et le TPP permet une diminution significative du THR.

Ce type de classement permet de différencier les mélanges 50/50 et 80/20 compatibilisés en présence de TPP. Ainsi, le mélange équi-massique a un comportement global plus intéressant que le mélange 80/20. Par rapport au PET seul, cette formulation permet de réduire le THR de moitié et de réduire le FPI de 75 %.

IV. Conclusion du chapitre

Nous avons montré que le TPP est un composé avantageux pour l'ignifugation de polyesters et notamment du PET recyclé. En effet, sa capacité à allonger les chaînes du PET permet de diminuer l'inflammabilité de celui-ci. De plus, son action dans la phase condensée améliore significativement le charbonnement du PET. Cependant, la structure de la couche formée lors de la combustion est peu homogène et les améliorations de la réaction au feu (HRR max, auto-extinguibilité, ...) sont limitées.

Dans le PC, le TPP n'a que peu d'effet. Il permet tout de même d'améliorer la valeur du LOI et de diminuer légèrement le pic de HRR mais sans réduire l'inflammabilité ou l'énergie dégagée pendant la combustion. Les légères améliorations constatées semblent être dues à un changement de structure de la couche charbonnée (homogénéité) et non à une augmentation du taux de charbonnement.

L'utilisation de TPP dans les mélanges PET/PC est une voie originale qui permet d'améliorer les propriétés au feu de la résine. De plus, la formation de copolymères par des réactions de transestérification engendre des améliorations considérables des performances au feu.

En effet, l'action du TPP sur l'inflammabilité des mélanges PET/PC est double. Il permet dans un premier temps d'augmenter la viscosité du mélange grâce à une réaction d'allongement de chaînes du PET, ce qui réduit la vitesse de formation des volatils. Mais il permet aussi de limiter les dégradations dues à la réaction de transestérification neutralisant le catalyseur.

Dans un second temps, une synergie importante entre les copolymères PET-PC et le TPP a été observée. En effet, le pouvoir charbonnant des copolymères en présence de TPP est plus important que celui du PET ou du PC. L'utilisation de TPP dans les mélanges PET/PC compatibilisés permet donc d'obtenir une résine avec une valeur de LOI et un caractère auto-extinguible importants ainsi qu'une inflammabilité et une libération d'énergie limitée. De plus la formation d'une couche charbonnée stable pendant la combustion permet réguler la libération d'énergie et donc de limiter les risques de propagation durant un incendie.

E .Utilisation de charges minérales dans le PET et les mélanges PET/PC

Comme nous venons de la voir, l'utilisation combinée du TPP et du PC dans une matrice PET est une stratégie efficace pour améliorer son comportement au feu. De plus, une mise en œuvre adéquate d'un tel mélange, c'est-à-dire une étape de compatibilisation entre le PET et le PC en présence de catalyseur, puis un allongement de chaînes du PET par le TPP, permet d'optimiser la réaction au feu de la résine. Ces améliorations de comportement au feu sont basées sur la formation d'une structure charbonnée lors de la combustion du matériau.

L'objectif principal de ce chapitre est de développer une méthode, basée sur l'utilisation de charges minérales, permettant de renforcer à la fois la cohésion du résidu charbonné obtenu après dégradation thermique mais aussi les propriétés mécaniques (notamment la rigidité) du matériau.

Dans une première partie, nous utiliserons des montmorillonites (MMT) et nous nous attacherons à déterminer les conditions (procédé, nature de la modification, ...) qui permettent d'obtenir des améliorations mécaniques et de comportement au feu intéressantes.

Dans une seconde partie, nous utiliserons du kaolin et développerons une méthode de modification de sa surface afin de favoriser les améliorations du comportement au feu du matériau chargé.

Enfin, un classement des meilleures formulations réalisées tout au long de l'étude sera effectué.

I. Utilisation de MMT comme renfort pour les polyesters	198
1. Modification des montmorillonites	199
2. Mise en forme des nano-composites	203
2.1 Dispersion des MMT	204
2.2 Effet catalytique des MMT	208
3. Propriétés mécaniques des composites	210
4. Propriétés thermiques des composites	212
5. Mécanisme d'ignifugation	217
5.1 Mécanisme d'ignifugation de la MMT-P	217
5.2 Mécanisme d'ignifugation du mélange 80/20 en fonction de la nature de la MMT	219
5.3 Mécanisme d'ignifugation du système MMT-P+TPP dans un mélange 80/20	222
6. Conclusion	223
II. Utilisation de kaolin comme renfort pour les polyesters	225
1. Modification du kaolin	225
2. Influence du traitement de surface	228
2.1 Dispersion des kaolins dans une matrice PET	229
2.2 Propriétés mécaniques	231
2.3 Propriétés thermiques	232
2.4. Mécanisme d'ignifugation	
3. Système retardateur de flamme : kaolin modifié + TPP	238
3.1 Dispersion des kaolins	
3.2 Propriétés mécaniques	
3.3 Propriétés thermiques	
3.4 Mécanisme d'ignifugation	
4. Conclusion	
III. Performances globales des formulations	
1. Performances globales des résines chargées par de la MMT ou du kaolin	
2. Performance générales des différentes formulations	250
IV. Conclusion du chapitre	252

I. Utilisation de MMT comme renfort pour les polyesters

L'utilisation de MMT organo-modifiées comme renforts des thermoplastiques pour l'amélioration des propriétés mécaniques a été largement étudiée dans la littérature [KRA 07], [WAN 06, a]. L'utilisation des MMT modifiées comme agent ignifugeant a fait aussi l'objet de nombreuses recherches [GIL 97, a], [CHI 06], [JAS 05], [BOU 04, b]. D'après ces études, le mode d'action des MMT semble intervenir en phase condensée grâce à la formation d'une structure charbonnée protectrice du matériau. La formation de cette couche charbonnée est due à deux phénomènes complémentaires ; l'utilisation des feuillets minéraux des MMT comme renfort de la structure charbonnée et l'effet catalytique des MMT qui favorise la voie de dégradation des chaînes de polymère par déshydratations et cyclisations. De plus, Ray et al. [RAY 06] ont montré que l'effet catalytique des MMT pouvait être assez important pour catalyser des réactions de compatibilisation entre deux polymères en phase fondue. Cette étude reste cependant isolée et les conditions de compatibilisation restent inexpliquées. De plus, leur utilisation dans les matrices PET et notamment dans les mélanges de polymères est relativement restreinte.

Enfin, bien que la présence de MMT modifiées dans des matrices polyesters favorise souvent la formation d'une structure charbonnée lors de la combustion du polymère, celles-ci engendrent aussi une augmentation de l'inflammabilité de la résine non négligeable. Cette augmentation d'inflammabilité peut s'expliquer par une augmentation de la conductivité thermique du matériau et donc par une augmentation de la propagation de la chaleur et/ou par une libération des ions organiques modifiants souvent très volatils et très inflammables.

Le but de notre étude est d'étudier la possibilité d'utilisation de MMT modifiée comme charge ignifugeante pour le PET et pour les mélanges PET/PC. Ainsi, nous tenterons de déterminer les paramètres liés à la MMT qui pourraient favoriser la compatibilisation d'un mélange PET/PC. De plus, des stratégies seront développées pour limiter l'impact des MMT sur l'inflammabilité de la résine. Pour cela, nous modifierons une MMT à l'aide d'ions phosphonium, la libération de ces ions devra limiter l'augmentation de l'inflammabilité de la résine grâce à leur action en phase condensée. De plus, nous étudierons la possibilité d'utiliser conjointement les MMT et le TPP afin d'augmenter la viscosité de la résine et ainsi diminuer l'inflammabilité du matériau.

Ainsi, comme le montre la **Figure E.1**, trois types de MMT seront utilisées, une MMT purifée, notée MMT-Na, dont les ions compensateurs sont des ions alcalins, une MMT commerciale, notée MMT-N, dont les ions compensateurs sont des ions ammonium et une MMT modifiée, notée MMT-P, dont les ions compensateurs sont des ions phosphonium.



Figure E.1 : Schématisation des différentes MMT utilisées

Ce chapitre propose ainsi de détailler dans un premier temps la modification de la MMT-Na réalisée au laboratoire. Cette modification sera effectuée à l'aide d'un ion phosphonium dérivé du TPP. Puis nous comparerons les performances des composites en présence de MMT-N et de MMT-P. Enfin, nous proposerons un mécanisme d'ignifugation des résines en présence des MMT en association avec le TPP.

<u>1. Modification des montmorillonites</u>

Le protocole détaillé de la modification de la MMT-Na est donné dans le chapitre B, paragraphe 3.4. Ce protocole consiste à échanger les ions alcalins présents entre les feuillets de la MMT purifiée par des ions phosphonium dérivés du TPP, de formule ($(PhO)_3P^+CH_3$). Cet ion peut être synthétisé par le protocole décrit dans le chapitre B, cependant les expériences réalisées dans la suite du manuscrit sont réalisées à l'aide de l'ion phosphonium commercial (CAS : 17579-99-6), afin de travailler avec un produit pur.

Toutes les analyses de caractérisation de la MMT-P sont réalisées après lavage et après séchage des poudres.

L'analyse par diffraction X de la MMT-Na et de la MMT-P, après séchage, (**Figure E.2**), montre un écartement de la distance interfoliaire pour la MMT-P. En effet, la distance interfoliaire passe de 12,4 Å pour la MMT-Na à 16,0 Å pour la MMT-P. Cet écartement est dû à l'introduction des ions phosphonium, plus volumineux que les ions alcalins, dans l'espace interfoliaire.



Figure E.2 : Analyses par diffraction X de la MMT naturelle et modifiée

Les analyses IR, **Figure E.3**, montrent que les pics caractéristiques du sel phosphonium sont présents sur le spectre de la MMT-P. Ainsi, la modification de la MMT a bien lieu avec le sel phosphonium dérivé du TPP.



Figure E.3 : Analyses IR de la MMT naturelle et modifiée et du TPP

Certains paramètres du protocole de modification, comme la température et le temps de réaction, ont été optimisés afin de favoriser le taux d'échange. Les analyses thermogravimétriques peuvent être un moyen efficace pour optimiser le protocole de modification.

La **Figure E.4** représente les courbes thermogravimétriques des MMT-P en fonction du protocole de modification. Les courbes thermogravimétriques de la MMT-Na et du sel de TPP sont également présentées.



Figure E.4 : Analyses thermogravimétriques sous air des MMT modifiées suivant différents protocoles

La première étape de dégradation des MMT à lieu entre 70°C et 130°C. Cette étape est due à l'évaporation de l'eau présente sur ou dans les feuillets des MMT.

On remarque que la modification de la MMT-Na tend à limiter la présence d'eau (la perte de masse initiale est moins importante) et que les conditions de modification engendrent des variations sur la quantité d'eau dans la MMT. Ainsi, une fois modifiée, la MMT semble être moins hydrophile.

Cette conclusion est confirmée par des analyses de mobilité de la MMT-Na et de la MMT modifiée pendant 16 heures à 0°C, réalisées dans un solvant aqueux et dans un solvant organique (**Tableau E.1**).

Solvant	EAU DIS	STILLEE	THF		
	MMT-Na	MMT-P	MMT-Na	MMT-P	
Potentiel Zeta (mV)	40,9	22,9	11,2	44,5	

Tableau E.1 : Potentiel Zeta des charges modifiées ou non en fonction du solvant

En effet, le potentiel Zeta (ou la mobilité) de la charge non modifiée dans l'eau est relativement important (40,9 mV), alors qu'il est limité pour la MMT modifiée (22,9 mV). A l'inverse, le potentiel Zeta de la MMT-Na dans le THF est fortement réduit (11,2 mV) alors qu'il est important pour la MMT-P (44,5 mV).

La modification des MMT par des ions organiques a donc pour conséquence de limiter leur caractère hydrophile et devrait favoriser donc la dispersion de ces charges dans une matrice organique telle que les polyesters.

La seconde étape de dégradation des MMT modifiées à lieu entre 250°C et 350°C (**Figure E.4**), suivant le protocole de modification. Cette deuxième étape, qui n'existe pas pour la MMT-Na, est due à la dégradation des ions organiques introduits entre les feuillets de la MMT lors de la modification.

Ces tests de stabilité thermique permettent ainsi de déterminer le taux massique d'introduction des ions organiques dans les feuillets et de déterminer le protocole favorisant l'échange d'ion.

Le taux d'introduction en fonction du protocole utilisé est donné dans le Tableau E.2.

	Modification 80°C, 3h	Modification 0°C, 3h	Modification 0°C, 16h
Taux d'introduction (%)	3,0	6,5	9,5
	. 1 1		1 1.0.

Tableau E.2 : Taux d'introduction d'ions organiques en fonction du protocole de modification

Le taux massique d'ions organiques introduit dans les feuillets de la MMT varie entre 3 et 9,5%. Les conditions qui favorisent la réaction d'échange sont une température autour de 0°C et un temps de réaction autour de 16 heures.

La température de 0°C favorise, en effet, la réaction d'échange car elle limite les dégradations de la molécule organique par hydrolyse pendant la réaction. De plus, un temps de réaction de 3 heures n'est pas suffisant.

Le taux d'incorporation d'ions organiques maximum obtenu est donc de 9,5 % wt, ce qui correspond à un taux molaire de 29 mmol d'ion phosphonium par gramme de MMT ($M_{ion phosphonium} =$ 325 g/mol). Le CEC des MMT variant entre 80 et 120 mmol par gramme de MMT, on conclut que le rendement de la réaction d'échange n'est pas maximal, cependant aucun protocole ne nous a permit d'obtenir un taux d'échange plus important.

Le thermogramme de la MMT-N, **Figure E.5**, montre que le taux massique d'ion ammonium est d'environ 25 %, ce qui correspond à un taux molaire de 70 mmol ($M_{ion ammonium} = 354$ g/mol). Pour la MMT commerciale, le taux d'introduction des ions organiques est donc beaucoup plus proche de la valeur du taux d'échange maximal (CEC).



Figure E.5 : Comparaison de la stabilité thermique des MMT naturelle, commerciale et modifiée

On constate, de plus, sur la **Figure E.4**, que les ions phosphonium présentent une dégradation initiale relativement basse (autour de 200°C) mais que celle-ci est améliorée lorsqu'ils sont introduits entre les feuillets de la MMT. Le gain de stabilité thermique est d'environ 100°C ce qui élevé la température de dégradation initiale autour de 300°C. Ce résultat est très intéressant compte-tenu de la température de mise en œuvre des polyesters qui est de 270°C.

2. Mise en forme des nano-composites

Tous les composites sont réalisés à l'aide du malaxeur dans les conditions décrites dans la partie B de ce rapport. Le taux de charge des MMT est fixé à 5 % en masse pour tous les composites.

L'influence de la matrice sur les propriétés mécaniques et thermiques, sera d'abord étudiée. Le composite PET chargé avec 5 % de MMT-P, noté PET/MMT-P et les mélanges PET/PC de composition 80/20 et 50/50 chargés avec 5% de MMT-P notés 80/20/MMT-P et 50/50/MMT-P, seront alors réalisés.

Ensuite, nous nous intéresserons plus précisément au mélange de composition 80/20 et notamment à l'efficacité de la modification de la MMT par un composé phosphoré sur le pouvoir ignifugeant de la charge par rapport à une MMT purifiée ou à une MMT commerciale. Les composites sont alors notées 80/20/MMT-Na lorsque le mélange est chargé avec la MMT purifiée, et 80/20/MMT-N lorsque le mélange est chargé avec la MMT commerciale.

Enfin, nous étudierons l'efficacité d'un système retardateur de flamme basé sur l'utilisation conjointe de MMT modifiée par des ions phosphoniums et de TPP dans les mélanges PET/PC. Cette composition sera notée 80/20/MMT-P puis 4% TPP.

2.1 Dispersion des MMT

La dispersion des MMT dans la matrice sera essentiellement caractérisée par l'analyse de la viscosité des composites à basse fréquence et par diffraction X. Cependant, des observations de la morphologie des composites seront également réalisées au MEB.

Les analyses de la viscosité des composites sont données par les **Figures E.6 et E.7**. On constate pour le composite chargé en MMT-P à matrice PET (**Figure E.6**) que lorsque la fréquence tend vers zéro sa viscosité devient beaucoup plus importante que celle du PET seul. Le constat peut également être fait pour les composites à matrice 80/20 utilisant la MMT-N ou la MMT-P qui ont une viscosité à basse fréquence beaucoup plus importante que celle du mélange 80/20 seul (**Figure E.7**). Ce phénomène, relatif à une structure de gel, démontre une bonne dispersion de ces charges dans les matrices citées.

On note cependant peu de variations de la viscosité à basse fréquence entre le composite à matrice PET/PC 50/50 chargé avec la MMT-P et le mélange 50/50 seul (**Figure E.6**) ainsi qu'entre le composite à matrice PET/PC 80/20 chargé avec la MMT purifiée et le mélange 80/20 (**Figure E.7**). La dispersion de ces charges dans les matrices respectives est donc médiocre.

On conclut alors que la dispersion de la MMT-P dépend de la matrice ; elle est favorisée dans une matrice PET et devient médiocre pour un mélange 50/50. De plus, la modification de la MMT influence la dispersion des charges dans une matrice 80/20 (**Figure E.7**). Ainsi la modification à base d'ammonium quaternaire permet une dispersion légèrement plus importante que la modification à base de phosphonium quaternaire. Cette différence peut s'expliquer par le taux d'ions organiques plus important dans le cas de la MMT commerciale. Quoi qu'il en soit, la dispersion des MMT organomodifiées apparait être beaucoup plus importante que celle de la MMT purifiée.



Figure E.6 : Viscosité complexe des composites en fonction de la fréquence



Figure E.7 : Viscosité complexe des composites en fonction de la fréquence

Les analyses par diffraction X des différents composites, **Figure E.8 et E.9**, confirment ce qui vient d'être énoncé. En effet, en ce qui concerne l'influence de la matrice sur la dispersion de la MMT-P (**Figure E.8**), on constate que le pic de diffraction dû aux feuillets de la MMT-P dans le mélange 50/50 correspond à un écartement entre les feuillets de 16,9 Å contre 31,6 Å pour le mélange 80/20. La structure du composite à matrice 50/50 est donc peu intercalée alors qu'elle l'est d'avantage

pour la matrice 80/20. Dans le cas du composite à matrice PET, le pic de diffraction est inexistant, ce qui suggère une structure exfoliée.

La dispersion de la MMT modifiée semble donc être favorisée pour une matrice qui ne contient pas ou peu de PC.



Figure E.8 : Analyse par diffraction X de la structure des composites chargés avec la MMT modifiée

L'analyse par diffraction X des composites à matrice 80/20 chargés par les différentes MMT, présentée **Figure E.9**, montre que les composites utilisant les MMT organo-modifiées ont une structure intercalée. En effet, le pic de diffraction se situe à 31,6 Å pour le composite 80/20/MMT-P et à 33,3 Å pour le composite 80/20/MMT-N.

Cependant, on note la présence d'agrégats, car des pics de diffraction résiduels correspondant à des écartements respectifs de 16,0 Å pour le composite 80/20/MMT-P et de 18,4 Å pour le composite 80/20/MMT-N sont observés.

Le pic de diffraction du composite 80/20/MMT-Na se situe à 14.1 Å, ce qui correspond au pic de diffraction de la MMT-Na non séchée. La structure de ce composite est donc micrométrique.



Figure E.9 : Analyse par diffraction X de la structure des composites à matrice 80/20

L'observation de la structure des composites, par MEB, ne permet pas de visualiser les feuillets unitaires de MMT dans les composites. En effet, l'utilisation d'un MET utilisant des coupes microtomées des échantillons est nécessaire pour de telles observations. Elle permet cependant d'observer la structure des composites à une échelle plus grande. La **Figure E.10** présente la structure des composites à matrice 80/20 chargé avec les différentes MMT.

Les observations confirment la présence de quelques agrégats de MMT, quel que soit le type d'ion compensateur.




Figure E.10 : Observations au MEB des différents composites, 80/20/MMT-P (a), 80/20/MMT-Na (b), 80/20/MMT-N (c)

En conclusion, les différentes analyses ont montré que la dispersion de la MMT modifiée par les ions phosphonium était favorisée dans une matrice PET ou dans mélange PET/PC majoritaire en PET mais qu'elle était très médiocre dans un mélange PET/PC équi-massique. Cette différence de dispersion peut s'expliquer, soit par un effet morphologique, soit par un effet chimique tel une différence de polarité des deux polymères. De plus, la structure de ces composites est différente puisque la structure du composite à matrice PET semble être exfoliée alors que la structure des composites dont la matrice est un mélange PET/PC semble être intercalée.

La nature de l'ion compensateur joue aussi un rôle important sur la dispersion des MMT dans une matrice 80/20. Ainsi, la modification d'une MMT par un ion organique permet de favoriser la dispersion de la charge dans une telle matrice. Celle-ci est d'ailleurs légèrement améliorée lorsque l'ion compensateur est un ion ammonium et que le taux de modifiant est important. Les composites chargés avec les MMT organo-modifiées semblent avoir une structure intercalée alors que le composite chargé avec la MMT purifiée semble avoir une structure micrométrique.

L'influence de la dispersion, de la nature de l'ion compensateur et de la structure du composite sur l'effet renforçant et ignifugeant des MMT peut alors être étudié.

2.2 Effet catalytique des MMT

L'étude bibliographique a montré que les MMT possèdent un pouvoir catalytique qui peut, suivant les cas, catalyser des réactions en phase fondue (pendant la mise en œuvre) et/ou des réactions de formation de char (pendant la combustion).

L'évolution du couple du malaxeur pendant la mise en œuvre des composites dont la matrice est un mélange PET/PC 80/20 a été enregistré et est présenté sur la **Figure E.11**. On constate que l'introduction de la MMT-P engendre une augmentation du couple du malaxeur alors que cet effet n'est pas constaté pour la MMT-N. Cette augmentation de couple peut être due soit à une réaction

compatibilisante (transestérification) entre le PET et le PC qui, comme nous l'avons vu, engendre ce phénomène, soit à la dispersion des charges dans la matrice. L'effet de la dispersion semble cependant peu probable puisque ce phénomène n'est pas observé dans le cas de la MMT commerciale alors que la dispersion de ce type de MMT est favorisée dans le mélange 80/20.



Figure E.11 : Suivi du couple du malaxeur pendant la mise en œuvre des composites

Afin de vérifier l'hypothèse d'une compatibilisation entre les deux polymères, une analyse par DMA est effectuée sur les différents composites.



Figure E.12 : Analyses DMA des différents composites

Les analyses DMA, **Figure E.12**, montrent que le composite 80/20/MMT-P possède une T_g unique, ce qui permet de conclure à une compatibilisation entre le PET et le PC. On constate que la valeur de la T_g est légèrement inférieure à celle obtenue lors d'une compatibilisation avec un catalyseur classique.

En revanche, la présence de la MMT commerciale ne permet pas une compatibilisation du mélange. On note cependant une augmentation de la valeur de la T_g du PET qui pousse à conclure à une compatibilisation partielle mais celle-ci est due au temps de mise en forme du composite (autour de 15 minutes). La MMT commerciale ne catalyse donc pas la réaction de transestérification. L'effet catalytique de la MMT semble donc dépendre essentiellement de la nature de l'ion compensateur.

D'après les études précédentes, il est possible, grâce au suivi du couple du malaxeur, **Figure E.11**, de déterminer l'efficacité catalytique de la MMT-P. On constate ainsi que l'augmentation du couple est moins rapide et moins importante en comparaison avec l'introduction de 0,05 % de catalyseur à base de samarium. La vitesse de compatibilisation grâce à la MMT est donc beaucoup plus faible que celle obtenue avec le catalyseur classique. En d'autres termes, la MMT-P catalyse la compatibilisation du mélange 80/20 mais l'efficacité catalytique reste limitée en comparaison des catalyseurs classiques de transestérification.

L'effet catalytique de la MMT modifiée reste cependant tout à fait intéressant pour notre étude. Nous avons vu, en effet, que la compatibilisation des mélanges en présence d'un catalyseur, surtout pour la composition 80/20, engendrait des améliorations de comportement au feu grâce à la formation d'une couche charbonnée, notamment en association avec le TPP. La MMT pourrait alors jouer le rôle à la fois de renfort mécanique, de catalyseur de transestérification et de renfort de la couche charbonnée. La formulation 80/20/MMT-P puis 4%TPP est alors réalisée sur le modèle de la résine 80/20+0,02% cata puis 4%TPP, c'est-à-dire en malaxeur avec une première étape de compatibilisation (ajout de la MMT) puis une seconde étape d'allongement de chaînes (ajout de TPP).

3. Propriétés mécaniques des composites

La rigidité des composites est testée par flexion trois points. La valeur des modules des composites chargés avec la MMT modifiée dans les différentes matrices est donnée sur la **Figure E.13**.



Figure E.13 : Influence de la matrice sur le module en flexion

On remarque que quelle que soit la matrice utilisée, la présence de la MMT modifiée améliore significativement le module des résines. On note cependant une certaine influence de la matrice sur cette augmentation. Ainsi, plus la matrice contient du PC et plus l'augmentation est faible.

L'influence du modifiant est présentée sur la **Figure E.14**. A l'exception du mélange 80/20/MMT-P puis 4%TPP, la MMT commerciale permet l'augmentation du module la plus importante. Vient ensuite la MMT modifiée et enfin la MMT naturelle. L'association du TPP et de la MMT-P augmente de façon importante le module de la résine. Cette conclusion est en accord avec les conclusions émises dans le paragraphe 3 partie D de ce mémoire, à savoir que la réaction d'allongement de chaînes permet d'obtenir une augmentation du module.



Figure E.14 : Influence de la MMT sur le module en flexion

D'après les conclusions sur l'analyse de la dispersion des MMT en fonction de la nature de la matrice ou du traitement, il est possible de relier l'état de dispersion et l'augmentation du module. En effet, la MMT-P semble se disperser plus facilement dans les matrices qui ont une faible concentration en PC, ces mélanges présentent alors une augmentation de module importante. De même, la modification commerciale favorise la dispersion des MMT dans un mélange 80/20 ce qui engendre une augmentation de module du composite plus importante. A l'inverse, la MMT purifiée se disperse peu dans le mélange 80/20, l'augmentation de module est donc moins importante.

4. Propriétés thermiques des composites

Le comportement au feu des composites est caractérisé par la valeur du LOI, le test à l'épiradiateur ainsi que le test au cône calorimètre.

Les valeurs du LOI des différentes compositions chargées par la MMT modifiée sont données sur la **Figure E.15**.



Figure E.15 : Evolution du LOI en fonction de la matrice

On remarque (**Figure E.15**) que la présence de la MMT-P permet une amélioration importante du LOI. Cette augmentation ne dépend pas de la matrice puisqu'elle se situe autour de 15 % pour toutes les compositions.



Figure E.16 : Evolution du LOI en fonction du traitement de la MMT

En revanche, la nature de l'ion compensateur semble jouer un rôle important sur la valeur du LOI des composites (**Figure E.16**).

En effet, la présence de la MMT purifiée, mais surtout de la MMT commerciale dans le mélange 80/20, a pour conséquence de diminuer la valeur du LOI et de rendre le composite quasiment

non auto-extinguible. Ce résultat peut s'expliquer, dans le cas de la MMT commerciale, par la présence des ions organiques ammonium facilement inflammables.

L'association de la MMT modifiée et du TPP permet, en revanche, d'obtenir une valeur de LOI importante (autour de 30 %).

Les résultats des tests à l'épiradiateur (**Tableau E.3**) montrent que la présence de la MMT-P permet à la fois de diminuer l'inflammabilité et d'améliorer le comportement auto-extinguible des résines, notamment pour une matrice PET et pour le mélange 80/20. En effet, la valeur du temps d'inflammation est améliorée et les temps d'inflammation moyens sont plus courts.

L'influence de la nature de la MMT semble importante. Ainsi comme le montrent les résultats dans le **Tableau E.4**, la présence des MMT modifiées et commerciales diminue l'inflammabilité des composites alors qu'elle est augmentée en présence de la MMT purifiée. De plus, en accord avec les valeurs de LOI, les composites 80/20 chargés avec la MMT purifiée ou commerciale ne sont plus auto-extinguibles.

Les résultats obtenus pour la résine 80/20 en présence de MMT modifiée puis de 4% TPP sont très bons. Le temps d'inflammation est élevé et les durées moyennes d'inflammation sont faibles.

	РЕТ	PET/MMT-P	80/20	80/20/MMT-P	50/50	50/50/MMT-P
TTI (s)	97	103	89	95	110	121
Ecart type	7,0	6,0	9,0	5,0	15,0	4,0
Durée moyenne d'inflammation (s)	19,0	15,5	17,6	13,2	10,8	10,5

	80/20	80/20/TPP	80/20/MMTNa	80/20/MMT-P	80/20/ MMT-N	80/20/MMT-P puis 4%TPP
TTI (s)	89	104	67	95	96	106
Ecart type	9,0	2,5	6,5	5,0	4,0	4,0
Durée moyenne d'inflammation (s)	17,6	19,7	36,5	13,2	51,0	9,8

Tableau E.3 : Test à l'épiradiateur ; influence de la matrice

Tableau E.4 : Test à l'épiradiateur ; influence du traitement de la MMT

Enfin les résultats des tests au cône calorimètre des différents composites sont détaillés **Figures E.17, E.18 et E.19**.

L'influence de la matrice peut être analysée grâce à la **Figure E.17**. On remarque clairement que la baisse du pic de HRR est plus importante lorsque la matrice contient peu de PC. Ainsi, dans le cas du mélange 50/50, on ne constate plus de baisse de pic de HRR. De plus, la présence de la MMT-P diminue le temps d'inflammation indépendamment de la matrice utilisée (**Tableau E.5**).

En ce qui concerne l'influence de la modification de la MMT (Figure E.18), sur la baisse du pic de HRR, peu de différences sont observées. On note quand même une baisse du pic de HRR

significative surtout en présence de MMT-N. De plus, quelleque soit la MMT utilisée, l'inflammabilité des composites est augmentée. Cette augmentation reste cependant relativement faible. Ce résultat est accord avec la littérature mais en contradiction avec les conclusions sur l'inflammabilité du test à l'épiradiateur des composites chargés avec les MMT organo-modifiées. Nous tenterons d'expliquer cette apparente contradiction dans le paragraphe suivant.



Figure E.17 : Test au cône calorimètre : influence de la matrice



Figure E.18 : Test au cône calorimètre : influence du traitement de la MMT

La **Figure E.19** montre l'efficacité du système MMT-P + TPP pour l'ignifugation du mélange 80/20. En effet, la valeur du pic de HRR est faible (autour de 260 kW/m²). La présence d'un plateau de HRR constant avec une valeur très faible (autour de 170 kW/m²) est également remarquée. Cette valeur du plateau de HRR est plus faible que celle obtenue dans le cas d'un mélange compatibilisé en présence de catalyseur puis additivé de TPP (80/20 cata 0,025%+4%TPP). L'effet renforçant de la MMT semble donc efficace.

La forme de la courbe prouve ainsi que la libération de chaleur pendant la combustion d'un tel matériau est ralentie de manière régulière. De plus, le temps d'ignition de la résine est élevé, même en présence de MMT.



Figure E.19 : Test au cône calorimètre : association MMT-P et TPP

	PET	PET/MMT-P	80/20	80/20+4%TPP	80/20/MMT-Na
TTI (s)	71	65	66	83	63
	80/20/MMT-P	80/20/MMT-N	80/20/MMT-N puis 4%TPP	50/50	50/50/MMT-P
TTI (s)	62	61	88	95	82

Tableau E.5 : TTI des différentes formulations, obtenus au cône calorimètre

L'analyse du comportement au feu des différents composites, montre donc, exceptée peut-être pour la valeur du LOI, que la nature de la matrice conditionne l'effet de la MMT en tant que charge ignifugeante. Ainsi toutes les compositions chargées avec la MMT-P voient leur valeur de LOI augmentée de 25 % mais l'augmentation du caractère auto-extinguible et la diminution du pic de HRR semblent plus importantes dans une matrice contenant pas ou peu de PC. De même, l'impact de la MMT-P sur l'inflammabilité des résines semble plus marqué sur le mélange équi-massique que sur les deux autres compositions.

L'influence de la nature de la MMT est elle aussi très marquée. En effet, l'utilisation d'une charge non modifiée ou modifiée avec des ions alkyl ammonium engendre une perte de l'autoextinguibilité très importante du mélange 80/20. Les résultats des tests au cône calorimètre restent cependant relativement proches entre tous les composites 80/20 chargés avec les MMT.

Enfin, l'association de la MMT-P, qui a la particularité de compatibiliser le mélange, et du TPP, permet d'obtenir une formulation au comportement au feu très performant. En effet, la valeur du LOI et les temps d'inflammation sont très élevés alors que le pic de HRR et les durées moyennes d'inflammations sont très faibles.

Le lien entre la nature de l'ion compensateur et/ou la dispersion des charges et les performances ignifugeante globales des charges paraît difficile à établir. Cependant, il est possible de relier la nature de l'ion compensateur et l'auto-extinguibilité des composites. La modification de la MMT par un ion phosphonium semble en effet permettre d'améliorer le caractère auto-extinguible du mélange alors que les autres MMT le détériorent fortement. Etudions plus précisément le mécanisme d'ignifugation des MMT afin de comprendre l'influence de chaque paramètre sur le pouvoir ignifugeant de ces charges.

5. Mécanismes d'ignifugation

5.1 Mécanisme d'ignifugation de la MMT-P

Les résultats des tests de comportement au feu des mélanges à différentes compositions chargés par les MMT-P, ont montré l'influence de la matrice sur l'efficacité de la charge en temps qu'agent ignifugeant. En effet, les améliorations des propriétés au feu semblent très significatives pour une matrice PET, intéressantes pour la composition 80/20 et très faible, voire inexistantes, pour une matrice composée d'un mélange 50/50.

L'étude bibliographique a montré que l'action ignifugeante des MMT se situait exclusivement en phase condensée grâce à la formation d'une couche charbonnée. Afin de vérifier ce mécanisme, l'analyse du taux de charbonnement, par combustion d'un gramme de chaque échantillon, a été réalisée dans un four. Les résultats sont présentés dans le **Tableau E.6**.

	PET	PET/MMT-P	80/20	80/20/MMT-P	50/50	50/50/MMT-P
Taux de	0	8.0	35	9.0	9.0	11.5
charbonnement (%)	0	8,0	5,5	9,0	9,0	11,5

 Tableau E.6 : Taux de charbonnement des différentes formulations

La formation d'une structure charbonnée est en effet favorisée en présence de MMT-P. On constate de plus que l'augmentation du taux de charbonnement est plus importante lorsque le taux de

PC est faible. Ceci explique donc les différences de comportement au feu observées entre les différentes formulations.

La différence de taux de charbonnement formé en fonction de la formulation s'explique par la nature chimique de la matrice et notamment par les différences de schémas réactionnels de dégradation. En effet, le PET charbonne très peu, le schéma réactionnel de dégradation prépondérant est donc la formation de volatils qui alimentent la phase gazeuse. Dans le cas du PC, qui charbonne, la dégradation de la matrice est formée par deux schémas réactionnels, un formant des volatils et l'autre formant une structure charbonnée grâce à des réactions de recombinaison. La présence de MMT favorise le schéma réactionnel qui forme la structure charbonnée, soit par un effet catalytique [GIL 97, b], soit par un effet physique en se plaçant à la surface de l'échantillon limitant alors les volatils [HAO 06]. L'augmentation du taux de charbonnement est donc liée à l'effet catalytique de la MMT sur les réactions de déshydratation/recombinaison du polymère. Celui-ci semble être plus important pour les chaînes de PET.

Les tests d'inflammabilité à l'épiradiateur et au cône calorimètre des composites chargés avec les MMT (sans TPP) ont donné des résultats contradictoires. Dans le cas du test à l'épiradiateur, l'inflammabilité des composites semble être réduite alors qu'elle semble plus importante dans le cas du test au cône calorimètre.

Cette contradiction peut s'expliquer par la différence d'énergie mise en jeu dans les deux tests. Le radiateur du test à l'épiradiateur possède une puissance de 500 Watt, ce qui correspond à une irradiance modérée. L'irradiance du cône sur les échantillons est, en revanche plus forte, puisqu'elle est de 50 kW/m².

L'exposition du composite à une faible irradiance permet de diminuer son inflammabilité. Cette diminution de l'inflammabilité peut être due à l'augmentation de la viscosité en présence de charge et, comme le montre la **Figure E.20**, à l'amélioration de la stabilité thermique initiale des composites.

Au contraire, lorsque le composite est exposé à une forte irradiance, la propagation de la chaleur, engendrée par la conductivité thermique élevée des MMT augmente l'inflammabilité des composites. L'effet des MMT sur l'inflammabilité du matériau semble donc dépendre de la sollicitation thermique.



Figure E.20 : Courbes thermogravimétriques sous air des composites chargés avec la MMT modifiée

5.2 Mécanisme d'ignifugation du mélange 80/20 en fonction de la nature de la MMT

Les tests de comportement au feu des mélanges 80/20 chargés ont montré des caractéristiques différentes suivant la nature de la MMT utilisée. On note notamment un caractère très peu autoextinguible des composites réalisés avec la MMT commerciale ou la MMT purifiée. Les tests au cône calorimètre montrent cependant peu de différences entre les composites.

La différence de caractère auto-extinguible peut s'expliquer principalement par la présence de copolymères dans la résine 80/20/MMT-P. En effet, la **Figure E.12** prouve que la MMT modifiée compatibilise le mélange et favorise donc la formation des copolymères. Comme on l'a vu dans le chapitre C de ce rapport, la présence de copolymères favorise le caractère auto-extinguible du mélange alors qu'elle ne change que très peu les caractéristiques obtenues au cône calorimètre.

De plus, les ions compensateurs ammonium peuvent jouer un rôle défavorable sur le caractère auto-extinguible de la résine contrairement aux ions compensateurs phosphoniums. En effet, les composés alkyl ammonium n'ont pas d'effet retardateur de flamme pendant la combustion du composite, ils vont donc se volatiliser et alimenter la phase gazeuse en composés organiques combustibles. En revanche, les ions phosphonium s'apparentent au TPP et ont une action en phase condensée, leur volatilisation sera donc restreinte.

Même si on observe peu de différence d'efficacité entre les différentes MMT pour le test au cône calorimètre, on note une baisse significative du pic de HRR pour les composites par rapport au mélange 80/20 seul.

	80/20	80/20/MMT-Na	80/20/MMT-P	80/20/MMT-N
Taux de charbonnement (%)	3,5	5,5	9,0	10,0

Le pouvoir charbonnant des différents composites est présenté dans le Tableau E.8.

Tableau E.7 : Taux de charbonnnement des différents composites 80/20

Les taux de charbonnement obtenus pour les mélanges chargés avec les MMT modifiées et commerciales sont très proches. Ceci explique les baisses identiques de pic de HRR de ces deux composites. Cependant le taux de charbonnement du mélange chargé avec la MMT purifiée est plus faible. De plus, la **Figure E.22** montre que la couche formée par cette MMT est beaucoup moins homogène que celle formée par les MMT commerciales ou les MMT modifiées. La baisse du pic de HRR devrait donc être moins importante, ce qui n'est cependant pas le cas.





Figure E.21 : Illustration de la couche charbonnée pour les composites 80/20/MMT-Na (a), 80/20/MMT-P (b), 80/20/MMT-N (c)

Les observations au MEB de la couche charbonnée des composites 80/20/MMT-P et 80/20/MMT-Na, **Figure E.22 et E.23**, montrent en effet que la couche charbonnée du composite chargé avec la MMT purifiée est peu homogène comparée à celle du composite chargé avec la MMT modifiée.

La présence des MMT dans les cendres de combustion est prouvée par l'analyseur X du MEB.



Figure E.22 : Observation et micro-analyse X au MEB de la couche charbonnée du composite 80/20/MMT-P





Figure E.23 : *Observation et micro-analsye X au MEB de la couche charbonnée du composite* 80/20/MMT-Na

Pour finir, la contradiction sur l'inflammabilité des résines entre le test à l'épiradiateur et le test au cône calorimètre peut être expliquée de la même façon que précédemment. (p. 220)

5.3 Mécanisme d'ignifugation du système MMT-P+TPP dans un mélange 80/20

L'ignifugation d'un mélange 80/20 par un système associant la MMT-P et le TPP est très efficace. Une très forte diminution du pic de HRR pour une telle formulation est observée. Cette amélioration peut s'expliquer par la présence des copolymères qui charbonnent de façon importante en présence de TPP. Ainsi, l'association d'une MMT sans effet compatibilisant avec le TPP ne permet pas d'obtenir un comportement au feu aussi intéressant (**Figure E.21**). L'effet catalytique de la MMT-P est donc à l'origine du bon comportement au feu de cette formulation

Le temps d'inflammation important de cette résine s'explique, quant à lui, par la présence du TPP qui allonge des chaînes du PET et augmente ainsi la viscosité du mélange.



Figure E.24 : Test au cône calorimètre : influence de l'association MMT et TPP

La valeur du plateau de HRR pour la formulation 80/20/MMT-P puis 4%TPP est particulièrement intéressante puisqu'elle est très faible. Elle est plus faible que la valeur du plateau de HRR obtenue pour la formulation 80/20 catalysé puis 4%TPP. La présence de MMT-P, qui permet la formation des copolymères charbonnant en présence de TPP, renforce alors la couche charbonnée, ce qui permet de diminuer la valeur du plateau de HRR. Les taux de charbonnement des formulations 80/20 en présence de copolymères et de TPP sont donnés dans le **Tableau E.8**. On constate en effet que le taux de charbonnement de la formule contenant la MMT-P est plus élevé que celui de la résine compatibilisée en présence de TPP.

	80/20	80/20 cata puis 4%TPP	80/20/MMT-P puis 4%TPP
Taux de charbonnement (%)	3,5	17,5	20,5
-			

Tableau E.8 : Taux de charbonnement des mélanges en présence de copolymères et de TPP

En comparaison avec le PET seul, dont le taux de charbonnement est quasiment nul, le taux de charbonnement de la résine 80/20 en présence de MMT-P et de TPP est très élevé (20 %).

6. Conclusion

L'utilisation de MMT comme charge ignifugeante pour le PET et les mélanges PET/PC apparaît avantageuse. L'efficacité d'une telle charge, sur les propriétés mécaniques et thermiques, dépend de sa modification et de la nature de la matrice.

La nature chimique de la matrice et le traitement de la MMT détermineront la dispersion de la charge dans la matrice. Or, les améliorations des propriétés mécaniques sont directement reliées à la dispersion des MMT.

Il a également été montré que le traitement de la MMT joue un rôle direct sur les performances ignifugeantes et sur l'effet catalytique de ces charges. En effet, la modification de la MMT par des ions contenant du phosphore permet de limiter la diminution du caractère auto-extinguible généralement constatée en présence de MMT modifiée par des alkyl ammoniums.

De plus, la modification de la MMT réalisée au laboratoire a permis d'améliorer l'effet catalytique de la charge, celle-ci pouvant alors jouer le rôle de catalyseur de transestérification pour un mélange PET/PC pendant la mise en œuvre du composite. La présence de copolymères peut ensuite être valorisée en ajoutant du TPP, ce qui permet de créer un taux de charbonnement important lors de la combustion du composite. Par rapport à la synthèse de copolymères avec un catalyseur classique, l'utilisation de la MMT-P permet de renforcer la structure de la couche charbonnée et donc d'améliorer les performances au feu de la résine.

II. Utilisation de kaolin comme renfort pour les polyesters

Ce paragraphe se propose d'étudier la potentialité d'une autre argile comme renfort pour les polyesters ; le kaolin. Ainsi, nous verrons dans un premier temps, les possibilités de modification qu'offre cette charge lamellaire et notamment la possibilité de greffage d'un composé phosphoré, le TPP. Nous étudierons dans un second temps l'efficacité de ce greffage, c'est-à-dire son influence sur les propriétés mécaniques et thermiques, dans une matrice PET. Enfin, nous nous intéresserons au pouvoir ignifugeant et renforçant d'un système à base de kaolin modifié et de TPP dans le PET et le mélange 80/20.

<u>1. Modification du kaolin</u>

Le protocole de modification du kaolin est décrit dans la partie B du rapport. La modification du kaolin consiste à faire réagir les fonctions hydroxyles du kaolin avec le TPP. Dans ce protocole, le TPP n'est donc pas ionisé. La caractérisation de la modification a été réalisée par diffraction X, analyse thermogravimétrique et spectroscopie IR.

Les résultats des analyses par diffraction des rayons X réalisées sur la poudre de kaolin sont donnés sur la **Figure E.25**.



Figure E.25 : Analyses par diffraction X du kaolin et du kaolin modifié

Le pic principal observé $(12,3^{\circ})$ correspond à la diffraction des rayons X par l'espace interfoliaire du kaolin. L'angle de diffraction permet de déterminer avec précision la distance

interfoliaire qui est de 7,3 Å. On constate que la modification du kaolin ne modifie pas cette distance. Aucun phénomène d'intercalation du TPP entre les feuillets n'est donc apparu lors de la modification.

L'analyse IR du kaolin en fonction du temps de réaction (**Figure E.26**) montre en revanche une évolution structurale du kaolin (création et disparition de liaisons chimiques).



Figure E.26 : Spectre IR du kaolin en fonction du temps de réaction

On observe en effet deux changements significatifs sur les spectres IR des kaolins modifiés :

- l'apparition d'un pic à 1193 cm⁻¹, qui peut correspondre à une liaison chimique Si-O-P [MOR 94]
- l'atténuation des bandes entre 3600 et 3750 cm⁻¹, qui correspond aux fonctions hydroxyles du kaolin [FRO 02]

La réactivité des hydroxyles de surface du kaolin s'apparente généralement à celle d'une fonction acide carboxylique [VAN 07]. La réaction de modification du kaolin par le TPP peut donc être la suivante :

La molécule phosphorée se greffe donc à la surface du kaolin. Ce greffage surfacique devrait rendre les particules de kaolin modifiées organophiles contrairement au kaolin pur qui est hydrophile.

La détermination du potentiel Zeta des charges non modifiées et modifiées peut nous renseigner sur le caractère organophile conféré aux kaolins. Les résultats du potentiel Zeta et de la taille des particules, déterminés par diffusion de la lumière, sont donnés dans le **Tableau E.9**.

Solvant	EAU	U DISTILLEE	THF			
	Kaolin	Kaolin modifié	Kaolin	Kaolin modifié		
Taille (nm)	320	2790	980	850		
Potentiel Zeta (mV)	40,9	0,2	18,2	48,1		

 Tableau E.9 : Taille et potentiel Zeta du kaolin en fonction du solvant

Dans un solvant aqueux tel que l'eau distillée, le kaolin se disperse facilement. La valeur de la taille des particules est alors exactement la même que celle déterminée par granulométrie ou par analyse des images MEB soit 0,32 µm. De plus la mobilité du kaolin non modifié dans l'eau est relativement élevée.

En revanche, la dispersion du kaolin modifié dans le milieu aqueux est très mauvaise et sa mobilité est presque nulle. Ces résultats montrent clairement que le kaolin non modifié est hydrophile alors que le kaolin modifié est hydrophobe.

Lorsque le THF est utilisé comme solvant, on constate que la dispersion des kaolins non modifiés et modifié est presque identique. En revanche, la mobilité du kaolin non modifié est réduite alors que la mobilité du kaolin modifié dans un tel solvant est très importante. Ces résultats montrent clairement que le kaolin modifié est plus organophile que le kaolin non modifié.

L'analyse thermogravimétrique des poudres de kaolin est présentée à la Figure E.27.



Figure E.27 : Courbes thermogravimétriques sous air du kaolin, du kaolin modifié et du TPP

La courbe continue représente le thermogramme du kaolin non modifié. La perte de masse vers 500°C est due à la dégradation des groupes hydroxyles de surface du kaolin. Le taux de fonctions hydroxyles pour le kaolin non modifié représente une perte de masse de 12 %.

Le thermogramme du kaolin modifié montre une perte de masse liée aux fonctions hydroxyles réduit à 3,5 %. Pour un mélange kaolin/TPP de composition 70/30 (wt) non réactif le taux de fonctions hydroxyles devrait être de 8,5 %. La différence vient donc de la réaction entre le TPP et les fonctions hydroxyles qui réduit le taux de fonction hydroxyles libres. Des tests de greffage à différentes températures et à différents taux de TPP ont été réalisés afin d'augmenter le taux de greffage. Cependant, aucun protocole n'a permis d'obtenir un taux de greffage plus important.

On constate de plus, grâce à ces analyses, que la stabilité thermique du traitement est plus faible que celle du TPP pur, ce qui pourrait poser des problèmes lors de la mise en œuvre des composites. Néanmoins, ceci tend à confirmer la formation d'un composé phosphoré moins stable thermiquement que le TPP. Le mécanisme proposé suppose le greffage de DPP, qui a une température d'ébullition de 220°C contre 360°C pour le TPP.

2. Influence du traitement de surface

Tout d'abord, l'efficacité du traitement de surface sera testée dans le PET seul. Cette étude devra nous permettre d'analyser le comportement mécanique et thermique des composites à matrice PET. Afin d'étudier l'influence du traitement de surface, les composites suivant sont réalisés :

- PET chargé avec 5 % de kaolin pur, ce composite est noté PET/K
- PET chargé avec 3,5 % de kaolin pur et 1,5 % TPP ; le taux de charge total est de 5 %. Ce composite a été réalisé afin de comparer l'efficacité du greffage. En effet, le greffage est

réalisé avec 30 % de TPP et 70 % de kaolin, ce qui correspond donc à 3,5 % de kaolin et 1,5 % de TPP pour un taux de charge total de 5 %. Ce composite est noté PET/K/TPP

 PET chargé avec 5 % de kaolin modifié ; dans ce cas on suppose que les 1,5 % de TPP sont greffés sur les 3,5 % de kaolin présents dans la matrice PET. Ce composite est noté PET/K-P.

Le mélange PET+5% TPP est également réalisé, il sera noté PET/TPP.

La mise en œuvre de tous les composites est réalisée dans le malaxeur. L'évolution du couple en fonction du temps lors de la mise en œuvre est présentée **Figure E.28**.



Figure E.28 : Evolution du couple du malaxeur lors de la mise en forme des composites

L'introduction de 1,5 % de TPP dans la matrice PET permet une augmentation très importante du couple du malaxeur et donc de la viscosité du PET (composition PET/K/TPP). Par contre, lorsque le même taux de TPP est greffé sur le kaolin, l'augmentation du couple est beaucoup moins importante. D'après le mécanisme de modification proposé précédemment, la molécule greffée sur le kaolin est le DPP. D'après Jacques et al. [JAC 96, a], le DPP est susceptible de réagir avec les fins de chaînes du PET mais son efficacité en tant qu'allongeur de chaînes est beaucoup moins importante que le TPP. Deux hypothèses expliquant l'augmentation du couple peuvent alors être proposées. L'augmentation du couple pour le composite PET/K-P pourrait être due soit à la libération de DPP pendant la mise en œuvre, soit à la présence de TPP qui n'aurait pas réagi lors de la réaction et que le lavage n'aurait pas éliminé. Le taux de TPP libre serait cependant faible puisque l'augmentation du couple est relativement restreinte.

2.1 Dispersion des kaolins dans une matrice PET

L'analyse de la dispersion des kaolins dans la matrice est effectuée par observation au MEB et par rhéologie.

Les clichés, **Figure E.29**, représentent la surface du composite après fracture de l'échantillon à froid.



Figure E.29 : Morphologie des composites obtenue au MEB ; PET/K (a), PET/K-P (b)

L'observation de la surface pour le plus faible grossissement montre que le kaolin non modifié et le kaolin modifié sont dispersés de façon homogène dans la matrice PET. De plus, très peu d'agrégats de charges sont observés. La différence de concentration observée sur les deux photographies vient de la différence de taux de kaolin réellement introduit. En effet, dans le composite PET/K, 5 % de kaolin sont réellement introduit alors que dans le composite PET+5% kaolin modifié seulement 3,5 % de charges minérales sont introduits.

L'observation à un grossissement plus important vise à identifier les feuillets de kaolin. Dans le cas du composite chargé en kaolin non modifié, certains agrégats de feuillets de kaolin de l'ordre du micromètre sont observés. Dans le cas du composite chargé en kaolin modifié, la taille de ces agglomérats est plus faible. Le traitement de surface semble donc favoriser la dispersion et de nombreux feuillets de kaolin se retrouvent sous forme unitaire dans la matrice.

Les résultats des analyses de la viscosité en fonction de la fréquence des différents composites (**Figure E.30**) sont en accord avec les observations réalisées par MEB sur la dispersion des charges. En effet, l'augmentation de viscosité à basse fréquence est plus importante pour le kaolin modifié ce qui permet de conclure que la dispersion du kaolin est favorisée lorsqu'il est modifié.



Figure E.30 : Analyse de la viscosité complexe des différentes compositions en fonction de la fréquence

2.2 Propriétés mécaniques



Le module des différents composites est présenté Figure E.31.

Figure E.31 : Evolution du module en fonction de la composition des mélanges

Comme nous l'avons déjà vu, la réaction d'allongement des chaînes du PET améliore le module de la résine finale (PET/TPP). De plus, l'ajout de kaolin permet une amélioration notable du module de l'ordre de 40 %. L'ajout combiné de kaolin et de TPP engendre une augmentation plus importante du module. On note ainsi une certaine synergie entre les deux composants permettant d'améliorer la rigidité de la résine.

On constate enfin que l'augmentation du module est nettement plus importante à l'utilisation du kaolin greffé. Ainsi, l'introduction de 5 % de kaolin greffé permet une amélioration de module de l'ordre de 65 %. Cette augmentation est attribuée à une meilleure dispersion des feuillets de kaolin grâce au traitement de surface et à une amélioration de l'interphase entre la charge minérale et le matrice organique.

2.3 Propriétés thermiques



Les valeurs du LOI sont présentées sur la Figure E.32.

Figure 32 : Evolution du LOI en fonction de la composition des mélanges

Comme nous l'avons déjà vu, la présence de TPP permet d'améliorer significativement la valeur du LOI par rapport au PET seul. On constate de plus que l'ajout de kaolin favorise une valeur de LOI élevée, tout comme l'association du kaolin et du TPP. L'augmentation la plus importante est obtenue en utilisant le kaolin modifié, puisque le LOI atteint alors une valeur proche de 30 %.

Le test à l'épiradiateur n'a pas été réalisé sur ces échantillons. Les résultats du test au cône calorimètre sont présentés **Figure E.33**.



Figure E.33 : Courbes obtenues au cône calorimètre pour les différentes formulations

L'ajout de kaolin ou de TPP permet une diminution importante du pic de HRR ainsi qu'une amélioration du temps d'inflammation (**Tableau E.10**). On remarque de plus que l'énergie totale libérée pendant la combustion au cône calorimètre est fortement réduite (**Tableau E.11**).

	PET	PET/TPP	PET/K	PET/K/TPP	PET/K-P		
TTI (s)	71	95	89	77	97		
Tablean F 10 . Values de TTL des différentes formulations							

Tableau E.10 : Valeur du TTI des différentes formulations

L'association de kaolin et de TPP diminue fortement le pic de HRR, il est alors possible de parler de synergie existant entre les deux composés pour ce paramètre. Cependant, le temps d'ignition et la valeur de l'énergie totale dégagée ne profitent pas de cette synergie.

Enfin, la baisse du pic de HRR (baisse de 45 %) la plus importante est obtenue avec le kaolin modifié. De plus, une augmentation du temps d'inflammation de 35 % par rapport au PET seul est constatée. La forme de la courbe obtenue au cône calorimètre pour ce composite suggère, cependant, que la libération d'énergie pendant la combustion se fait de manière peu homogène (absence de plateau de HRR).

Il convient désormais de déterminer le mode d'action permettant les améliorations de comportement au feu mises en évidence lors les tests.

	PET	PET/TPP	PET/K	PET/K/TPP	PET/K-P			
THR (MJ/m^2)	98	40	43	60	71			

 Tableau E.11 : Valeur du THR des différentes formulations

2.4. Mécanisme d'ignifugation

Nous avons vu que le TPP agit en phase condensée dans le PET en formant une couche charbonnée importante mais non homogène. La baisse du pic de HRR des composites uniquement chargés en TPP n'est donc pas très importante.

Le **Tableau E.12** montre que le taux de charbonnement, d'un gramme de composite PET/K, obtenu après combustion dans un four à 700°C, n'est pas très élevé. De même, le taux de charbonnement du composite PET/K/TPP reste relativement faible. On constate cependant une réelle augmentation du taux de charbonnement du PET en présence du kaolin modifié.

	PET	PET/TPP	PET/K	PET/K/TPP	PET/K-P		
Taux de charbonnement (%)	0	12,0	3,5	5,5	9,5		
Tobleou E 12 · Taux de charbonnement des différentes formulations							

Tableau E.12 : Taux de charbonnement des différentes formulations

La **Figure E.34** illustre la couche charbonnée obtenue après combustion d'un gramme de composite dans un four à 700°C.

On constate que la couche charbonnée du composite PET/K-P apparaît très homogène en comparaison de celle obtenue pour les composites PET/K et PET/K/TPP.





Figure E.34 : Illustration de la structure charbonnée obtenue après combustion d'un gramme de résine à 700°C pour les formulations ; PET/K (a), PET/K/TPP (b), PET/K-P (c)

L'observation par MEB des couches charbonnées permet de conclure plus précisément sur leur structure et sur leur homogénéité.

On remarque en effet que la structure de la couche charbonnée pour le composite chargé en kaolin modifié est plus homogène que celles des deux autres (**Figure E.35, E.36, E.37**).

De plus, l'analyse quantitative, réalisée sur une surface de 0,5 mm² par micro-analyse X, et l'observation de la couche charbonnée à plus gros grossissement montrent que la structure charbonnée pour le composite PET/K apparaît être très riche en kaolin. Le taux de carbone sur la micro-analyse X est presque nul. La cohésion d'une telle couche est alors faible et la protection du matériau peu efficace.

D'après la micro-analyse X de la structure charbonné du composite PET/K-P, la présence du kaolin modifié permet la création d'une couche charbonnée plus importante (présence d'un pic de carbone), dans laquelle on retrouve également les feuillets de kaolin (pics Al et Si) et la présence de P, ce qui prouve son action en phase condensée.





Figure E.35 : *Morphologie et microanalyse X de la structure charbonnée du mélange PET/K réalisée au MEB*



Figure E.36 : Morphologie de la structure charbonnée du mélange PET/K/TPP réalisée au MEB



Figure E.37 : *Morphologie et microanalyse X de la structure charbonnée du mélange PET/K-P réalisée au MEB*

Le résidu de combustion du composite PET/K est donc peu protecteur car il est formé presque exclusivement de kaolin, celui-ci permet cependant une baisse du pic de HRR significative. Comme on l'a vu, pour certains paramètres, notamment le pic de HRR, le kaolin et le TPP agissent en synergie. Ceci peut s'expliquer par la structure de la couche charbonnée formée. En effet, le TPP favorise la création d'une structure charbonnée peu homogène dans le PET, mais cette structure est renforcée par les feuillets de kaolin, ce qui lui permet d'améliorer la protection du matériau. Enfin, le greffage du TPP à la surface du kaolin permet à la fois d'augmenter le taux et l'homogénéité de la structure charbonnée. Alors que le kaolin non modifié ne semble pas catalyser la formation d'une structure charbonnée, la modification de sa surface semble améliorer son pouvoir catalytique.

Concernant l'amélioration du temps d'ignition pour les composites contenants du TPP (PET/TPP et PET/K/TPP), celle ci peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité de la matrice due à la réaction d'allongement de chaînes.

De même, la diminution de l'inflammabilité des composites PET/K peut s'expliquer par l'augmentation de la viscosité à basse fréquence, comme le montre la **Figure E.30**.

Concernant le composite chargé avec le kaolin modifié, deux phénomènes conjoints peuvent expliquer la diminution de l'inflammabilité ; l'augmentation de la viscosité à basse fréquence (**Figure E.30**) et l'augmentation de la stabilité thermique initiale (**Figure E.38**).



Figure E.38 : Courbes thermogravimétriques sous air des différentes compositions

3. Système retardateur de flamme : kaolin modifié + TPP

Bien que le kaolin greffé par le TPP semble être une charge efficace pour l'ignifugation et pour améliorer le module du PET recyclé, les résultats présentés dans le **Tableau E.11**, montrent que le taux de charbonnement d'un composite PET/K-P reste limité (autour de 10 %). Ainsi, la baisse du pic de HRR est relativement importante mais la libération d'énergie n'est pas totalement contrôlée.

L'association du kaolin modifié et du TPP pourrait être une solution intéressante pour améliorer ce phénomène. De plus, les résultats précédents ont montré que la synthèse de copolymère permettait une augmentation importante du taux de charbonnement en présence de charge et/ou de TPP. L'utilisation d'un système retardateur de flamme à base de kaolin modifié et de TPP dans un mélange PET/PC compatibilisé devrait donc permettre la production d'une couche charbonnée importante.

Les composites suivants ont été réalisés :

- PET+5%kaolin+4%TPP, noté PET/5K/4TPP
- PET+5%kaolin modifié+4%TPP, noté PET/5K-P/4TPP

- 80/20+9% TPP, noté 80/20/9 TPP

- 80/20+5% kaolin+4% TPP, noté 80/20/5K/4TPP
- 80/20+5% kaolin modifié+4% TPP, noté 80/20/5K-P/4TPP
- 80/20 cata 0,025% puis 5% kaolin modifié+4% TPP, noté 80/20 cata 0,025%/5K-P/4TPP

3.1 Dispersion des kaolins

L'évaluation de la dispersion des kaolins en fonction de la matrice et de la modification est étudiée principalement par rhéologie. Des observations au MEB sont également réalisées.

On constate, **Figure E.39** (a et b), peu de différence de dispersion des kaolins dans la matrice PET en fonction de la modification de surface de la charge. Le cliché (a) semble montrer cependant des zones d'agrégats plus importants que le cliché (b).

Dans la matrice 80/20, la différence de dispersion est plus nette. En effet, le kaolin non modifié n'est pas dispersé de façon homogène dans la matrice (**Figure E.39** (c)) même si le phénomène d'agrégation semble être évité. Sur le cliché (d), on constate une dispersion homogène et une faible agrégation du kaolin modifié.

⁻ PET+9% TPP, noté PET/9TPP



Figure E.39 : Clichés au MEB des composites PET/5K/4TPP (a), PET/5K-P/4TPP (b), 80/20/5K/4TPP (c), 80/20/5K-P/4TPP (d)

Ainsi, d'après l'analyse de la morphologie des composites, la modification de la surface des kaolins semble favoriser la dispersion des charges dans les matrice polyesters. L'analyse plus globale de la dispersion réalisée par rhéologie est présentée sur la **Figure E.40**.



Figure E.40 : Viscosité complexe des composites en fonctions de la fréquence

L'augmentation de la viscosité à basse fréquence des composites est effectivement plus importante lorsque le kaolin utilisé est du kaolin modifié. La dispersion du kaolin est donc favorisée par le traitement de surface. Cette amélioration de la dispersion semble, cependant, être plus importante pour le mélange 80/20 que pour le PET.

3.2 Propriétés mécaniques

Les valeurs des modules en flexion trois points des différentes compositions sont présentées **Figures E.41 et E.42**.

L'association du TPP et du kaolin dans les matrices polyesters permet une amélioration importante du module. Cette augmentation est de l'ordre de 65 % pour le PET et de 35 % pour le mélange PET/PC.

Lorsque la matrice est le PET, l'utilisation du kaolin modifié n'a pas d'effet sur le module du composite. En revanche, il engendre une amélioration importante dans le cas du mélange PET/PC. Ainsi, l'augmentation du module passe alors à 55 % par rapport au mélange 80/20 non chargé. Comme pour les résines non chargées, la compatibilisation du mélange n'a pas d'effet sur la rigidité du matériau.



Figure E.41 : Evolution du module en flexion des différents mélanges à matrice PET



Figure E.42 : Evolution du module en flexion des différents mélanges à matrice PET/PC

La différence d'amélioration existant entre le PET et le mélange peut s'expliquer essentiellement par la différence de dispersion de la charge dans les matrices. En effet, l'analyse de la dispersion des kaolins a montré que le kaolin non modifié et le kaolin modifié étaient dispersés de façon quasiment identique dans le mélange PET+TPP. Le module de ces composites est alors identique. En ce qui concerne le mélange 80/20 additivé de TPP, l'analyse de la dispersion a montré que la modification du kaolin permettait une dispersion homogène de la charge dans la matrice, ce qui n'était pas le cas pour le kaolin non modifié. Ainsi l'amélioration de la dispersion a permis l'augmentation du module. Si l'on compare les valeurs des modules des résines PET et 80/20 chargées avec le kaolin modifié et le TPP, on constate que le composite à matrice PET possède un module plus élevé que le composite à matrice 80/20 (3400 MPa contre 3200 MPa). Cette différence peut s'expliquer par le taux de réaction d'allongement de chaînes dans les compositions. En effet, la réaction d'allongement de chaînes est en partie à l'origine de l'augmentation du module, or le taux d'allongement de chaînes est plus important dans une matrice formée par du PET seul que dans le mélange PET/PC puisque le TPP ne réagit pas avec le PC.

3.3 Propriétés thermiques

Le comportement au feu de ces différentes compositions a été testé par détermination de la valeur du LOI et au cône calorimètre.

Les valeurs de LOI sont données sur les **Figure E.43 et E.44**. Elles montrent clairement que l'utilisation du kaolin modifié permet une amélioration significative du comportement au feu des résines.

D'après ce paramètre, l'efficacité du système retardateur de flamme est meilleure pour le PET seul que pour le mélange 80/20.



Figure E.43 : Evolution du LOI des différents mélanges à matrice PET



Figure E.44 : Evolution du LOI des différents mélanges à matrice PET/PC

Les courbes obtenues au cône calorimètre, **Figure E.45**, montrent une chute importante du pic de HRR lorsque le PET est additivé avec 9 % de TPP (HRRmax = 447 kW/m²) et chargé avec du TPP associé au kaolin (HRRmax = 340 kW/m²). Cependant, la baisse du pic est encore plus importante lorsque le TPP est associé au kaolin modifié (HRRmax = 279 kW/m²). De plus, la forme de la courbe obtenue lors de la combustion de ce composite traduit une libération de chaleur régulière. En effet, le plateau (autour de 150 kW/m²) montre que la vitesse de libération de l'énergie de combustion est relativement constante.

Enfin, dans tous les cas, la présence de kaolin dans le PET conduit à une diminution de l'inflammabilité des résines.


Figure E.45 : Courbes obtenues au cône calorimètre des différents mélanges à matrice PET

En ce qui concerne le mélange 80/20, **Figure E.46**, la présence de TPP, ou de TPP associé au kaolin diminue le pic de HRR. Cependant, contrairement à la matrice PET, l'utilisation de kaolin modifié ne permet pas d'améliorer cette baisse. De plus, les valeurs relatives des pics de HRR restent relativement élevées (autour de 400 kW/m²).

Néanmoins, l'utilisation du système retardateur kaolin modifié/TPP pour le mélange préalablement compatibilisé permet de limiter fortement le pic de HRR qui chute à 228 kW/m². La courbe est par ailleurs caractérisée par un plateau dont la valeur de HRR est de 190 kW/m², ce qui est le gage d'une libération d'énergie contrôlée.

Comme pour le PET, les différentes charges utilisées dans la matrice 80/20 diminuent l'inflammabilité de la résine.



Figure E.46 : Courbes obtenues au cône calorimètre des différents mélanges à matrice PET/PC

3.4 Mécanisme d'ignifugation

D'une manière générale, l'amélioration du comportement au feu des résines chargées avec le kaolin et le TPP peut s'expliquer par la formation d'une couche charbonnée plus ou moins protectrice pendant la combustion du matériau.

Les structures charbonnées formées pour les différentes compositions sont présentées **Figure E.47**. Une structure charbonnée massive est formée en présence de kaolin et de TPP. La différenciation de structure de la couche pour la matrice PET utilisant le kaolin non modifié et le kaolin modifié est difficilement réalisable. Cependant, les résultats présentés dans le **Tableau E.13** montrent que le taux de charbonnement en présence de kaolin modifié est plus important, surtout lorsque la matrice est le PET. La modification de surface du kaolin conditionne le pouvoir charbonnant du PET, ce qui limite son impact dans un mélange PET/PC.

La présence de copolymères dans le mélange 80/20 permet, cependant, une augmentation du taux de charbonnement très importante. Le pouvoir charbonnant des copolymères est donc fortement amélioré en présence du système retardateur kaolin modifié/TPP.



Figure E.47 : Illustration de la structure charbonnée obtenue après combustion d'un gramme de résine à 700°C pour les formulations ; PET/5K/4TPP (a), PET/5K-P/4TPP (b), 80/20/5K-P/4TPP (c), 80/20 cata 0,025%/5K-P/4TPP(d)

Formulation	PET/5K	PET/4TPP	PET/5K/4TPP	PET/5K-P/4TPP	
Taux de charbonnement (%)	3,5	11,5	14,0	18,5	
Formulation	80/20/5K	80/20/4TPP	80/20/5K/4TPP	80/205K-P/4TPP	80/20 cata 0,025% /5K-P/4TPP
Taux de charbonnement (%)	4,0	10,5	15,0	16,5	21,5

 Tableau E.13 : Taux de charbonnement des différentes formulations

4. Conclusion

La modification de la surface du kaolin par le TPP s'avère avantageuse pour améliorer le pouvoir ignifugeant du kaolin. En effet, le kaolin non modifié ne permet pas d'augmenter le taux de charbonnement du PET ou d'un mélange PET/PC, alors que le kaolin modifié favorise la formation d'une structure charbonnée. La modification de la surface du kaolin engendre donc un changement du pouvoir catalytique de la charge sur les réactions de déshydrogénation et de cyclisation. Cet effet est plus marqué pour la matrice PET que pour le mélange PET/PC.

De plus, la modification du kaolin permet d'améliorer la dispersion de la charge dans les matrices polyesters grâce à son caractère organophile, ce qui a pour conséquence d'augmenter la rigidité des composites.

L'association du kaolin modifié et du TPP forme un système retardateur de flamme complet pour le PET ou pour un mélange PET/PC compatibilisé. En effet, toutes les caractéristiques de réaction à la flamme sont bonnes avec notamment des valeurs de pic de HRR et des valeurs du plateau HRR très faibles.

III. Performances globales des formulations

Ce dernier paragraphe a pour but de présenter les performances globales des meilleures formulations réalisées pendant cette étude.

1. Performances globales des résines chargées par de la MMT ou du kaolin

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à un classement des résines chargées avec des charges minérales grâce notamment aux données issues des tests au cône calorimètre.

Les **Figures E.48 et E.49** représentent la capacité de propagation d'un incendie en fonction de l'énergie totale libérée pendant la combustion. Ce dernier paramètre pouvant être assimilé à la durée de combustion pour un FPI fixé.

La **Figure E.48** montre clairement que l'efficacité de la MMT modifiée est exacerbée pour le mélange PET/PC de composition 80/20. Ce pouvoir ignifugeant est essentiellement dû à l'effet catalytique de la MMT modifiée, créant ainsi des copolymères capables de charbonner. Les améliorations de comportement au feu les plus importantes sont donc obtenues pour la composition favorisant la formation de copolymères, c'est-à-dire la composition 80/20.

Par rapport au composite 80/20/MMT-P, l'association du TPP et de la MMT modifiée dans un mélange 80/20 (80/20/MMT-P/TPP) a permis à la fois d'améliorer le taux de couche charbonnée et de diminuer l'inflammabilité de la résine grâce à la réaction d'allongement de chaînes. Le FPI en est donc diminué. En revanche, l'énergie totale libérée pendant la combustion est plus importante



Figure E.48 : Classement des différentes formulations chargées avec de la MMT en fonction du THR et du FPI

La **Figure E.49** donne le classement des différentes résines chargées avec le kaolin et le TPP en fonction de la matrice utilisée et de l'état de surface du kaolin. On constate premièrement que la nature de la matrice joue un rôle important sur l'efficacité de la modification de surface du kaolin pour la baisse du FPI. En effet, pour le PET la valeur du FPI passe de 4,25 à 2,9 kW.s/m² (baisse de 32 %) alors qu'elle passe de 5,4 à 4,3 kW.s/m² (baisse de 20 %) pour le mélange 80/20. Cette différence d'efficacité peut s'expliquer :

- par l'amélioration de la viscosité et donc du temps d'inflammation qui est plus important pour le PET seul.
- par l'amélioration du pouvoir charbonnant, qui est plus important pour le PET seul.

En ce qui concerne le THR, une forte amélioration pour le mélange PET/PC et une détérioration dans le cas du PET seul sont constatées. La libération de l'énergie du composite à matrice PET est donc plus longue que celle de la matrice PET/PC.

Nous constatons que l'utilisation du système retardateur kaolin modifié/TPP dans un mélange initial compatibilisé engendre une diminution très importante du FPI. Cette diminution est sans aucun doute due au pouvoir charbonnant des copolymères qui est supérieur à ceux du PET et du PC seuls. Cette valeur de FPI, 2,5 kW.s/m², indique que cette composition est l'une des plus performantes réalisées dans cette étude.



Figure E.49 : Classement des différentes formulations chargées avec du kaolin en fonction du THR et du FPI

2. Performance générales des différentes formulations

La performance générale des différentes résines doit faire intervenir différents critères. Le comportement au feu, qui peut être identifié par trois paramètres complémentaires, le FPI, le THR et le LOI et le comportement mécanique, qui sera caractérisé par la valeur du module en flexion. La **Figure E.50** présente l'augmentation ou la diminution de ces différents paramètres par rapport au PET seul. Par conséquent, la formulation présentant l'aire la plus importante traduira la performance globale la plus intéressante.



Figure E.50 : Performances globales des « meilleures » formulations

On constate que la formulation utilisant le kaolin modifié et le TPP avec une matrice PET possède l'augmentation de module et la valeur du LOI la plus importante. En revanche, la baisse du FPI et du THR est limitée par rapport aux autres formulations.

Les formulations qui ne contiennent pas de charges minérales (notamment pour la composition 50/50) ont un comportement au feu très intéressant et se placent parmi les meilleures résines ignifugées. Cependant, l'augmentation du module reste limitée.

La formulation à base de kaolin modifié et de TPP dans une matrice PET/PC compatibilisée semble particulièrement intéressante. En effet, l'augmentation de module pour cette formulation est très satisfaisante et toutes les propriétés au feu sont améliorées.

Dans tous les cas, ce type de représentation permet un choix rapide de la formulation à utiliser en fonction des paramètres que l'on souhaite améliorer.

IV. Conclusion du chapitre

L'utilisation de charges lamellaires, telle que la MMT ou le kaolin, est une solution intéressante pour renforcer à la fois les propriétés mécaniques et thermiques du PET ou d'un mélange PET/PC.

D'une manière générale, l'augmentation de la rigidité du matériau dépend essentiellement de la dispersion des charges dans la matrice. Ainsi, une modification adaptée des charges à l'aide d'un composé organique favorise le caractère organophile de la charge et permet d'améliorer sa dispersion dans la matrice polymère.

Les paramètres qui determinent le pouvoir ignifugeant de telles charges sont plus difficilement identifiables.

Ainsi, la dispersion de la MMT et la structure du composite formée semblent jouer un rôle minime sur le comportement au feu du matériau. En revanche, l'effet catalytique de la MMT dépend fortement de la nature de l'ion compensateur. Dans notre cas, la modification de la MMT par des ions phosphonium permet d'augmenter l'effet catalytique de la charge. La MMT, ainsi modifiée, peut alors être utilisée comme catalyseur de transestérification pour un mélange PET/PC, ce qui permet la compatibilisation du mélange dans un malaxeur avec un temps de séjour réduit. La présence de copolymères peut ensuite être valorisée en ajoutant du TPP, comme cela a été montré dans la partie D de ce rapport. Par rapport à la synthèse de copolymères par un catalyseur classique, l'utilisation de la MMT modifiée par des ions phosphonium permet de renforcer la structure de la couche charbonnée et donc d'améliorer les performances au feu de la résine.

De plus, l'utilisation de MMT modifiée par des ions phosphoniums permet d'améliorer le caractère auto-extinguible du composite par rapport à l'utilisation de MMT modifiée par des ions ammonium. En effet, l'inflammabilité importante des ions ammoniums engendre généralement une perte du caractère auto-extinguible des composites chargés par ces MMT, or la modification de la MMT par des ions phosphonium, retardateurs de flamme de polyesters, limite ce phénomène. Lors de la combustion, le composé phosphoré est libéré et agit dans la phase condensée par formation d'une structure charbonnée.

De même, la modification de la surface du kaolin semble être le paramètre primordial pour l'efficacité ignifugeante de ces charges. Tandis que la présence de kaolin non modifié améliore sensiblement le comportement au feu du PET, mais pas le taux de charbonnement, la présence de kaolin modifié, exacerbe le taux de charbonnement du polymère lors de la combustion.

L'association du kaolin modifié et du TPP forme un système retardateur de flamme intéressant pour le PET ou pour un mélange PET/PC compatibilisé. En effet, la présence de TPP diminue l'inflammabilité des mélanges et crée une structure charbonnée protectrice. Celle-ci est renforcée par la présence de kaolin modifié grâce à l'effet barrière des feuillets de kaolin dans la structure charbonnée, mais aussi par l'effet catalytique de la charge qui forme une structure charbonnée supplémentaire.

Conclusion générale

Ce mémoire présente les travaux de recherche sur le développement de nouvelles stratégies d'ignifugation du PET recyclé en vue de son utilisation en tant que plastique technique.

L'étude bibliographique sur le recyclage du PET a montré que la valorisation mécanique de ce plastique était privilégiée mais que les secteurs d'application du PET recyclé restaient de nos jours très restreints. Cette restriction est due principalement aux impuretés présentes dans la matrice qui engendrent des réactions de dégradation (chute de la masse molaire et donc des propriétés) lors de la mise en œuvre du PET. Désormais, les procédés de purification ainsi que le développement d'allongeurs de chaînes toujours plus efficaces permettent d'envisager des applications différentes pour ce plastique recyclé.

L'utilisation de retardateurs de flamme à base de composés halogénés a été écartée au profit d'une nouvelle voie d'ignifugation faisant intervenir un mélange de polymères. Le PC recyclé a été choisi pour la formation de mélanges PET/PC. En effet, le PC est un polyester présentant un comportement au feu avantageux qui, de plus, peut être compatibilisé avec le PET. Les recherches bibliographiques ont permis à la fois d'identifier les conditions de compatibilisation entre le PET et le PC mais aussi d'analyser avec précision les mécanismes de formation des copolymères PET-PC par transestérification. Les tests mécaniques réalisés par différents auteurs sur les mélanges PET/PC ont cependant montré que ni la présence de PC, ni la compatibilisation n'améliorent les propriétés mécaniques du PET.

Le comportement au feu des mélanges PET/PC a été analysé avec précision (résultats publiés [SWO 07, b]). L'influence de la composition et l'état de la compatibilisation ont notamment été étudiés. Pour les mélanges non compatibilisés, les tests ont montré que l'introduction de PC dans la matrice PET améliorait significativement son comportement au feu. Cette amélioration est contrôlée par la morphologie et par la composition du mélange.

Ainsi, dans le cas d'un mélange majoritaire en PET, et donc d'une morphologie nodulaire, l'incorporation d'un faible taux de PC améliore le LOI et diminue le pic de HRR. Ces améliorations varient linéairement en fonction du taux de PC dans le mélange, avec cependant une augmentation de l'inflammabilité des mélanges.

Dans le cas d'un mélange équi-massique à morphologie co-continue, le comportement au feu est équivalent à celui du PC pur.

Un mélange majoritaire en PC possède sensiblement le même comportement au feu que le PC mais présente une inflammabilité accrue.

Pour les mélanges compatibilisés, les résultats indiquent que leur comportement au feu dépend essentiellement de la présence ou non du catalyseur de transestérification et du taux de copolymères dans le mélange.

En effet, lorsque les mélanges sont compatibilisés sans catalyseur, leur comportement au feu est peu différent de celui des mélanges non compatibilisés. Ceci quel que soit le taux de copolymères dans le mélange.

En revanche, en présence de catalyseur, le taux de copolymères dans le mélange a une influence importante sur le comportement au feu du mélange. Ainsi, la compatibilisation d'un mélange de composition 80/20 en présence de catalyseur, qui engendre une forte concentration en copolymères, améliore fortement l'auto-extinguibilité de la résine. En contre-partie, cette compatibilisation augmente l'inflammabilité de la résine par la formation de chaînes courtes pendant la mise en œuvre. La compatibilisation d'un mélange équi-massique en présence de catalyseur, qui engendre une faible concentration en copolymères, présente, elle, peu d'intérêt puisque celle-ci augmente l'inflammabilité de la résine sans améliorer de façon intéressante une autre propriété de réaction au feu.

L'amélioration du caractère auto-extinguible du mélange 80/20 compatibilisé en présence de catalyseur est due à la formation d'une structure charbonnée favorisée par la présence du PC et des copolymères. Le catalyseur semble accélérer les réactions de formation d'une structure charbonnée à partir des copolymères.

Cependant, la compatibilisation et la présence du catalyseur sont aussi à l'origine de l'augmentation d'inflammabilité de certaines formulations. En effet, la réaction de transestérification favorise la création de chaînes de copolymères courtes qui sont volatiles et la formation de chaînes courtes est accélérée en présence de catalyseur lors de la combustion du matériau.

Dans le but de limiter la formation d'espèces volatiles dues à la transestérification, une réaction d'allongement de chaînes du PET à l'aide de TPP a été réalisée. Le TPP est un composé organique phosphoré qui réagit avec les fins de chaînes PET permettant ainsi un allongement des chaînes, et peut également jouer le rôle de retardateur de flamme grâce à sa teneur en phosphore. La présence de TPP dans les mélanges PET/PC permet une amélioration importante du comportement au feu de la résine, notamment lorsque celle-ci est préalablement compatibilisée en présence de catalyseur.

En effet, l'action du TPP sur l'inflammabilité des mélanges PET/PC est double. Il permet dans un premier temps d'augmenter la viscosité du mélange grâce à une réaction d'allongement de chaînes du PET, ce qui réduit la vitesse de formation des volatils. Mais il permet aussi de limiter les dégradations dues à la réaction de transestérification en neutralisant le catalyseur.

Dans un second temps, une synergie importante entre les copolymères PET-PC et le TPP a été observée. En effet, le pouvoir charbonnant des copolymères en présence de TPP est plus important que celui du PET ou du PC. L'utilisation de TPP dans les mélanges PET/PC compatibilisés permet donc

d'obtenir une résine avec une valeur de LOI et un caractère auto-extinguible importants ainsi qu'une inflammabilité et une libération d'énergie limitée. De plus, la formation d'une couche charbonnée stable pendant la combustion permet de réguler la libération d'énergie et donc de limiter les risques de propagation durant un incendie. D'après le test au cône calorimètre, par rapport au PET seul, la baisse du pic de HRR est d'environ 70 % et l'augmentation du temps d'inflammation est de 25 %. De plus, la résine est classée V-0 au test UL 94.

L'utilisation de MMT ou de kaolin s'avère avantageuse pour renforcer à la fois les propriétés mécaniques et thermiques du PET ou d'un mélange PET/PC.

L'augmentation de la rigidité du matériau dépend essentiellement de la dispersion des charges dans la matrice. Celle-ci est favorisée par une modification des charges utilisant des composés organiques.

Cependant, la dispersion de la MMT et la structure du composite formée semblent être négligeables par rapport à l'effet catalytique de la MMT sur l'efficacité de ces charges en tant que charge ignifugeante pour le PET et ou pour les mélanges PET/PC. Les tests ont montré que la modification de la MMT par des ions phosphonium permettait d'augmenter l'effet catalytique de la charge. La MMT, ainsi modifiée, peut alors être utilisée comme catalyseur de transestérification pour compatibiliser un mélange PET/PC en phase fondue. La synthèse d'un mélange PET/PC compatibilisé par la MMT dans lequel du TPP est introduit, engendre un composite ignifugé performant. En effet, lors de la combustion, la présence conjuguée des copolymères, du TPP et de la MMT, permet la formation d'une structure charbonnée importante.

De même, la modification du kaolin par greffage de TPP permet d'augmenter le pouvoir catalytique de la charge et d'obtenir la formation d'une structure charbonnée lors de la combustion du PET ou d'un mélange PET/PC compatibilisé en présence de catalyseur. L'association de TPP et de kaolin modifié pour le PET ou pour un mélange PET/PC compatibilisé constitue alors un système retardateur de flamme très efficace.

En résumé, l'innovation majeure de ces travaux a été de modifier chimiquement les chaînes macromoléculaires de PET, par formation de copolymères avec le PC, pour engendrer des modes de dégradation spécifiques, soit sans ajout de retardateur de flamme, soit en présence de composé ignifugeant comme le TPP ou les nanocharges. Ainsi, une synergie intéressante a été mise en évidence entre les copolymères et le TPP et/ou les nanocharges. Ce travail pourrait être poursuivi en identifiant plus précisément les différents mécanismes de dégradation du PET, du mélange PET/PC compatibilisé et du mélange PET/PC chargé soit avec du TPP, soit avec les charges minérales. D'autres systèmes retardateurs conventionnels du PET pourraient également être utilisés dans un mélange PET/PC compatibilisé, pour statuer sur l'existence d'une synergie entre ces composés et les copolymères. De plus, une étude sur l'amélioration de la résistance au choc de ces formulations pourrait être effectuée.

Enfin, un travail identique pourrait être réalisé en substituant le PC recyclé par de l'ABS recyclé. En effet, alors que la filière de recyclage de PC n'est pas bien définie avec des volumes incertains dans les différents gisements, celle de l'ABS et notamment de l'ABS ignifugé est en voie de développement grâce à des techniques de tri des plastiques des déchets électroniques de plus en plus efficaces. La valorisation du PET et de l'ABS ignifugé recyclés par mélange pourrait donc être avantageuse.

Bibliographie

[AHA 86]: Aharoni S. M. et al., Journal of Polymer Science, Part A, Vol 24, p. 1281-1296, (1986)

[ALE 01]: Alexandre M. et al., Chemistry of materials, Vol 13, No 11, p. 3830, (2001)

[ALM 02] :Almeras X. et al., Polymer Degradation and Stability, Vol 77, No 2, p. 305-313, (2002)

[ASS 04]: Assadi R. et al, Polymer, Vol 45, No 13, p. 4403-4412, (2004)

[AWA 05]: Awaja F. et Pavel D., European Polymer Journal, Vol 41, p.1453-1477, (2005)

[BAL 03] : Balabanovich A. I. et Engelmann J., *Polymer Degradation and Stability*, Vol 79, No 1, p. 85-92, (2003)

[BAN 04]: Ban D.M. et al., European Polymer Journal, Vol. 40, No. 8, p. 1909-1913, (2004)

[BAY 07] : http://plastics.bayer.com/plastics/emea/en/products/types/datasheet

[BEL 07]: Belluci F. et al., Polymer Degradation and Stability, Vol 92, p. 425-436, (2007)

[BIK 99] : Bikiaris D. N. et Karayannidis G. P., *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 63, No 2, p. 213-218, (1999)

[BOU 04, a] : Boucard S., Développement de formulations polyoléfines/silicates lamellaires, Thèse INSA Lyon, (2004)

[**BOU 04, b**] : **Bourbigot S. et al.**, *Polymer Degradation and Stability*, Vol 84, No 3, p. 483-492, (2004)

[BOU 04, c] : Bourbigot S. et al., Polymer, Vol 45, p. 7627-7638, (2004)

[BOU 03] : Bourbigot S. et al., Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 41, No. 24, p. 3188-3213, (2003)

[**BOU 05**] : **Bourbigot S.,** <u>L'innovation dans les polymères retardateurs de flamme</u>, 1^{er} colloque national : « Les Polymères et le Feu », Lyon, 2005

[BRA 80] : Braumann S. K., Journal Fire retardant, Vol 7, p. 61, (1980)

[BRE 02] : Breen C. et al., Journal of Materials Chemistry, Vol 12, p. 273-278, (2002)

[BRI 80] : Brindley G.W. et Brown G., Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. London, Mineralogical Society, p. 495, (1980)

[BRO 07]: Brossas J., Technique de l'ingénieur, ref : AM 3237, (2007)

[CAB 04]: Cabedo L. et al, Polymer, Vol 45, p. 5233-5238, (2004)

[CAL 07]: Calcagno C.I.W. et al, Polymer, Vol 48, p. 966-974, (2007)

[CAM 05] : Camino, 6^{ème} séminaire Nanofire, Lyon, France, 2005

[CAN 03] : Cannon M.J., Transesterification of Poly(ethylene terephtalate) and Bisphenol-A-Polycarbonate, Université de Durham, Rapport, (2003)

[CAR 93]: Cardi N. et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol 50, p. 1501-1509, (1993)

[CAR 01]: Carvalho A.J.F. et al., Carbohydrate Polymers, Vol 45, p. 189-194, (2001)

[CHA 00] : Chalamet Y. et Vergnes B., Polymer Engineering and Science, Vol 40, No 1, p. 263-273, (2000)

[CHA 02] : Chalamet Y. et Vergnes B., Polymer Engineering and Science, Vol 42, No 12, p. 2317-2327, (2002)

[CHA 04]: Chang J.H., Polymer, Vol 45, No 3, p. 919-926, (2004)

[CHA 07] : Chang Z.H. et al., *Polymer Degradation and Stability*, in press, Accepted manuscript, (2007)

[CHE 90]: Cheung M.F. et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol 40, p. 977-987, (1990)

[CHE 99]: Chen G.H. et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol 73, p. 425-430, (1999)

[CHE 00]: Chen G.M. et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol 77, p. 2201-2205, (2000)

[CHE 01]: Chen C.H. et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol 80, p. 956, (2001)

[CHI 99]: Chiu S.J. et Cheng W.H., Polymer Degradation and Stability, Vol 63, p. 407-412, (1999)

[CHI 06]: Chigwada G. et al., Polymer Degradation and Stability, Vol 91, p. 848-855, (2006)

[CON 04]: Constantini I. et al., Designed Monomers and Polymers, Vol 7, No 4, p. 331-335, (2004)

[COS 90] : Costa et al, *Fire and polymers*, Chap 15, ACS Symposium Series 425, Washington DC, p. 211, (1990)

[DAV 87] : David E., EP 0 237 135, (1987)

[DAY 82] : Day M. et Parfevon V., Journal of Applied Polymer Science, Vol 27, p. 575, (1982)

[DEL 95] : Delimoy D. et al., Polymer, Vol. 36, No 17, p. 3255-3266, (1995)

[**DEL 98**] : **Delimoy D.**, <u>Mélanges de polycarbonate de bisphénol A et de polybutylène téréphthalate</u>, Thèse de l'université de Catholique de Louvain, (1998)

[DEN 01] : Dennis H.R. and al., Polymer, Vol 42, p. 9513-9522, (2001)

[DEN 02] : Denchev Z., <u>Handbook of thermoplastic polyesters</u> : Blends of thermoplastic polyesters, Edited by Fakirov, Ch 17, Wiley VCH, Weinheim, (2002)

[DEV 79] : Devaux J., <u>Cinétique et mécanisme de la transestérification entre le polybutylène</u> <u>téréphtalate et le polycarbonatee de bisphénol-A</u>, Thèse de l'université de Catholique de Louvain, (1979)

[**DEV 82, a**] : **Devaux J. et al.**, *Journal of Polymer Science*, Part B, Vol 20, No 10, p. 1881-1894, (1982)

[**DEV 82, b**] : **Devaux J. et al.**, *Journal of Polymer Science*, Part B, Vol 20, No 10, p. 1901-1908, (1982)

[**DEV 99**] : **Devaux J.**, <u>Model studies of transesterification in condensation polymers</u>, Ed Fakirov S, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, p. 125-158, (1999)

[DHA 03] : Dhavalikar R., Xanthos M., Journal of Applied Polymer Science, Vol 87, p. 643-652, (2003)

[DIA 00] : Dias M. L. et Silvas A.P.F., *Polymer Engineering and Science*, Vol 40, No 8, p. 1777-1782, (2000)

[ECO 02] : Ecoemballage, rapport, (2002)

[EFR 07] : <u>http://www.cefic-efra.com</u>

[ELB 06] : Elbokl T.A. et Detellier C., Journal of Physics and Chemistry of Solids, Vol 67, p. 950-955, (2006)

[ELL 98] : Ellis T.S., Polymer, Vol 39, No 20, p. 4741-4749, (1998)

[END 02] : Endo S., US 6 344 508 (2002)

[EST 05] : Estevão L.R.M. et al., *Polymer Degradation and Stability*, Vo 88, No 3, p. 444-455, (2005)

[EVS 02]: Evstatiev M. et al., Polymer Engineering and Science, Vol 42, No 4, p. 826-835, (2002)

[FAR 00]: Farahat M.S. et al., Macromolecular Materials and Engineering, Vol 283, p. 1-6, (2000)

[FIL 07] : Filippi S. et al., European Polymer Journal, Vol 43, No 5, p. 1645-1659, (2007)

[FIO 97]: Fiorini M. et al., Polymer, Vol 38, No 2, p. 413-419, (1997)

[FOR 94]: Fortunato B. et al., Polymer, Vol 35, p. 4006-4010, (1994)

[FOX 56] : Fox T.G., Bulletin of American Physical Society, Vol 1, p. 123, (1956)

[FOX 82]: Fox, US Pat No 4461877, (1982)

[FRA 04]: Franco F. et al., Clay Minerals, Vol 39, No2, p. 193-205, (2004)

[FRA 05]: Fraisse F. et al., Polymer Degradation and Stability, Vol 90, No 2, p. 250-255, (2005)

[FRO 02] : Frost R.L. et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 1246, No 1, p. 164-174, (2002)

[GE 07]: http://www.geplastics.com/resins/materials/xenoy.html

[GIA 94]: Giannotta G. et al., *Polymer Engineering and Science*, Vol 34, No 15, p. 1219-1223, (1994)

[GIL 97, a] : Gilman J.W. et al., SAMPE journal, Vol 33, No 4, (1997)

[GIL 97, b] : Gilman J.W., <u>Nanocomposite : a revolutionary new flame retardant approach</u>, NIST, Maryland, (1997)

[GIL 99, a] : Gilman J.W., Applied Clay Science, Vol 15, No 1-2, p. 31-49, (1999)

[GIL 99, b] : Gilman J.W. et al., <u>Chemistry and Technology of Polymer Additives</u>, Chap 14, Blackwell Science, Oxford, UK, (1999)

[GIL 00] : Gilman J.W. et al., NIST, Maryland, Naval Research Laboratory, Washington, (2000)

[GOJ 03]: Goje A.S. et al., Macromolecular Materials and Engineering, Vol 288, p. 326, (2003)

[GRA 76] : Granzow A. et Cannelongo J.F., Journal of Applied Polymer Science, Vol 20, p. 689, (1976)

[GUO 99]: Guo B. and Chan C. M., Journal of Applied Polymer Science, Vol 71, p. 1827, (1999)

[HAC 98] : Hackett et al., Journal of Chemical Physics, Vol 108, No 17, p. 7410-7415, (1998)

[HAN 89] : Brandrup J. et al., <u>Polymer Handbook</u>, Third Edition, Wiley-Interscience Publication, (1989)

[HAO 06]: Hao J. et al., Polymer Degradation and Stability, Vol 91, p. 2482-2485, (2006)

[HAS 07] : Hasmukh A. et al., Applied Clay Science, Vol 35, No 3-4, p. 194-200, (2007)

[HES 94] : Hess B., US 5 334 692, (1994)

[HOB 98]: Hobbs S.Y. et al., Journal of Materials Science, Vol.23, No. 4, p.1219-1224, (1998)

[HOL 02]: Holland B.J. et Hay J.N., Polymer, Vol. 43, No. 6, p. 1835-1847, (2002)

[HOP 97]: Hopfe I. et al., Polymer, Vol 38, No 10, p. 2321-232, (1997)

[HUA 00]: Huang X.Y. et al., Macromolecules, Vol 33, p. 2000-2004, (2000)

[HUA 01] : Huang J.C. et al., Polymer, Vol 42, No 3, p. 873-877, (2001)

[HUB 96] : Hubert F., Thèse de l'Ecole Centrale de Paris, (1996)

[HUD 04] : Hudson H.R. et Powroznyk L., ARKAT USA, Free Online for Organics Chemistry, (2004)

[IGN 96] : Ignatov N. et al., Polymer, Vol. 37, No. 26 p. 5883-5887, (1996)

[IGN 97, a] : Ignatov N. et al., Polymer, Vol 38, No1, p. 201-205, (1997)

[IGN 97, b]: Ignatov N. et al., Polymer, Vol. 38, No. 1, p. 195-200, (1997)

[INA 85]: Inata H. et Matsumura S., Journal of Applied Polymer Science, Vol 30, p. 3325, (1985)

[INA 86]: Inata H. et Matsumura S., Journal of Applied Polymer Science, Vol 32, p. 5193, (1986)

[INA 87]: Inata H. et Matsumura S., Journal of Applied Polymer Science, Vol 33, p. 3069, (1987)

[INC 00] : Incarnato L. et al., Polymer, Vol 41, p. 6825-6831, (2000)

[IRO 99] : Iroh J.O., Polymer Data Handbook, édité par Oxford University Press, (1999)

[JAC 96, a] : Jacques B. et al., *Polymer*, Vol 37, No 18, p. 4085-4097, (1996)

[JAC 96, b] : Jacques B. et al., Polymer, Vol 47, No 7, p. 1189-1200, (1996)

[JAC 97] : Jacques B. et al., Polymer, Vol 38, No 21, p. 5367-5377, (1997)

[JAN 05, a] : Jang B.N. et al, Polymer, Vol 46, p. 10678-10687, (2005)

[JAN 05, b] : Jang B.N. et Wilkie CA, Thermochimica Acta, Vol 433, No 1-2, p. 1-12, (2005)

[JAP 00] : Japon S. et al, Polymer, Vol 41, p. 5809-5818, (2000)

[JAS 05]: Jash P et Wilkie CA, Polymer Degradation and Stability, Vol 88, No3, p. 401-406, (2005)

[KAO 98]: Kao C. et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol 70, p. 1939, (1998)

[KE 99]: Ke Y. et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol 71, p. 1139-1146, (1999)

[KE 05] : Ke Z. et Yongping B., Materials Letters, Vol 59, No 27, p. 3348-3351, (2005)

[KHA 90]: Khanna et al., Polymer Engineering and Science, Vol 30, No 24, (1990)

[KHE 00] : Khemani K. C., Polymer Degradation and Stability, Vol 67, p. 91-99, (2000)

[KIM 01]: Kim Y.H. et Jang J., Journal of Applied Polymer Science, Vol 81, p. 793, (2001)

[KON 02] : Kong Y. et Hay J.N., Polymer, Vol 43, No 6, p. 1805-1811, (2002)

[KOS 01] : Kosmidis V.A. et al., Macromolecular Materials and Engineering, Vol 286, p. 640, (2001)

[KRA 07] : Kracalik M. and al., *Polymer*, <u>Study of Recycled PET/organo-clay Nanocomposite</u>, submitted for publication

[LAM 94] : La Mantia F.P. et Vinci M., Polymer Degradation and Stability, Vol 45, p. 121-125, (1994)

[LAO 03, a] : Laoutid F., Développement de nouveaux systèmes retardateur de flamme utilisant des composés minéraux et organo-minéraux dans le polyethyléne terephtalate recyclé, Thèse université de Montpellier II (2003)

[LAO 03, b] : Laoutid F. et al., *Polymer Degradation and Stability*, Vol 82, No 2, p. 357-363, (2003) [LEE 82] : Lee, US Pat No 4352907, (1982)

[LEE 97]: Lee M. et al., Journal of Polymer Science : Part B, Vol 35, p. 2835-2842, (1997)

[LEV 99] : Levchik S.V. et Levchik G. F., Die Ang mak chem, Vol 264, p. 148 (1999)

[LEV 05]: Levchik S.V. et Weil E.D., Polymer International, Vol 54, p. 11-35, (2005)

[LEW 05]: Lewin M., Polymer Degradation and Stability, Vol 88, p. 13-19, (2005)

[LIC 03] : Licciardello A. et Al., Applied Surface Science, Vol. 203-204, p. 556-560, (2003)

[LIN 91]: Lin-Vien D. et al. : <u>The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of</u> Organic Molecules, (1991)

[LIT 02]: Litmanovich A.D. et Al., Progress in Polymer Science, Vol. 27, No 5, p. 915-970, (2002)

[LIZ 97] : Lizymol P.P. et Thomas S., *Polymer Degradation and Stability*, Vol 57, No 2, p. 187-189, (1997)

[LOM 99] : Lomakin S.M. et al., 10th Annual Conference : Recent Advances in the Fire Retardancy of Polymeric Materials, Business Communication Co, Norwall, USA, (1999)

[LOO 93]: Loontjens T. et al., Macromolecular Symposia, Vol 75, p. 211, (1993)

[LOP 04] : Lopez-Cuesta J. M., <u>Retardateur de flamme phosphores utilisés pour l'amélioration du</u> comportement au feu du PET recyclé, Rapport CEREMAP, (2004)

[MAI 92] : Maiti S.N. et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol 44, p. 353-360, (1992)
 [MAN 99] : Mancini S.D. et al., Materials Research, Vol 2, No 1, p. 33-38, (1999)
 [MAR 98] : Mareri P. et al., Composites Science and Technology, Vol 58, p. 747-752, (1998)

[MAR 02] : Marchal E. and al., <u>Handbook of thermoplastic polyester</u>. Vol 1. Edité par Stoyko FAKIROV, WILEY-VCH, Allemangne, (2002)
[MAR 03] : Marchese P. et al., *European Polymer Journal*, Vol 39, No 6, p. 1081-1089, (2003)
[MAU 85] : Maurer F.H. et al., *Colloid and Polmer Science*, Vol 263, p. 624-630, (1985)

[**MBA 06**] : **Mbarek S. et al.**, *Polymer Engineering and Science*, Vol 46, No 10, p. 1378-1386, (2006)

[MEH 78]: Mehta A. et al., Journal of Polymer Science : Part B, Vol 16, p. 289-296, (1978)

[MEN 06] : Meneghetti P. et Qutubuddin S., Thermochimica Acta, Vol 442, No1-2, p. 74-77, (2006)

[MIL 88]: Miles I.S. et Zurek A., Polymer Engineering and Science, Vol 28, p. 796, (1988)

[MIT 69]: Mitin Y.V., Tetrahedron Letters, Vol 10, p. 5267, (1969)

[MOE 78] : Moedritzer K., US 4 073 829, (1978)

[MON 98] : Monticciola A. et al., *Polymer Engineering and Science*, Vol 38, No 11, p. 1882-1889, (1998)

[MOR 94]: Morrow B.A. et Lang S.J., *Journal of Physical Chemistry*, Vol 98, p. 13319-133322, (1994)

[MUL 87]: Müller A. J., Polymer Engineering and Science, Vol 27, No 11, p. 796-803, (1987)

[NAD 02] : Nadkarni V.M. et Rath A.K., <u>Handbook of thermoplastic polyesters</u>: Blends of thermoplastic polyesters, Edited by Fakirov, Ch 19, Wiley VCH, Weinheim, (2002)

[OHL 00] : Ohlemiller T. J et al, <u>New Developments and Key Market Trends in Flame Retardancy</u>, conference, Floride, (2000)

[OKA 87]: Okada A. et al., Polymer Preprints, Vol 28, p. 447-448, (1987)

[PAC 98]: Paci M. et La Mantia F.P., Polymer Degradation and Stability, Vol 61, p. 417-420, (1998)

[PAC 99]: Paci M. et La Mantia F.P., Polymer Degradation and Stability, Vol 63, p. 11-14, (1999)

[PAL 90] : Palierne J.F., Rheology Acta, 29, (1990)

[PAS 97] : Paszun D. et al., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol 36, p. 1373-80, (1997)

[PAW 00] : Pawlax A. et al, European Polymer Journal, Vol 36, No 9, p. 1875-1884 (2000)

[PEG 04] : Pegoretti A. et al., Polymer, Vol 45, p.1-10, (2004)

[PIG 98]: Pignon F. et al., Journal of Rheology, Vol 42, p. 1349-1373, (1998)

[PIL 97] : Pilati F. et al, Polymer, Vol 38, No 17, p. 4469-4476, (1997)

[PO 94]: Po et al. US Patent No. 5331065, (1994)

[POU 05]: Pourabas B. et Raeesi V, Polymer, Vol 46, No 15, p. 5533-5540, (2005)

[PSR 07, a] : <u>http://www.psrc.usm.edu/french/pet.htm</u>

[PSR 07, b] : <u>http://www.psrc.usm.edu/french/pc.htm</u>

[PUS 82] : Pusztazeri S.F., US Patent 4355175, (1982)

[RAY 03]: Ray S. et Okamoto M., Progress in Polymer Science, Vol 28, No 11, p. 1539-1641, (2003)

[RAY 06]: Ray S. et al., Polymer Engineering and Science, Vol 46, No 8, p. 1121-1129, (2006)

[REN 05]: Renaut N. et al., Journal of Macromolecular Science, Part A, Vol 42, p. 977-991, (2005)

[RIE 98]: Rieder M et al., Clays and Clay Minerals, Vol 46, p. 586–595, (1998)

[ROD 04] : Rode M., Thèse 3153, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2004)

[ROE 05]: Roeder J. et al., Polymer Degradation and Stability, Vol 90, No 3, p. 481 487, (2005)

[ROS 99]: Rosu R. F. et al, Polymer, Vol 40, p. 5891-5898, (1999)

[RWE 99]: Rwei S.P. et al., Polymer Engineering and Science, Vol 39, No 12, p. 2475-2481, (1999)

[SAM 04]: Samperi F. et al., Polymer Degradation and Stability, Vol 83, p. 3-10, (2004)

[SAN 97] : Sano J., US 5 614 573, (1997)

[SCH 95] : Schwartz J.A. Jr., US Patent 5395858, (1995)

[SCH 98] : Scheirs J., Polymer Recycling, Science, Technology and Application, John Wiley and Sons Ltd, (1998)

[SCH 99] : Schryver S. D. et al., *Polymer Degradation and Stability*, Vol 64, No 3, p. 471-477, (1999)

[SCH 05]: Schartel B. et al., European Polymer Journal, Vol 41, No 5, p. 1061-1070, (2005)

[SCO 95]: Scott C.E. et Macosko C.W., Polymer, Vol 36, No3, p. 461-470, (1995)

[SHE 02]: Shen Z. et al., Polymer, Vol 43, No 15, p. 4251-4260, (2002)

[SHE 04]: Shehata A.B. et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol 92, p. 3119-3125, (2004)

[SHI 00] : Shibata M. et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol 77, p. 3228, (2000)

[SIB 07] : Sibold N. et al., *Applied Clay Science*, In Press, Corrected Proof, Available online 23 February 2007.

[SLA 68]: Slabaugh W.H. et Grasso P., Journal of Physics Chemistry, Vol 72, p. 4295-4298, (1968)

[SUE 77]: Suesbsaeng T. et Wilkie C.A., Journal of Polymer Science, Vol 26, p. 2705, (1977)

[SUN 95] : Sundararaj U. et Macosko C.W., Macromolecules, Vol 28, p. 2647-2657, (1995)

[SWO 07, a] : Swoboda et al., Characterization and modification of ultrafine kaolin for incorporation in recycled PET: influence on flame retardancy and mechanical properties, *Polymer Degradation and Stability*, submitted for publication

[SWO 07, b] : Swoboda et al., Polymer Degradation and Stability, in press

[SWO 07, c] : Swoboda et al., Fire retardant (Polyethylene Terephtalate / Polycarbonate / Triphenyl Phosphite) blends, *Polymer*, submitted for publication

[TAN 06] : Tang Y. et al., Polymer Degradation and Stability, Vol 91, p. 234-241, (2006)
[TOR 00, a] : Torres N. et al., European Polymer Journal, Vol 36, No 10, p. 2075-2080, (2000)
[TOR 00, b] : Torres D., US 6 153 677, (2000)
[TUN 96] : Tunney J. et al., Journal of Materials Chemistry, Vol 6, No 10, p. 1679-1685, (1996)

[VAI 94]: Vaia R.A. et al., Chemistry of Materials, Vol 6, p. 1017-1022, (1994)

[VAI 97]: Vaia R.A. et Giannelis E.P., Macromolecules, Vol 30, p. 8000–8009, (1997)

[VAL 07] : http://www.valorplast.com

[VAN 72] : Van Antwerpen F. et al., *Journal of Polymer Science : Part B*, Vol 10, p. 2423-2435, (1972)

[VAN 75] : Van Krevelen D.W. et al, Polymer, Vol 16, p. 615, (1975)

[VAN 97]: Van Bennekom A.C.M. et al., Polymer, Vol 38, No 22, p. 5041-5049, (1997)

[VAN 07] : Mineral Fillers for Rubber : kaolin clay, RT Vanderbilt Company, (2007)

[WAN 90, a] : Wang L.H. et al., Journal of Macromolecular Science-Physics, Vol 29, p. 155-169, (1990)

[WAN 90, b] : Wang L.H. et al., Journal of Macromolecular Science-Physics, Vol 29, p. 171-183, (1990)

[WAN 04]: Wang S.F. et al., Applied Clay Science, Vol 25, No 3, p. 533-544, (2004)

[WAN 05]: Wang D.Y. et al., Polymer Degradation and Stability, Vol 87, No1, p. 171-176, (2005)

[WAN 06, a]: Wang Y.M. et al., Composites part B, Vol 37, p. 399-407, (2006)

[WAN 06, b] : Wang D.Y. et al., *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol 291, No 6, p. 638-645, (2006)

[WEI 90]: Weisskopf K. et al., Journal of Applied Polymer Science, Vol 39, p. 2141, (1990)

[WIL 05, a] : Wilkie C.A. et al., *Polymer Degradation and Stability*, Vol 88, No 3, p. 401-406, (2005)

[WIL 05, b]: Wilkinson A.N. et al., Journal of Macromolecular Science-Physics, Vol 44, No 6, p. 1087-1102, (2005)

[WIL 06]: Wilkie C.A. et al., Polymer Degradation and Stability, Vol 91, No 4, p. 755-762, (2006)

[WU 00]: Wu J.S. et al., Polymer Engineering and Science, Vol 40, No 3, p. 786-797, (2000)

[WU 87]: Wu S. et al., Polymer Enginering and Science, Vol 27, No 5, p. 335-343, (1987)

[XAN 91] : Xanthos M, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, Barcelona, Ch. 4, p. 130-132, p. 165-170, p. 188-190, (1991)

[XAN 92] : Xanthos M, <u>Reactive Extrusion</u>: Principles and Practice, Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, Barcelona, (1992)

[XAN 99] : M. Xanthos et H. Warth, <u>Transreactions in Condensation Polymers</u>, Chap 10, p. 411-427, Edité par S. Fakirov, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, (1999).

[XAN 02]: Xanthos M., <u>Handbook of thermoplastic polyesters</u> : Blends of thermoplastic polyesters, Edited by Fakirov, Ch. 18, Wiley VCH, Weinheim, (2002)

[YAN 97]: Yang L.Y. et al., International Polymer Processing, Vol 12, No 1, (1997)

[YAN 06] : Yang K. et Ozisik R., Polymer, Vol 47, p. 2849-2855, (2006)

[YOS 86] : Yoshikatsu O. et Haruhiko H., JP 61012754, (1986)

[ZER 02] : Zerda A.S. et Lesser A.J., Journal of Applied Polymer Science, Vol 84, p. 302, (2002)

[ZHA 01]: Zhang Z. et al., European Polymer Journal, Vol. 37, No 10, p. 1961-1966, (2001)

[ZHO 05]: Zhong Y. et al., Polymer, Vol 46, No 9, p. 3006-3013, (2005)

[ZHU 01]: Zhu J. et al. Chemistry of Materials, Vol 13, p. 3774–3780, (2001)

Notations et abréviations

ABS : copolymères d'acrylonitrile-butadiène-styrène ac : acétate acac : acétonate d'acétyle ATG : analyse thermogravimétrique **BDE** : bromodiphénylethers BOZ: 2,2'-bis(2-oxazoline) C : couple du malaxeur C_{COOH} : concentration des fins de chaînes acides CEC : capacité d'échange cationique C_{OH} : concentration des fins de chaînes alcools CRC : vitesse de cristallisation DETA : diéthylène triamine DMA : analyse mécanique dynamique DMSO : diméthylsulfoxyde DMT : diméthyle téréphtalate DNOP : di-N-octadécylphosphite DPP : diphénylphosphite DSC : calorimétrie différentielle à balayage EAA : copolymère éthylène-acide acrylique E-GMA-MA : éthylène-glycidylméthacrylate-méthacrylate EPDM : éthylène propylène diène rubber EVA : copolymère d'éthylène-vinyle acétate EVOH : éthylène vinyle alcool FV : fibre de verre FPI : indice de propagation H_c: enthalpie de cristallisation H_m: enthalpie de fusion HRR : taux de chaleur dégagée IR : infra rouge La : Lanthanide LOI : indice limite d'oxygène M : masse moléculaire moyenne en viscosité MDI : 4,4'-méthylène bis(phényle isocyanate) MEB : microscope électronique à balayage MEG : monoéthylène glycol MET : microscopie électronique à transmission MFR : indice de fluidité MMT : montmorillonite MPO : moulage plastique de l'ouest M_w : masse molaire en poids PA : polyamide PAN : polyacrylonitrile PBT : polybutylène téréphtalate PC : polycarbonate PCI : pouvoir calorifique inférieur PE : polyéthylène PET : polyéthylène téréphtalate PET-PC : copolymères de PET et de PC PMDA : dianhydride pyromellitique PMMA : poly(méthacrylate de méthyle)

PP : polypropylène ppm : partie par million PS : polystyrène PVC : chlorure de polyvinyle Sc : surface de contact Sm : samarium SN : substitution nucléophile T_{c20°C/min} : La température de début de cristallisation Td : température de début de dégradation T_f : température de fusion T_g : transition vitreuse THF : tetrahydrofurane THR : énergie totale dégagée pendant la combustion TPA : acide téréphtalique TPP : triphénylphosphite TTI: temps d'inflammation % wt : pourcentage massique X_c : taux de cristallisation $X_{\text{intrinsèque}}$: taux de cristallisation considéré comme maximal X_{process} : taux de cristallisation lié aux conditions d'injection

 η : viscosité intrinsèque

 Φ : fraction volumique

W : fraction massique

 Γ : tension interfaciale

 γ : vitesse de cisaillement

TITRE en Français

Amélioration du comportement au feu de polyéthylène téréphtalate et d'alliages polyéthylène téréphtalate/polycarbonate recyclés.

RESUME en Français

Cette thèse se propose de développer de nouvelles stratégies d'amélioration du comportement au feu du PolyEthylène Téréphtalate (PET) recyclé. L'objectif de ce travail est d'engendrer de nouveaux domaines d'application du PET recyclé en tant que plastique technique. Trois stratégies complémentaires ont été mises en place.

La première a été de mélanger le PET avec du PolyCarbonate (PC) afin de créer un composite plus résistant au feu. Ces mélanges PET/PC ont été compatibilisés, par extrusion réactive, par ajout de catalyseur qui accélére la réaction de transestérification et forme alors des copolymères PET-PC stabilisant le mélange.

La seconde stratégie a été d'augmenter la viscosité du PET grâce à des réactions d'allongement de chaînes. Le composé choisi est le TriPhenylPhosphite (TPP) car il peut jouer le rôle à la fois d'allongeur de chaînes mais aussi de retardateur de flamme grâce à sa teneur en phosphore. Une synergie importante entre les copolymères et le TPP a été mise en évidence.

Enfin, la troisième stratégie a été d'utiliser des nanocharges modifiées par du phosphore. Les deux nanocharges qui ont été utilisées sont la montmorillonite et le kaolin.

Grâce à ces trois stratégies, les performances mécaniques et thermiques des composites deviennent très intéressantes.

TITRE en Anglais

Improving of fire behavior of polyethylene terephthalate and recycled polyethylene terephthalate/polycarbonate blends.

RESUME en Anglais

In this study, we developed new strategies for improving fire behavior of PolyEthylene Terephthalate (PET) recycled.

The objectives of this work are to prepare composites and/or blends, based on a recycled PET matrix, with controlled mechanical properties and improved fire behavior, with the aim to develop technical applications of recycled PET in electrotechnical and household sectors. Such a project addresses the issue of reclaimed PET waste management and consequently is both an ecological and economical concern. Three strategies have been developed.

First, the incorporation of a minor fraction of recycled PolyCarbonate (PC) into PET. For these PET/PC blends, a compatibilisation can be obtained by reactive extrusion. The addition of relevant catalysts allows accelerating the transesterification reaction taking place between the two polymers and finally to form, in situ, copolymers of PET and PC which stabilise the blend.

Secondly, the addition of chain extenders, the TriPhenylPhosphite (TPP), during a reactive extrusion process, allowing to obtain a high viscosity resin. In order to develop an efficient fire retardant system for recycled PET due care must be taken to its low intrinsic viscosity. The TPP has the advantage of lengthening the chains of PET and containing phosphorus. An important synergic between the copolymers and the TPP have been observed

Finally, the introduction of organoclays. The clays used was montmorillonite and kaolinite. Theses three strategies allow obtaining an interesting fireproof composite.

MOTS-CLES

Mélange PET/PC, Ignifugation, retardateur de flamme, allongeur de chaînes, extrusion réactive, triphénylphosphite, kaolin, montmorillonite.